



**HAL**  
open science

# Nanostructuration de surfaces de GaAs : oxydation et nitruration

Guillaume Monier

► **To cite this version:**

Guillaume Monier. Nanostructuration de surfaces de GaAs : oxydation et nitruration. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22142 . tel-00673419

**HAL Id: tel-00673419**

**<https://theses.hal.science/tel-00673419>**

Submitted on 23 Feb 2012

**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. 2142

EDSPIC : 525

# UNIVERSITE BLAISE PASCAL-CLERMONT II

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

## ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

### THESE

Présentée par

**Guillaume MONIER**

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Matériaux et composants pour l'électronique

### **NANOSTRUCTURATION DE SURFACE DE GaAs : OXYDATION ET NITRURATION**

Soutenue publiquement le 1 juillet 2011, devant le jury :

Mme C. Fontaine	Président
M. G. Le Lay	Rapporteur et examinateur
M. D. Paget	Rapporteur et examinateur
M. L. Bideux	Directeur de thèse
M. B. Gruzza	Examineur
M. V. Matolin	Examineur
Mme C. Robert-Goumet	Examineur

Préparée au **Laboratoire des Sciences des Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique**



## Remerciements :

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein de l'équipe surfaces et interfaces du Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique (LASMEA), Unité Mixte de Recherche (UMR 6602) de l'Université Blaise Pascal et du CNRS, dirigé par M Michel Dome, Directeur de Recherche au CNRS.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Monsieur Luc Bideux, professeur, pour la confiance qu'il m'a apporté en acceptant de diriger la présente thèse. Nos discussions scientifiques agrémentés de conseils avisés mais également sa disponibilité, ses encouragements et sa forte implication tout au long de ce travail m'ont enrichi tant scientifiquement qu'humainement.

Je remercie tout particulièrement Madame Chantal Fontaine, Directeur de Recherche au LAAS, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que pour notre fructueuse collaboration qui, je l'espère, se poursuivra encore longtemps. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Il m'est également agréable de remercier Monsieur Guy LELAY, Professeur au CiNaM, à Marseille, ainsi que Monsieur Daniel PAGET, Directeur de Recherche au CNRS au sein du LPMC, à Palaiseau, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie Monsieur V. Matolin, professeur à l'Université Charles de Prague et directeur du Département of Surface and Plasma Science (Prague) et de la ligne Material Science au Synchrotron Elettra de Trieste (Italie) pour avoir effectué un long voyage pour participer à mon jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mme C. ROBERT-GOUMET, Habilité à diriger des recherches, et à Monsieur Bernard GRUZZA, Professeur à l'université B. Pascal, non seulement pour avoir accepté de participer à mon jury mais également pour leurs conseils, leurs disponibilités et leurs fortes implications tout au long de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Mme Z. Benamara, professeur au Laboratoire de Microélectronique Appliquée de l'Université Sidi Bel Abbès pour son implication et ses explications éclairées sur les caractérisations électriques des échantillons et également pour sa gentillesse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à la gente féminine du LASMEA sans qui ces années n'auraient pas été si agréable. J'ai nommé : Mlles Françoise Bohaud, Eveline Gil et Isabelle Munos ainsi que Mmes Yamina André, Agnès Trassoudaine et Christelle Varenne.

Je ne saurais terminer sans exprimer mes remerciements à l'ensemble des personnels du LASMEA, notamment tous les ITA/IATOS, pour les moments sympathiques que nous avons partagés.

Je me dois également de remercier l'ensemble des thésards et stagiaires avec qui j'ai travaillé pendant ces trois ans : Samir, ancien doctorant de l'équipe surfaces et interfaces, sa femme Ouassila, Reda, Julie, Kadhour, Mohamed et Kate (bon séjour à Grenoble), et les stagiaires : Mickael, Bienvenu, Romain, Inigo.

Je souhaiterais faire part de ma profonde amitié et de mes sincères remerciements à certaines personnes qui ont contribuées à faire des ces années d'études des années chaleureuses : Ade et Kiki, Céline et JB, Caro et Captain, Céline et Rich, Charlène et Joff, Puce et Prési, Anne-Claire et Géraud, Nath et GuiCou, Mathilde et Fabien, Emilie et Biscotte, Georges, Mourad, Manu, Philou, ainsi que toute l'équipe de l'AS Médicale plus ; je n'oublie pas tous mes amis de Lozère : Steph et Pablo, Noémie et Youg, Marjo et David, Aude et Ali, Audrey, Julie, Corine, Julien, Gamin, Marie-Laure et Gégé, Carole et Pelo, Steph et Kino, Steph, et Nigo (nous ne t'oublions pas).

Je remercie tout particulièrement ma chérie, Vanessa, pour son soutien inconditionnel et son amour qui m'a donné l'énergie de réaliser ce travail. J'espère que je serai à la hauteur pour t'accompagner dans ton travail de la même façon que tu l'as fait pour moi.

En dernier lieu, je rends hommage à ma famille, en particulier, mes parents Martine et Jacques, et mon grand frère, Benjamin, qui m'ont toujours soutenu et n'ont jamais douté de moi. Si le présent manuscrit existe, c'est en partie grâce à eux!

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 1 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE .....</b>	<b>13</b>
1-1. INTRODUCTION .....	14
1-2. MISE EN PLACE D'UN BATI ULTRA VIDE DE STRUCTURATION ET D'ANALYSE DE SURFACE .....	14
1-2-1 <i>Chambre d'introduction</i> .....	15
1-2-2 <i>Chambre de préparation</i> .....	15
1-2-2-1. Canon à ions .....	16
1-2-2-2. Cellules d'évaporation .....	16
1-2-2-3. Cellule de nitruration.....	17
1-2-2-4. Porte-échantillon chauffant.....	18
1-2-3 <i>Chambre d'analyse</i> .....	18
1-2-3-1. Analyseur d'électrons hémisphérique (HSA) .....	19
1-2-3-2. Source de rayon X.....	23
1-2-3-3. Source UV .....	24
1-2-3-4. Canon à électrons.....	24
1-2-3-5. Canon électronique à balayage .....	24
1-2-4 <i>Système de pompage et contrôle du vide</i> .....	25
1-2-4-1. Pompe primaire.....	26
1-2-4-2. Pompe turbo-moléculaire .....	26
1-2-4-3. Pompe ionique .....	26
1-2-4-4. Contrôle du vide .....	27
1-3. TECHNIQUES D'ANALYSE .....	27
1-3-1 <i>Les spectroscopies électroniques</i> .....	27
1-3-1-1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA).....	27
1-3-1-2. Spectroscopie Auger (AES) .....	30
1-3-1-3. Spectroscopie des pertes d'énergie (REELS).....	32
1-3-2 <i>Microscope à force atomique (AFM)</i> .....	33
1-3-2-1. Le mode contact.....	33
1-3-2-2. Le mode tapping.....	34
1-3-3 <i>Microscopies électroniques</i> .....	35
1-3-3-1. Microscopie électronique à balayage.....	35
1-3-3-2. Microscopie électronique en transmission.....	35
1-3-4 <i>Diffraction d'électrons lents (LEED)</i> .....	36
1-3-5 <i>Mesures électriques</i> .....	36
1-3-5-1. Description du banc de mesures I (V) :.....	37
1-3-5-2. Description du banc de mesures C (V) :.....	37
1-3-6 <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i> .....	38
1-4. CONCLUSION .....	39
<b>CHAPITRE 2 : PROPRIETES GENERALES DU GAAs ET DU GAN ET MODELISATION DES SIGNAUX XPS .....</b>	<b>43</b>
2-1. INTRODUCTION .....	44
2-2. GENERALITES SUR LES MATERIAUX III-V .....	44
2-2-1 <i>Quelques propriétés des matériaux III-V</i> .....	44
2-2-2 <i>Applications industrielles et défis technologiques</i> .....	47
2-3. PROPRIETES GENERALES DU GAAs.....	49
2-4. PROPRIETES GENERALES DU GAN.....	51

2-5.	CROISSANCE DE FILMS MINCES DE GAN/GAAS .....	52
2-6.	MODELISATION DES SIGNAUX XPS .....	54
2-6-1	<i>Intensité du signal XPS</i> .....	54
2-6-2	<i>Modélisation « couche par couche »</i> .....	57
2-6-3	<i>Modélisation d'un substrat de GaAs</i> .....	58
2-6-4	<i>Traitement des spectres XPS</i> .....	60
2-7.	CONCLUSION .....	61
<b>CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'OXYDATION DE GAAS PAR PLASMA MICRO-ONDES .....</b>		<b>65</b>
3-1.	INTRODUCTION .....	66
3-2.	PREPARATION ET METHODE D'ANALYSE DES ECHANTILLONS .....	67
3-2-1	<i>Préparation des échantillons</i> .....	67
3-2-1-1.	Simulation d'une étape de lithographie .....	67
3-2-1-2.	Chambre de plasmas micro-ondes .....	67
3-2-1-3.	Traitement UVOC'S .....	68
3-2-1-4.	Résumé des échantillons traités .....	69
3-2-2	<i>Méthode d'analyse : profil de la surface</i> .....	70
3-3.	MODELISATION DES SURFACES .....	70
3-3-1	<i>Découpage de la surface en régions</i> .....	71
3-3-2	<i>Calculs théoriques des signaux XPS</i> .....	75
3-4.	INFLUENCE DES PARAMETRES D'OXYDATION .....	77
3-4-1	<i>Etude préliminaire : l'oxyde natif</i> .....	77
3-4-2	<i>Influence de la composition du plasma</i> .....	77
3-4-2-1.	Traitement par plasma O <sub>2</sub> .....	77
3-4-2-2.	Influence du rapport O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> .....	78
3-4-3	<i>Influence de la puissance du plasma</i> .....	80
3-4-4	<i>Influence de la durée d'exposition au plasma</i> .....	81
3-4-5	<i>Conclusion</i> .....	82
3-5.	PERSPECTIVES .....	83
3-5-1	<i>Traitements combinés UVOC'S et plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub></i> .....	83
3-5-2	<i>Traitement par plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> sur une surface de GaAs recouverte de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i> .....	86
3-6.	CONCLUSION .....	88
<b>CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA NITRURATION DE GAAS .....</b>		<b>93</b>
4-1.	INTRODUCTION .....	94
4-2.	PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	94
4-2-1	<i>Nettoyage chimique</i> .....	94
4-2-2	<i>Nettoyage ionique</i> .....	96
4-2-3	<i>Reconstruction de la surface après chauffage</i> .....	100
4-3.	NITRURATION DU GAAS (100) .....	102
4-3-1	<i>Optimisation des conditions expérimentales</i> .....	102
4-3-2	<i>Modélisation des couches de GaN/GaAs</i> .....	106
4-3-3	<i>Etude en fonction de la température de nitration</i> .....	108
4-3-4	<i>Etude en fonction du temps de nitration</i> .....	109
4-3-5	<i>Etude électrique</i> .....	115
4-3-5-1.	Caractéristique I(V) .....	116
4-3-5-2.	Caractéristique C(V) .....	119
4-3-6	<i>Conclusion</i> .....	120
4-4.	CRISTALLISATION DES COUCHES DE GAN .....	120
4-5.	APPLICATIONS ET PERSPECTIVES .....	130
4-5-1	<i>Passivation de pointes STM</i> .....	130

4-5-1-1.	Effet de l'exposition à l'air des couches de GaAs nitrurées .....	131
4-5-1-2.	Nitruration de GaAs (110) .....	134
4-5-1-3.	Nitruration de GaAs (111) A .....	140
4-5-1-4.	Nitruration de GaAs (111) B .....	142
4-5-1-5.	Estimation de l'épaisseur de GaN créée sur GaAs (111).....	144
4-5-2	<i>Perspectives : conception originale de boites quantiques</i> .....	145
4-5-2-1.	Conception de masques AAO .....	145
4-5-2-2.	Nitruration à travers les masques AAO .....	146
4-6.	CONCLUSION .....	149
<b>CONCLUSION</b> .....		<b>155</b>
<b>ANNEXE</b> .....		<b>159</b>





## **INTRODUCTION**

La conception de dispositifs électroniques de plus en plus performants a nécessité l'emploi de semi-conducteurs autres que le silicium. En effet, la technologie du silicium, bien que parfaitement maîtrisée, est limitée par les propriétés intrinsèques de celui-ci (faible mobilité des porteurs, structure de bande à transition indirecte, faible largeur de la bande interdite, ...). A l'inverse les semi-conducteurs III-V, qui ont des propriétés physiques remarquables, apparaissent comme parfaitement adaptés dans les applications hyperfréquences, pour l'électronique de puissance, mais également dans le domaine de l'optoélectronique (diodes photoluminescentes, diodes laser). Cependant, bien que possédant toutes ces qualités, de nombreuses étapes sont nécessaires pour la fabrication de composants de plus en plus performants et de plus en plus petits à base de semi-conducteurs III-V. Notamment les surfaces et les interfaces sont des points sensibles pouvant compromettre la qualité des dispositifs fabriqués.

Ainsi nous nous sommes intéressés dans ce travail à la structuration de la surface amenant à une passivation ou permettant une reprise d'épitaxie dans des conditions optimales, et ce, pour le GaAs. L'arséniure de gallium est largement utilisé dans les dispositifs utilisant des transistors à effet de champ metal-semi-conducteur (MESFET) ou des transistors bipolaires à hétérostructure (HBT) où la qualité des surfaces et des interfaces est primordiale. En effet, les surfaces de GaAs montrent une haute réactivité envers l'environnement extérieur, ce qui induit le plus souvent à des grandes densités d'états de surface et un ancrage du niveau de Fermi. Ces facteurs réduisent considérablement la durée de vie des porteurs et augmentent le bruit de fond et les courants de fuite, inhibant ainsi les performances du dispositif.

Des conditions ultra-vide sont nécessaires pour créer et étudier précisément les modifications chimiques et structurales des surfaces. Ainsi, la première partie de ce mémoire montrera la mise en place d'un bâti ultra-vide permettant de réaliser des structurations et des analyses de surfaces *in-situ*. Nous décrirons les trois chambres ultra-vides conçues accueillant différents appareillages et un système d'obtention du vide. Ce chapitre sera également consacré à la présentation des techniques d'analyse de surface utilisées dans cette étude permettant le contrôle de l'évolution de la composition chimique, de l'épaisseur et de la structure des couches créées.

Dans un deuxième chapitre, nous exposerons les caractéristiques structurales du GaAs et du GaN, matériaux centraux de cette étude, après avoir décrit certaines propriétés générales des semi-conducteurs III-V et III-N ainsi que quelques applications industrielles de ces matériaux. Puis une étude bibliographique de la croissance de films minces de GaN sur un substrat de GaAs sera développée. La dernière partie de ce chapitre montrera le traitement et la modélisation des signaux XPS permettant une analyse quantitative des surfaces étudiées.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur la structuration des surfaces de GaAs ainsi que leurs interprétations seront présentés dans les deux derniers chapitres.

En effet, en vue de la compréhension des mécanismes d'oxydation et de passivation se déroulant sur une surface de GaAs, nous étudierons, dans le chapitre 3, les effets d'un plasma  $O_2SF_6$  sur des échantillons ayant subi une simulation d'un processus technologique standard. Une première partie sera consacrée à la préparation des échantillons et à la description des méthodes expérimentales qui ont été utilisées pour l'analyse des échantillons. Les résultats et leurs interprétations obtenus en faisant varier des paramètres du plasma tels que sa composition, sa puissance ou la durée d'exposition à celui-ci seront ensuite présentés. Enfin nous aborderons les perspectives que peut amener l'utilisation de cette composition de plasma notamment pour le nettoyage d'une surface recouverte de  $Si_3N_4$ .

Une deuxième application permettant la restructuration des surfaces de GaAs sera proposé dans le chapitre 4. Nous montrerons que l'exposition d'un substrat de GaAs à un plasma d'azote actif créé par une source GDS de faible puissance amène à la création de couches de GaN de qualité. Cette nitruration sera étudiée en fonction de la température du substrat et du temps d'exposition au plasma. Puis nous exposerons la cristallisation par recuit des couches obtenues. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons l'évolution des structures créées lorsqu'elles sont exposées à l'air ainsi que la nitruration des orientations (110) et (111) A et B du GaAs en vue d'une application de passivation de pointes STM. La conception de boîtes quantiques de GaN dans GaAs sera également présentée comme une perspective de structuration du GaAs.



# **Chapitre 1 : Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse**

## 1-1. Introduction

Le dépôt de couches minces par jets moléculaires et leurs analyses par spectroscopies électroniques nécessitent de placer l'échantillon 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  $10^{-8}$  Pa. Ainsi la première partie de mon travail a été consacrée à la conception et à la mise en place d'un bâti ultra-vide permettant de réaliser des structurations et des analyses de surfaces in-situ, c'est-à-dire sans remise à l'air de l'échantillon. Les différentes parties de ce bâti seront décrites en détail dans ce chapitre. Nous verrons les divers constituants des trois chambres ultra-vide conçues ainsi que le système d'obtention du vide.

Ce chapitre est également consacré aux techniques d'analyse de surface utilisées dans cette étude. En effet, l'utilisation d'une technique d'analyse seule pour la détermination de la structure et de la composition chimique de la surface n'est pas suffisante. Il est nécessaire de combiner plusieurs techniques d'analyse pour retirer le maximum d'informations sur la surface. Nous avons principalement utilisé la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) qui permet de déterminer la composition et l'épaisseur des couches déposées. Mais également d'autres spectroscopies électroniques présentes dans notre bâti telles que la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie de photoélectrons UV (UPS) et la spectroscopie de perte d'énergie (REELS). Des observations en microscopie à force atomique (AFM), en microscopie électronique, de diffraction d'électrons lents (LEED) ainsi que des mesures électriques et de spectroscopie infra rouge (FTIR) ont été effectuées ex-situ sur les couches nitrurées.

## 1-2. Mise en place d'un bâti ultra vide de structuration et d'analyse de surface

A mon arrivée en tant qu'ingénieur dans l'équipe, j'ai été chargé de la conception et de la mise en place des éléments d'un nouveau bâti ultra-vide dédié à l'analyse et à la structuration de surfaces. Ce bâti devait être pensé de manière à pouvoir effectuer une analyse in-situ des échantillons structurés. C'est-à-dire que l'échantillon devait rester dans des conditions ultra-vide tout au long des processus de structuration et d'analyse. Pour cela, nous avons choisi de répartir les différents éléments dans trois chambres isolées par des vannes et dont la communication est assurée par une canne de transfert. La première chambre permet une introduction rapide des échantillons, la deuxième est dédiée à la structuration de leur surface (érosion, dépôt, nitruration, etc.) et la troisième à leurs analyses grâce à diverses techniques de spectroscopies électroniques.

J'ai dessiné les plans des différentes enceintes au laboratoire grâce au logiciel solidworks. Ces plans sont présentés dans l'annexe 1. Après comparaison entre différentes offres, c'est la société tchèque Vakuum Praha implantée à Prague qui a réalisées les différentes chambres. Elles sont toutes en acier inoxydable amagnétique et équipées de brides standards CF (Figure 1-1). Une salle a été aménagée pour accueillir cette enceinte ultra-vide.

D'autre part, j'ai réalisé une structure en profilé d'aluminium afin de soutenir le bâti. Cette structure repose sur des pieds à coussins d'air qui limitent les nuisances causées par les vibrations extérieures.

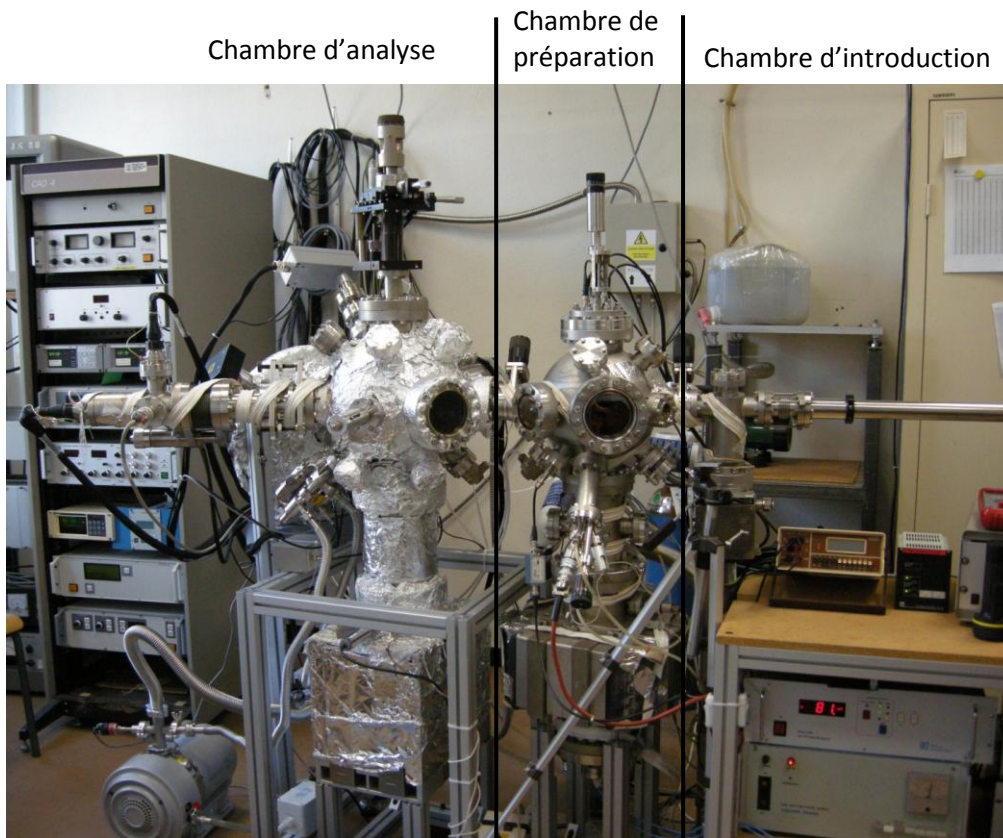


Figure 1-1 : Ensemble du bâti ultra-vide.

Dans la suite de cette partie, nous allons présenter plus en détail ces trois chambres ainsi que les éléments qui les composent.

### 1-2-1 Chambre d'introduction

La chambre d'introduction (figure 2-2) permet une introduction rapide (environ 30 min pour atteindre  $10^{-5}$  Pa) des échantillons sans mise à l'air de l'ensemble du bâti ultra-vide. Elle est placée entre la chambre de préparation et la canne de transfert permettant d'amener l'échantillon dans les différentes parties du bâti. De plus, elle possède un volume réduit et est connectée à une pompe turbomoléculaire (décrite dans la suite) pour une descente rapide en pression.

### 1-2-2 Chambre de préparation

Cette chambre a pour vocation le nettoyage et la structuration de la surface des échantillons grâce à différents appareils.



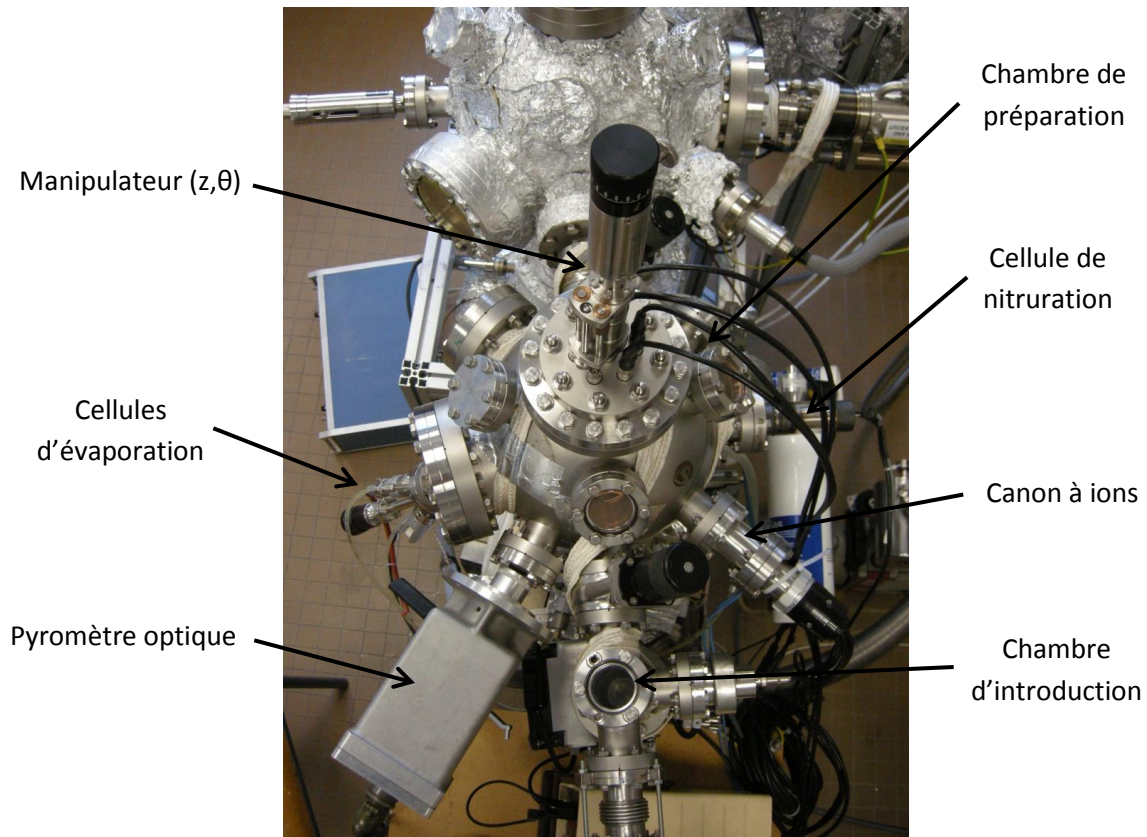


Figure 2-2 : Chambres d'introduction et de préparation

#### 1-2-2-1. Canon à ions

Le canon à ions est de marque RIBER (modèle CI 10). Il permet le nettoyage ou la gravure in situ des échantillons par bombardement d'ions argon  $\text{Ar}^+$ . Il est composé d'un filament, d'une cage et d'un système de focalisation. Une pression d'argon pur (5N) de  $10^{-2}$  Pa est maintenue dans la chambre grâce à une vanne micro-fuite. Les électrons, produits par le filament incandescent, traversent la cage portée à un potentiel positif, ils heurtent ainsi les molécules d'argon et les ionisent. Les ions créés sont ensuite accélérés par la cage et focalisés par des lentilles sur l'échantillon. Ainsi l'énergie des ions, comprise entre 150 et 2000 eV, est contrôlée par le potentiel de la cage et l'intensité du filament régule la quantité de molécules ionisées et donc la densité de courant d'ions  $\text{Ar}^+$  bombardant l'échantillon (mesurée grâce à un ampèremètre).

#### 1-2-2-2. Cellules d'évaporation

Trois cellules d'évaporation sont présentes dans la chambre de préparation permettant le dépôt de gallium, d'or et de nickel.

Ces deux cellules ont le même principe de fonctionnement. Un filament chauffé par effet Joule entoure un creuset contenant le matériau à déposer. Celui-ci est chauffé jusqu'à vaporisation, le dépôt s'effectue sur l'échantillon placé dans l'axe de la cellule.

Un thermocouple relié à un régulateur et situé sur le creuset permet de contrôler la température d'évaporation. De plus, un cache cylindrique et un serpentin d'eau entourent le creuset afin d'éviter une diffusion de chaleur dans l'enceinte. Un trou est percé dans le cache cylindrique, ce qui permet le contrôle de la direction d'évaporation.

### 1-2-2-3. Cellule de nitruration

La principale difficulté dans la fabrication de semi-conducteurs III-N par épitaxie par jet moléculaires (MBE) réside dans la production d'azote atomique. En effet, la molécule de diazote  $N_2$  est très stable (énergie de liaison de 9.9 eV). Nous possédons une source de type plasma à décharge capable de casser la molécule de diazote.

Dans ce type de source, la molécule de diazote est dissociée par une différence de potentiel de 2.5 kV entre une anode et une cathode fournissant un courant de décharge de 2mA et créant ainsi un plasma contenant des espèces réactives ( $N$ ,  $N^+$ ,  $N_2^+$ ) (figure 1-3). L'anode est constituée par un cylindre en acier inoxydable enchâssé dans un tube en Pyrex. Ce cylindre est porté à la haute tension positive. La cathode, reliée à l'enceinte ultra-vide, est à la masse. La configuration du champ électrique, assuré par la géométrie de la source, concentre les espèces actives vers le trou de sortie. Ce trou, de 1.5 mm de diamètre, permet aux espèces azotées créées de s'échapper grâce à la différence de pression existant entre la cellule et l'enceinte pompée par une pompe turbomoléculaire. La cathode a un deuxième trou latéral admettant l'introduction du diazote pur 5N régulée par une micro-fuite. La puissance de cette source est très faible, elle ne dépasse pas les 10W.

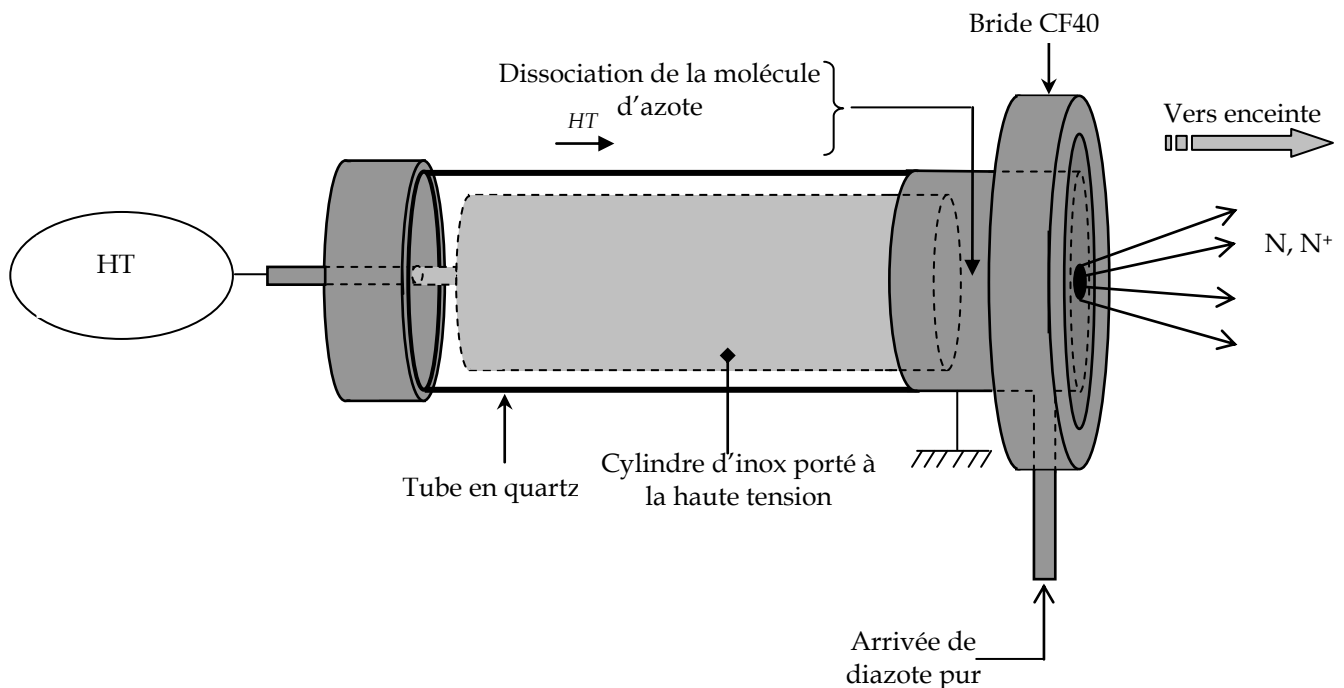


Figure 1-3 : Schéma de la source de type plasma à décharge

Les inconvénients de cette source résident, d'une part, dans son fonctionnement à une pression d'azote diatomique relativement élevée ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  Pa dans l'enceinte), puis, d'autre part, dans la quantité d'ions azote  $N_2^+$  et  $N^+$  produits agissant comme un bombardement ionique de la surface (un courant échantillon de l'ordre du micro-ampère par centimètre carré est mesuré). Nous verrons dans le chapitre 4 les avantages d'une telle source.

L'équipe a fait l'acquisition en mars 2011 d'une nouvelle cellule de nitruration de type ECR : la source MPS-ECR de marque SPECS. Cette source peut atteindre une puissance de 60 W ce qui permet de créer une quantité d'espèces actives supérieure à la source de type plasma à décharge. De plus elle est équipée d'une grille en sortie limitant la quantité d'espèces ioniques émises. Ces différences pourraient amener des perspectives nouvelles pour l'épitaxie de couches épaisses de GaN ou d'InN.

### 1-2-2-4. Porte-échantillon chauffant

Durant la nitruration ainsi que pour d'autres études, le chauffage de l'échantillon est nécessaire. Nous avons donc réalisé un porte-échantillon doté d'un système de chauffage par rayonnement permettant d'atteindre une température de 650°C. Le porte-échantillon est en deux parties : une partie mobile en molybdène sur laquelle est placé l'échantillon, et une partie fixée sur un manipulateur composée d'une glissière en acier inoxydable amagnétique et d'un bloc de céramique dans lequel serpente un filament de tantale assurant le chauffage. Le manipulateur solidaire du bâti ultra-vide permet la rotation et la translation verticale de l'échantillon.

Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple de type K placé sur la glissière le plus près possible de l'échantillon. Cependant une différence de température entre cette mesure et la température réelle de l'échantillon a été mise en évidence grâce à un pyromètre optique (plage de mesure 50 à 450 °C). Afin de remédier à cela, nous avons réalisé une calibration de la température de l'échantillon en relevant simultanément les températures du thermocouple placé sur la glissière et d'un thermocouple situé à la place de l'échantillon. Cette calibration a permis d'établir la relation suivante (exprimée en degrés Celcius) valable entre 200 et 650 °C :

$$T_{\text{réelle}} = 1.615 \times T_{\text{mesurée}}$$

### 1-2-3 Chambre d'analyse

Cette chambre est composée de divers appareils d'analyse de surface permettant de réaliser différentes spectroscopies électroniques telles que la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectroscopie des électrons Auger (AES) ou la microscopie Auger (SAM), ils sont tous de marque OMICRON :

- analyseur d'électrons HSA
- source de rayon X
- source UV
- canon à électrons
- canon à électrons à balayage

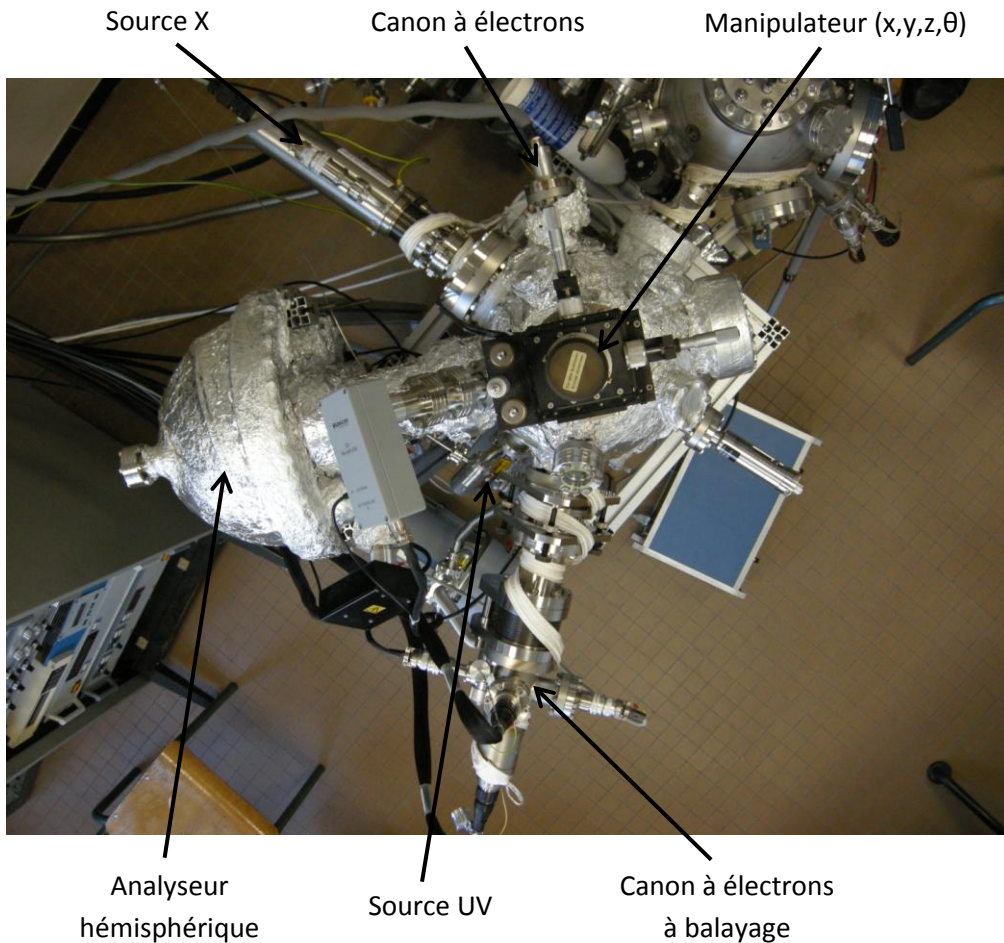


Figure 1-4 : Chambre d'analyse

De plus, elle est équipée du même type de porte échantillon que la chambre de préparation avec la possibilité de charger deux échantillons différents. Il n'y a pas de système de chauffage dans cette chambre.

### 1-2-3-1. Analyseur d'électrons hémisphérique (HSA)

Il existe différents types d'analyseur d'électrons, citons par exemples l'analyseur à champ retardateur (RFA), l'analyseur à miroirs cylindriques (CMA), ou encore l'analyseur hémisphérique (HSA) qui équipe notre bâti.

Les avantages de ce dernier type d'analyseur sont principalement : la grande résolution (faible largeur instrumentale) pouvant atteindre 10 meV sur une large plage d'énergie (0 à 2000 eV), et la possibilité de faire une étude angulaire du fait de son faible angle solide de collection.

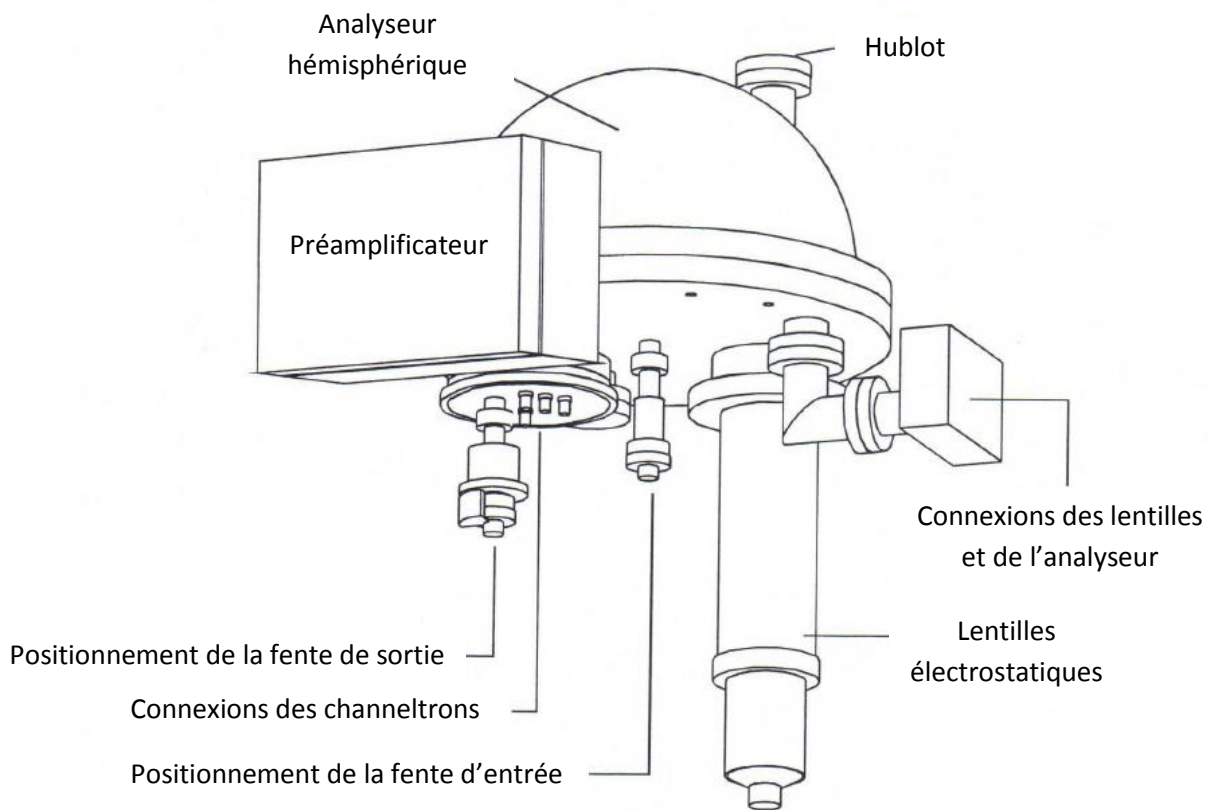


Figure 1-5 : Principaux composants de l'analyseur HSA.

Notre analyseur est le modèle EA 125 de marque Omicron (figure 1-5). Nous allons décrire son principe de fonctionnement :

L'EA125 est un analyseur hémisphérique électrostatique de 125 mm de rayon composé de lentilles d'entrée, de deux hémisphères concentriques, et d'un système de comptage situé en sortie de l'analyseur.

Deux types de lentilles électrostatiques sont en entrée de l'analyseur.

Une première lentille permet de choisir l'aire d'analyse et l'acceptance angulaire c'est-à-dire de sélectionner l'angle solide d'analyse. Elle ne modifie pas l'énergie des électrons, et elle a une focalisation constante sur toute la gamme d'énergie. Il existe trois modes de focalisation : haute, médiane et basse (voir tableau 1-1). Dans le mode de haute focalisation, le plan focal est proche de l'échantillon et la lentille accepte des électrons ayant un grand angle solide de collection ( $\pm 8^\circ$  en moyenne) et venant d'une petite région de l'échantillon. Dans le mode de basse focalisation, le plan focal est loin de l'échantillon et la lentille accepte seulement des électrons ayant un faible angle solide de collection ( $\pm 1^\circ$  en moyenne) mais venant d'une grande région de l'échantillon. Le mode de focalisation médiane se situe entre ces deux modes avec un angle solide moyen de collection de  $\pm 4^\circ$ .



Mode de focalisation	Grossissement	Acceptance angulaire	Diamètre de l'aire analysée
Haute	×5	± 8°	< 1.5 mm
Médiane	×2	± 4°	3.0 mm
Basse	×1	± 1°	6.0 mm

Tableau 1-1 : Modes de focalisation de l'analyseur HSA.

Ensuite, une seconde lentille retarde ou accélère les électrons pour atteindre l'énergie de passage dans l'analyseur fixée par l'utilisateur, également elle utilise une fonction zoom pour focaliser les électrons sur l'entrée de l'analyseur. Cette lentille permet une présélection des électrons étudiés.

Les électrons rentrent alors entre les deux hémisphères qui ont une différence de potentiel négative pour l'hémisphère intérieur et positive pour l'hémisphère extérieur par rapport au potentiel des électrons traversant de l'analyseur, ce qui permet de trier les électrons en fonction de leurs énergies.

Deux modes d'énergie de passage sont possibles :

- mode à énergie de passage constante (Constant Analyser Energy mode CAE) : la seconde lentille joue ici un rôle retardateur et la largeur instrumentale (résolution) reste fixe et dépendante de la différence de potentiel entre les deux hémisphères (ou énergie de passage). Ce paramètre est choisi en fonction des conditions recherchées : pour une énergie de passage basse (10 à 20 eV), la résolution sera meilleure mais le signal sera plus faible que pour une énergie de passage élevée (50 eV par exemple). Dans ce mode, la transmission de l'analyseur est proportionnelle à  $1/E_c$  ( $E_c$  étant l'énergie cinétique des électrons) [1].

- mode à facteur retardateur constant (Constant Retard Ratio mode CRR): ici le champ électrostatique entre les deux hémisphères varie avec le balayage de la tension retardatrice de la seconde lentille. L'énergie cinétique des électrons est réduite d'un facteur constant pour obtenir l'énergie de passage. Dans ce mode, la transmission de l'analyseur et la résolution sont proportionnelles à cette énergie de passage et ainsi à l'énergie cinétique des électrons.

Des fentes sélectionnables mécaniquement et de tailles variables sont situées à l'entrée et à la sortie des deux hémisphères (voir tableau 1-2), elles permettent de réduire la dispersion en énergie des électrons (meilleure résolution mais plus faible signal) et influencent également la zone d'analyse de l'échantillon.

Fentes d'entrée		Fentes de sortie	
Position	Dimension	Position	Dimension
360°	6 mm × 12 mm	1	5 mm × 10 mm
270°	∅ 6 mm	2	3 mm × 10 mm
180°	∅ 2 mm	3	1 mm × 10 mm
90°	∅ 1 mm		
0°	1 mm × 12 mm		

Tableau 1-2 : Combinaisons des fentes d'entrée et de sortie de l'analyseur HSA.

Cinq multiplieurs d'électrons (channeltron) sont placés dans le plan de sortie de l'analyseur (ils amplifient le courant d'électrons d'un facteur  $10^8$ ). Cette faible impulsion de courant en sortie des channeltrons est dirigée vers un préamplificateur puis vers un compteur qui permet la construction d'un spectre.

Par ailleurs, à l'aide d'un spectre UV réalisé avec une source d'énergie  $h\nu=21.22$  eV (voir §1-2-3-3) sur un échantillon d'or (figure 1-6), il est possible de déterminer la fonction de travail  $\Phi_a$  de l'analyseur. Cette fonction peut être calculée à partir de l'expression :

$$\Phi_a = h\nu - (E_f - E_{FT}) \quad (1-1)$$

Avec  $E_f$  le niveau de fermi et  $E_{FT}$  la coupure de la fonction de travail.

Pour notre analyseur, cette fonction de travail est de  $\Phi_a = 4.25$  eV.

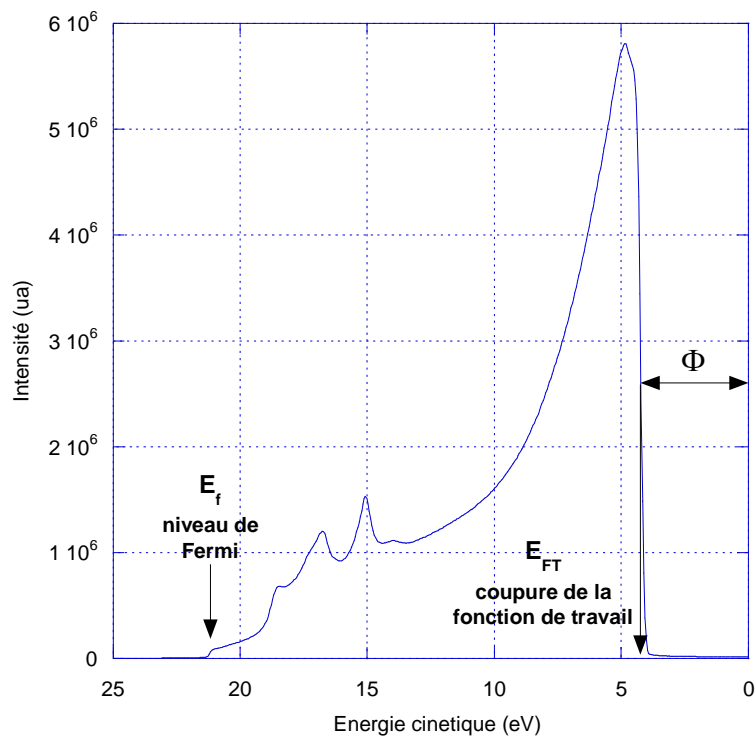


Figure 1-6 : Détermination de la fonction de travail de l'analyseur HSA.

### 1-2-3-2. Source de rayon X

Il existe plusieurs types de sources utilisées en spectroscopie de photoélectrons suivant l'énergie de la radiation que l'on veut obtenir. Nous pouvons en retenir trois : les lampes à rayonnement ultraviolet de faible énergie utilisées pour les études UPS (voir ci-après), les tubes à rayons X que nous allons décrire et le rayonnement synchrotron d'énergie variable comprise entre 40 et 1000 eV.

La source à rayon X équipant notre bâti est le modèle DAR 400 de marque Omicron.

Des électrons, émis par un filament incandescent, sont accélérés par une différence de potentiel de 15kV entre le filament et l'anode. Ces électrons ionisent les atomes de l'anode qui émettent alors un rayonnement X caractéristique du matériau dont elle est constituée. Notre source comporte deux types d'anode associés à deux filaments, l'une est en magnésium, l'autre en aluminium. Nous pouvons noter 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 seules les raies  $K_{\alpha}$  émises par les anodes ionisées permettront l'émergence de pics de photoélectrons sur les spectres XPS mesurés.

Le rayonnement émis par l'une ou l'autre des anodes n'est pas monochromatique, il a une raie d'émission principale  $K_{\alpha 1,2}$ , mais également des raies satellites (certaines sources sont équipées d'un monochromateur qui élimine ces raies satellites) [2].

De plus, une feuille d'aluminium très fine placée en sortie de la source permet de stopper les électrons secondaires créés par l'anode.



Egalement, les anodes sont refroidies par un système constitué d'un premier circuit d'eau désionisée, très peu conductrice (résistance de l'ordre de  $10^8 \Omega$ ) évitant ainsi les pertes de courant. Ce système est lui-même refroidi par un second circuit d'eau courante constitué d'un serpentin en cuivre.

### 1-2-3-3. Source UV

Notre chambre d'analyse est également équipée d'une source ultraviolet UVS 10/35 de marque SPECS. Cette source permet de réaliser des mesures UPS.

Un gaz est introduit par une vanne micro-fuite dans une cavité dans laquelle se produit une décharge (de l'ordre de quelques mA) due à une différence de potentielle de 1500V. Un capillaire de 1.3 mm de diamètre directement relié à cette cavité guide le rayonnement émis jusqu'à l'échantillon à analyser. Ce système « sans fenêtre » permet ainsi d'obtenir un rayonnement intense sur l'échantillon. De plus, il est relié à un système de pompage différentiel qui maintient les conditions ultra vide dans la chambre d'analyse. D'autre part la source est refroidie par un ventilateur qui assure des conditions d'utilisation stables. Cette source peut être utilisée avec une grande variété de gaz différents (He, Ne, Ar, Kr, Xe, H, etc.) permettant ainsi d'obtenir une large gamme d'énergies d'excitation. Nous avons utilisé cette source avec de l'hélium amenant à des énergies d'excitation de He I de 21.22 eV et He II de 40.82 eV.

### 1-2-3-4. Canon à électrons

Le canon à électrons équipant la chambre d'analyse est le modèle Omicron (250/406). Il permet d'effectuer des analyses de spectroscopies des électrons Auger (AES), de spectroscopie électronique de pic élastique (EPES) et de spectroscopie de pertes d'énergie (EELS).

Il est constitué d'un filament en tungstène chauffé par effet Joule, d'une cathode (cylindre Wehnelt) polarisée négativement par rapport au filament et d'une anode polarisée positivement. Les électrons sont attirés vers l'anode et l'énergie du faisceau est égale à la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Ensuite, un système de lentilles permet de focaliser les électrons sur l'échantillon à analyser. L'énergie des électrons émis par ce canon peut varier de 0 à 5keV.

Afin de normaliser les résultats, la mesure du courant électronique doit être réalisée. Elle est assurée par une cage de Faraday. Celle-ci est constituée d'un cylindre creux muni d'une petite ouverture par laquelle rentrent les électrons. Ces électrons sont piégés et créés ainsi un courant correspondant à l'intensité du faisceau électronique du canon à électrons. Notre cage de Faraday est de marque Kimball, elle est reliée à un pico-ampèremètre KE Developments.

### 1-2-3-5. Canon électronique à balayage

Notre canon électronique à balayage est le modèle EK-12-M de Omicron.

Ce canon à électrons avec son module de contrôle est un système électronique optique extrêmement précis conçu pour obtenir un faisceau d'électrons focalisés sub-micrométrique. Ce faisceau peut balayer la surface d'un échantillon afin d'effectuer de la microscopie électronique à balayage (SEM) ou de la microscopie Auger (SAM).

Un système de lentilles multiples est utilisé pour contrôler le courant et la taille du spot du faisceau. Le système optique est constitué d'une source d'électrons, de deux lentilles condensatrices et d'une lentille objectif. En modulant la tension d'excitation des lentilles condensatrices, un large éventail de courant et de taille de faisceau peut être obtenu.

La colonne optique est conçue pour accorder une large gamme de distances de travail (distance entre la sortie du canon et l'échantillon). Cependant, la meilleure résolution spatiale est obtenue pour une distance de travail de 12 mm, la résolution diminuant lentement avec l'augmentation de cette distance.

D'autre part, l'objectif de la conception de ce canon est d'assurer la précision de guidage du faisceau à travers les différents systèmes de lentilles. Deux étages de guidage et un système octopôle sont utilisés pour obtenir un réglage fin de la trajectoire des électrons. De ce fait, le système peut être utilisé sur une large gamme d'énergies de faisceau sans réajustements fastidieux.

L'atteinte de la meilleure résolution spatiale dépend grandement de l'environnement expérimental, principalement les vibrations mécaniques et les champs magnétiques. Il est donc indispensable d'optimiser ces conditions expérimentales. Pour cela nous avons installé l'ensemble des bâtis sur des coussins d'air stoppant ainsi les vibrations mécaniques extérieures.

Détecteur d'électrons secondaires :

Cet appareil permet de faciliter les réglages et d'obtenir les meilleures conditions d'utilisation du canon à balayage. Il assure la détection des électrons produits par le bombardement d'un échantillon avec un faisceau électronique focalisé. Le signal produit par ces électrons est augmenté grâce à un multiplicateur d'électron Channeltron. L'utilisation de ce système couplé avec l'unité de commande de balayage du canon électronique permet de fournir des images de l'échantillon. De plus en changeant la polarité de la grille d'entrée du détecteur, nous pouvons obtenir des images d'électrons secondaires ou d'électrons rétrodiffusés.

### 1-2-4 Système de pompage et contrôle du vide

Pour atteindre l'ultra-vide, plusieurs types de pompes sont nécessaires ayant chacune différentes plages d'utilisation (figure 1-7) [3,4].

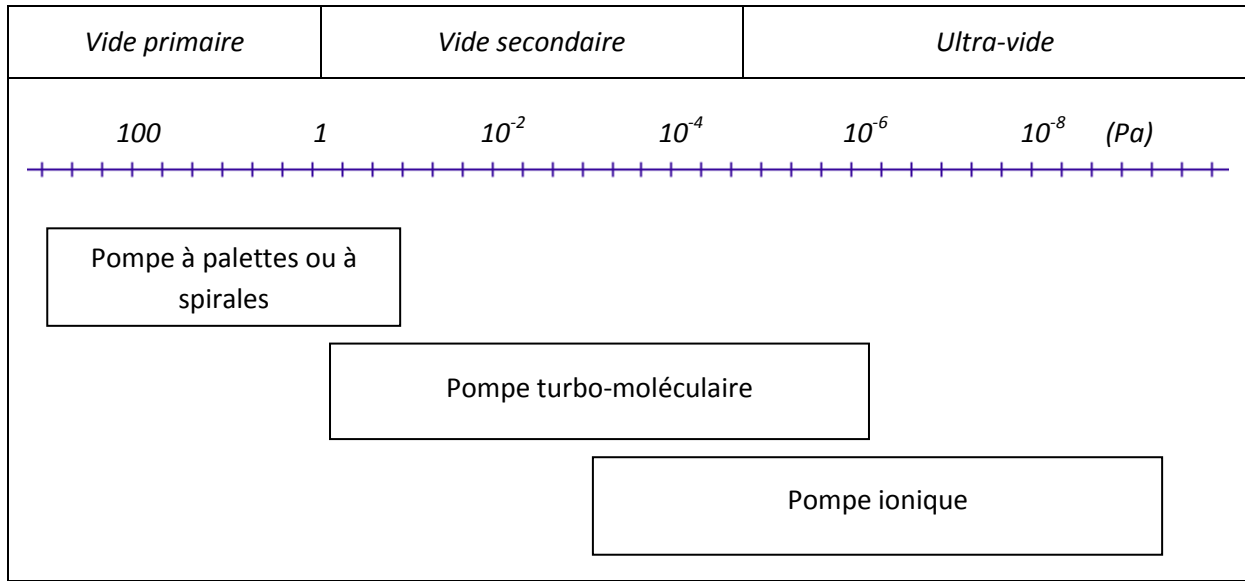


Figure 1-7 : Plages d'utilisation des différentes pompes

#### 1-2-4-1. Pompe primaire

Deux types de pompes permettent d'atteindre un vide primaire ( $10^{-1}$  Pa) : la pompe sèche à spirale et la pompe à palettes (vitesse de pompage de  $5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ). Cette dernière 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 l'enceinte.

#### 1-2-4-2. Pompe turbo-moléculaire

Une telle pompe est constituée d'un rotor comportant différents étages de roues à ailettes tournant à grande vitesse (de l'ordre de 70000 tours/min) et d'un stator comprenant une succession de couronnes déflectrices. Les molécules gazeuses sont ainsi entraînées vers le système de refoulement qui est assuré par la pompe primaire. Cette pompe est connectée à la chambre d'introduction et sert donc quotidiennement à l'obtention d'un vide secondaire (environ  $10^{-5}$  Pa) lors de l'introduction des échantillons. Egalement, cette pompe, couplée à un système d'étuvage, est utilisée pour retrouver un vide secondaire suite à une remise à l'air. En effet, après l'atteinte d'une pression d'environ  $10^{-3}$  Pa, un étuvage, constitué de différents systèmes de chauffage (rubans chauffant, lampe UV) amenant à une température d'environ  $100^\circ\text{C}$ , est réalisé. Cela permet d'améliorer le vide dans l'enceinte en désorbant les particules gazeuses des parois. Afin d'homogénéiser le chauffage, du papier aluminium recouvre l'ensemble de l'enceinte.

#### 1-2-4-3. Pompe ionique

L'ultra-vide ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  Pa) est obtenu grâce à une pompe ionique. Nous utilisons deux pompes ioniques, une dans la chambre d'analyse où la pression atteinte est de  $10^{-8}$  Pa et une dans la chambre de préparation afin d'obtenir une pression de  $10^{-7}$  Pa. Le principe de cette pompe consiste à ioniser

les particules libres de l'enceinte par une haute tension. Et d'autre part, des aimants induisent un champ magnétique qui permet de projeter les particules ionisées sur des plaques en titane qui les adsorbent. Lors d'un étuvage, ces pompes sont chauffées afin de désorber les particules accumulées sur les plaques de titane.

### 1-2-4-4. Contrôle du vide

Différents types de jauges permettent de contrôler le vide. Nous en utilisons principalement deux en fonction de la gamme de pression recherchée :

Jauge Bayard-Alpert : elle comporte un filament, une grille et un collecteur. Le filament incandescent émet des électrons qui sont attirés par la grille (qui est polarisée positivement par rapport au filament). La plupart des électrons la traversent et un certain nombre d'entre eux ionisent par chocs les molécules de gaz résiduels dans l'espace grille-collecteur. Les ions positifs ainsi créés sont captés par le collecteur qui est polarisé négativement, nous obtenons ainsi un courant dont l'intensité est proportionnelle au nombre de molécules ionisées, donc à la pression. La jauge Bayard-Alpert est un modèle élaboré qui permet la mesure de pressions de  $10^{-4}$  à  $10^{-9}$  Pa, elle est actuellement la jauge à ionisation la plus utilisée.

Jauge Penning ou jauge à cathode froide : moins précise, elle est utilisée pour mesurer un vide secondaire ( $10^{-1}$ - $10^{-5}$  Pa). Elle est constituée d'une anode située entre deux cathodes et placée dans un champ magnétique produit par un aimant permanent. Les électrons émis par la cathode (émission froide) par l'intermédiaire d'une haute tension ionisent les particules gazeuses qui sous l'effet du champ magnétique sont déviés et collectés par l'anode. Comme dans la jauge Bayard-Alpert, le courant mesuré est fonction de la pression.

## 1-3. Techniques d'analyse

### 1-3-1 Les spectroscopies électroniques

Les spectroscopies électroniques sont basées sur le recueil d'électrons émis par un substrat soumis à une excitation. Ces électrons subissent des interactions soit élastiques soit inélastiques avec le matériau.

Deux sources d'excitation sont le plus communément utilisées : l'excitation au moyen d'un faisceau d'électrons focalisé sur la surface 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 également être émis par des phénomènes de relaxation au sein du matériau, ils sont appelés électrons secondaires. Ces méthodes d'analyse sont la plupart du temps non-destructives.

#### 1-3-1-1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA)

La spectroscopie de photoélectrons a été inventée par K. Siegbahn, physicien suédois, prix Nobel de physique en 1981 [5]. Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie  $h\nu$  connue et de l'ordre du keV. Cet effet photoélectrique ne se produit que lorsque l'énergie du photon est supérieure à

l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique. Le spectre en énergie de ces photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique qualitative et quantitative de la surface de l'échantillon [6].

Nous pouvons distinguer deux types de photoélectrons émis :

- les électrons faiblement liés provenant des couches externes de valence et de conduction. Ces électrons sont plus souvent étudiés à l'aide de sources de photons UV et concernent la spectroscopie de photoélectrons ultra violets (UPS). Ils permettent la détermination des structures électroniques des molécules et surtout des solides.

- les électrons internes des niveaux de cœur, fortement liés, qui nécessitent l'interaction de photons d'énergie supérieure à 100 eV, dans le domaine des X mous, pour être émis. Cette spectroscopie est couramment appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et l'ordre de grandeur des raies X utilisées communément comme source d'excitation est de 1.5 keV (raie Al K $\alpha$  et Mg K $\alpha$ ). Egalement sont créés des électrons Auger que nous décrivons ci-après.

Energie des électrons émis :

Nous considèrerons ici que le rayonnement primaire est monochromatique et d'énergie  $h\nu$ .

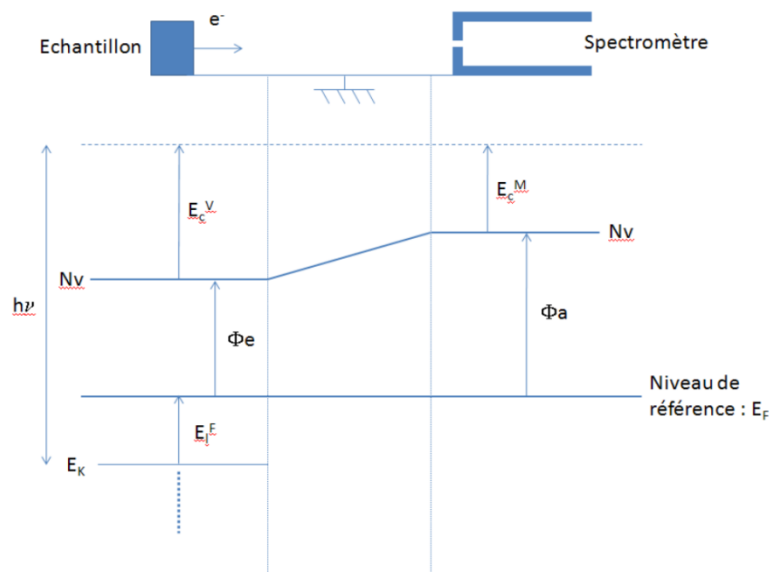


Figure 1-8 : Schématisation des niveaux d'énergie

Le principe de conservation de l'énergie de l'effet photoélectrique stipule que l'énergie des photons incidents se répartit entre l'énergie de liaison  $E_i^V$  (en prenant comme référence le niveau du vide  $N_v$ ) d'un électron d'une orbitale de cœur de l'atome, et l'énergie cinétique  $E_c^V$  communiquée au photoélectron émis [7,8] (figure 1-8) :

$$h\nu = E_c^V + E_i^V \quad (1-2)$$

Le niveau du vide correspond à l'état d'un électron libre avec une énergie cinétique nulle.

Cependant, si nous nous référons au niveau de Fermi, les photoélectrons ne peuvent quitter le solide que si leur énergie est supérieure à l'énergie d'extraction des électrons du solide  $\Phi_e$ , ainsi :

$$h\nu = E_c^V + E_I^F + \Phi_e \quad (1-3)$$

Dans le montage expérimental, l'échantillon et le spectromètre sont au même potentiel : la masse ; les niveaux de Fermi sont donc alignés.

Pour passer de la surface de l'échantillon au spectromètre, le photoélectron est soumis à un potentiel égal à la différence du travail de sortie de l'analyseur et de l'échantillon :  $\Phi_a - \Phi_e$ . L'analyseur recueille ainsi un électron d'énergie  $E_c^M$  égale à :

$$E_c^M = E_c^V + (\Phi_e - \Phi_a) \quad (1-4)$$

Ainsi, nous obtenons :

$$h\nu = E_c^M + E_I^F + \Phi_a \quad (1-5)$$

Il est à noter que l'énergie cinétique  $E_c^M$  du photoélectron, qui représente l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre ne dépend pas du travail de sortie de l'échantillon mais du travail de sortie de l'analyseur.

#### Analyse des électrons émis :

Le résultat du balayage en énergie cinétique des électrons émis est un spectre composé de raies se superposant à un fond continu d'émission électronique. Les raies obtenues correspondent principalement aux niveaux de cœur des atomes présents mais le spectre comporte également des pics Auger. Ces pics se distinguent par une largeur plus importante et leur position en fonction de l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie du faisceau de rayons X, contrairement aux pics de niveaux de cœur.

Le spectre ESCA peut également présenter :

- des pics satellites correspondant à une excitation d'un électron de valence vers un état lié du système d'énergie plus élevée (shake-up) ou à une injection d'un autre électron vers le continuum (shake-off) ce processus apparaît simultanément avec le processus de photoionisation. Sur le spectre, cela se traduit par l'apparition d'un pic satellite discret du côté des fortes énergies de liaison par rapport au pic principal. Ces deux pics sont distants d'une quantité égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités de l'ion après photoémission.

- des pics de perte d'énergie caractéristique (plasmon) dus aux électrons diffusés inélastiquement. Ils sont donc situés à des plus hautes énergies de liaison que le pic principal.

En spectroscopie de photoélectrons X, tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie est inférieure au rayonnement  $h\nu$  (formule 1-5) peut être extrait du matériau analysé. L'analyse des spectres XPS permet alors d'accéder :

- aux constituants d'un substrat par reconnaissance du spectre des énergies de liaison des électrons de cœur qui sont spécifiques d'un atome [9].

- à l'environnement chimique d'un élément. L'énergie d'un électron d'un élément donné dépend de son environnement chimique. En effet, elle est déterminée par l'interaction de Coulomb avec les autres électrons et par le potentiel attractif du noyau. Tout changement chimique de l'environnement de cet élément induira une redistribution spatiale des charges électroniques de valence et la création d'un potentiel différent pour l'électron considéré entraînant le changement de son énergie de liaison. Ainsi, la mesure du déplacement d'un pic (communément appelé déplacement chimique) apporte des informations sur les états de liaison à la surface d'un substrat.

- à des informations sur la densité d'états électronique et sur la structure de bande du solide à partir des spectres de la bande de valence (0 à 30 eV).

- à une analyse quantitative des atomes présents sur la surface. L'intensité ou la surface du pic de photoélectrons, correspondant à un élément donné, est proportionnelle à la concentration de cet élément. Ainsi en couplant l'analyse XPS avec une modélisation mathématique des signaux, nous pouvons dans certaines conditions accéder à une quantification des éléments constituant la surface du matériau analysé. La modélisation des signaux sera décrite en détail dans le chapitre 2.

Pour finir nous pouvons préciser que la spectroscopie XPS est une méthode d'analyse de surface non destructive dans la plupart des cas. Elle a l'avantage par rapport à la spectroscopie Auger, décrite ci-dessous, d'être plus sensible à l'environnement et aux liaisons chimiques d'un élément.

### 1-3-1-2. Spectroscopie Auger (AES)

La spectroscopie des électrons Auger, du nom du physicien français P. Auger (1899-1993), découvreur du phénomène en 1923, repose sur un processus de désexcitation des atomes appelé émission ou effet Auger [10,11].

L'excitation par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement X induit l'ionisation d'un niveau de cœur (ici le niveau K) d'un atome en éjectant un électron (figure 1-9). 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.

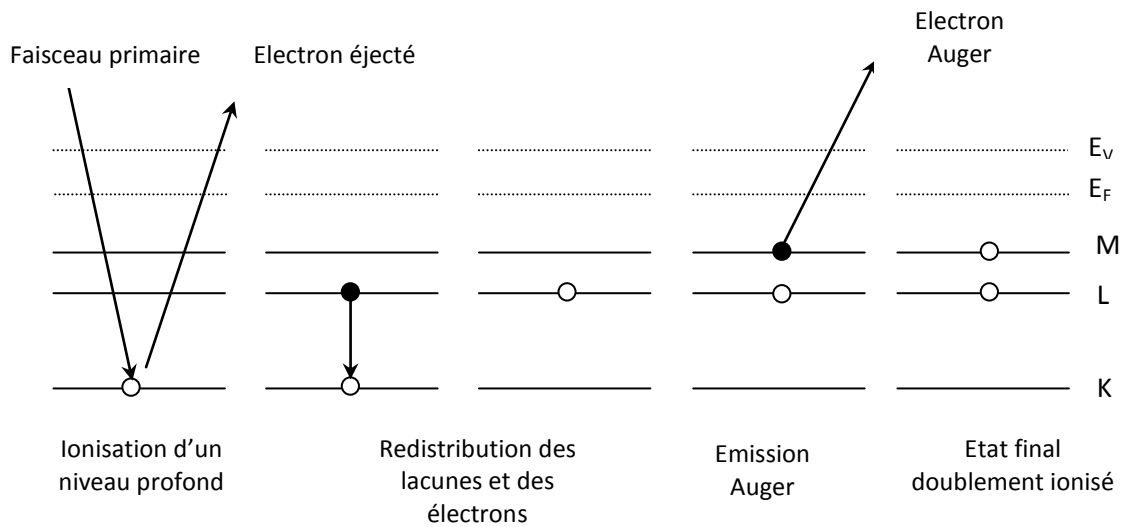


Figure 1-9 : Schéma de principe de l'émission Auger

Energie des électrons émis :

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

$$E_{KLM} = E_K - E_L - E_M - e_A \quad (1-6)$$

$e_A$  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 [12] : 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.

$$E_{KLM} = E_K(Z) - \frac{1}{2}[E_L(Z) + E_L(Z+1)] - \frac{1}{2}[E_M(Z) + E_M(Z+1)] \quad (1-7)$$

L'énergie des électrons émis ne dépend donc pas de l'énergie du faisceau primaire et est caractéristique de l'atome émetteur. Elle permet par conséquent d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface du matériau [13,14].

La formule (1-7) étant empirique, nous utilisons pour plus de commodités dans la pratique le Handbook of Auger Electron Spectroscopy [15] afin de comparer chaque spectre obtenu aux spectres étalons.



La spectroscopie Auger permet d'obtenir des informations sur les premières couches atomiques d'un substrat. Elle est ainsi particulièrement intéressante pour les analyses de surface.

D'un point de vue qualitatif, l'interprétation des spectres Auger est aisée. Par contre l'analyse quantitative s'avère plus complexe. D'une part parce que les électrons Auger des différents atomes ont des libres parcours inégaux et d'autre part parce qu'il est difficile de relier l'intensité du signal Auger avec la concentration de l'élément observé. Seule la conception de modèles structuraux décrivant l'échantillon peut s'avérer satisfaisante. Une description détaillée de cette modélisation sera effectuée au chapitre 4.

L'effet de rétrodiffusion a une grande importance dans l'étude quantitative des spectres Auger. Les électrons primaires, dont l'énergie est typiquement de 2 à 3 keV, peuvent traverser les couches superficielles du substrat, ils subissent des interactions diverses et sont en partie rétrodiffusés vers la surface. Ces électrons peuvent donc donner lieu à des ionisations supplémentaires, intensifiant le courant Auger. Cette contribution peut s'avérer importante, atteignant quelques fois 50 % du courant Auger total [16-19].

Afin de tenir compte de ce phénomène, plusieurs auteurs [20-22] ont introduit un facteur de rétrodiffusion R. Nous retiendront la formule semi-empirique de Shimizu [23] valable pour des énergies primaires supérieures à 2 keV :

$$R = 1 + (2.34 - 2.1 \times Z^{0.14}) \times U^{-0.35} + (2.58 \times Z^{0.14} - 2.98) \quad (1-8)$$

Avec, l'énergie réduite :  $U = E_0 / E_x$ ,  $E_0$  étant l'énergie primaire du faisceau électronique et  $E_x$  l'énergie d'ionisation du niveau X, et Z le numéro atomique de l'élément considéré.

### 1-3-1-3. Spectroscopie des pertes d'énergie (REELS)

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 [24,25].

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  $E = \frac{ne}{\epsilon_0} \times x$  ( $\epsilon_0$  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 [26] :

$$m_e \frac{dx^2}{dt} = -E \Rightarrow \frac{dx^2}{dt} + \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0} x = 0 \quad (1-9)$$

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  $\omega_p$  :

$$\omega_p = \frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0} \quad (1-10)$$

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 [27] :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (1-11)$$

Les spectres de pertes d'énergies expérimentaux vont permettre de calculer les probabilités de pertes  $\lambda_i(E_0)K(E_0, E_n)$ . Ce paramètre définissant la probabilité pour un électron d'énergie  $E_0$  de perdre une énergie  $E_n$  en seule interaction [28]. Ces calculs ont été réalisés grâce au logiciel QUASES-Tougaard XS-REELS. La détermination des probabilités 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.

### 1-3-2 Microscope à force atomique (AFM)

Cette technique a été introduite en 1986 par Gerd Binnig [29]. Son principe repose sur la mesure des différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement terminée par un atome et fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever), et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques, ...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements  $x, y, z$  se font grâce à une ou plusieurs céramiques piézo-électriques. Le balayage en  $x, y$  peut aller de quelques nanomètres à une centaine de micromètres. La sensibilité en  $z$  étant de la fraction de nanomètre et le déplacement en  $z$  peut aller jusqu'à quelques micromètres.

Le microscope à force atomique de marque Pacific Nanotechnology que nous avons utilisé peut fonctionner suivant différents modes, les deux principaux étant le mode contact et le mode tapping.

#### 1-3-2-1. Le mode contact

En mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum), c'est dans ce mode que peut être obtenue la résolution atomique. En mode contact, deux modes d'imagerie sont possibles : le mode hauteur et le mode force (figure 1-10).

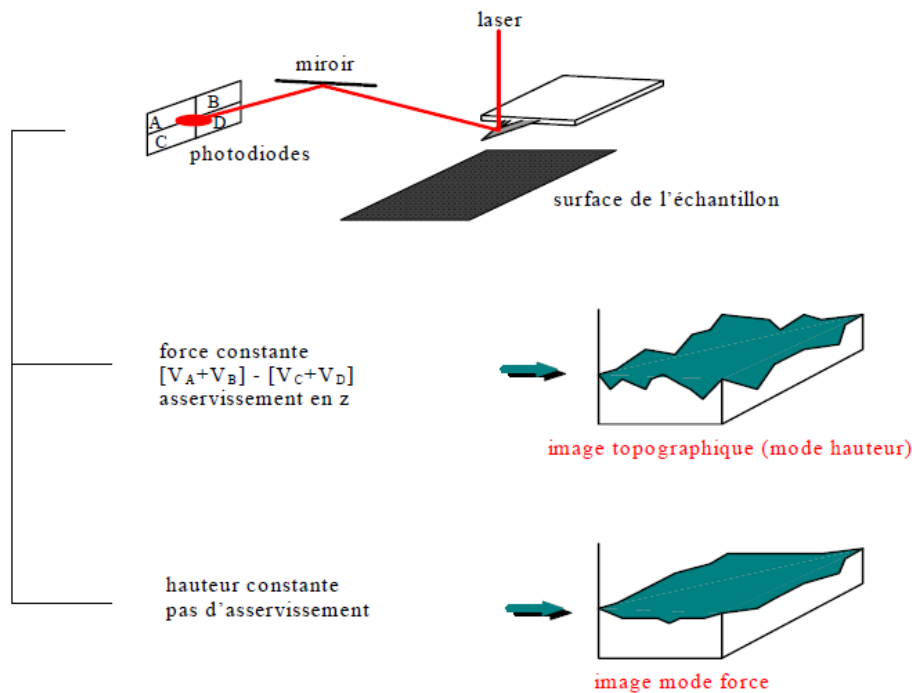


Figure 1-10 : AFM en mode contact, morphologie de surface

Le mode hauteur, ou mode à force constante, est le plus couramment utilisé. La déflexion du cantilever est maintenue constante par une boucle d'asservissement, qui pilote le déplacement de la céramique piézo-électrique sous l'échantillon. Les lignes d'équiforces sont donc interprétées comme la topographie de l'échantillon : le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z du piézo. Cette méthode permet de mesurer des variations en z de l'ordre de 0.01 nm.

Le mode force, ou mode à hauteur constante : la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du cantilever est enregistrée. Ce mode donne également des informations topographiques mais il introduit une limite dans le choix de l'échantillon : il doit être très peu rugueux de manière à ce que le cantilever puisse suivre la surface sans être endommagé. Ici le contraste de l'image est uniquement dû aux variations locales de forces. Ce mode est généralement utilisé pour obtenir des images à l'échelle atomique.

### 1-3-2-2. Le mode tapping

Le mode contact permet d'obtenir la meilleure résolution, mais les forces adhésives (forces de capillarité et électrostatiques) et les forces de friction augmentent la force totale, ce qui peut endommager la pointe et l'échantillon, lorsqu'on travaille sur des matériaux fragiles. Pour palier à cet inconvénient, des modes résonants ont été développés.

Le mode tapping (TMAFM) est le mode que nous avons le plus souvent utilisé, il a été développé par Digital Instruments. En surface de l'échantillon, le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de

façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées.

L'image hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. L'image amplitude représente la variation de la racine carrée de l'amplitude (RMS) avant la boucle de régulation. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact mais la résolution moléculaire peut tout de même parfois être obtenue.

### 1-3-3 Microscopies électroniques

#### 1-3-3-1. Microscopie électronique à balayage

Le MEB est la technique d'imagerie de surface la plus fréquemment utilisée pour observer des structures de taille nanométrique. C'est un moyen rapide pour étudier la morphologie de la surface des échantillons. Elle donne des informations sur l'homogénéité de la surface, les dimensions des structures présentes sur la surface et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon dans le cas d'une observation en tranche.

Le principe de fonctionnement d'un MEB est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons, qui sont fortement accélérés. Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer. Les électrons secondaires de faible énergie, résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, sont émis à partir de la surface. L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires (mode SEI ou In Lens) en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon.

Cette technique d'analyse possède un plus fort grossissement (jusqu'à fois 1 000 000 pour les MEB haute résolution) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique.

Les images présentées dans ce mémoire ont été réalisées à TECHINAUV-CASIMIR à Clermont-Ferrand. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un ZEISS avec un canon FEG fonctionnant sous une tension de 200 V à plusieurs kV. La détection des électrons secondaires est réalisée soit avec un détecteur classique (mode SEI) soit avec un détecteur embarqué dans la colonne (mode InLens).

#### 1-3-3-2. Microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission (TEM) utilise un faisceau d'électrons de haute énergie (de 50 keV à 2MeV) émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée. Le mode haute résolution permet d'obtenir une image de l'échantillon avec une résolution quasi-atomique par interférences entre le faisceau transmis direct et les faisceaux diffractés. Une étude plus poussée est détaillée dans [30].

Par ailleurs, les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver la structure du matériau et être suffisamment fin pour laisser passer le faisceau électronique.

Les amincissements ainsi que les mesures effectués sur nos échantillons ont été réalisés au laboratoire CINA M de Marseille et au Research Institute for Technical Physics and Materials Science de Budapest.

### 1-3-4 Diffraction d'électrons lents (LEED)

La diffraction d'électrons lents ou LEED (Low Energy Electron Diffraction) est une technique qui permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces. Cette technique repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. Un faisceau d'électrons de faible énergie cinétique ( $50 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$ ) arrive sous une incidence normale sur l'échantillon. Les électrons diffractés sont ensuite accélérés pour pouvoir exciter un écran fluorescent. L'image est enregistrée à l'aide d'une caméra CCD. Les électrons diffractés ont un libre parcours moyen entre deux diffusions inélastiques inférieure à 1 nm, ils pénètrent donc très peu dans le matériau et permettent ainsi une analyse structurale de la première couche atomique de la surface.

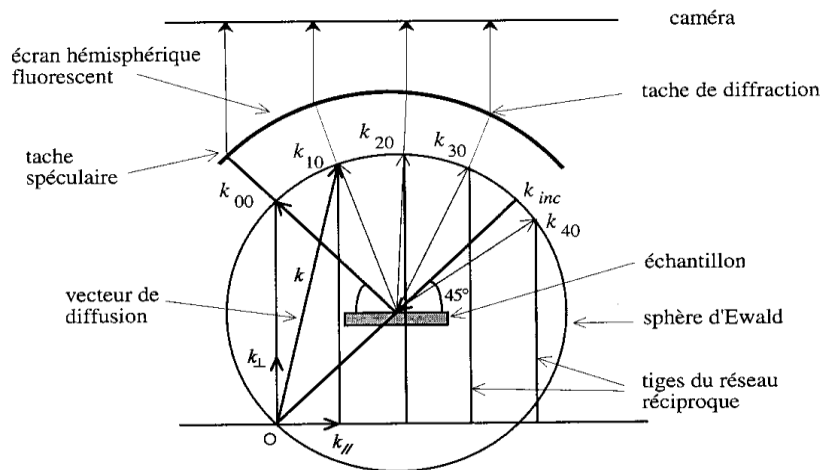


Figure 1-11 : Principe de la diffraction des électrons lents

La figure 1-11 schématise le principe de la diffraction des électrons lents. Dans l'espace réciproque, la condition de diffraction est graphiquement représentée par la construction de la sphère d'Ewald. La diffraction a lieu quand la sphère de rayon  $k = 2\pi/\lambda$  intercepte un nœud du réseau réciproque du cristal. Le cliché de diffraction obtenu permet alors de visualiser le réseau réciproque de la surface de l'échantillon étudié et de calculer les paramètres de maille du cristal.

### 1-3-5 Mesures électriques

Deux techniques de caractérisation pour étudier les propriétés électriques de nos structures ont été utilisées : les mesures courant-tension  $I(V)$  et capacité-tension  $C(V)$ . Les deux bancs de mesures et leurs principes sont décrits brièvement. Une présentation complète de la théorie

associée peut être trouvée dans la littérature [31-33]. Ces mesures électriques ont été effectuées au Laboratoire AMEL de l'Université de Sidi Bel Abbès (Algérie).

#### 1-3-5-1. Description du banc de mesures I (V) :

Le banc de mesure utilisé pour relever les caractéristiques courant-tension est constitué essentiellement d'un porte substrat relié directement au banc de mesure automatique de modèle «HEWLETT PACKARD 4155B Semiconductor Parameter Analyzer ». Ce dernier applique une tension  $V$  sur la structure et mesure directement le courant qui la traverse. Les résultats sont directement enregistrés puis visualisés sur l'écran du banc de mesure.

Pour réaliser ces mesures électriques, le substrat repose sur un plateau métallique (porte substrat), qui est relié au banc considéré comme masse. Le contact avant est obtenu par l'intermédiaire de la sonde. A partir des contacts avant et arrière, le substrat est polarisé. La figure 1-12 illustre le banc de mesure.

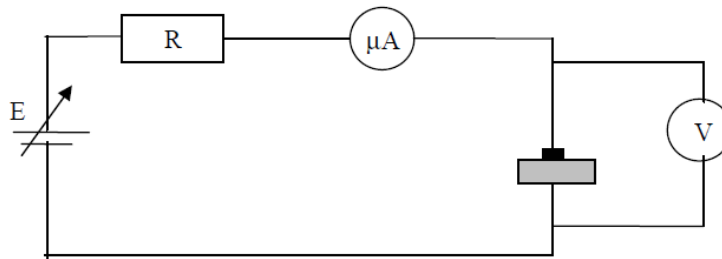


Figure 1-12 : Banc de mesure électrique de la caractéristique I (V).

#### 1-3-5-2. Description du banc de mesures C (V) :

Les mesures sont réalisées à haute fréquence (1MHz) à l'aide d'un banc capacité-tension de modèle « KEITHLEY Test System 590 CV Analyser» (figure 1-13) qui fonctionne en automatique. Il est constitué d'un oscillateur, d'un détecteur de phase et d'un générateur de rampe en escalier. Ce dernier assure un balayage de la tension de polarisation  $V_G$  de la grille de la structure. L'ensemble est piloté par un ordinateur relié par une carte d'interface au banc de mesure. Le logiciel correspondant facilite la manipulation, et les résultats sont directement visualisés sur le moniteur.

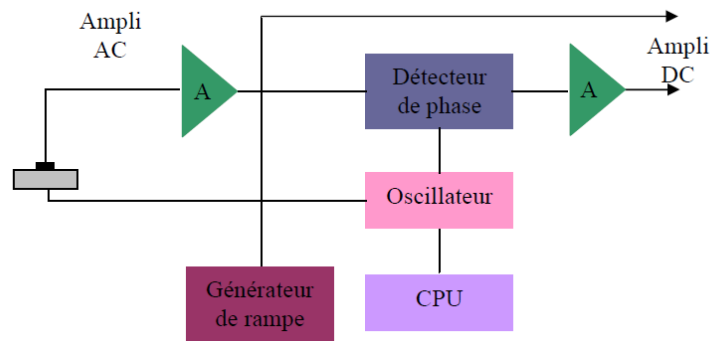


Figure 1-13 : Banc de mesure électrique de la caractéristique  $C(V)$ .

Le banc fonctionne de la façon suivante : l'oscillateur fournit une tension de modulation à l'échantillon sous test. Cette tension sert également de signal de référence au détecteur de phase. La démodulation du signal appliqué sur l'autre entrée du détecteur produit une tension continue proportionnelle à la composante de courant relative à la capacité, ou à la conductance sélectionnée par la commande « Mode ».

### 1-3-6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

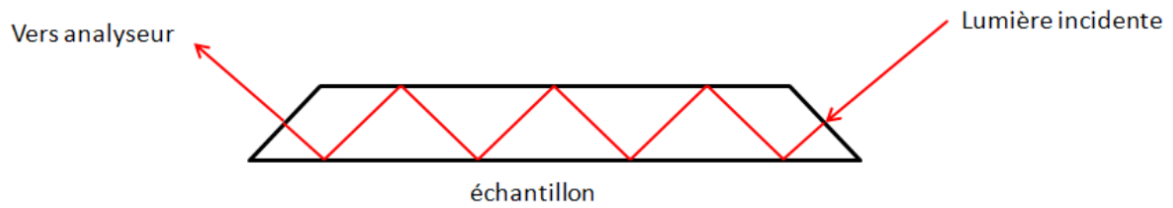
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Pour l'analyse de nos échantillons, nous avons utilisé une structure en biseau (figure 1-14) permettant de multiples réflexions sur la surface de l'échantillon qui est la zone sensible à analyser.



*Figure 1-14 : Echantillon en biseau.*

#### **1-4. Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre la mise en place d'un nouveau bâti ultra-vide : son développement et la description en détail des chambres et des instruments qui les équipent. Nous avons également décrit les méthodes expérimentales in situ à ce bâti ainsi que l'ensemble des techniques utilisées pour l'étude de nos échantillons.



## Références bibliographiques :

- [1] OMICRON Nanotechnology, User Guide of EA 125 Energy Analyser (2005).
- [2] D. Briggs, M. P. Seah, "Practical surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" Edité par D. Briggs and P. Seah (1983).
- [3] Le vide et ses intervenants, Guide à l'usage des utilisateurs de techniques du vide, Vide 98, SFV.
- [4] A. Richardt, A. M. Durand, « La pratique du vide et des dépôts de couches minces », Edition In Fine, 1995.
- [5] K. M. G. Siegbahn, Prix Nobel de Physique en 1924, Nobel lectures, Elsevier Publishing Compagny, Physics (1922-1941).
- [6] Wolstenholme, Materials World, vol. 7 (1999) p. 412.
- [7] D.P. Woodruff, T.A. Delchar, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge Solid State Science Series 1992.
- [8] B. Agius, M. Froment, "Surfaces interfaces et films minces, observations et analyse", Edition Dunod (1990).
- [9] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy", Edité par J. Chastain. Publié par Perkin-Elmer corporation (1992).
- [10] P. Auger, Compt. Rnd. Acad. Sci., Paris 177 (1923) p. 169.
- [11] P. Auger, Journal Physics radium, vol. 6 (1926) p. 205.
- [12] M. F. Chung, L. H. Jenkins, Surface Science, vol. 22 (1970) p. 479.
- [13] J.J. Lander, Physical Rev., vol. 102 (1953) p. 1382.
- [14] G.A. Harrower, Physics Rev., vol. 102 (1956) p. 340.
- [15] L.E. Davis, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries, 1976.
- [16] P.M. Hall, J.M. Morabito, Surf. Sci., vol. 83 (1979) p. 391.
- [17] A. Jablonski, Surf. Interface Anal., Vol. 1 (1979) p. 122.
- [18] J. Feron, L.S. De Bernardez, E.C. Goldberg, R.H. Buitrago, Surf. Sci., vol. 47 (1983) p. 336.
- [19] A. Jablonski, Surf. Sci., vol. 87 (1979) p. 539.
- [20] B. Gruzza, B. Achard, C. Pariset, Surf. Sci., vol. 247 (1991) p. 408.
- [21] H.E. Bishop, J.C. Rivière, J. Appl. Phys., vol. 40 (1969) p. 1740.
- [22] G. Gergely, B. Gruzza, M. Menhyard, Proc. ECOSS 3, Cannes (1980).

- [23] S. Ichimura, R. Shimizu, Surf. Sci., vol. 112 (1981) p. 386.
- [24] B. Gruzza, Thèse de docteur es Sciences Physiques, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II n°389.
- [25] H. Raether, "Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons", Springer Tracts in Modern Physics, vol. 88, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York.
- [26] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7e édition, DUNOD.
- [27] R.H. Ritchie, Surf. Sci., vol. 34 (1973).
- [28] S. Tougaard, Surface Science, vol. 464 (2000) p. 233-239.
- [29] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, Phys.Rev.Lett., vol. 56 (1986) p.930.
- [60] J.P. Eberhart. Analyse structurale et chimique des matériaux. Dunod, 1989.
- [31] B. Akkal, « Simulation, caractérisation électrique et structurale des diodes Schottky Au/InP(100) et Au/InSb/InP(100) », Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbes, Algérie, Mai 2002.
- [32] B. Akkal, Z. Benamara, B. Gruzza, L. Bideux, N. Bachir Bouiadjra, Materials Science and Engineering: C, vol. 21 (2002) p. 291-296.
- [33] Z Benamara, B Akkal, A Boudissa, L Bideux, B Gruzza, Microelectronics Journal, vol. 30 (1999) p. 659-664.



## **Chapitre 2 : Propriétés générales du GaAs et du GaN et modélisation des signaux XPS**

## 2-1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, certaines propriétés des semi-conducteurs III-V et des composés III-N seront présentées. Egalement, nous verrons quelques applications industrielles de ces matériaux. Puis nous insisterons sur les caractéristiques structurales du GaAs et du GaN, matériaux centraux de cette étude. Enfin une étude bibliographique de la croissance de films minces de GaN sur un substrat de GaAs sera exposée.

La deuxième partie sera consacrée à la modélisation des signaux XPS grâce à une représentation couche par couche des atomes d'un matériau. Nous montrerons notamment en détail le calcul théorique de l'intensité d'un signal XPS ainsi que les rapports représentatifs de ces signaux provenant de différentes orientations d'un substrat de GaAs. Pour finir, les méthodes utilisées pour le traitement des spectres XPS seront présentées.

## 2-2. Généralités sur les matériaux III-V

Le secteur de la micro-électronique a connu un essor considérable grâce à l'évolution des techniques de miniaturisation qui a lieu de manière continue depuis plus de 50 ans. La réduction de la taille des systèmes et la possibilité d'intégrer sur une puce des systèmes de plus en plus complets (capteur, traitement logique de l'information, émission d'un signal) élargissent en permanence les champs d'applications possibles pour les produits électroniques.

Le monde des semi-conducteurs est dominé, en termes de marché, par le silicium. Ce dernier possède un gap indirect de 1.11 eV et a été l'un des premiers matériaux utilisés (avec le germanium) pour la fabrication des composants électroniques. Dans les années 1960, une nouvelle famille est apparue, celle des matériaux III-V (GaAs, InP, GaN, etc.). Les composants fabriqués à partir de ces semi-conducteurs, qui ont des propriétés physiques remarquables, jouent un rôle majeur dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance, mais surtout dans le domaine de l'optoélectronique.

Dans ce paragraphe, nous allons exposer quelques propriétés des semi-conducteurs III-V. Puis nous présenterons certains domaines industriels dans lesquels ces matériaux sont employés ainsi que les progrès technologiques qu'ils restent à faire pour développer encore leurs utilisations.

### 2-2-1 Quelques propriétés des matériaux III-V

Les constituants des composés III-V appartiennent, comme leur nom l'indique, aux colonnes III et V de la table périodique des éléments. L'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphure d'indium (InP) forment les composés binaires de base et jouent le rôle de substrats, sur lesquels d'autres couches réalisées à partir de composés ternaires ou quaternaires peuvent être déposées par croissance cristalline. Le tableau 2-1 compare les propriétés physiques du silicium et de quelques semi-conducteurs III-V.

Matériau	Si	GaAs	InP	GaP	GaN
Nature du gap	indirect	direct	direct	direct	direct
Gap à 300K (eV)	1.12	1.42	1.34	2.26	3.43
Tension de claquage (V/cm)	$3 \times 10^5$	$4 \times 10^5$	$5 \times 10^5$	$1 \times 10^6$	$5 \times 10^6$
Mobilité des électrons ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) à 300K	1400	8500	5400	250	1000
Mobilité des trous ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) à 300K	450	400	200	150	350
Conductivité thermique ( $\text{W}/\text{cm}.\text{°C}$ )	1.3	0.55	0.68	1.1	1.3

Tableau 2-1 : Comparaison des propriétés physiques du silicium et des semi-conducteurs III-V [1].

Un des atouts majeurs des semi-conducteurs III-V est leur gap direct (contrairement au silicium) qui en fait des composants de choix pour les dispositifs optoélectroniques. La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation énergétique d'un semi-conducteur, dans le diagramme E (Energie) - k (vecteur d'onde). Ce type de diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) du cristal qui représentent, à l'équilibre, les domaines énergétiques où les densités de porteurs type p et n sont importantes (figure 2-1). Dans le cadre d'applications optoélectroniques, les matériaux à gap direct sont privilégiés car, comme les extrema des bandes BV et BC sont situées à des valeurs de k semblables, les probabilités de génération et de recombinaison radiative des porteurs sont importantes. Le GaAs est ainsi utilisé pour réaliser des lasers à semi-conducteurs, des diodes électroluminescentes (LEDs) infrarouge ou des cellules photovoltaïques.

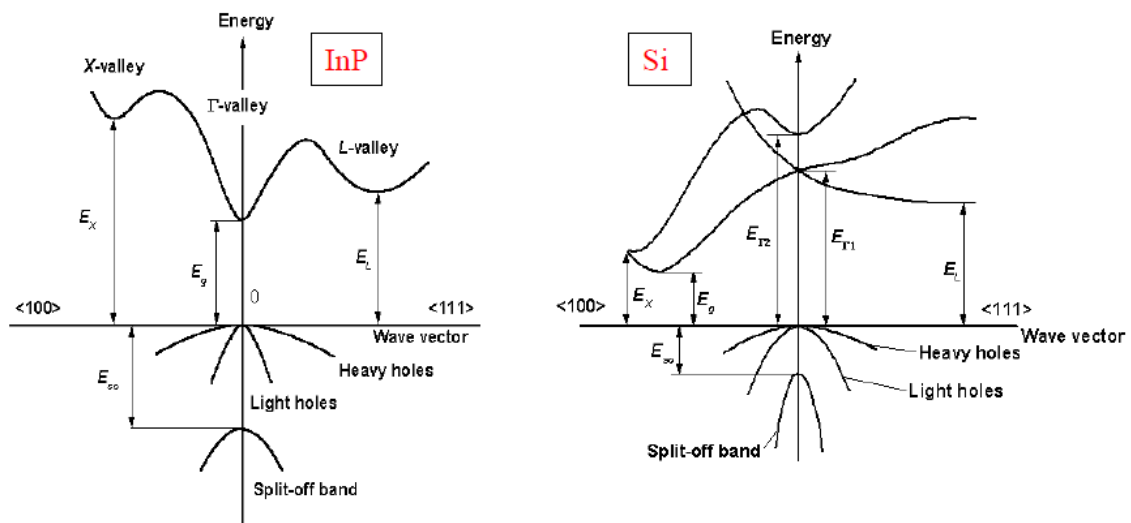


Figure 2-1 : Comparaison des structures de bandes du silicium (Si) et du phosphore d'indium (InP) dans le diagramme E (Energie) - k (vecteur d'onde) [2].

Une autre grande force de ces matériaux réside dans le nombre quasi illimité d'alliages possibles entre Ga, As, Al, In et P. Cette particularité essentielle a donné aux semi-conducteurs III-V la première place pour l'optoélectronique et notamment pour les lasers semi-conducteurs. Le

diagramme de la figure 2-2 représente les variations du gap en fonction du paramètre cristallin des alliages de composés III-V. Il permet de connaître la composition de tout alliage susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP.

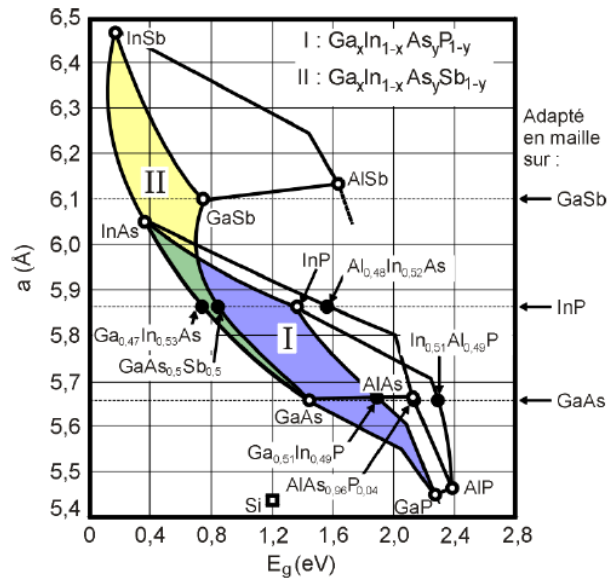


Figure 2-2 : Evolution de l'énergie de la bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V.

Cependant, le gap des alliages de types  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  ou  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  reste toujours inférieurs à 2.5 eV environ (figure 2-2) et on ne peut pas les considérer comme des matériaux grand gap. En particulier, le domaine visible n'est pas couvert par ces semi-conducteurs III-V classiques. Pour remédier à cela, l'ajout d'un autre élément V, l'azote, permet d'augmenter de manière significative ce paramètre. Par exemple, le gap du GaN, également direct, atteint 3.43 eV à 300 K. C'est donc un matériau grand gap qui complète la gamme spectrale de la famille III-V. Il concurrence les composés II-VI à grand gap direct dans le domaine optoélectronique et les composés à grand gap indirect comme SiC et le diamant pour l'électronique haute température et forte puissance. Un atout supplémentaire, et non des moindres, est la possibilité de réaliser des alliages InGaN et AlGaN. Comme dans le cas de GaAs, l'addition d'indium permet de réduire le gap jusqu'à 1.9 eV dans InN alors que l'addition d'Al permet de l'augmenter pour atteindre 6.2 eV dans AlN. Ces nitrures permettent donc de couvrir toute la gamme spectrale du proche ultraviolet et du visible. En particulier, le bleu, inaccessible aux autres semi-conducteurs, est le domaine d'excellence du GaN [3]. Egalement, dans le domaine de la microélectronique, ces matériaux présentent un caractère réfractaire qui permet d'envisager des applications dans des conditions hostiles, à hautes températures, à hautes puissances ou à hautes fréquences.

Parmi les autres avantages des matériaux III-V sur le silicium, le GaAs et l'InP possèdent de grandes vitesses de saturation et des mobilités plus élevées, ce qui leur permet de fonctionner à des fréquences pouvant atteindre 250 GHz. De même, la tension de claquage des composés III-V est très élevée (10 fois supérieure à celle du silicium dans le cas du GaN), ce qui en fait d'excellents candidats pour l'électronique de puissance. Les semi-conducteurs III-V présentent donc un fort potentiel pour

les applications hyperfréquences de puissance, notamment pour les transistors bipolaires ou transistors à effet de champ (FET).

### 2-2-2 Applications industrielles et défis technologiques

Les diodes électroluminescentes ou LED (Light Emitting Diode) sont des sources lumineuses de faible puissance le plus souvent à base de semi-conducteurs III-V. Elles existent depuis de nombreuses années (première LED dans le visible à base de GaAsP commercialisée en 1962) et couvrent une large gamme spectrale. Cependant, c'est à partir des années 1980 qu'elles ont connu un essor important et notamment après 1990 avec l'arrivée des LEDs bleues qui fut l'un des événements majeurs dans l'optoélectronique des dernières années. Le marché des LEDs est aujourd'hui énorme et représente pour le marché florissant de l'éclairage un volume de 10 milliards d'unités pour un chiffre d'affaires annuel de plusieurs milliards de dollars. D'autres applications, essentiellement civiles, sont déjà largement déployées dans notre quotidien. Nous les retrouvons dans les écrans géants pour affichage extérieur (un écran comprend typiquement plusieurs millions de LED) et plus récemment dans les écrans plats de télévision, dans les feux de signalisation ou encore l'éclairage des tableaux de bord des voitures.

Le marché des lasers à semi-conducteur est également très important. Ils jouent un rôle clé dans beaucoup d'applications, comme par exemple l'écriture ou la lecture optique haute résolution. En effet, l'enregistrement optique requiert une réduction optimale de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau utilisé car le gain en densité d'information varie comme  $\lambda^{-2}$  [4]. Les matériaux III-V sont donc utilisés dans les technologies CD (Compact Disk) et DVD (Digital Versatile Disk), mais aussi pour les imprimantes laser, les fax ou les photocopieurs.

Les photodétecteurs utilisent aussi des semi-conducteurs III-V mais leur marché est modeste en comparaison de celui des émetteurs. En milieu civil, il concerne les détecteurs de flamme, les détecteurs UV-A et UV-B et l'imagerie ultraviolet pour une thermographie précise dans un cadre médical ou encore les communications optiques en milieu hostile. Les applications militaires et spatiales concernent la détection de missile ou de tout corps très chaud (vision nocturne).

Dans le domaine des télécommunications, ces matériaux sont également très employés. L'augmentation des débits liée au nombre et à l'évolution des moyens d'accès à internet (ADSL, câble, RNIS) provoque depuis quelques années le déploiement de réseaux toujours plus performants. En utilisant la lumière à la place des électrons pour porter l'information, les circuits optiques donnent la possibilité de transmettre des données à plus grand débit, tout en supprimant les problèmes de dissipation thermique et en permettant une miniaturisation à l'échelle micrométrique. En effet, au-delà d'une vitesse de l'ordre de 10 Gigabits/seconde, envoyer des électrons via des réseaux en cuivre devient ingérable. Les communications par fibre optique sont moins chères, consomment moins de courant et offrent beaucoup plus de capacité en terme de bande passante.

Le marché des hyperfréquences de puissance se développe également fortement. Outre les traditionnelles applications militaires (radar), les matériaux III-V se retrouvent dans des applications civiles telles que les radars anticollision pour automobiles ou les communications par satellites ou la technologie micro-onde. Il existe un autre marché en hausse avec un potentiellement énorme pour les semi-conducteurs grands gaps, c'est le marché des hautes températures (de 100 à 500 °C). Il concerne l'électronique de gestion et contrôle des moteurs (avionique, automobile) ou encore le forage pétrolier.

Enfin, l'informatique montre un intérêt grandissant pour les semi-conducteurs composés, notamment grâce aux fortes vitesses de commutation, des matériaux III-V. Les circuits intégrés



photoniques en sont aujourd'hui à un stade de complexité analogue à celui des puces en silicium dans les années 1960. Néanmoins, si les progrès continuent, la mise en place de techniques de fabrication avancées pourrait faire baisser les coûts et permettre un déploiement général de cette technologie.

Ainsi pour toutes les applications citées précédemment, les matériaux III-V sont intrinsèquement supérieurs au silicium, cependant, le silicium possède encore de nombreux avantages qui font de lui le matériau de base de l'industrie électronique. Pour commencer, le silicium est particulièrement abondant sur Terre et robuste, ce qui permet la fabrication de substrats de grande taille à bas prix. Pour exemple, les productions commerciales courantes de circuit intégré réalisent la prouesse d'une finesse de gravure de 45 nm sur des plaques de 30 cm (12 pouces, la taille d'un disque 33 tours). Ce qui permettrait de graver 600 millions de sillons (soit un disque de 20 millions de minutes, environ 40 ans de musique). De plus, les technologies actuelles permettent d'obtenir du silicium pur à plus de 99,99999 % (tirage Czochralski, zone fondue flottante). Au contraire, les substrats de semi-conducteurs III-V sont plus rares et présentent des limitations en termes de coûts et de performances. En effet, les alliages III-V nécessitent une réelle maîtrise des techniques de croissance cristalline. Bien que ces techniques progressent constamment, les substrats continuent à contenir des défauts (impuretés, dislocations) provenant le plus souvent du désaccord de maille entre le substrat et la couche à faire croître. Ces difficultés conduisent à la fabrication de substrats de taille modeste ( $\approx 150$  mm) et souvent onéreux.

Un autre avantage du silicium sur les III-V est lié aux technologies de fabrication des composants. Les procédés classiquement utilisés dans la micro-électronique (implantation ionique pour le dopage, métallisations pour les contacts ohmiques ou Schottky, gravure, oxydation thermique) ne sont pas encore bien adaptés aux matériaux III-V. Par exemple, le GaAs ne possède pas d'oxyde naturel aux propriétés équivalentes à celles du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui est un isolant pouvant être facilement intégrés aux circuits.

Encore, même si la mobilité des électrons est largement supérieure dans l'arséniure de gallium que dans le silicium, celle des trous n'est pas du même ordre de grandeur (quoique légèrement supérieure à celle du silicium). Cette grande différence de mobilité entre trous et électrons rend difficile la fabrication de transistors FET-canal P de rapidité comparable aux transistors FET-canal N, ce qui complique la mise en œuvre de la technologie CMOS et limite ainsi fortement la compétitivité du GaAs par rapport au silicium.

Ainsi pour beaucoup d'applications le silicium reste un élément de base, cependant de plus en plus d'applications vont mettre en jeu des technologies à base de matériaux III-V. Le tableau 2-2 montre la feuille de route des performances des SSL-LED (solid state lighting LED) de plus en plus utilisés dans les technologies de l'éclairage. Ce tableau expose ainsi les progrès technologiques qu'ils restent à faire dans l'efficacité lumineuse, le flux / lampe, le coût d'achat ou encore l'indice de coloration. De plus, d'autres caractéristiques dont les impacts sont difficiles à évaluer quantitativement pourraient venir améliorer cette feuille de route : la réduction de taille, la robustesse et la résistance aux vibrations, la compatibilité avec des conditions environnementales extrêmes (froid et chaleur), et une efficacité accrue dans l'éclairage dirigé.

Technologie	SSL-LED 2002	SSL-LED 2007	SSL-LED 2012	SSL-LED 2020	Incandescence	Fluorescence
Efficacité lumineuse (lm/W)	25	75	150	200	16	85
Durée de vie (kh)	20	>20	>100	>100	1	10
Flux (lm/lampe)	25	200	1000	1500	1200	3400
Puissance (W/lampe)	1	2.7	6.7	7.5	75	40
Prix/lumen	200	20	<5	<2	0.4	1.5
Prix/lampe	5	4	<5	<3	0.5	5
Indice de rendu des couleurs (CRI)	75	80	>80	>80	95	75
Marchés ciblés	Faible flux	Incandescence	Fluorescence	Tous	-	-

Tableau 2-2 : Feuille de route des performances des SSL-LED [5].

### 2-3. Propriétés générales du GaAs

Le GaAs est un semi-conducteur III-V complexe composé de l'élément le gallium (Ga) de la colonne III et l'élément de l'arsenic (As) de la colonne V du tableau périodique des éléments. Le GaAs a d'abord été créé par la société Goldschmidt en 1929, mais les premières propriétés électroniques de ce semi-conducteur ne furent démontrées qu'en 1952 [6].

Le cristal GaAs est composé de deux sous-réseaux, chacun cubique à faces centrées (FCC) et décalé par rapport à l'autre par la moitié de la diagonale du cube. Cette configuration cristalline est connue sous le nom de blende de zinc et est représentée sur la figure 2-3.

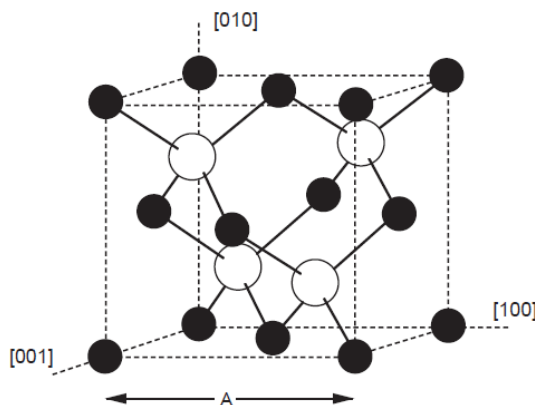


Figure 2-3 : Réseau cristallin du GaAs (zinc de blende).

Le tableau 2-3 dresse une liste de certaines propriétés structurales et électriques du GaAs.

Propriété	Valeur
Structure cristalline	Zinc blende
Paramètre de maille	5.65 Å
Densité	5.32 g/cm <sup>3</sup>
Densité atomique	4.5 × 10 <sup>22</sup> atomes/cm <sup>3</sup>
Masse molaire	144.64 g
Coefficient d'expansion thermique	5.8 × 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique	0.327 J/g.K
Constante diélectrique	12.85
Mobilité des électrons (non dopé)	8500 cm <sup>2</sup> /V.s
Mobilité des trous (non dopé)	400 cm <sup>2</sup> /V.s
Point de fusion	1238 °C

Tableau 2-3 : Propriétés du GaAs à température ambiante (300 K) [1].

Pour du GaAs non dopé, l'énergie de gap à température ambiante est de 1,42 eV. L'affinité électronique du GaAs,  $\chi$  (énergie nécessaire pour arracher un électron du bas de la bande de conduction jusqu'au niveau du vide) est d'environ 4.07 eV [7,8].

Le GaAs est un semi-conducteur à gap direct, ce qui signifie que le minimum de la bande de conduction est directement au-dessus du maximum de la bande de valence (figure 2-4). Les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction nécessitent seulement un changement d'énergie, et non un changement de moment, contrairement aux semi-conducteurs à gap indirects tels que le silicium (Si). Comme nous l'avons vu, cette propriété en fait un matériau très utile pour la fabrication de diodes électroluminescentes et de lasers à semi-conducteurs, car un photon est émis quand un électron change de niveau d'énergie en passant de la bande de conduction à la bande valence. A l'inverse, un photon incident peut exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui permet d'utiliser le GaAs dans les détecteurs de photovoltaïque.

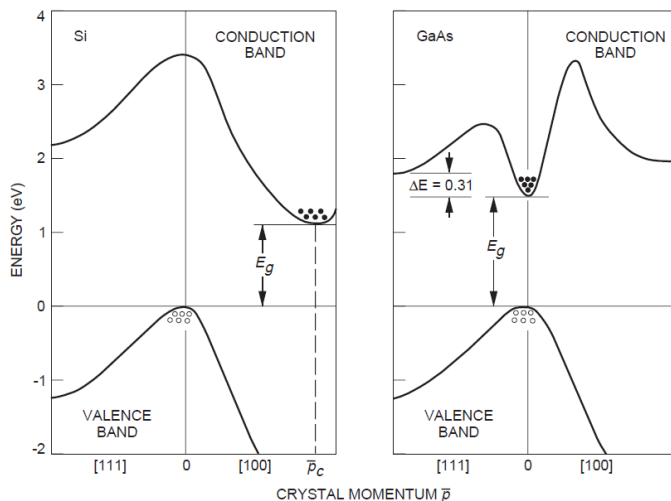


Figure 2-4 : Comparaison de la structure de bande du Si et du GaAs [9].

## 2-4. Propriétés générales du GaN

Jusqu'en 1993, les seules diodes électroluminescentes émettant dans le bleu étaient à base de carbure de silicium, un matériau nécessitant d'être dopé pour avoir de bonnes propriétés semi-conductrices. Mais ce dopage affaiblit le pouvoir d'émission et rend ces dispositifs commercialement inexploitable. Avec le développement du nitrure de gallium, Nakamura [10] (Nichia company) a complété la palette de couleurs pour la production de lumière permettant de couvrir tout le spectre visible en jouant sur différents alliages à base de GaN. Cette technologie a rendu possible des applications comme les écrans à LED, les diodes blanches, ou encore les lasers bleus utilisées dans la technologie des disques Blue-ray remplaçant les DVD. De plus, de part son grand gap direct (tableau 2-4), le nitrure de gallium GaN est employé dans de nombreux domaines comme la réalisation de transistors hyper fréquence et la fabrication de composants stables à hautes températures et à hautes fréquences.

Le nitrure de gallium cristallise sous deux phases. La structure wurtzite (W) qui appartient au système cristallographique hexagonal et la structure de zinc blende (BZ) qui appartient au système cristallographique cubique. Dans les conditions ambiantes, les structures thermodynamiquement stables des couches massives de GaN sont de type wurtzite. Toutefois, des couches fines de GaN de structure blende de zinc ont été stabilisées par croissance sur des substrats cubiques tels que le GaAs ou le SiC. Dans ces conditions, la tendance naturelle du GaN à cristalliser dans la structure wurtzite est dominée par la compatibilité topologique entre le substrat et la couche.

	GaN structure Wurtzite	GaN structure cubique	GaAs structure cubique
Gap à 300 K (eV)	3.39	3.23	1.42
Paramètre de réseau (a ; c) (Å)	(3.19 ; 5.19)	4.52	5.65
Coef. d'expansion thermique (K <sup>-1</sup> )	(5.6 ; 3.2) × 10 <sup>-6</sup>	3.17 × 10 <sup>-6</sup>	5.8 × 10 <sup>-6</sup>

Tableau 2-4 : Comparaison de propriétés des semi-conducteurs GaN et GaAs [11-12]

Les premiers films de GaN ont été obtenus par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE) sur substrat saphir. Cette technique de dépôt, où le gallium est entraîné par HCl gazeux pour se combiner à l'azote de l'ammoniac, présente l'avantage de donner des vitesses de croissance très grandes (de l'ordre du µm/min). Cependant, d'autres techniques comme l'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (MOVPE) et l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) sont aujourd'hui plus utilisées car elles permettent d'obtenir des couches de GaN de meilleure qualité structurale. En particulier, la MBE présente l'avantage de pouvoir contrôler la croissance in-situ par diffraction RHEED. Elle facilite également le dopage des couches de type p qui est relativement compliqué à obtenir dans le cas du GaN [13]. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les vitesses de croissance qui sont beaucoup plus lentes.

Le principal problème rencontré pour l'épitanie du GaN est qu'il n'existe pas de substrat en accord de maille et le polytype du GaN obtenu est dépendant du substrat de départ. Le tableau 2-5 répertorie les substrats les plus utilisés pour la croissance du GaN en phase hexagonale et cubique. Nous pouvons remarquer que chacun des deux polytypes peut être déposé sur certains substrats comme Si ou GaAs, et qu'alors les conditions de croissance deviennent essentielles pour favoriser la formation des phases cubique ou hexagonale.

Matériau	Structure cristalline	Paramètres de maille à 300 K (a , c) en Å	Désaccord de maille (%)	Coef. de dilatation thermique ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )
<i>Substrats pour GaN hexagonal</i>				
Saphir (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	hexagonale	(4.76 , 12.99)	15	a : 7.5 ; c : 8.5
6H SiC	wurtzite	(3.08 , 15.12)	3.4	a : 4.2 ; c : 4.68
Si (111) (100)	cubique	5.43	-17.1	a : 3.59
GaAs (111) (100)	cubique	5.65	-20.4	a : 6
ZnO	wurtzite	(3.25 , 5.21)		
<i>Substrats pour GaN cubique</i>				
3C SiC	cubique	4.36	3.3	a : 5
Si (100)	cubique	5.43	-17.1	a : 3.59
GaAs (100)	cubique	5.65	-20.4	a : 6

Tableau 2-5 : Propriétés structurales des substrats les plus utilisés pour la croissance du GaN [1].

Nous pouvons également noter que les méthodes d'élaboration du GaN conduisent souvent à des films non intentionnellement dopés n, de l'ordre de  $4 \times 10^{16}$  atomes/cm<sup>3</sup> et ceci dans les échantillons de bonne qualité [14]. Ce « dopage » est attribué par certains groupes à la présence de lacunes d'azote qui introduirait des niveaux donneurs peu profonds [15-16]. D'autres études montrent qu'un dopage de type n peut être du à la présence d'impuretés incorporées involontairement au cours de la croissance et particulièrement l'oxygène [17-18]. Parallèlement, il semble que le dopage résiduel est plus faible dans le cas des films de GaN cubiques épitanés sur GaAs (100) [19]. Ce dopage entraîne des difficultés dans le contrôle des propriétés électriques des films de GaN qui reste encore un challenge pour le développement de dispositifs à haut rendement.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement dans la suite à la nitruration des substrats de GaAs qui présentent certains atouts, notamment son pouvoir de passivation des surfaces.

## 2-5. Croissance de films minces de GaN/GaAs

La croissance de GaN sur des substrats cubiques et notamment le GaAs présente de nombreux avantages. D'abord, le GaAs est un semi-conducteur, ce qui permet de faciliter l'intégration de structures à base de nitrures dans des dispositifs micro-électroniques. Ainsi la nitruration des substrats de GaAs est utilisée pour fabriquer des films minces isolants de GaN sur GaAs ayant pour applications les structures MIS ou les diodes Schottky. De plus, par leur très haute qualité, les substrats massifs de GaAs autorisent la création d'une couche tampon pour initier la croissance de GaN massif de structure cubique [20]. Cependant, Yang et al [21] ont constaté que la qualité des

couches épitaxiées est fortement dépendante des conditions choisies pour la nucléation des premières monocouches de GaN sur substrat de GaAs (100). Cette étape semble donc cruciale pour la croissance de couche de GaN cubique de très haute qualité.

D'autre part, la nitruration apparait comme l'un des procédés les plus prometteurs pour la passivation chimiques et électroniques des surfaces de GaAs. Les deux raisons principales sont la grande stabilité chimique des liaisons Ga-N, et la grande électronégativité de l'azote. Ainsi de nombreuses études, plus ou moins récentes, ont été réalisées sur la nitruration des substrats de GaAs (100). Ces études font appel à différentes techniques de nitruration, nous allons en décrire quelques unes.

Une méthode originale repose sur l'exposition simultanée d'un échantillon de GaAs (100) à de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et à une source monochromatique à une température d'environ 100 K [22-24]. La décomposition du  $\text{NH}_3$  sous l'effet du rayonnement entraîne la création de liaisons GaN mais aussi de sous-produits tels que As-N, As-H ou Ga-H. Ces sous-produits peuvent être désorbés par chauffage à 500 °C, une couche stable de GaN est alors obtenue.

Une procédure alternative développée récemment est la nitruration par voie humide. Cette technique est basée sur une réaction chimique impliquant une solution d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) contenant de petites quantités de sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $M = 10^{-2}$  mol/l) afin d'éliminer l'arsenic de surface. Des études réalisées par XPS et AES sur des surfaces de GaAs (100) traitées dans une solution de sulfure d'hydrazine révèlent des caractéristiques thermiquement et chimiquement stables de Ga-N [25-26]. Ces études montrent également que la formation de nitrure est un processus auto-limitatif qui s'arrête automatiquement après la formation d'une monocouche de nitrure de gallium. De plus, pour les surfaces de GaAs (111), une dépendance extrêmement forte de la composition des couches chimisorbées suivant la polarité A ou B a été trouvée : les couches de nitrure se forment seulement sur les faces B, tandis que les faces A sont couvertes par du soufre après le traitement par voie humide [27]. Les résultats obtenus ont également permis d'élaborer un modèle général qui décrit la chimie de la nitruration par voie humide [28].

Delouise et al [29-30] ont étudié la nitruration de substrats GaAs par bombardement ionique de la surface avec des ions  $\text{N}^+$  et  $\text{N}^{2+}$  à température ambiante. Un film de GaN est formé sur la surface du substrat après la nitruration. Il est stable thermiquement et son épaisseur varie en fonction de la composition ( $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^{2+}$ ), de l'énergie des ions et de la dose reçue par le substrat. Pan et al. [31] ont effectué une étude complémentaire à Delouise et al, ils ont montré que le bombardement de la surface par des ions  $\text{N}^{2+}$ , également à température ambiante, induit la formation d'un film GaN en surface. Le taux de nitruration des substrats dépend aussi de l'angle d'incidence des ions. Plus récemment, Kumar et al. [32] ont déterminé des conditions optimales d'énergie et de densité ionique pour la création de couche stœchiométrique de GaN de 1 nm d'épaisseur sur GaAs (100).

Enfin, l'utilisation de plasma comme source de production d'azote actif est une technique plus largement étudiée. Plusieurs types de sources peuvent être utilisés pour créer un plasma d'azote : les sources à résonance cyclotron (ECR), les sources radiofréquence (RF) ou les sources à décharge (GDS). Deux types de gaz sont principalement utilisés pour créer un plasma d'azote actif, le  $\text{N}_2$  et le  $\text{NH}_3$  [33-34]. Nous ne considérerons principalement ici que les études réalisées avec un gaz  $\text{N}_2$ .

Depuis les années 1990, plusieurs auteurs [21,32,35-49] ont montré que l'exposition d'un échantillon de GaAs (100) à un plasma d'azote permet de créer une couche de quelques nanomètres d'épaisseur, relativement stable et parfois cohérente de GaN. Des mesures en RHEED [38,43] menées sur ces échantillons ont mis en évidence une structure cubique du GaN ainsi élaboré. De la sorte,

différentes études se sont concentrées sur plusieurs paramètres tels que la température du substrat ou le temps d'exposition au plasma avec des puissances de sources très variées.

Hill et al. [35] ont démontré qu'il est nécessaire de chauffer le substrat à 400°C pour former un film de GaN homogène exempt d'espèces As-N qui se désorbent sous l'effet de la température. De même, Anantathanasarn et al. [43] ont trouvé des résultats similaires puisque des taches de diffraction RHEED ne sont clairement définies que pour une température de substrat supérieure à 450 °C. D'un autre côté, Sauvage-Simkin et al. [37] ont montré que l'exposition d'un substrat de GaAs (100) à une source d'azote actif ECR à température ambiante suivie d'un recuit à 580 °C permet de créer une couche cristalline pure de GaN cubique avec une interface GaN/GaAs bien définie, alors que l'exposition directe à 580 °C conduit à une qualité de couche inférieure et une interface plus rugueuse. Certains auteurs [46,49] ont aussi utilisé une couche de gallium métallique comme précurseur à la croissance de GaN pour une température de substrat optimale de 450 °C.

En parallèle, des modèles quantitatifs ont été réalisés pour calculer les épaisseurs de GaN produits. Hill et al. [35] se sont basés sur l'atténuation du signal XPS de l'As<sub>3d</sub> et le rapport des signaux Ga<sub>3d</sub> provenant du GaAs et du GaN. D'autres auteurs ont utilisés les clichés RHEED pour estimer cette épaisseur. Encore, la modélisation des signaux d'ellipsométrie a permis de déterminer l'épaisseur et la composition des couches créées [39-42]. Nous avons développé au cours de cette étude une méthode différente permettant de déterminer ces paramètres basée sur une modélisation des signaux XPS. Elle sera exposée dans le paragraphe suivant.

Egalement, certains auteurs ont essayés d'expliquer les phénomènes mis en jeu durant la nitruration. Ainsi, Hauenstein et al [18] attribuent ce processus de nitruration à un échange d'anions As et N. En effet, l'énergie de dissociation du GaAs (5,55 eV) est plus faible que celle du GaN (6,81 eV), ce qui favoriserait la croissance du GaN. Losurdo et al. [39] vont un peu plus loin dans ce sens. Ils ont réalisé un modèle basé sur les diffusions des différentes espèces. Nous discuterons dans la suite (chapitre 4) ce modèle grâce aux résultats que nous avons obtenus.

Cependant toutes ces études ont été réalisées avec des sources ayant des puissances de plusieurs centaines de Watts. Ces sources conduisent à la création de sous produits à base d'arsenic définis comme étant de l'AsN [35] ou de l'As métallique [39-42], ou à base de Ga métallique [43]. Ainsi Anantathanasarn et al. [43] ont montré que la puissance du plasma d'azote avait une influence sur la qualité des couches de GaN formées. La source dont nous disposons au laboratoire est très peu énergétique avec une puissance de 2 à 10 W. Dans la suite (chapitre 4), nous verrons dans une étude détaillée de la nitruration de substrats de GaAs, les différences que cette source va amener sur les processus de nitruration.

## 2-6. Modélisation des signaux XPS

Un des points forts développé dans ce manuscrit est la modélisation des signaux XPS. En effet tous les échantillons étudiés dans la suite ont subis une analyse XPS qui a permis de déterminer la composition et l'épaisseur des couches surfaciques.

### 2-6-1 Intensité du signal XPS

L'intensité ou la surface du pic de photoélectrons  $I$ , correspondant à un élément donné  $A$ , dépend de différents paramètres :

- La concentration de l'élément associé au pic de photoélectrons;

- La probabilité qu'un photon incident transmette son énergie à un électron et cause ainsi sa photoémission.
- La section efficace d'ionisation représente cette probabilité;
- La distance que le photoélectron peut parcourir sans perdre de l'énergie. Cette distance est appelée libre parcours moyen inélastique de l'électron ( $\lambda_i$ );
- La fonction de transmission de l'analyseur. Cette fonction permet d'obtenir le spectre en énergie à la sortie de l'échantillon.
- Les conditions expérimentales : l'intensité de la source, la fenêtre de collection de l'analyseur.

I peut s'écrire de la façon suivante :

$$I_A = k \times I_0 \times L_A \times \sigma_A(E_0) \times T(E_A) \times \int_0^\infty N_A(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i(E_A) \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz \quad (2-1)$$

Avec :

$I_A$  : la surface du pic de photoélectrons associés à l'atome A;

k : une constante liée aux conditions d'analyse;

$I_0$  : le flux de photons X incidents;

$\sigma_A(E_0)$  : la section efficace d'ionisation du photoélectron A pour une énergie incidente  $E_0$ ;

$T(E_A)$  : la fonction de transmission du spectromètre à l'énergie cinétique  $E_A$  défini au paragraphe 1-1-3-1;

$N_A(z)$  : la concentration atomique à la profondeur z en dessous de la surface;

$\lambda_i(E_A)$  : le libre parcours moyen inélastique à l'énergie cinétique  $E_A$ ;

$\theta$  : l'angle entre la normale à la surface et l'axe de collection des électrons.

$L_A$  : le facteur de symétrie des orbitales :  $L_A = 1 + \frac{\beta_A \times \left(\frac{3 \times \sin^2(\gamma) - 1}{2}\right)}{2}$

Avec  $\beta_A$  une constante dépendant du niveau électronique mis en jeu et  $\gamma$  l'angle entre la source X et le détecteur.

La chambre d'analyse a été conçue de façon à ce que l'angle entre la source et l'analyseur soit  $\gamma = 54.7^\circ$ , ce qui amène :  $L_A = 1$ .



Détermination du libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i(E_A)$  :

La spectroscopie XPS permet d'effectuer des analyses jusqu'à une profondeur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette profondeur dépend des processus inélastiques que subissent les photoélectrons dans le solide. Elle peut être déterminée en connaissant le libre parcours moyen inélastique ( $\lambda_i$ ).

Dans la suite, le calcul des  $\lambda_i$  a été réalisé par la méthode définie par Tanuma et al. [50] à l'aide du logiciel Quases IMFP-TPP2M développé par Tougaard [51].

Notons que dans notre groupe, une méthode de calcul du libre parcours inélastique moyen basée sur les mesures du pic élastique (EPES) a été mise au point [52]. Nous avons développé des simulations des trajectoires des électrons dans les matériaux, la comparaison entre ces simulations et l'expérience permet la détermination de  $\lambda_i$ . Cependant la connaissance de la structure du matériau étudié (structure et orientation cristalline, paramètres de maille) est primordiale. Nous avons donc utilisé les calculs issus du logiciel Quases IMFP-TPP2M même si ce logiciel ne prend pas en compte certains paramètres comme par exemple les plasmons de surface.

Détermination de la section efficace de photoionisation  $\sigma_A(E_0)$  :

La section efficace totale de photoionisation correspond à la probabilité d'émission d'un électron d'un atome par unité de flux des photons incidents. Les tables de J. F. Scofield donnent les valeurs des sections efficaces de photoionisation [53]. Ces données sont normalisées sur le pic 1s du carbone.

L'expression (2-1) met en évidence que le signal XPS dépend du profil de composition sous la surface  $N_A(z)$ , et non pas directement de la composition moyenne sur une certaine profondeur. Il semble aussi qu'il ne soit pas possible à partir de la mesure de la surface du pic d'obtenir la composition directement. En effet, il n'existe pas de relation univoque entre  $I_A$  et  $N_A(z)$ .

Néanmoins un moyen rapide de donner un résultat représentatif de la concentration mesurée par XPS sur une surface moyenne est d'admettre que l'échantillon est homogène sur le volume analysé. Auquel cas l'expression (2-1) du signal XPS devient :

$$I_A = k \times \sigma_A(E_0) \times T(E_A) \times \lambda_i(E_A) \times \cos \theta \times N_A \quad (2-2)$$

Et ainsi la composition de la surface de l'échantillon en élément A,  $C_A$  en % atomique, est obtenue comme suit :

$$C_A = \frac{\left( \frac{I_A}{F_A} \times \lambda_i(E_A) \right)}{\sum_i \left( \frac{I_i}{F_i} \times \lambda_i(E_i) \right)} \quad (2-3)$$

Avec :

$F_i$  : le facteur de réponse associé à un élément  $i$  :  $F_i = k \times \sigma_i(E_0) \times T(E_i) \times I_0$  ;

$I_i$  : la surface du pic de photoélectrons associés à l'élément  $i$  ;

Cependant cette approximation d'homogénéité n'est que très rarement vérifiée notamment sur des échantillons oxydés ou ayant subi une hétéroépitaxie. Nous avons donc utilisé un autre modèle capable de déterminer avec précision la composition de la région de surface.

### 2-6-2 Modélisation « couche par couche »

Ce modèle repose sur une description couche par couche de la surface de l'échantillon. En effet, la surface est découpée en couches homogènes superposées les unes par rapport aux autres. Ces couches sont la plupart du temps assimilées à des monocouches atomiques. Un exemple de modélisation « couche par couche » est décrit dans la figure 2-5.

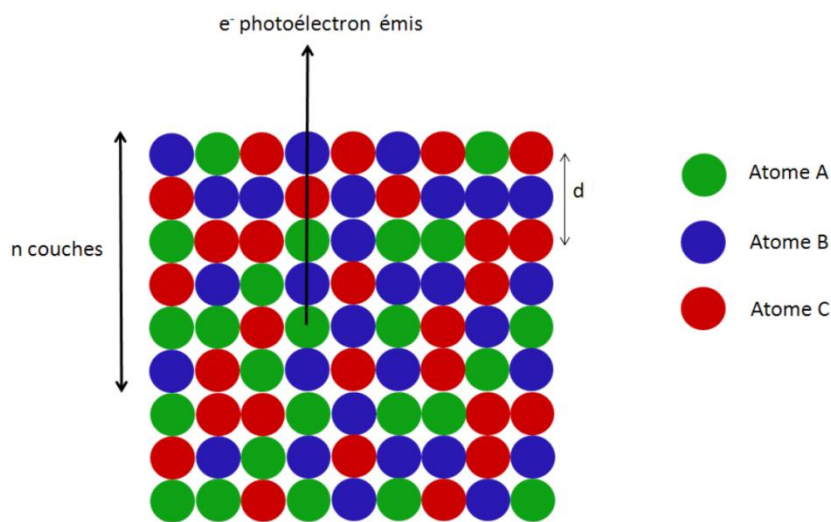


Figure 2-5 : Exemple de modélisation « couche par couche »

A partir de l'expression 2-1, nous pouvons montrer qu'un élément A ayant une concentration  $N_A$  dans une couche atomique X va émettre un signal  $I_{0A}(X)$  comme suit :

$$I_{0A}(X) = F_A \times N_A \quad (2-4)$$

D'autre part, nous pouvons définir un facteur d'atténuation  $\alpha_A(Y)$  des photoélectrons émis par un atome A lorsqu'ils vont traverser une couche supérieure Y ayant une épaisseur  $d_Y$  :

$$\alpha_A(Y) = \exp\left(\frac{-d_Y}{\lambda_i(E_A) \cdot \cos \theta}\right) \quad (2-5)$$

Avec  $\lambda_i(E_A)$  et  $\theta$  définis précédemment.

Ainsi pour un empilement de n couches (A, B, C) comme décrit sur la figure 6, nous arrivons à un signal infini  $I_A(ABC)$  émis par les atomes A de :

$$I_A(ABC) = I_{0A}(ABC) \times \left(1 + \alpha_A(ABC) + \alpha_A^2(ABC) + \dots + \alpha_A^n(ABC)\right) \quad (2-6)$$

Et ainsi :

$$I_A(ABC) = \frac{I_{0A}(ABC) \times \alpha_A^n(ABC)}{1 - \alpha_A(ABC)} = \frac{F_A \times N_A \times \alpha_A^n(ABC)}{1 - \alpha_A(ABC)} \quad (2-7)$$

Nous pouvons alors déterminer la concentration et l'épaisseur en faisant converger les valeurs théoriques calculées vers les valeurs mesurées expérimentalement. Pour cela nous calculons les rapports des signaux provenant des éléments A, B et C en fonction de l'épaisseur n de la région considérée. Puis nous ajustons les concentrations en éléments A, B et C jusqu'à obtenir des valeurs calculées et mesurées similaires. Si plusieurs doublets concentration/épaisseur sont possibles, il faut alors renouveler les expériences sur différents échantillons ou se référer aux valeurs trouvées dans la littérature de manière à converger vers le doublet le plus probable.

Pour finir, nous pouvons remarquer que la modélisation couche par couche tient compte de la concentration en élément dans chaque couche ainsi que de la distance entre ces couches, ce qui, dans le cas d'un substrat massif, est déterminé par ses propriétés cristallographiques et notamment son orientation.

### 2-6-3 Modélisation d'un substrat de GaAs

Grâce aux calculs exposés précédemment, nous pouvons modéliser les signaux émis par un substrat de GaAs. Nous allons ainsi décrire ces signaux suivant l'orientation cristallographique (100), (110) ou (111) A et B du GaAs (figure 2-6). Ces modèles seront très utiles dans la suite du mémoire.

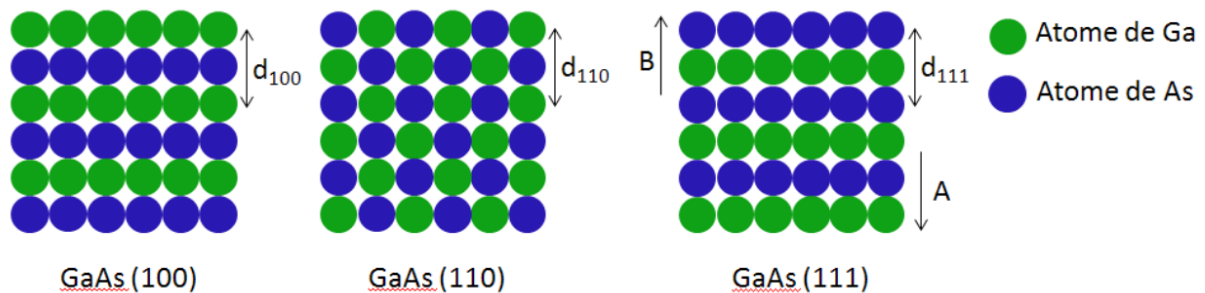


Figure 2-6 : Modélisation des substrats de GaAs suivant leurs orientations cristallographiques. Le substrat GaAs (100) est ici terminé par une couche de gallium

- Pour le substrat de GaAs (100) (riche Ga) :

$$I_{Ga}(GaAs) = I_{0Ga}(GaAs) \times \left(1 + \alpha_{Ga}^2(GaAs) + \alpha_{Ga}^4(GaAs) + \dots + \alpha_{Ga}^n(GaAs)\right) \quad (2-8)$$

$$I_{As}(GaAs) = I_{0As}(GaAs) \times \left( \alpha_{As}(GaAs) + \alpha_{As}^3(GaAs) + \alpha_{As}^5(GaAs) + \dots + \alpha_{As}^{n-1}(GaAs) \right) \quad (2-9)$$

Avec  $n=2 \times k$  et  $k \in \mathbb{N}$  et  $d_{100}=0.28$  nm

Ce qui amène à un rapport des signaux pour  $n \rightarrow \infty$  :

$$\frac{I_{Ga}(GaAs)}{I_{As}(GaAs)} = \frac{F_{Ga} \times \left( 1 - \alpha_{As}^2(GaAs) \right)}{F_{As} \times \alpha_{As}(GaAs) \times \left( 1 - \alpha_{Ga}^2(GaAs) \right)} \quad (2-10)$$

- Pour le substrat de GaAs (110) :

$$I_{Ga}(GaAs) = 0.5 \times I_{0Ga}(GaAs) \times \left( 1 + \alpha_{Ga}(GaAs) + \alpha_{Ga}^2(GaAs) + \dots + \alpha_{Ga}^n(GaAs) \right) \quad (2-11)$$

$$I_{As}(GaAs) = 0.5 \times I_{0As}(GaAs) \times \left( 1 + \alpha_{As}(GaAs) + \alpha_{As}^2(GaAs) + \dots + \alpha_{As}^n(GaAs) \right) \quad (2-13)$$

Avec  $n \in \mathbb{N}$  et  $d_{110}=0.4$  nm

Ce qui amène à un rapport des signaux pour  $n \rightarrow \infty$  :

$$\frac{I_{Ga}(GaAs)}{I_{As}(GaAs)} = \frac{F_{Ga} \times \left( 1 - \alpha_{As}(GaAs) \right)}{F_{As} \times \left( 1 - \alpha_{Ga}(GaAs) \right)} \quad (2-14)$$

- Pour le substrat de GaAs (111) A :

$$I_{Ga}(GaAs) = I_{0Ga}(GaAs) \times \left( 1 + \alpha_{Ga}^2(GaAs) + \alpha_{Ga}^4(GaAs) + \dots + \alpha_{Ga}^n(GaAs) \right) \quad (2-16)$$

$$I_{As}(GaAs) = I_{0As}(GaAs) \times \left( \alpha_{As}(GaAs) + \alpha_{As}^3(GaAs) + \alpha_{As}^5(GaAs) + \dots + \alpha_{As}^{n-1}(GaAs) \right) \quad (2-15)$$

Avec  $n=2 \times k$  et  $k \in \mathbb{N}$  et  $d_{111}=0.33$  nm

Ce qui amène à un rapport des signaux pour  $n \rightarrow \infty$  :

$$\frac{I_{Ga}(GaAs)}{I_{As}(GaAs)} = \frac{F_{Ga} \times \left( 1 - \alpha_{As}^2(GaAs) \right)}{F_{As} \times \alpha_{Ga}(GaAs) \times \left( 1 - \alpha_{Ga}^2(GaAs) \right)} \quad (2-17)$$

- Pour le substrat de GaAs (111) B :

$$I_{Ga}(GaAs) = I_{0Ga}(GaAs) \times \left( \alpha_{Ga}(GaAs) + \alpha_{Ga}^3(GaAs) + \alpha_{Ga}^5(GaAs) + \dots + \alpha_{Ga}^{n-1}(GaAs) \right) \quad (2-18)$$

$$I_{As}(GaAs) = I_{0As}(GaAs) \times \left( 1 + \alpha_{As}^2(GaAs) + \alpha_{As}^4(GaAs) + \dots + \alpha_{As}^n(GaAs) \right) \quad (2-19)$$

Avec  $n=2 \times k$  et  $k \in \mathbb{N}$  et  $d_{111}=0.33$  nm

Ce qui amène à un rapport des signaux pour  $n \rightarrow \infty$  :

$$\frac{I_{Ga}(GaAs)}{I_{As}(GaAs)} = \frac{F_{Ga} \times \alpha_{Ga}(GaAs) \times (1 - \alpha_{As}^2(GaAs))}{F_{As} \times (1 - \alpha_{Ga}^2(GaAs))} \quad (2-20)$$

Nous pouvons remarquer que dans ces modélisations  $N_{Ga}$  et  $N_{As}$  sont égaux.

Les valeurs numériques des rapports des signaux 3d du gallium et de l'arsenic sont répertoriées dans le tableau 2-6 :

	GaAs (100) Riche Ga	GaAs (100) Riche As	GaAs (110)	GaAs (111) A	GaAs (111) B
$I_{Ga3d}/I_{As3d}$	0.7	0.55	0.65	0.7	0.55

Tableau 2-6 : Rapports des signaux  $Ga_{3d}/As_{3d}$

#### 2-6-4 Traitement des spectres XPS

L'exploitation des données expérimentales a été réalisée grâce au logiciel XPS Peak Fit développé par Raymund W. M. Kwok de l'Université Chinoise de Hong Kong. Ce logiciel est téléchargeable gratuitement sur internet. Il permet de déterminer les surfaces des pics XPS mesurés en soustrayant le niveau de fond et en procédant à l'optimisation de la décomposition des spectres.

La soustraction du niveau de fond est une nécessité pour pouvoir procéder à des analyses quantitatives en XPS. Le fond est constitué par la somme des électrons détectés, après avoir subi une ou plusieurs interactions inélastiques, ou des pertes Coulombiennes. Ces électrons constituant le fond, sont appelés électrons extrinsèques et ne doivent pas être confondus avec les électrons intrinsèques ou plasmons qui forment un ensemble dans la partie de basse énergie d'un pic [54].

Il existe plusieurs procédés mathématiques pour extraire le fond continu d'un spectre. Nous pouvons citer la soustraction de type linéaire, de type Tougaard ou encore de type Shirley. C'est cette dernière méthode que nous avons principalement utilisé lors du traitement de nos spectres. Elle est basée sur des itérations multiples de fonds linéaires et suppose que chaque électron de la partie caractéristique d'un pic est associé avec un faible niveau de perte [55]. Nous pouvons rajouter qu'un choix judicieux des bornes entourant le pic est important pour obtenir une bonne précision et une bonne reproductibilité.

D'autre part la décomposition des spectres est également une étape importante pour l'analyse quantitative des signaux XPS. Cette opération consiste à représenter un spectre expérimental par une fonction mathématique, somme de plusieurs composantes. Chacune de ces

composantes est caractérisée par plusieurs paramètres physiques tels que la position en énergie due à l'environnement chimique de l'atome excité (décrite au paragraphe 1-2-1-1), la largeur à mi-hauteur et la correction de la charge.

La largeur à mi-hauteur notée FWHM (Full Width at Half-Maximum) dépend de la largeur en énergie des photons incidents, de la résolution de l'analyseur et de la variation intrinsèque de l'énergie de la couche atomique qui comprend la largeur naturelle, le couplage spin-orbite du niveau d'énergie ainsi que l'élargissement de l'énergie due à des transitions multiples [54].

Une correction de charge est parfois nécessaire lorsqu'un matériau est non-conducteur ou semi-conducteur. En effet, le spectre de photoélectrons est alors influencé par l'accumulation de charges en surface. Il est, par conséquent, nécessaire de prendre en compte cet effet de charge afin de retrouver la position « vraie » en énergie des différents signaux XPS. Pour effectuer cette correction, la position de l'énergie de liaison du pic C<sub>1s</sub> du carbone située à 285 eV ou la position de l'énergie de Fermi d'un échantillon d'or (voir figure 1-8 page 24) est souvent prise comme référence, sinon l'utilisation de table de référence [55] ou de la littérature est indispensable.

## 2-7. Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation des semi-conducteurs III-V et plus particulièrement du GaAs et du GaN. Une étude bibliographique de la croissance de films minces de GaN sur GaAs a également été exposée. Elle a montré différentes méthodes de nitruration permettant d'obtenir des structures de qualités variables.

Dans une seconde partie, la modélisation et le traitement des signaux XPS, notamment ceux provenant de différentes orientations d'un substrat de GaAs, ont été présentés. Le calcul de rapports d'intensité des niveaux de cœur Ga<sub>3d</sub> et As<sub>3d</sub> permet la détermination de la composition des premières couches de la surface.

Ainsi, beaucoup de données caractérisant les matériaux exposés dans ce chapitre seront utilisées dans la suite de ce mémoire pour l'étude de la structuration du GaAs par exposition à un plasma micro-ondes composé d'O<sub>2</sub> et de SF<sub>6</sub> ou un plasma d'azote actif.

## Références bibliographiques :

- [1] NMS Archive : <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>.
- [2] C.P. Foley, T.L. Tansley, Phys. Rev. B, vol. 33 (1986) p. 1430–1433.
- [3] Jean-Yves DUBOZ, « Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V à base de GaN », Techniques de l'ingénieur (1999).
- [4] C. E. Shannon, A Mathematical Theory of Communication, Bell System Technical Journal, vol. 27 (1948) p. 379-423.
- [5] Optoelectronic Industry Development Association : <http://www.oida.org/>.
- [6] H. Welker, Z. Naturforsch, Vol. A, No. 7, p. 744, 1952.
- [7] S. M. Sze, "Semiconductor Devices Physics and Technology", J. Wiley, New York, 1985.
- [8] R. F. Pierret, "Semiconductor Fundamentals", Addison-Wesley Publishing, NewYork, 1989.
- [9] F. Manghi, G. Riegler, C. M. Bertoni, G. B. Bachelet, Phys. Rev. B, vol. 31 (1985) p. 3680–3688.
- [10] S. Nakamura, M. Senoh, M. Nagahama, S.I. Iwasa, Appl. Phys. Lett. Vol. 72 (1998) p. 211.
- [11] Q. Chen, J.W. Yang, M. Blasingame, Material Science and Engineering. B, vol. 59 (1999) p. 395.
- [12] A. Philippe, Thèse de Docteur d'Université, Institut national des Sciences Appliquées de Lyon (1999), N° 99 ISAL 0110.
- [13] F. Widmann, Thèse de Docteur d'Université, Université Joseph Fourier (1998). N°10202538.
- [14] S. Nakamura. M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30 (1991) p. 1708.
- [15] H.P. Maruska, J.J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., vol. 15 (1969) p. 327.
- [16] B. Monemar, O. Laderstedt, J. Appl. Phys., vol. 50 (1979) p. 6480.
- [17] C. Wetzel, T. Suski, J.W. Ager III, E.R. Weber, E.E. Haller, S. Fischer, B.K. Meyer, R.J.Molnar, P.Perlin. Phys. Rev. Lett., vol. 78 (1997) p. 3923.
- [18] J.C. Zolper, R.G. Wilson, S.J. Pearton, R.A. Stall. Appl. Phys. Lett., vol. 68 (1996) p. 1945.
- [19] D.J. As, D. Schikora, A. Greiner, M. Lubbers, J. Mimkes and K. Lischka, Phys.Rev. B, vol. 54 (1996) p. 11118.
- [20] O. Brandt, "In Group III nitride semiconductor compound : physics and applications", Edited by B.Gil. Oxford : Clarendon press. 1998. p 417.
- [21] H. Yang, O. Brandt, A. Trampert, K.H. Ploog, Applied Surface Science, vol. 104/105 (1996) p. 461-467.
- [22] X.-Y. Zhu, M. Wolf, T. Huett, and J. M. White, J. Chem. Phys., vol. 97 (1992) p. 5856.

- [23] X.-Y. Zhu, T. Huett, M. Wolf, and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61 (1992) p. 3175.
- [24] M. W. Ruckman, Jianming Cao, Ken T. Park, Yongli Gao and G. W. Wicks, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59 (1991) p. 849.
- [25]. V. L. Berkovits, V. P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, V. Capozzi, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80 (2002) p. 3739.
- [26]. V. L. Berkovits, D. Paget, A. N. Karpenko, V. P. Ulin, O. E. Tereshchenko, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90 (2007) p. 22104.
- [27] V. L. Berkovits, V. P. Ulin, O. E. Tereshchenko, D. Paget, A. C. H. Rowe, P. Chiaradia, B. P. Doyle, S. Nannarone, *Phys. Rev. B*, vol. 80 (2009) p. 233303.
- [28] V.L. Berkovits, V. P. Ulin, O. E. Tereshchenko, D. Paget, A. C. H. Rowe, P. Chiaradia, B. P. Doyle, S. Nannarone, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158 (3) (2011) p. D127-D135.
- [29] L.A. Delouise, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 10 (4) (1992) p. 1637.
- [30] L.A. Delouise, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 11 (3) (1993) p. 609.
- [31] J.S. Pan, C.H.A. Huan. A.T.S. Wee, H.S. Tan, K.L. Tan, *J. Mater. Res.*, vol. 13 (7) (1998) p. 1799.
- [32] P. Kumar, M. Kumar, Govind, B.R. Mehta, S.M. Shivaprasad, *Applied Surface Science*, Vol.256 (2009) p. 517-520.
- [33] M. E. Jones, J. R. Shealy, and J. R. Engstrom, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67 (1995) p. 542.
- [34] A. Masuda, Y. Yonezawa, A. Morimoto, T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34 (1995) p. 1075-1079.
- [35] P. Hill, J. Lu, L. Haworth, D.I. Westood, J.E. Macdonald, *Applied Surface Science*, vol. 123/124 (1998) p. 126.
- [36] R.J. Hauenstein, D.A. Collins, X.P. Cai, M.L. O'Steen, and T.C. McGill, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66 (21) (1995) p. 2861.
- [37] M. Sauvage-Simkin, Y. Garreau, A. Barski, R. Langer, D. Cvetko, L. Floreano, R. Gotter, A. Santaniello, A. Verdini, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 176 (1999) p. 671.
- [38] H. Chen, H.Liu, Z.Li, S. Liu, Q. Huang, J. Zhou, Y. Wang, *Journal of Crystal Growth*, vol. 201-202 (1999) p. 336-340.
- [39] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, E. A. Irene, *Phys. Rev. B*, vol. 58 (1998) p. 15878–15888.
- [40] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, *Pure and Appl. Chem.*, vol. 70, N°6 (1998)p. 1181-1186.
- [41] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17 (1999) p. 2194.
- [42] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, *Materials Science and Engineering B*, vol. 59 (1999) p. 150-154.
- [43] S. Anantathanasarn, S. Ootomo, T. Hashizume, H. Hasegawa , *Applied Surface Science*, vol.159-160 (2000) p. 456-461.



- [44] R. Carin, J. P. Deville, J. Werckmann, vol. 16 (1990) p. 65–69.
- [45] S. Naritsuka, M. Mori, Y. Takeuchi, T. Maruyama, Journal of Crystal Growth, vol. 311 (2009) p. 2992-2995.
- [46] Y. Ould-Metidji, L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza, V. Matolin, Applied Surface Science, vol. 212-213 (2003) p. 614-618.
- [47] V. Matolín, S. Fabík, J. Glosík, L. Bideux, Y. Ould-Metidji, B. Gruzza, Vacuum, vol. 76 (2004) p. 471-476.
- [48] L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza, V. Matolin, C. Robert-Goumet, Surface Science, vol. 566-568, Part 2 (2004) p. 1158-1162.
- [49] L. Bideux, G. Monier, V. Matolin, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, Applied Surface Science, vol. 254 (2008) p. 4150-4153.
- [50] S. Tanuma, C.J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interf. Anal., vol. 21 (1993) p. 165.
- [51] S. Tougaard, Quases IMFP-TPP2M : Calculation of inelastic electron mean free path by TPP2M, Ver 2.1 . Copyright © 1998-2000
- [52] C. Robert, B. Gruzza, L. Bideux, P. Bondot, Mathematics and Computers in Simulation, vol. 47 (1998) p. 419.
- [53] J.H. Scofield, J. Electron Spectroscopy, vol. 8 (1976) p. 129.
- [54] S. Tougaard, Surface Interface Analysis, vol. 11 (1988) p. 453.
- [55] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy, Edité par J. Chastain. Publié par Perkin-Elmer corporation (1992).

## **Chapitre 3 : Etude de l'oxydation de GaAs par plasma micro-ondes**

### 3-1. Introduction

Une des conditions nécessaires à une reprise d'épithaxie est l'obtention de surfaces atomiquement propres. Ces surfaces propres sont d'autant plus difficiles à obtenir après des traitements technologiques qui contribuent à polluer ou même à endommager la surface du matériau. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des surfaces de GaAs, qui sont connues pour être très réactives à des contaminants comme le carbone [1]. Pour remédier à cela, plusieurs méthodes de nettoyage en solutions liquides ou sous forme de plasma peuvent être employées. Citons par exemple les solutions chimiques oxydantes [2] créant une couche d'oxyde de l'ordre de 3 monocouches [3], les solutions chimiques passivantes créant des couches protectrices de quelques nanomètres par réaction avec des composés fluorés [4-6], azotés [7-10], chlorés [11,12] ou soufrés [13-16], ou encore le traitement UV-ozone [17] créant une couche d'oxyde propre sur la surface.

Egalement, les traitements par plasma micro-ondes d'oxygène sont souvent utilisés dans les technologies microélectroniques en vue d'éliminer les résidus organiques issus d'un procédé technologique polluant comme une lithographie. Cependant ces traitements de nettoyage sont efficaces après une lithographie optique standard [18,19], mais deviennent inactifs dans des processus de nano-lithographie où des résines comme les PMMA sont utilisées. Récemment, dans le cadre de deux thèses soutenues au LAAS [20,21], il a été montré que le traitement des surfaces de GaAs par un plasma micro-onde  $O_2SF_6$  est adapté pour ce type de nettoyage [22]. L'ajout du gaz  $SF_6$  permet de tirer parti du pouvoir passivant de ces deux espèces atomiques. En effet, ce traitement permet de former une couche d'oxyde propre sur la surface traitée, cette couche peut alors être désorbée avant une croissance cristalline épithaxiale. De plus, il est très pratique car il s'agit d'un traitement par voie sèche et il peut être appliqué à des hétérostructures de GaAs qui contiennent des couches de AlAs.

En vue de la compréhension des mécanismes d'oxydation et de passivation se déroulant sur une surface de GaAs, nous allons étudier dans ce chapitre les effets d'un plasma  $O_2SF_6$  sur des échantillons ayant subi une simulation d'un processus technologique standard. Une première partie exposera la préparation des échantillons et la chambre à plasma utilisée. Nous présenterons ensuite la méthode expérimentale qui a été utilisée pour l'analyse des échantillons. Des mesures XPS couplées avec une modélisation originale que nous exposerons dans cette même partie, nous ont permis de déterminer l'épaisseur et la composition de la surface traitée par plasma. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats et à leurs interprétations que nous avons obtenus en faisant varier des paramètres du plasma tels que sa composition, sa puissance ou la durée d'exposition à celui-ci. Enfin nous aborderons les perspectives que peut amener l'utilisation de ce plasma couplé avec un traitement UVOC'S ou pour le nettoyage d'une surface recouverte de  $Si_3N_4$ .

Toutes ces expériences ont été menées dans le cadre d'une collaboration avec le LAAS situé à Toulouse. La simulation d'un processus technologique standard ainsi que le traitement par plasma des échantillons ont été réalisés au sein de ce laboratoire.

## 3-2. Préparation et méthode d'analyse des échantillons

### 3-2-1 Préparation des échantillons

#### 3-2-1-1. Simulation d'une étape de lithographie

Afin de se placer dans des conditions technologiques et de pouvoir ainsi tester l'efficacité du traitement par plasma  $O_2SF_6$ , un processus standard de lithographie a été appliqué à tous les échantillons.

Tout d'abord, une croissance homoépitaxiale de GaAs a été réalisée par MBE dans un bâti RIBER 32, aucun traitement particulier n'a été appliqué après cette croissance mais lors de la remise à l'air, la surface de GaAs se recouvre d'un oxyde natif. Après cette étape, un échantillon est prélevé en tant que témoin. Les autres échantillons vont subir un processus technologique standard.

Une résine de photolithographie est étalée sur la surface de GaAs. Cette résine est ensuite cuite pour obtenir sa polymérisation. Puis une attaque ICP avec un mélange gazeux  $Cl_2/N_2$  est appliquée à toute la surface de l'échantillon couverte par la résine, ce qui a conduit à enlever 80 nm de GaAs. Le film est ensuite dissous dans un bain de solvant et l'échantillon est rincé et séché avec un flux d'azote. Il est finalement chauffé à 120°C pendant 1 min pour éliminer toute trace d'humidité.

#### 3-2-1-2. Chambre de plasma micro-ondes

Après cette simulation d'un processus technologique standard, certains échantillons sont traités dans une chambre à plasma dans différentes conditions que nous décrirons plus loin.

Ce traitement a été réalisé dans un équipement de marque TEPLA. Celui-ci est constitué d'une chambre en quartz à l'intérieur de laquelle sont placés les échantillons à traiter (figure 3-1). Afin de réaliser des plasmas constitués de différentes espèces chimiques, trois gaz sont disponibles :  $O_2$ ,  $CF_4$  et  $SF_6$ . Les plasmas sont générés par des micro-ondes à 2.45 GHz, avec une puissance maximale de 1000 W. Pour les échantillons sensibles aux décharges électrostatiques (ESD), les plasmas générés par micro-onde ont un avantage par rapport aux plasmas générés par radio fréquence (RF). En effet, la fréquence d'oscillation du champ électrique, qui est supérieure dans un plasma micro-onde, diminue le libre parcours moyen des électrons par rapport à un plasma RF. Cela permet de limiter le nombre d'électrons par cycle qui arrivent à la surface de l'échantillon, et ainsi d'y minimiser les effets de charge. De plus, la différence de potentiel entre l'échantillon et le plasma qui causerait un bombardement de la surface par les ions du plasma accélérés vers l'échantillon est faible, car le substrat n'est pas polarisé. Enfin, pour minimiser encore les effets physiques des ions à la surface des échantillons, ces derniers sont placés dans une cage de Faraday. Ainsi les ions arrivent à la surface avec une énergie très faible : on considère ce type de nettoyage comme un « bain » dans un plasma. Il est utilisé communément pour l'élimination de résines, pour augmenter la mouillabilité des surfaces, les fonctionnaliser, etc.

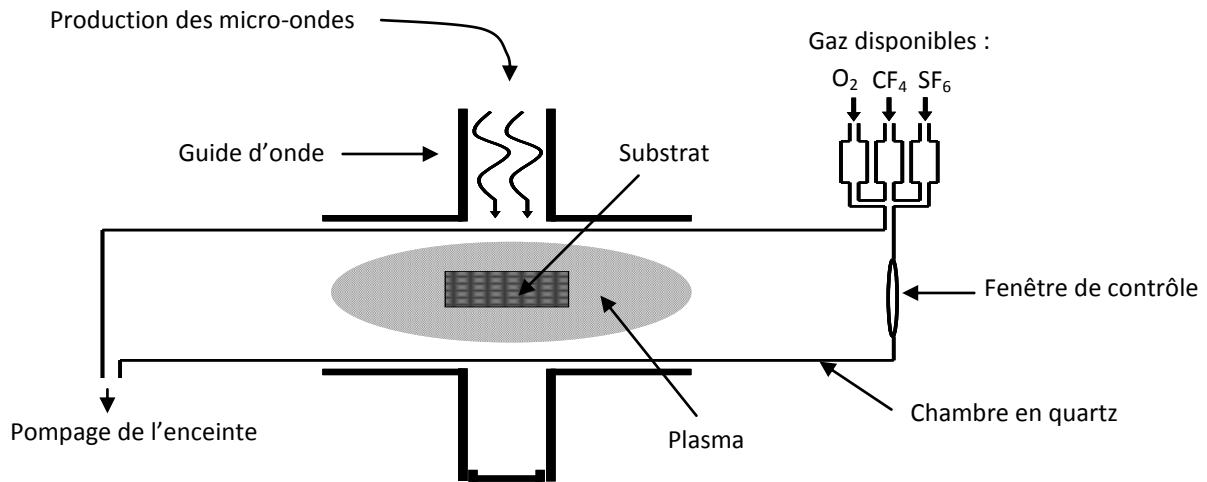


Figure 3-1 : Schéma de principe d'une chambre de nettoyage par plasma micro-onde.

### 3-2-1-3. Traitement UVOC'S

L'UVOC'S est un traitement UV du substrat en atmosphère riche en oxygène. Il consiste en une oxydation sèche grâce à la photo-excitation par des rayons ultra-violet du gaz O<sub>2</sub> introduit dans l'enceinte [17]. Cette technique présente l'avantage de décontaminer les surfaces aussi bien des hydrocarbures que des solvants et contaminants microbiens. De plus, elle crée simultanément une couche d'oxyde qui croît avec la durée d'exposition jusqu'à saturation. La durée d'exposition optimale pour l'appareillage utilisé dans cette étude a été déterminée comme la durée conduisant à la saturation (13 min). Elle mène à la formation d'une couche d'oxyde de l'ordre de 4 nm [23]. De plus, il a été montré que cette couche ainsi formée présente un rapport de concentrations Ga/As proches de l'unité [24].

3-2-1-4. Résumé des échantillons traités

Les échantillons étudiés ont subi des traitements différents dans des conditions variées résumées dans le tableau 3-1.

	UVOC'S	O <sub>2</sub> SF <sub>6</sub>			
		Débit O <sub>2</sub> (ml/min)	Débit SF <sub>6</sub> (ml/min)	Puissance (W)	Temps d'exposition (min)
Oxyde natif	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> 200 ml	-	200	-	800	3
O <sub>2</sub> 500 ml	-	500	-	800	3
O <sub>2</sub> 800 ml	-	800	-	800	3
référence	-	800	200	800	3
O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> 60/40	-	600	400	800	3
O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> 40/60	-	400	600	800	3
200 W	-	800	200	200	3
400W	-	800	200	400	3
600 W	-	800	200	600	3
1 min	-	800	200	800	1
5 min	-	800	200	800	5
UVOC'S	oui	-	-	-	-
UVOC'S + O <sub>2</sub> SF <sub>6</sub>	oui	800	200	800	3

Tableau 3-1 : Résumé des traitements réalisés.

Pour faciliter la lecture, l'échantillon référence est successivement appelé O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 80/20 au paragraphe 1-4-2-2, 800 W au paragraphe 1-4-2-3 et 3 min au paragraphe 1-4-2-4.

### 3-2-2 Méthode d'analyse : profil de la surface

Tous les échantillons ont été analysés dans le bâti ultra-vide décrit au chapitre 1. La technique d'analyse que nous avons utilisée consiste en des cycles répétitifs de mesures XPS des éléments présents sur la surface suivi d'un bombardement par un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  pendant quelques minutes (vitesse d'érosion de l'ordre de 0.1 nm/min).

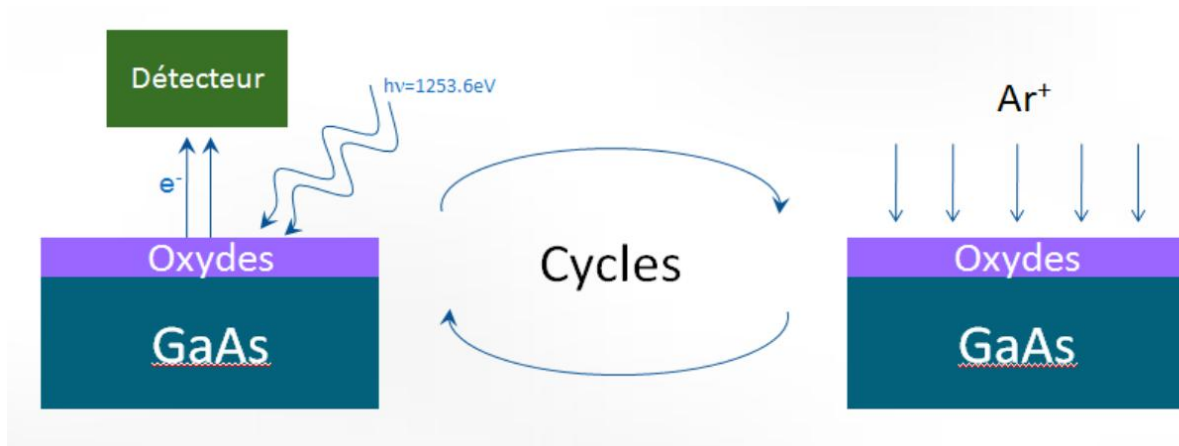


Figure 3-2 : Cycles de mesures XPS suivies d'érosion par bombardement ionique  $\text{Ar}^+$ .

Lors des mesures XPS, nous avons utilisé l'anode de magnésium de la source X émettant à une énergie  $h\nu$  de 1253.6 eV. L'énergie de passage de l'analyseur est fixée à 20 eV et l'angle entre l'analyseur et la surface de l'échantillon est de  $90^\circ$ .

Les paramètres du bombardement ont été choisis de manière à enlever quelques monocouches par cycle. L'énergie des ions argon est de 1000 eV et la densité de courant est de  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

### 3-3. Modélisation des surfaces

Afin de déterminer l'épaisseur et la composition des oxydes formés lors du traitement par plasma  $\text{O}_2\text{SF}_6$  des surfaces de GaAs en vue de la compréhension des mécanismes d'oxydation, nous avons calculé les valeurs théoriques des signaux de photoémission grâce à un découpage de la surface en plusieurs régions et au modèle décrit au paragraphe 2-6.

Un spectre général significatif des différents signaux mesurés avant érosion est représenté sur la figure 3-3. Les pics observés nous montrent la présence du gallium, de l'arsenic, de l'oxygène et du fluor sur la surface de GaAs traité par plasma  $\text{O}_2\text{SF}_6$ .

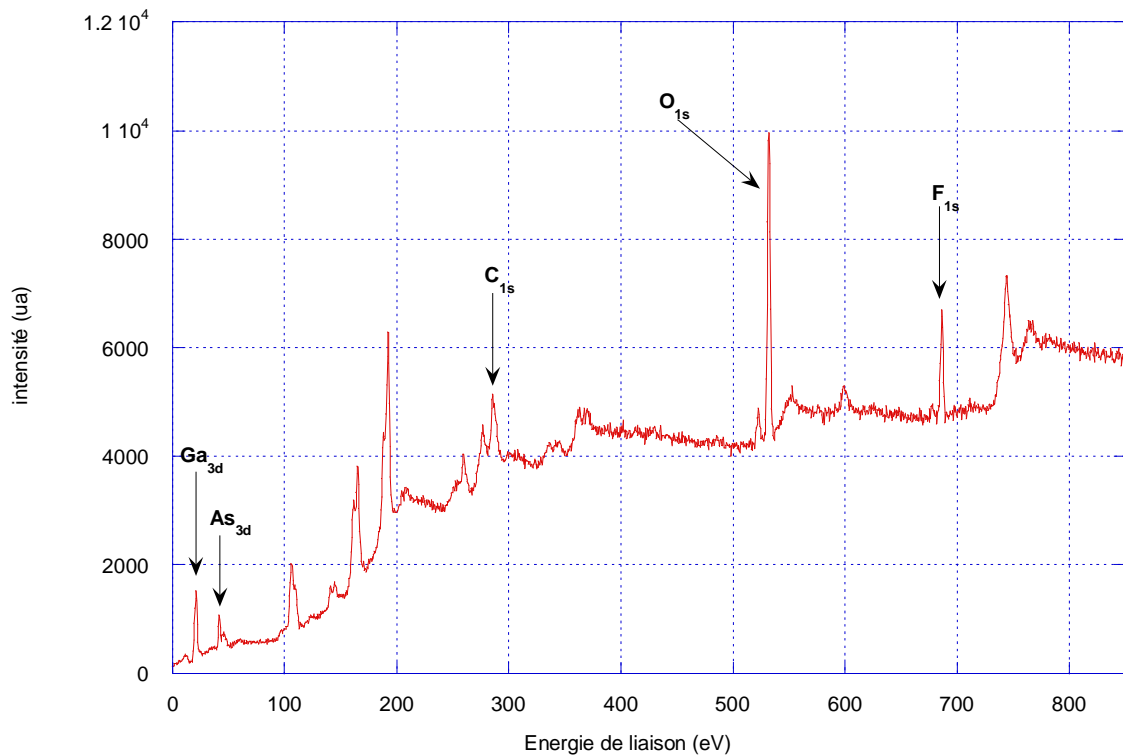


Figure 3-3 : Spectre général du GaAs traité par plasma  $O_2SF_6$  avant érosion.

Les variations de l'intensité des pics  $F_{1s}$ ,  $Ga_{3d}$ ,  $O_{1s}$  et  $As_{3d}$  enregistrés en fonction du temps de bombardement en ions  $Ar^+$  nous ont menées à modéliser la surface en plusieurs régions. C'est ce que nous montrerons dans un premier paragraphe. Cette évolution originale nous a ensuite guidés lors de la modélisation de ces signaux que nous décrirons dans une deuxième partie.

Il est à noter qu'avant érosion le pic  $C_{1s}$  du carbone est détecté. Ce pic de faible intensité n'est plus visible après un bombardement de quelques secondes. Il sera négligé dans les calculs de composition et d'épaisseur. De plus le soufre n'est pas détecté sur les échantillons, il n'est donc pas ou peu présent (limite de détection de l'XPS de  $\approx 1\%$  en concentration atomique).

### 3-3-1 Découpage de la surface en régions

Dans les figures 3-4 et 3-5 sont représentés les pics  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  enregistrés à différents temps de bombardement. Nous pouvons observer que ces pics après 60 minutes de bombardement, mesurés à des énergies de 19,6 eV et 41,5 eV respectivement, correspondent à du GaAs massif [25-31].

Avant 60 min de bombardement, les spectres sont plus complexes car des oxydes et des fluorures sont présents sur la surface du GaAs. En effet nous pouvons voir sur la figure 3-4 la contribution due aux liaisons Ga-As mais également une contribution située à 20.9 eV notée Ga-X. De plus le spectre général nous indique la présence de deux autres éléments : l'oxygène et le fluor. Ainsi cette contribution Ga-X est attribuée aux composés  $Ga_2O_3$  et GaF [25-30,32-34] ayant tous deux une énergie de liaison similaire ce qui ne permet pas de les différencier. Les autres oxydes ( $GaO$  à 20.3 eV) et fluorures ( $GaF_3$  à 21.8 eV) de gallium existant ne sont pas détectés. Les paramètres de décomposition des contributions du signal  $Ga_{3d}$  sont décrits dans le tableau 3-2.



Niveau de cœur	Composantes	Energie de liaison (pic $3d_{3/2}$ ) (eV)	FWHM (eV)	Couplage spin-orbite [34-36] (eV)
$Ga_{3d}$	Ga-As      GaAs	19.6	1.1	0.45
	Ga-X $Ga_2O_3$ et GaF	20.9	1.3	0.45
$As_{3d}$	As-Ga      GaAs	41.5	1.2	0.66
	As-X $AsO$ , $As_2O_3$ , $As_3O_5$ et AsF	44.5-47	1.3	0.66

Tableau 3-2 : Paramètres de décomposition des pics  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$ .

Le couplage spin orbite représente le décalage en énergie entre les deux pics  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$ .

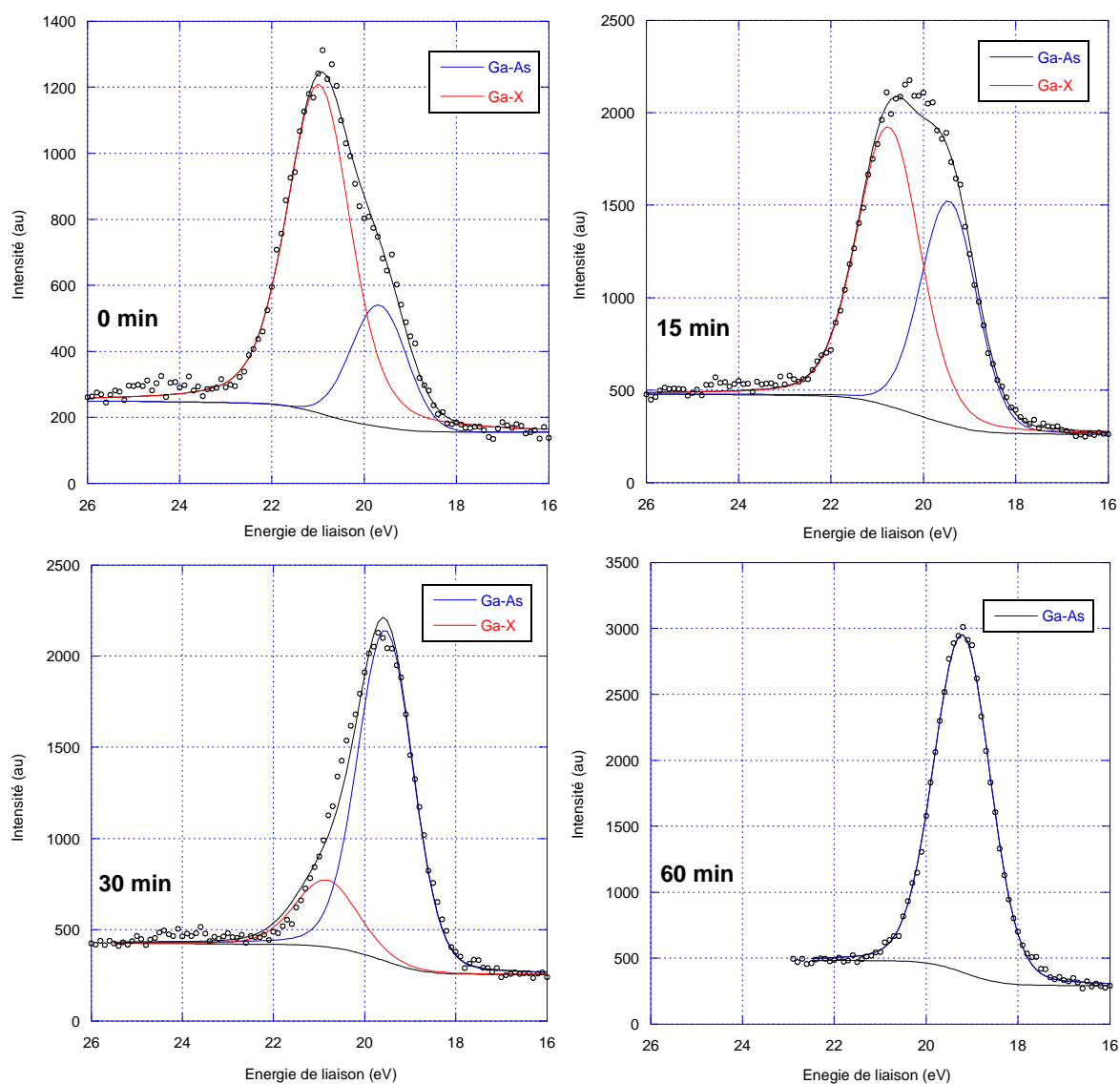


Figure 3-4 : Décomposition du pic  $Ga_{3d}$  après différents temps de pulvérisation.

Egalement, sur le pic  $As_{3d}$ , des contributions dues aux oxydes et aux fluorures apparaissent à des énergies de liaison plus élevées que le pic  $As-Ga$ . En effet, de multiples composantes correspondantes à différents éléments peuvent être répertoriés dans une gamme d'énergie située entre 44.5 eV et 47 eV [25-30,36-37] ; nous pouvons citer  $AsO$  à 44.5 eV,  $As_2O_3$  à 45 eV,  $As_3O_5$  à 45.8 eV et  $AsF$  à 47 eV. Cependant, le signal recueilli comportant un nombre important de contributions n'est pas suffisant pour permettre une décomposition acceptable de ces oxydes et fluorures. Ainsi, à l'instar du pic  $Ga_{3d}$ , nous avons additionné toutes les composantes des oxydes et fluorures que nous avons appelé  $As-X$  sur la figure 3-5. Le tableau 3-2 répertorie les différentes informations sur la décomposition du pic  $As_{3d}$ .

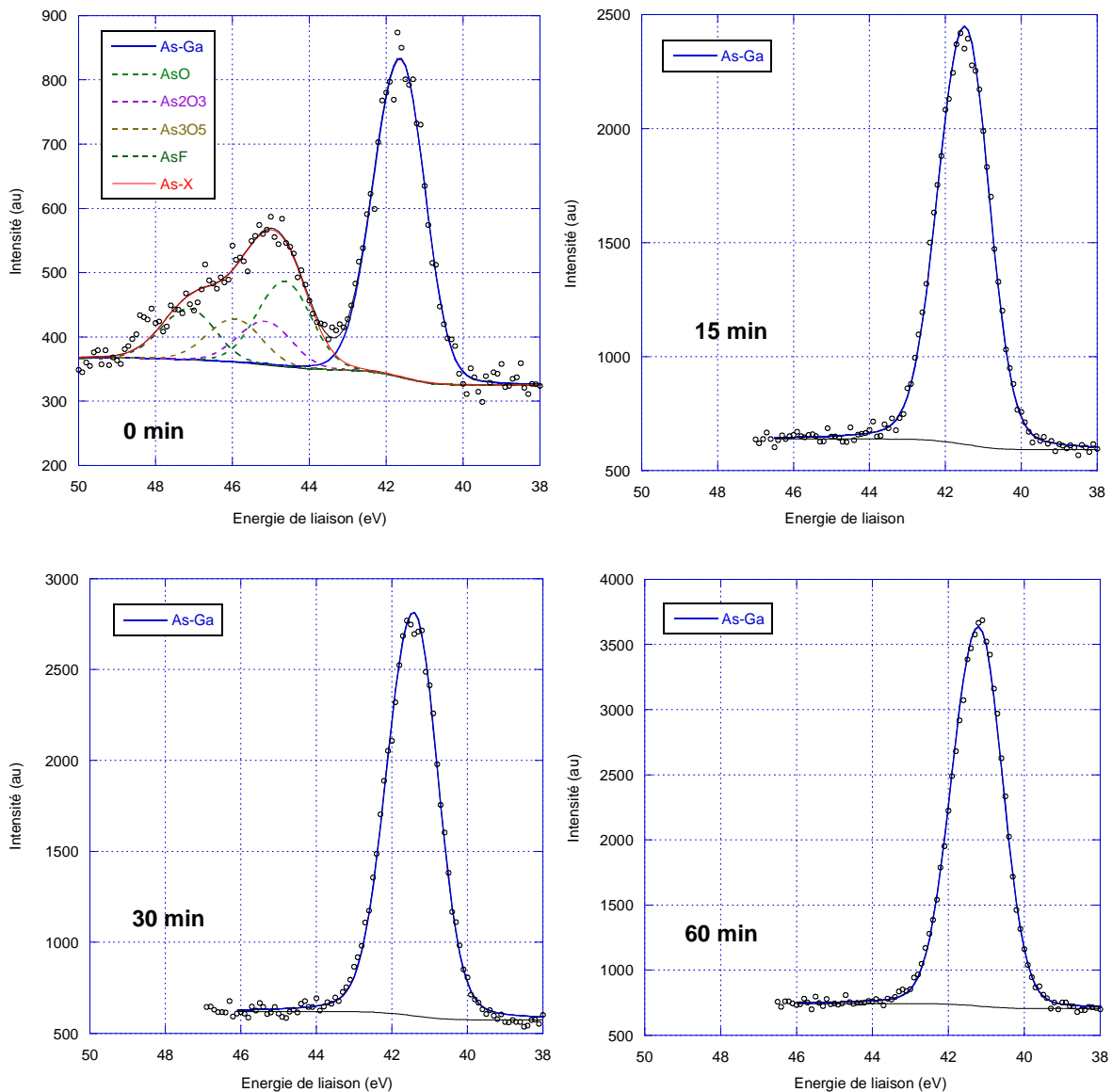


Figure 3-5 : Evolution du pic  $As_{3d}$  après différents temps de pulvérisation.

Nous avons tracé sur la figure 3-6 l'évolution des signaux provenant des pics  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$ ,  $O_{1s}$  et  $F_{1s}$  en fonction du temps de bombardement pour un échantillon représentatif du traitement par

plasma  $O_2SF_6$  des surfaces de GaAs. Nous pouvons observer la disparition de certains signaux au cours de l'abrasion jusqu'à l'obtention d'une surface propre constituée uniquement de GaAs. Cette évolution montre que le GaAs massif est recouvert par des oxydes et des fluorures de gallium et d'arsenic et va nous permettre de définir quatre régions ayant des compositions différentes.

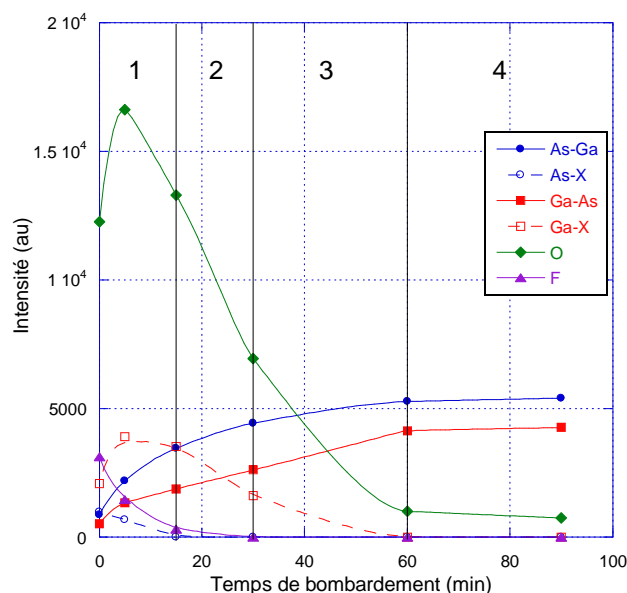


Figure 3-6 : Variations de la surface des pics As-Ga (cercles pleins), d'oxydes et de fluorure d'arsenic As-X (cercles ouverts), Ga-As (carrés pleins), d'oxydes et de fluorure de gallium Ga-X (carrés vides), O1s (diamants) et F1s (triangles) avec les temps de pulvérisation.

Tout d'abord, avant érosion, nous pouvons noter la présence des signaux Ga-X et As-X, ce qui permet de définir une première région composée d'oxydes et de fluorures de gallium et d'arsenic. La deuxième région correspond à un appauvrissement en oxydes et fluorures d'arsenic, ainsi seuls les oxydes et les fluorures de gallium sont présents dans cette région. La troisième région commence après la disparition du signal du fluor. Il ne reste alors que les oxydes de gallium à la surface du substrat. La région 4 correspond au GaAs massif avec la seule présence des signaux provenant des liaisons Ga-As. Nous avons récapitulé ces régions dans le tableau 3-3.

Région	Composés à base de gallium	Composés à base d'arsenic
1	$Ga_2O_3$ , GaF	AsO, $As_2O_3$ , $As_3O_5$ et AsF
2	$Ga_2O_3$ , GaF	-
3	$Ga_2O_3$	-
4	GaAs	GaAs

Tableau 3-3 : Compositions des différentes régions de la surface de GaAs traitée par plasma  $O_2SF_6$ .

Ce découpage va permet de modéliser les signaux provenant de chaque région et simplifie ainsi les calculs de l'épaisseur et de la composition de surface que nous allons décrire ci-après.

### 3-3-2 Calculs théoriques des signaux XPS

Nous utilisons dans les calculs théoriques la description des signaux suivant un modèle couche par couche qui a été développé au sein de notre équipe. Il est basé sur la description des signaux faite au paragraphe 2-6-2.

Comme exemple, nous pouvons écrire le signal  $I_{Ga3d}(X)$  de photoélectrons venant des transitions électroniques  $Ga_{3d}$  des différentes couches X déterminées précédemment comme suit :

$$I_{Ga3d}(GaAs) = \frac{F_{Ga3d} \times \alpha_{Ga3d}^i(GaO) \times \alpha_{Ga3d}^j(GaOF) \times \alpha_{Ga3d}^k(GaOFAs)}{1 - \alpha_{Ga3d}^2(GaAs)} \quad (3-1)$$

$$I_{Ga3d}(GaO) = \frac{F_{Ga3d} \times N_{Ga}(GaOF) \times \alpha_{Ga3d}^j(GaOF) \times \alpha_{Ga3d}^k(GaOFAs) \times (1 - \alpha_{Ga3d}^i(GaO))}{1 - \alpha_{Ga3d}(GaOF)} \quad (3-2)$$

$$I_{Ga3d}(GaOF) = \frac{F_{Ga3d} \times N_{Ga}(GaOF) \times \alpha_{Ga3d}^k(GaOFAs) \times (1 - \alpha_{Ga3d}^j(GaOF))}{1 - \alpha_{Ga3d}(GaOF)} \quad (3-3)$$

$$I_{Ga3d}(GaOFAs) = \frac{F_{Ga3d} \times N_{Ga}(GaOFAs) \times (1 - \alpha_{Ga3d}^k(GaOFAs))}{1 - \alpha_{Ga3d}(GaOFAs)} \quad (3-4)$$

Avec i, j et k, respectivement, le nombre de monocouches de la région 1, 2 et 3. Nous avons pris 0.3 nm comme valeur moyenne de l'épaisseur d'une couche d'oxyde [38].

Les autres signaux  $I_{As3d}$ ,  $I_{O1s}$  et  $I_{F1s}$  sont calculés avec des formules similaires. Les paramètres utilisés dans les calculs de modélisations sont regroupés dans le tableau 3-4.

Niveau de cœur de l'électron émis	Matrice traversée	$\lambda_i$ (Å) [39]	$\alpha$	$\sigma$ [40]	T [41]
Ga <sub>3d</sub>	GaAs	26.4	0.89	1.19	$8.11 \times 10^{-4}$
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.9	0.87		
	GaOF	22	0.88		
	GaOFAs	23.2	0.89		
As <sub>3d</sub>	GaAs	26	0.89	1.97	$8.24 \times 10^{-4}$
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.6	0.86		
	GaOF	21.7	0.87		
	GaOFAs	23	0.88		
O <sub>1s</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	0.81	2.85	$1.38 \times 10^{-3}$
	GaOF	14.7	0.82		
	GaOFAs	15.5	0.82		
F <sub>1s</sub>	GaOF	12.4	0.79	4.26	$1.76 \times 10^{-3}$
	GaOFAs	13	0.79		

Tableau 3-4 : Paramètres utiles aux calculs de modélisation.

L'utilisation de ces formules donne des informations sur la composition et l'épaisseur des différentes couches d'oxydes présentes sur la surface. Nous avons utilisé une méthode particulière afin de déterminer ces grandeurs. Tout d'abord, nous avons estimé l'épaisseur et la composition de la région 3. Pour cela, nous avons calculé les rapports théoriques des différents pics en prenant j et k égal à 0 :  $I_{\text{Ga}3d}/I_{\text{As}3d}$ ,  $I_{\text{O}1s}/I_{\text{Ga}3d}$ ,  $I_{\text{F}1s}/I_{\text{Ga}3d}$ , cela afin d'éliminer le flux de photons  $\phi$  inconnu dans nos calculs de modélisation comme décrit au paragraphe 2-6-3. Puis nous avons comparé ces rapports pour différentes valeurs de i (ie différentes épaisseurs de la région 3) aux résultats expérimentaux. Il est à noter que des résultats similaires se retrouvent sur tous les échantillons traités par plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> : les calculs nous indiquent que cette région proche du GaAs massif se compose uniquement d'oxyde de gallium Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tableau 3-5).

Puis, de la même manière, nous avons déterminé l'épaisseur et la composition de la région 2 en utilisant les résultats obtenus pour la région 3, et en prenant k égal à 0. Une composition assez proche de celle de la région 3 est estimée pour cette région pour tous les échantillons traités par plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> : 95% de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 5% de GaF (tableau 3-5).

Dans la dernière étape, nous avons appliqué la même procédure pour la région 1, en utilisant les résultats obtenus pour la région 2 et la région 3. Les compositions calculées pour cette région sont variables en fonction des paramètres du plasma tels que sa composition, sa puissance ou la durée d'exposition à celui-ci.

Ainsi, d'après les calculs de modélisation, les compositions des régions 2 et 3 restent constantes, seules leurs épaisseurs vont varier en fonction des conditions d'application du plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub>. Les proportions atomiques des régions 2, 3 et 4 sont résumées dans le tableau 3-5. En revanche la composition et l'épaisseur de la région 1 évoluent tous deux fortement avec les paramètres du plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub>, c'est pour cette raison que les résultats ne sont pas présentés dans le tableau 3-5 mais ils seront exposés en détail dans le paragraphe suivant.

Région	Composés présents	Proportion en Ga	Proportion en As	Proportion en O	Proportion en F
4	GaAs	0.5	0.5	0	0
3	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	0	0.6	0
2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et GaF	0.4	0	0.57	0.03

Tableau 3-5 : Proportions atomiques des régions 2, 3 et 4.

### 3-4. Influence des paramètres d'oxydation

#### 3-4-1 Etude préliminaire : l'oxyde natif

Des expériences préliminaires ont été effectuées sur un échantillon témoin présentant uniquement des oxydes natifs afin d'étudier la surface avant tout traitement. Pour déterminer la composition et l'épaisseur des différentes couches d'oxyde, nous avons utilisé le calcul décrit ci-dessus sans prendre en compte les espèces fluorées. Les résultats sont présentés sur la figure 3-9. Ils ont permis de calculer une épaisseur totale d'oxyde de 1.8 nm et révèlent la présence de seulement trois couches différentes, le GaAs massif (région 4), une couche épaisse de 1 nm et composée de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (région 3), et enfin une couche d'oxyde d'arsenic de 0.8 nm d'épaisseur (région 1).

#### 3-4-2 Influence de la composition du plasma

Nous allons voir dans cette partie l'influence de la composition du plasma sur l'état des couches oxydées recouvrant le GaAs. Tout d'abord nous montrerons les effets de l'exposition du GaAs à un traitement par plasma O<sub>2</sub>, puis nous analyserons les effets de la composition du plasma en faisant varier la quantité de gaz O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>.

##### 3-4-2-1. Traitement par plasma O<sub>2</sub>

La reprise d'épitaxie sur une surface de GaAs masquée partiellement par un nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ou un oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) impose de ne pas utiliser un plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> car le fluor attaque chimiquement le silicium. Il est donc intéressant d'étudier des échantillons de GaAs nettoyés par un plasma composé uniquement d'O<sub>2</sub>.

La figure 3-7 représente les variations du rapport des pics Ga<sub>3d</sub>/As<sub>3d</sub> et O<sub>1s</sub>/Ga<sub>3d</sub> en fonction du temps de bombardement. Ces deux figures nous montrent qu'une exposition de 3 minutes à des plasmas d'O<sub>2</sub> ayant la même puissance (800 W) mais des débits de gaz allant de 200 à 800 ml/min produit des couches d'oxydes comparables. En effet, les épaisseurs calculées sont identiques pour les trois échantillons étudiés, nous les avons regroupées sur un histogramme de la figure 3-9 (O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> 100/0). La région 3 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est épaisse de 0.9 nm alors que la couche d'oxydes superficielle (région 1) mesure 1.6 nm et est composée d'environ 10% d'oxyde de galium et 90% d'oxydes d'arsenic.

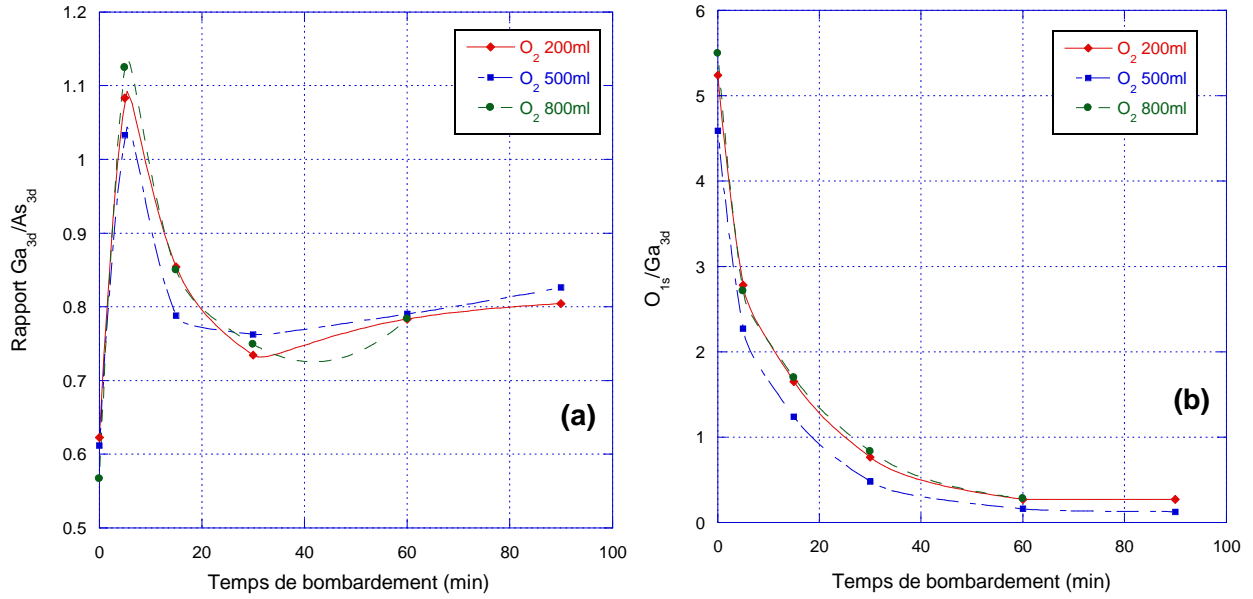


Figure 3-7 : Evolution du rapport des signaux  $Ga_{3d}/As_{3d}$  (a) et  $O_{1s}/Ga_{3d}$  (b) en fonction du temps de bombardement pour des débits différents d' $O_2$ .

### 3-4-2-2. Influence du rapport $O_2/SF_6$

Ici le débit total de gaz est fixé à 1000 ml/min quelle que soit la proportion d' $O_2$  et de  $SF_6$ . Le temps d'exposition au plasma est de 3 minutes et la puissance est fixée à 800 W. Les surfaces de GaAs sont soumises à des plasmas  $O_2/SF_6$  de compositions variables allant de 80/20 à 40/60.

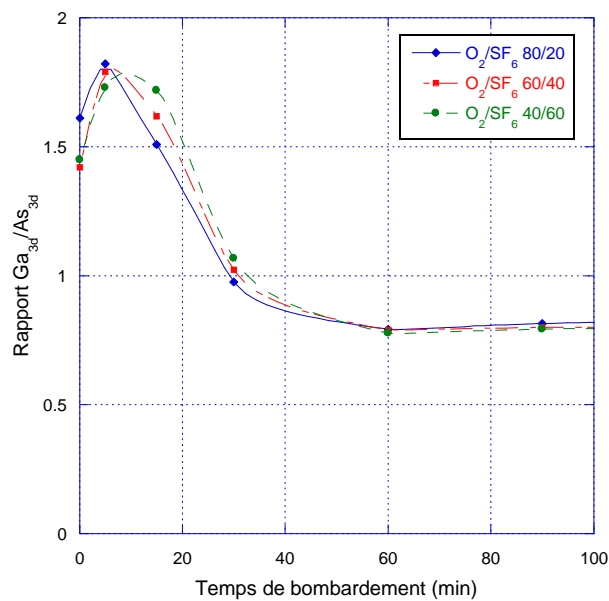


Figure 3-8 : Evolution du rapport des signaux  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  en fonction du temps de bombardement pour des compositions différentes du plasma.

Nous pouvons observer sur la figure 3-8 que les rapports des pics  $Ga_{3d}/As_{3d}$  ont la même évolution en fonction du temps de bombardement quelle que soit la composition du plasma. Ceci indique que la composition des oxydes ne change pas. Les calculs de modélisation représentés sur la figure 3-9 confirment ces résultats ; lorsque le taux de gaz  $O_2/SF_6$  varie de 80/20 à 40/60, la composition et l'épaisseur des différents oxydes et les fluorures ne montrent pas de différences significatives. En effet, même si les limites entre les trois couches superficielles sont difficiles à déterminer exactement, nous pouvons constater que les trois échantillons présentent la même épaisseur totale d'oxyde égale à environ 3.5 nm (figure 3-9). De plus, la concentration en gallium et arsenic de la région 1 est également du même ordre pour ces échantillons avec un rapport gallium/arsenic d'environ 1.1.

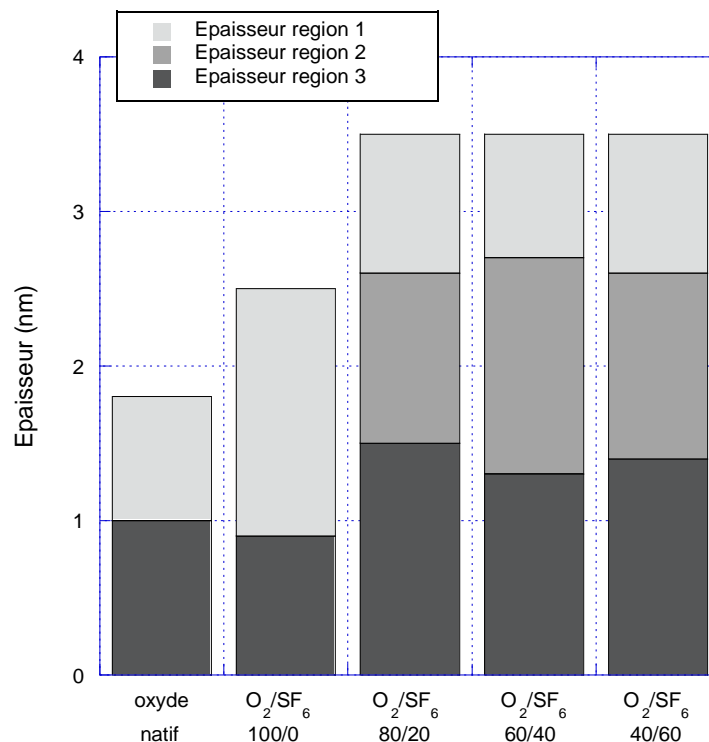


Figure 3-9 : Epaisseurs calculées des différentes régions pour des compositions variables du plasma

Il peut être déduit de l'étude de ces cinq échantillons que, d'une part, l'utilisation d'un plasma micro-ondes augmente l'épaisseur d'oxyde sur la surface de GaAs.

D'autre part, l'ajout de  $SF_6$  dans le plasma induit la présence de fluorure de gallium dans la région 2. De plus, cet ajout renforce encore le pouvoir oxydatif de l'oxygène, et par conséquent une couche totale d'oxyde plus épaisse est créée.

Enfin, la quantité relative des différentes espèces d'oxydation et de passivation ne limite pas le mécanisme oxydatif dans une gamme  $O_2/SF_6$  allant de 80/20 à 40/60.



### 3-4-3 Influence de la puissance du plasma

La puissance d'excitation du plasma conduit à la dissociation des molécules de manière plus ou moins complète et détermine ainsi le taux d'espèces réactives. L'analyse d'échantillons préparés dans une gamme de puissances allant de 200 à 800 W a été effectuée. 200W est la puissance minimale que l'on doit appliquer pour amorcer le plasma. Les autres paramètres sont fixés : le débit de gaz  $O_2/SF_6$  est de 1000 ml/min et sa composition est 80/20 et le temps d'exposition de 3 minutes.

Comme le montre la figure 3-10, la puissance du plasma joue un rôle majeur sur les épaisseurs des différentes régions. En effet, l'épaisseur totale augmente de 2.8 à 3.5 nm quand la puissance du plasma varie de 200 à 600 W alors qu'elle reste constante pour 600 et 800 W.

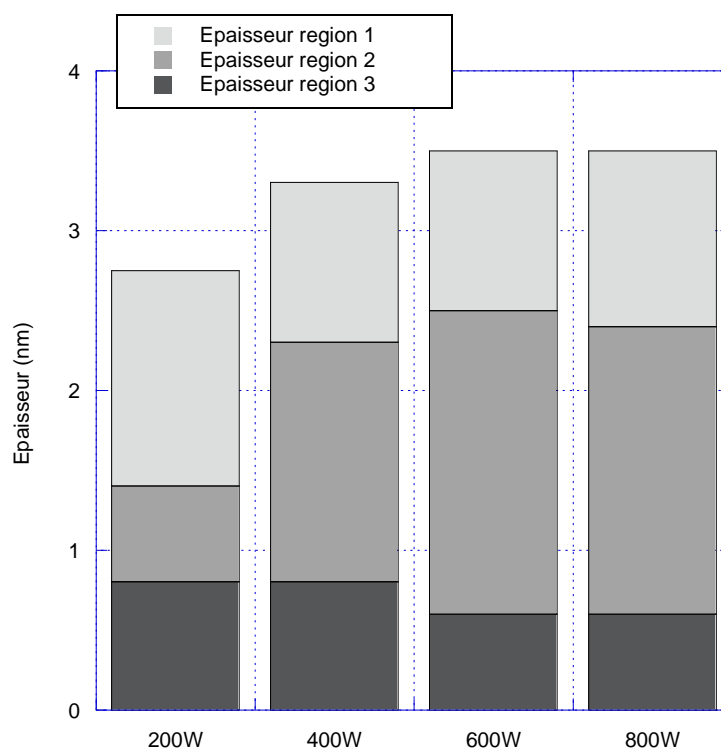


Figure 3-10 : Epaisseurs calculées des différentes régions pour des puissances de plasma variables.

Pour 200 W, les calculs conduisent à une surface riche en arsenic avec une région 1 épaisse. Cette proportion arsenic/gallium diminue lorsque la puissance du plasma augmente et l'épaisseur de la région 1 se stabilise autour de 1 nm pour les puissances de plasma supérieures à 400 W. Ces différences peuvent être observées dans la figure 3-11, où sont présentés les pics  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  pour les échantillons avant profil (les spectres sont normalisés sur le pic  $As_{3d}$ ). En effet, l'augmentation du pic  $Ga_{3d}$  par rapport au pic  $As_{3d}$  avec la puissance du plasma confirme nos résultats de modélisation. Nous pouvons en déduire que la puissance du plasma influe sur la quantité d'espèces oxydantes et passivantes actives.

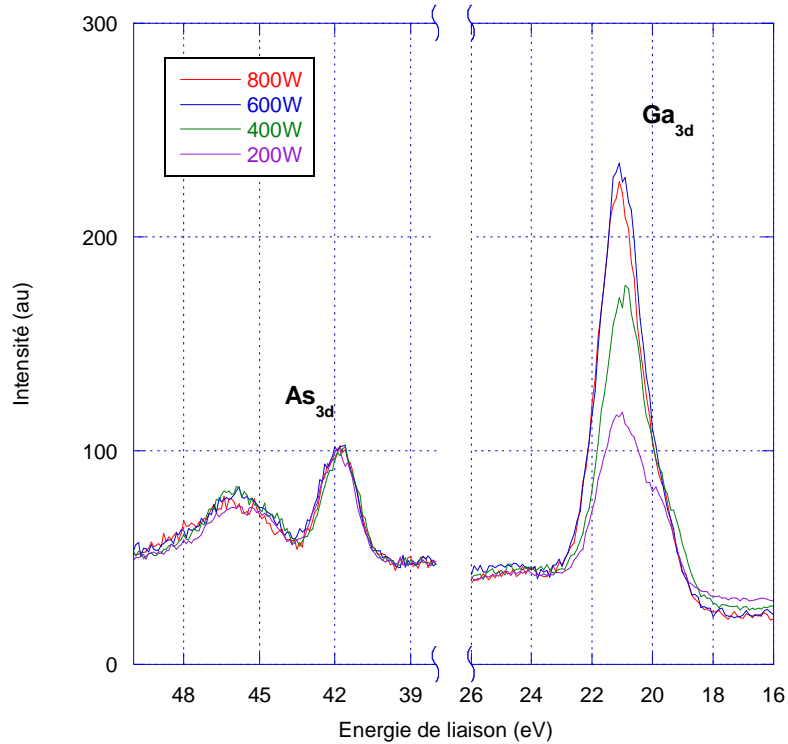


Figure 3-11 : Pics  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  avant pulvérisation ionique (normalisés sur le pic As-Ga) pour différentes puissances de plasma.

#### 3-4-4 Influence de la durée d'exposition au plasma

Nous avons également étudié l'influence de la durée d'exposition au plasma. Des échantillons soumis à des temps d'exposition de 1, 3 et 5 minutes ont été analysés. La puissance du plasma est fixée à 800 W et le débit de gaz est de 800 ml/min pour l' $O_2$  et 200 ml/min pour le  $SF_6$ .

Comme nous pouvons voir sur la figure 3-12, la variation de la durée de l'exposition au plasma conduit à de grandes différences, en particulier dans l'épaisseur totale de la couche d'oxyde ; les épaisseurs totales d'oxydes obtenues pour 1, 3 et 5 minutes d'exposition sont de 3, 3.5 et 3.8 nm respectivement. De plus, la composition des différentes couches évolue également ; cette évolution est montrée dans la figure 3-13 où est représenté le rapport  $Ga_{3d}/As_{3d}$  en fonction du temps de bombardement pour différents temps d'exposition. Les calculs de modélisation vont également dans ce sens, ils indiquent, d'une part, que la région 3 n'est pas visible pour une durée d'exposition de 1 min et, d'autre part, que la composition de la région 1 varie en fonction du temps d'exposition. En effet, la proportion gallium/arsenic de la couche d'oxyde superficielle augmente avec le temps d'exposition comme indiqué sur la figure 3-12. Ce résultat souligne que l'exposition d'une surface de GaAs à un plasma micro-ondes  $O_2SF_6$  conduit à une consommation de l'arsenic à proximité de la surface.

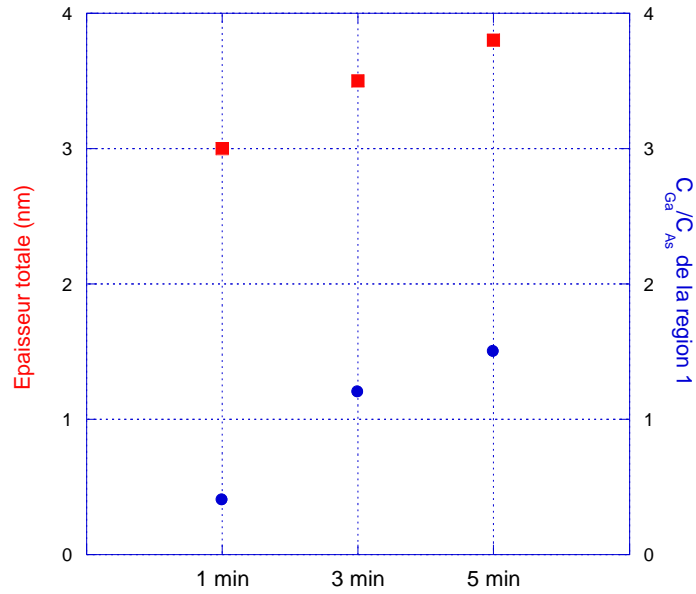


Figure 3-12 : Epaisseur totale calculée d'oxyde et concentration galium/arsenic de la région 1 pour différents temps d'exposition au plasma.

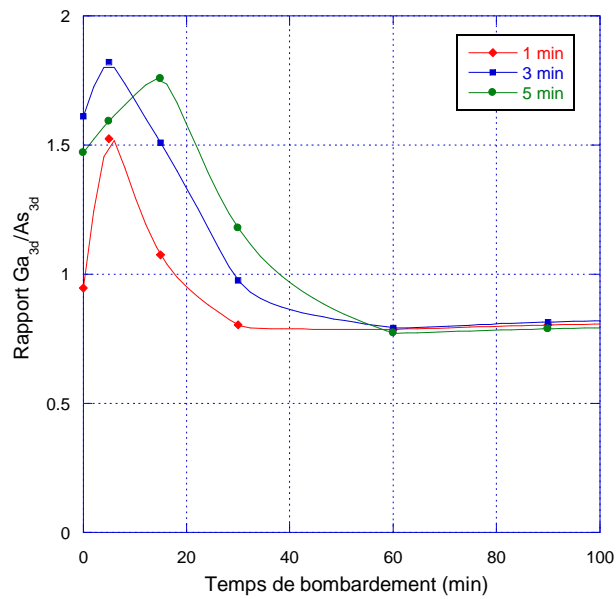


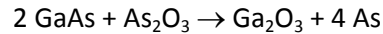
Figure 3-13 : Evolution du rapport des signaux  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  en fonction du temps de bombardement pour différents temps d'exposition au plasma.

### 3-4-5 Conclusion

Dans le paragraphe 3-4, l'influence des paramètres du plasma tels que sa composition, sa puissance et la durée d'exposition à celui-ci a été étudiée. Nous avons souligné que l'ajout de  $SF_6$  dans un plasma d' $O_2$  augmente le pouvoir oxydant de l'oxygène et épaissit ainsi la couche d'oxydes.

De plus, la quantité relative des différentes espèces oxydantes et passivantes ne limite pas le mécanisme d'oxydation dans la gamme  $O_2/SF_6$  allant de 80/20 à 40/60. Nous avons aussi montré que l'augmentation de la puissance du plasma conduit à un changement dans la composition de la région extérieure de la couche d'oxyde avec une augmentation de la teneur en gallium à la surface, et à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxydes. Egalement, le temps d'exposition au plasma augmente ces deux phénomènes.

D'autre part, Thurmond et al [42] ont montré que les réactions chimiques d'oxydation se déroulant à l'interface GaAs/oxyde peuvent se résumer selon la formule :



Ainsi, compte tenu de nos résultats et de ces réactions chimiques favorisant l'oxydation du gallium, nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle les atomes d'arsenic résultant de cette réaction peuvent se lier aux éléments F et/ou S provenant du plasma  $O_2SF_6$  pour former des sous-produits gazeux volatiles. Ce mécanisme conduirait alors à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de gallium et à l'appauvrissement en arsenic à la surface de nos échantillons, ce que nous observons expérimentalement.

### 3-5. Perspectives

Dans cette partie nous allons présenter des perspectives d'applications du plasma  $O_2SF_6$ . Tout d'abord nous étudierons les effets d'un traitement combiné UVOC'S et plasma  $O_2SF_6$  sur les surfaces de GaAs. Puis nous testerons l'efficacité du nettoyage par plasma  $O_2SF_6$  d'une surface de GaAs recouverte de  $Si_3N_4$ .

#### 3-5-1 Traitements combinés UVOC'S et plasma $O_2SF_6$

Les surfaces de GaAs sont très réactives à des contaminants carbonés [1]. Ainsi combiner le traitement par plasma  $O_2SF_6$  qui permet la création de couches passivantes à une technique amenant la décontamination de composés hydrocarbonés comme l'UVOC'S (UltraViolet-Ozone Cleaning of Surfaces) [17] peut être bénéfique en vue du nettoyage de surfaces très polluées. Nous allons étudier dans cette partie l'effet couplé de ces deux techniques.

Ainsi, nous avons analysé grâce à la même technique de profilage que dans le paragraphe précédent, un échantillon traité par UVOC'S, un échantillon traité par plasma  $O_2SF_6$  et un échantillon ayant subi un traitement UVOC'S suivi d'un plasma  $O_2SF_6$ . Les paramètres du traitement par plasma  $O_2SF_6$  utilisés sont : un temps d'exposition de 3 minutes, une puissance du plasma est fixée à 800 W et des débits de gaz de 800 ml/min pour l' $O_2$  et 200 ml/min pour le  $SF_6$ . Les traitements UVOC'S ont été réalisés dans des conditions telles que décrites au paragraphe 3-2-1-3.

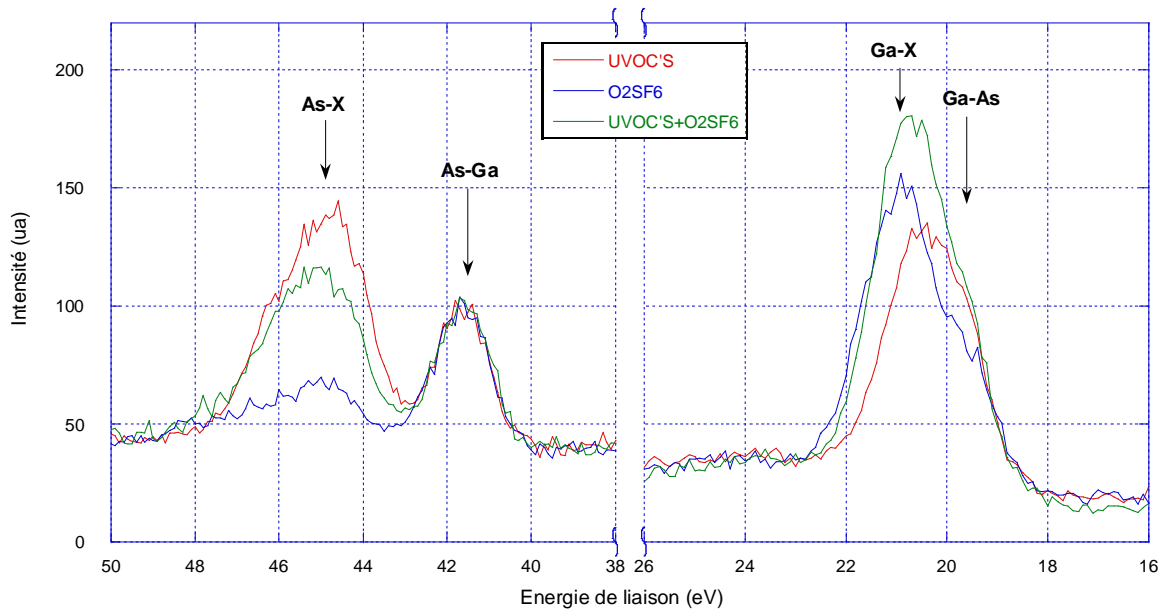


Figure 3-14 : Pics  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  avant bombardement ionique (normalisés sur le pic représentant les liaisons As-Ga dans le niveau de cœur  $As_{3d}$ ) pour les traitements UVOC'S,  $O_2SF_6$  et combinés.

La figure 3-14 montre les pics  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  avant profil pour ces trois échantillons. Ces pics ont été normalisés sur le pic As-Ga de l' $As_{3d}$ . Nous pouvons constater que la part d'oxyde d'arsenic (As-X) du pic  $As_{3d}$  est importante après un traitement UVOC'S, faible pour un traitement  $O_2SF_6$ , et est intermédiaire pour les traitements combinés. Ces informations sont résumées dans le tableau 3-6 grâce au calcul du rapport As-X/As-Ga. Nous pouvons également remarquer sur cette figure que la part d'oxyde de gallium (Ga-X) dans le pic  $Ga_{3d}$  évolue à l'inverse. En effet, ce pic est déplacé fortement vers les hautes énergies (Ga-X) pour le traitement par plasma  $O_2SF_6$  ainsi que pour les traitements combinés et faiblement pour le traitement UVOC'S. Ceci est confirmé par le calcul des rapports Ga-X/Ga-As regroupés dans le tableau 3-6. Dans ce tableau nous avons également présenté les rapports des pics  $Ga_{3d}$  sur  $As_{3d}$ . Ces rapports montrent que les quantités d'arsenic en surface sont plus importantes dans le cas d'un traitement UVOC'S que pour un traitement  $O_2SF_6$ .

	As-X/As-Ga	Ga-X/Ga-As	$Ga_{3d}/As_{3d}$
UVOC'S	2.45	1.64	0.63
UVOC'S+ $O_2SF_6$	2	2.54	1.03
$O_2SF_6$	0.71	2.28	1.47

Tableau 3-6 : Rapports des pics  $As_{3d}$  et  $Ga_{3d}$  avant érosion pour les traitements UVOC'S,  $O_2SF_6$  et combinés.

Grâce au profilage des échantillons nous avons pu calculer les épaisseurs et les concentrations des différentes régions présentes sur les surfaces. Les épaisseurs sont représentées sur la figure 3-15.

Pour le traitement UVOC'S, nous retrouvons les résultats de la littérature [23,24] : une épaisseur de 4,2 nm et une composition stœchiométrique sur toute l'épaisseur avec un rapport ramené en concentration du gallium sur l'arsenic voisin de 1.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.4, le traitement par plasma  $O_2SF_6$  amène à la création d'une couche d'épaisseur totale de 3.5 nm divisée en régions de compositions différentes; une région 3 de 1,5 nm formée uniquement de  $Ga_2O_3$ , une région 2 de 1,1 nm composée de 95% de  $Ga_2O_3$  et de 5% de GaF, et une région 1 de 0,9 nm constituée d'oxydes et de fluorures de gallium et d'arsenic avec une proportion Ga/As de 1,1.

Les traitements combinés conduisent à une épaisseur totale calculée de 4,5 nm, nous pouvons distinguer deux couches principales correspondant aux régions 1 (1,2 nm) et 3 (3 nm), entrecoupées d'une zone (région 2) de faible épaisseur (0,3 nm). La proportion Ga/As de la région 1 est de 1,7.

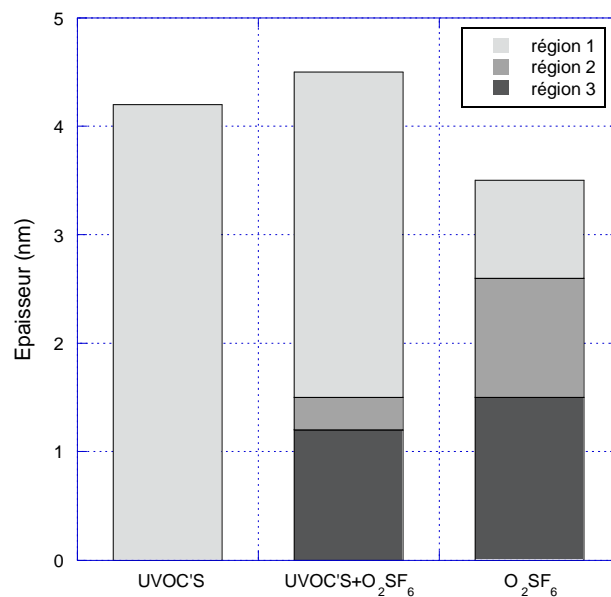


Figure 3-15 : Epaisseurs calculées des différentes régions pour les traitements UVOC'S,  $O_2SF_6$  et combinés.

Ainsi nous pouvons conclure que l'utilisation de ces deux techniques combinées après divers types de procédés technologiques très polluants amènent à une surface décontaminée et prête pour une reprise d'épitaxie.

### 3-5-2 Traitement par plasma $O_2SF_6$ sur une surface de GaAs recouverte de $Si_3N_4$

Le fluor est connu pour attaquer le silicium. Ainsi, l'ajout de  $SF_6$  dans un plasma  $O_2$  pourrait permettre d'étendre ses applications aux surfaces lithographiées. Nous avons donc testé l'efficacité du nettoyage par plasma  $O_2SF_6$  d'une surface de GaAs recouverte de  $Si_3N_4$ .

Pour cela, deux échantillons ont été préparés. Une couche de 50 nm de  $Si_3N_4$  a été déposée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à 200°C sur un substrat de GaAs.

Les échantillons ont ensuite été soumis à des temps d'exposition d'une minute à un plasma de composition 80% d' $O_2$  et 20% de  $SF_6$  et de débit total de 1000 ml/min. Nous avons traité les deux échantillons avec deux puissances de plasma différentes : 200 et 800 W. Puis, les surfaces ont été analysées de la même manière que décrit dans le paragraphe 2-3.

La figure 3-16 représente les spectres XPS des échantillons traités à 200 et 800 W avant érosion. Ces courbes montrent la présence sur les surfaces de différents éléments tels que le gallium, l'arsenic, l'oxygène et le fluor. Nous pouvons également constater que ni l'azote ( $N_{1s} = 400$  eV [31]), ni le silicium ( $Si_{2s} = 150$  eV et  $Si_{2p} = 199$  eV [31]) ne sont détectés sur ces deux échantillons et cela quelque soit la puissance du plasma. Ceci montre que le traitement  $O_2SF_6$  est efficace pour enlever la couche de  $Si_3N_4$ .

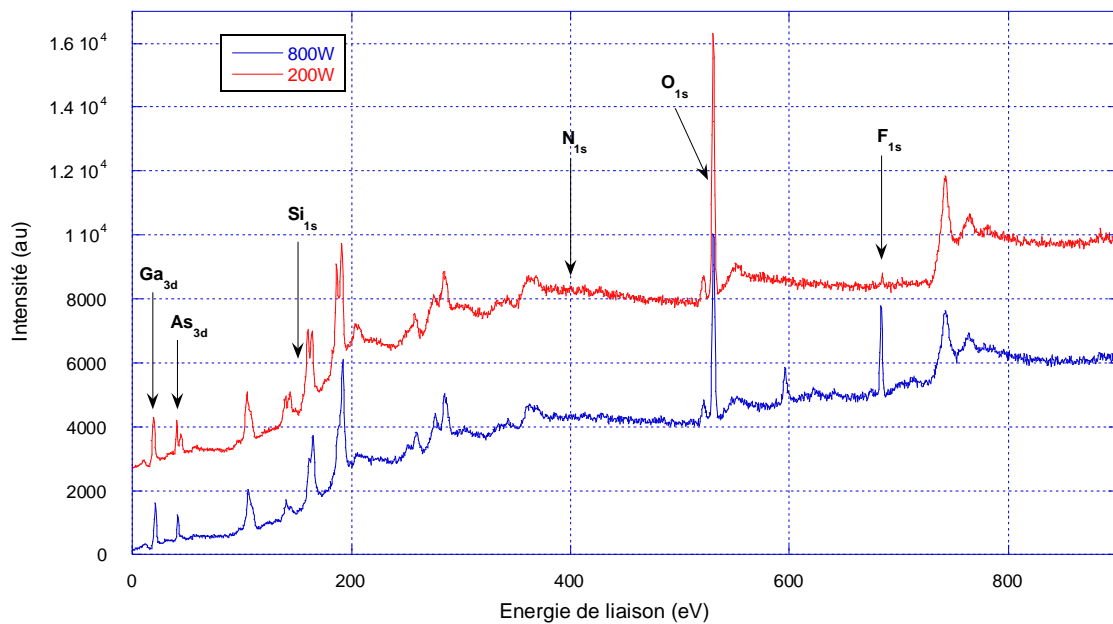


Figure 3-16 : Spectres généraux avant bombardement.

Afin de comprendre plus en détail l'effet du plasma  $O_2SF_6$  sur les surfaces recouvertes de  $Si_3N_4$ , nous avons réalisé des profils en profondeur. Nous avons représenté sur la figure 3-17 l'évolution des rapports des pics  $Ga_{3d}/As_{3d}$ ,  $O_{1s}/Ga_{3d}$ ,  $F_{1s}/Ga_{3d}$ ,  $Ga-X/Ga-As$  et  $As-X/As-Ga$  en fonction du temps de bombardement pour les échantillons traités à 200 W (a) et 800 W (b).

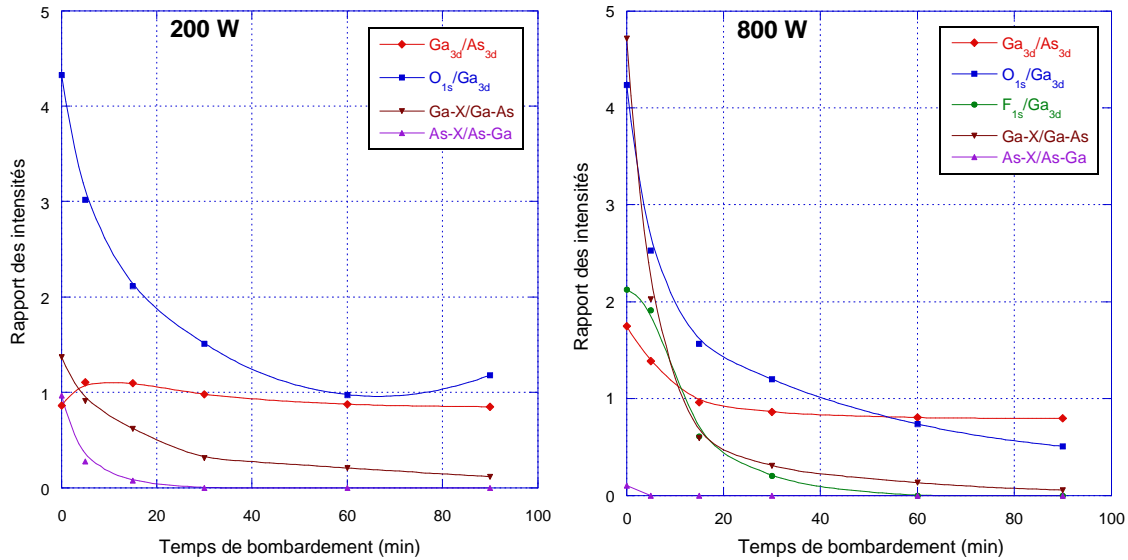


Figure 3-17 : Evolution des rapports  $Ga_{3d}/As_{3d}$ ,  $O_{1s}/Ga_{3d}$ ,  $F_{1s}/Ga_{3d}$ ,  $Ga-X/Ga-As$  et  $As-X/As-Ga$  en fonction du temps de bombardement pour les échantillons traités à 200 W et 800 W.

Sur l'échantillon traité à 200 W, le pic  $F_{1s}$  du fluor est détecté avant bombardement mais son signal est très petit. Cet élément est donc en très faible quantité sur la surface, nous ne le prendrons pas en compte dans les calculs théoriques (région 2 négligée). Nous pouvons également constater la présence d'oxydes de gallium et d'arsenic en surface sur le spectre XPS avant bombardement. Cette couche correspond à la région 1 décrite précédemment. Elle disparaît au bout de 15 minutes de bombardement avec la déplétion du signal  $As-X$  comme le montre la figure 3-17, il ne reste alors que des oxydes de gallium (région 3). Enfin la surface de GaAs est atteinte après la disparition du signal d'oxygène. Les calculs de modélisation montrent la présence d'une couche de  $Ga_2O_3$  (région 3) proche du GaAs massif épaisse de 1.3 nm recouverte par une couche d'épaisseur similaire (région 1). La proportion arsenic/gallium de cette dernière zone est de 1.5, ce qui indique une surface riche en arsenic.

A l'inverse, il y a beaucoup de fluor et très peu d'oxyde d'arsenic en surface de l'échantillon traité à 800 W comme le montre la figure 3-17. De plus, le rapport  $Ga_{3d}/As_{3d}$  est élevé et diminue continuellement pendant le bombardement ionique. Les calculs théoriques vont dans le même sens et nous indiquent la présence d'une région 3 peu épaisse (0.75 nm), nous avons donc quasiment une seule couche en surface constituée d'oxyde et de fluorure de gallium ( $Ga_2O_3$  et  $GaF$ ) épaisse de 2.7 nm. En effet, la proportion gallium/arsenic calculée de la région 3 est supérieure à 20.

Nous retrouvons sur ces résultats les effets de la puissance du plasma sur la composition et l'épaisseur des couches que nous avons mis en évidence dans le paragraphe 3-4.

Cette méthode semble donc efficace pour nettoyer et passer une surface de GaAs recouverte d'une couche de  $Si_3N_4$ . Elle permettrait ainsi, dans le cadre d'une structuration complexe de surface, de supprimer ce diélectrique après avoir réalisé une reprise d'épitaxie localisée sur un substrat de GaAs partiellement masquer et de créer ainsi des zones actives localisées qui pourront ensuite être enterrées par reprise d'épitaxie.



### 3-6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets d'un plasma micro-ondes sur une surface de GaAs ayant subi un ou plusieurs processus technologiques. Un échantillon avant traitement a été analysé puis la variation de paramètres comme la composition ou la puissance du plasma et le temps d'exposition à celui-ci nous a permis de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation se déroulant sur la surface. Cette étude a été réalisée par XPS en utilisant le profilage en profondeur par érosion couplé avec des calculs théoriques de l'intensité des photoélectrons émis.

En premier lieu, il peut être déduit de cette étude que l'utilisation d'un plasma micro-ondes augmente l'épaisseur de la couche d'oxydes sur la surface de GaAs. De plus, l'ajout de SF<sub>6</sub> dans le plasma d'O<sub>2</sub> induit la présence de fluorure de gallium dans la couche d'oxydes et renforce le pouvoir oxydant de l'oxygène ; par conséquent une couche d'oxydes plus épaisse est créée. Nous avons également mis en évidence que la quantité relative des différentes espèces oxydantes et passivantes utilisées dans le plasma ne limitent pas le mécanisme d'oxydation, dans la gamme de rapport de gaz O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> allant de 80/20 à 40/60. Dans cette gamme, le plasma conduit à une épaisseur et une composition d'oxydes comparable.

Nous avons également observé que l'augmentation de la puissance du plasma de 200 à 600 W induit un changement dans la composition de la région extérieure de la couche d'oxydes avec une augmentation de la proportion gallium/arsenic et une diminution de l'épaisseur de cette région. Egalement, cette proportion gallium/arsenic ainsi que l'épaisseur totale d'oxyde augmentent avec la durée du traitement par plasma.

Pour conclure sur cette étude, nous pouvons formuler l'hypothèse aux vues de nos résultats selon laquelle l'ajout de fluor et de soufre dans le plasma micro-ondes conduit à une consommation plus élevée de l'arsenic à l'interface oxydes/GaAs par sa transformation en sous-produits volatils. Cet ajout favorise donc la formation d'oxydes de gallium sur la surface de GaAs comme il est observé expérimentalement.

Des perspectives quant à l'utilisation de ce plasma ont été ensuite étudiées. La première est l'application du plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> combiné à un traitement UVOC'S. Les premiers résultats montrent que l'utilisation de ces deux techniques combinées pourrait permettre la décontamination de surfaces ayant subis divers types de procédés technologiques très polluants.

La deuxième concerne l'utilisation du plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> en vue du nettoyage d'une surface de GaAs recouverte de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Là encore les résultats sont encourageants puisque ce nettoyage semble très efficace et permet d'aboutir à une surface prête pour une reprise d'épitaxie.

## Références bibliographiques :

- [1] G. R. Booker, B. A. Joyce, *Phil. Mag.*, vol. 14 (1966) p. 301.
- [2] A. Munoz-Yague, J. Piqueras, N. Fabre, "Preparation of Carbon-Free GaAs Surfaces: AES and RHEED Analysis", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128 (1981) p. 149.
- [3] J. Castagné, "Etude des premières étapes de la croissance par jets moléculaires sur les systèmes hétéro epitaxiaux GaAs - (Ca,Sr)F<sub>2</sub> et GaAs/Si", Thèse de Doctorat, INSA Toulouse (1987).
- [4] P. R. Varekamp, W. C. Simpson, D. K. Shuh, T. D. Durbin, V. Chakarian, J. A. Yarmoff, "Electronic structure of GaF<sub>3</sub> films grown on GaAs via exposure to XeF<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B*, vol. 50 (1994) p. 14267.
- [5] M. Iida, H.T. Kaibe, T. Okumura, "Low temperature fluorination of GaAs surface by CF<sub>4</sub> plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30 (1991) p. 1581.
- [6] A.S. Barrière, B. Desbat, H. Guégan, L. Lozano, T. Séguelong, A. Tressaud, P. Alnot, "Physico-chemical characterization of thin films obtained by fluorination of GaAs under 5 bar of fluorine", *Thin Solid Films*, vol. 170 (1989) p. 259.
- [7] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, V. Capozzi, "N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> remote plasma nitridation for GaAs surface passivation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81 (2002) p. 16.
- [8] L. Bideux, G. Monier, V. Matolin, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, *Applied Surface Science*, vol. 254, (2008) p. 4150-4153.
- [9] V. L. Berkovits, V. P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, V. Capozzi, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80 (2002) p. 3739.
- [10] V. L. Berkovits, D. Paget, A. N. Karpenko, V. P. Ulin, O. E. Tereshchenko, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90 (2007) p. 22104.
- [11] V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, N. S. Rudaya, D. V. Sheglov, A. V. Latyshev, A. S. Terekhov, "Surface passivation and morphology of GaAs(100) treated in HCL-isopropanol solution", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 235 (2004) p. 249.
- [12] K.K. Ko, S.W. Pang, "Plasma passivation of etch induced surface damage on GaAs", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 13 (1995) p. 2376.
- [13] E. Yablonovitch, B. J. Skromme, R. Bhat, J. P. Harbison, T. J. Gmitter, "Band bending, Fermi level pinning, and surface fixed charge on chemically prepared GaAs surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54 (1989) p. 555.
- [14] J. Lloyd-Hughes, S. K. E. Merchant, L. Fu, H. H. Tan, C. Jagadish, E. Castro-Camus, M. B. Johnston, "Influence of surface passivation on ultrafast carrier dynamics and terahertz radiation generation in GaAs", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89 (2006) p. 232102.
- [15] H.H. Lee, R.J. Racicot, S.H. Lee, "Surface passivation of GaAs", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54 (8) (1989).
- [16] J. Shin, K.M. Geib, C.W. Wilmsen, "Sulfur bonding to GaAs", *Journal Vacuum Science and Technology B*, vol. 9 (4) (1991) p. 2337.

- [17] J.R. Vig, "UV/ozone cleaning of surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 3 (1985) p. 1027.
- [18] R.S. Williams, M.J. Ashwin, J.H. Neave and T.S. Jones, *J. Crystal growth*, vol. 227-228 (2001) p. 56.
- [19] B.D. Gerardot, G. Subramanian, S. Minvielle, H. Lee, J.A. Johnson, W.V. Schoenfeld, D.Pine, J.S. Speck and P.M. Petroff, *Journal of Crystal Growth*, vol. 236 (2002) p. 647.
- [20] P. Gallo, Thèse de doctorat : « Nanostructure III-V pour l'électronique de spin », INSA de Toulouse (29/03/2006), tel-00134772.
- [21] O. Desplats, Thèse de doctorat : « Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires. Réalisation de micro et nanostructures sur GaAs », Université Paul Sabatier - Toulouse III (27/06/2008), tel-00309826.
- [22] O. Desplats, P. Gallo, J.B. Doucet, G. Monier, L. Bideux, L. Jalabert, A. Arnoult, G. Lacoste, C. Armand, F. Voillot, C. Fontaine, *Applied Surface Science*, vol. 255 (2009) p. 3897-3901.
- [23] E. Bedel, A. Munoz-Yague, C. Fontaine, C. Vieu, "Improved method for GaAs-(Ga, Al)As epitaxial regrowth", *Materials Science and Engineering B*, vol. 21 (1993) p. 157-160
- [24] S. Ingre, W.M. Lau, and N.S. McIntyre, "An x-ray photoelectron spectroscopy study on ozone treated GaAs surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4 (1986) p. 984.
- [25] M.V. Lebedev, D. Enslin, R. Hunger, T. Mayer, W. Jaegermann *Applied Surface Science*, vol. 229 (2004) p. 226-232.
- [26] Flinn B.J., McIntyre N.S., *Surf. Interface Anal.*, vol. 15 (1990) p. 19.
- [27] King D.E., Fernandez J.E., Swartz W.E., *Appl. Surf. Sci.*, vol. 45 (1990) p. 325.
- [28] A.B. McLean, L.J. Terminello, F.R. McFeely, *Phys. Rev. B*, vol. 40 (1989) p. 11778.
- [29] P.R. Varekamp, W.C. Simpson, D.K. Shut, T.D. Durbin, V. Chakarian, J.A. Yarmoff, *Phys. Rev. B*, vol. 50 (1994) p. 14267.
- [30] V. M. Bermudez, *Applied Surface Science*, vol. 119 (1997) p. 147.
- [31] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben : *Hand book of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Edité par J. Chastain, Publié par Perkin-Elmer corporation (1992).
- [32] J.L. Sullivan, W. Yu, S.O. Saied, *Surface and Interface Analysis*, vol. 22 (1994) p. 515.
- [33] J.L. Sullivan, W. Yu, S.O. Saied, *Applied Surface Science*, vol. 90 (1995) p. 309.
- [34] L.A. Delouise, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 10 (4) (1992) p. 1637.
- [35] L.A. Delouise, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 11 (3) (1993) p. 609.
- [36] Y.G. Li, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, J.C. Zheng, *Applied Surface Science*, vol. 174 (2001) p. 275.
- [37] Y. Misokawa, H. Iwasaki, R.Y. Nishitani, S. Nakamura *J. of. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 14 (1978) p. 129.
- [38] *Hanbook of Chemistry and Physics*.

[39] S. Tougaard Quases IMFP-TPP2M : Calculation of inelastic electron mean free path by TPP2M, Ver 2.1 Copyright © 1998-2000.

[40] J.H. Scofield, J. electron Spectrosc. Relat. Phenom., vol. 8 (1976) p. 129.

[41] OMICRON Nano Technology, User Guide of EA 125 Energy Analyser.

[42] C. D. Thurmond, G. P. Schwartz, G. W. Kammlott, B. Schwartz, J. Electrochem. Soc., vol. 127 (1980) p. 1366-1371.



## **Chapitre 4 : Etude de la nitruration de GaAs**

## 4-1. Introduction

La qualité des couches épitaxiées est fortement dépendante des conditions choisies pour la nucléation des premières monocouches de GaN sur substrat de GaAs (100), comme nous l'avons vu au chapitre 2. Cette étape semble donc cruciale pour la croissance de couche de GaN cubique de qualité. D'autre part, la nitruration apparait comme l'un des procédés les plus prometteurs pour la passivation chimique et électronique des surfaces de GaAs. Les deux raisons principales sont la grande stabilité chimique des liaisons Ga-N et la grande électronégativité de l'azote.

Ces deux applications aux forts potentiels nous ont poussé à étudier la nitruration des substrats de GaAs par exposition à un plasma d'azote actif. Pour cela, nous avons utilisé, pour la création de ce plasma, et contrairement à beaucoup d'autres études (voir chapitre 2), une source GDS (Glow Discharge Source). Cette source est peu puissante (3 à 10 W) et fonctionne à une pression de  $10^{-2}$  Pa, ce qui entraîne la création d'un faible flux d'azote actif.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au GaAs (100) sur lequel une étude détaillée a été réalisée. En effet, la première partie de ce chapitre sera consacrée à la préparation de ces substrats, notamment leur nettoyage chimique et ionique. Puis nous étudierons leur nitruration en fonction de différents paramètres comme la température ou le temps d'exposition. Des mesures électriques viendront compléter cette étude. Ensuite nous exposerons la structuration par recuit des couches de GaN créées.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux applications et perspectives de la nitruration du GaAs. Nous présenterons ainsi l'évolution des structures de GaN créées lorsqu'elles sont exposées à l'air ainsi que la nitruration des orientations (110) et (111) A et B du GaAs en vue d'une application de passivation de pointes STM. La conception de boîtes quantiques de GaN dans GaAs sera également présentée comme une perspective de la nitruration.

Les analyses seront réalisées grâce à différentes techniques permettant de contrôler l'évolution de la composition chimique ainsi que l'épaisseur et la structure des couches de GaN formées en fonction du traitement. Les échantillons seront caractérisés par spectroscopies XPS (énergie de la source X :  $h\nu=1254$  eV et énergie de passage de l'analyseur :  $E_p=20$  eV), d'électrons Auger, REELS et UPS et mesures FTIR. Les informations structurales sont obtenues par diffraction d'électrons lents et microscopie électronique en transmission et à balayage.

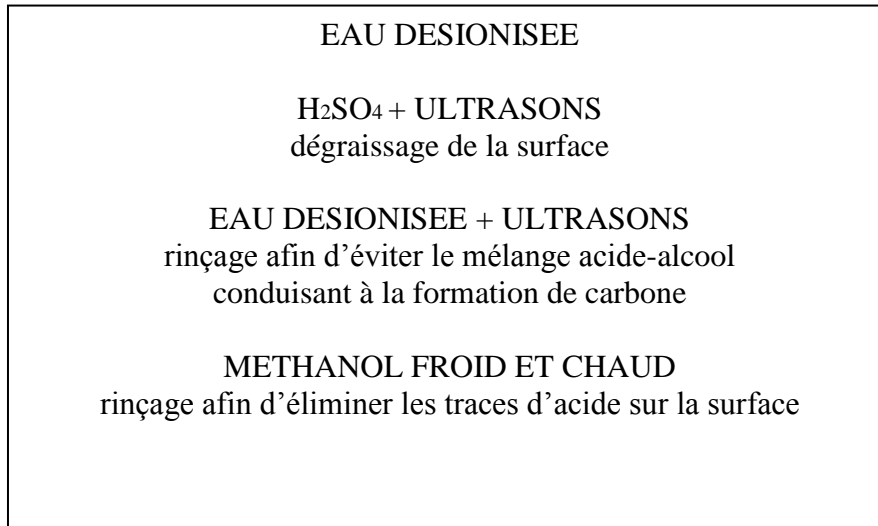
## 4-2. Préparation des échantillons

Les substrats d'arséniure de gallium utilisés pour cette étude sont des substrats commerciaux achetés à la société ACM. Ils se présentent sous la forme de plaquettes circulaires d'une épaisseur de 400  $\mu\text{m}$  et de 2 pouces de diamètre (environ 50 mm). Ces substrats sont réalisés par tirage Czochralski et sont ensuite découpés et polis suivant le plan cristallographique (100). Ces échantillons sont dopés au silicium (type n) et ont une concentration de porteurs  $N_d = 4.9 \times 10^{15}$  atomes / $\text{cm}^3$ .

### 4-2-1 Nettoyage chimique

Les wafers de GaAs sont stockés à l'air et présentent donc une épaisseur d'oxydes natifs importante. De plus diverses pollution peuvent venir altérer leur surface (autres oxydes, graisses,

etc.). Dans un premier temps, il est donc nécessaire de les nettoyer chimiquement. Le processus de nettoyage chimique que nous avons effectué est résumé sur la figure 4-1.



*Figure 4-1 : Processus de nettoyage chimique d'un substrat de GaAs.*

Nous avons réalisé des mesures XPS (figure 4-3) sous ultra-vide et FTIR (figure 4-2) pour mettre en évidence l'effet du nettoyage chimique.

Le spectre XPS avant nettoyage chimique montre la présence de gallium, d'arsenic, de carbone et d'oxygène. Les pics de carbone C<sub>1s</sub> et d'oxygène O<sub>1s</sub> diminuent après ce nettoyage alors que les pics de gallium Ga<sub>3d</sub> et d'arsenic As<sub>3d</sub> augmentent. La surface de GaAs est donc recouverte d'une couche importante constituée d'oxydes et de composés carbonés qui est réduite par le nettoyage chimique.

Nous avons pu préciser la nature des composés présents sur la surface grâce aux spectres FTIR réalisés au synchrotron SOLEIL. En effet, les pics mesurés avant nettoyage montrent la présence de composés carbonés contenant des groupements alcanes (R-CH<sub>2</sub>) et carbonyle (C=O) et des liaisons C-H, du dioxyde de carbone et des oxydes de gallium (voir tableau 4-1). Le pic associé au CO<sub>2</sub> provient principalement d'une absorption due au parcours dans l'air du laser. Les autres pics sont fortement atténués après le nettoyage chimique comme le montre le spectre d'absorbance calculé à partir des spectres enregistrés avant et après le nettoyage.



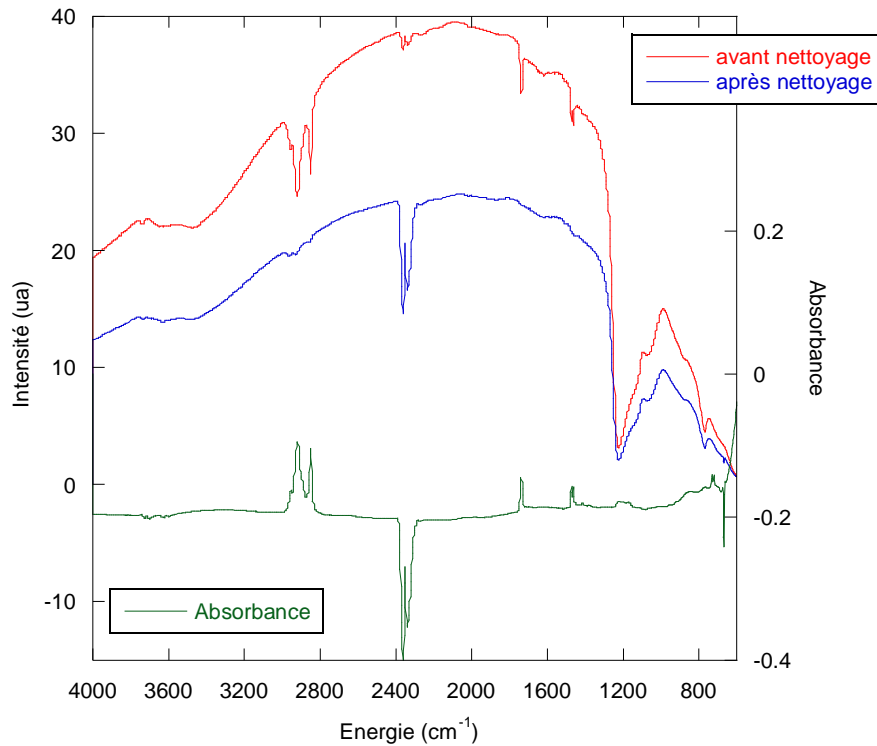


Figure 4-2 : Spectres FTIR et d'absorbance.

Position (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
766	Ga-O
1466	Alcanes R-CH <sub>2</sub>
1735	Carbonyle C=O
2350	CO <sub>2</sub>
2851	Alcanes R-CH <sub>2</sub>
2922	Alcanes R-CH <sub>2</sub>
2963	C-H

Tableau 4-1 : Indexation des pics FTIR.

#### 4-2-2 Nettoyage ionique

Les échantillons nettoyés chimiquement sont ensuite introduits dans l'enceinte ultra-vide. Ils subissent alors un nettoyage ionique in-situ et sont caractérisés par spectroscopie de photoélectrons (XPS). Comme le montre la figure 4-3, les échantillons sont recouverts d'une couche d'oxyde ainsi que d'éléments carbonés provenant de l'exposition à l'air après le nettoyage chimique comme nous venons de le montrer.

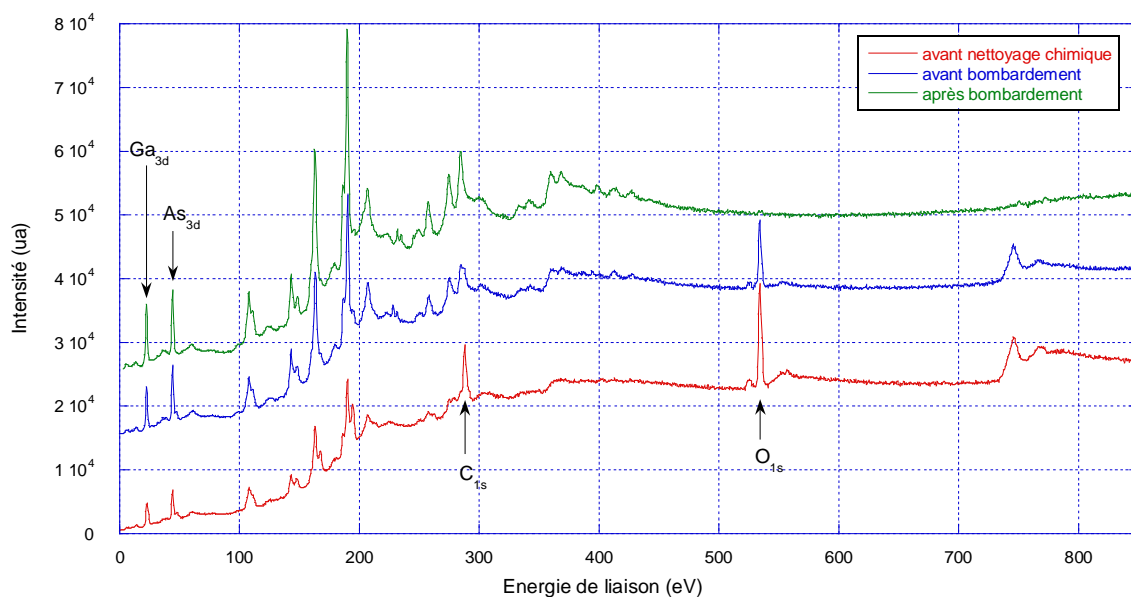


Figure 4-3 : Comparaison des spectres généraux avant nettoyage chimique et avant et après bombardement ionique.

Un bombardement ionique d'ions  $Ar^+$  *in situ* permet alors d'obtenir une surface propre exempte d'oxyde. Les conditions de ce nettoyage ont été déterminées lors de travaux précédents [1-3] réalisés par notre équipe. Les paramètres du bombardement sont : énergie des ions de 1000 eV, une densité de courant de  $5 \mu A/cm^2$  pendant 1 heure et une direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Comme le prouve la figure 4-3, le bombardement ionique supprime la couche d'oxydes présente sur la surface.

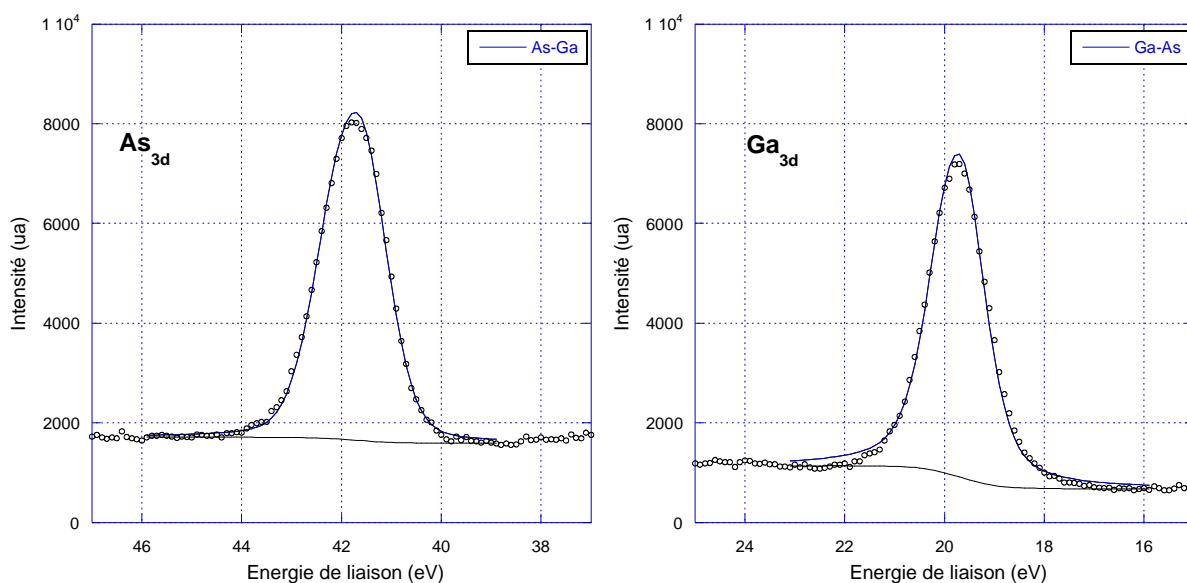


Figure 4-4 : Pics  $As_{3d}$  et  $Ga_{3d}$  après 1h de bombardement d'ions  $Ar^+$ .

D'autre part, la décomposition des pics  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  représentée sur la figure 4-4 ne montrent pas de contribution associée à la formation de gallium ou d'arsenic métallique sur la surface (les paramètres de décompositions sont résumés dans le tableau 4-2 page 97). Cependant la largeur à mi-hauteur du pic de  $Ga_{3d}$  est supérieure à la valeur utilisée tout au long de cette étude, ce qui peut indiquer la présence d'un composé supplémentaire.

Ceci est en accord avec des études précédentes [1-5] sur le bombardement ionique de substrats de GaAs (100). Ces études conduisent, à partir de calculs de concentrations chimiques des espèces Ga et As, à une composition de la surface de type riche en gallium [1-5]. Sullivan et al. [6] attribuent cette composition de surface à un départ préférentiel de l'arsenic bien que les masses atomiques du gallium et de l'arsenic soient très proches (31 g/mol pour Ga et 33 g/mol pour As). Ce départ préférentiel pourrait être lié avec le fait que les énergies de sublimation entre les atomes As et Ga soient différentes. En effet, l'énergie de sublimation, qui représente généralement l'énergie de liaison de surface d'un atome, est l'ordre de 29 kcal mol<sup>-1</sup> pour l'arsenic et 64,9 kcal mol<sup>-1</sup> pour le gallium [6]. Ces résultats nous amènent à penser que le composé supplémentaire difficilement visible sur la décomposition du pic  $Ga_{3d}$  pourrait être un faible excès de gallium sur la surface.

Les mesures de pertes d'énergie effectuées après le bombardement à deux énergies primaires de 400 et 1000 eV vont également dans ce sens. En effet, comme le montre la figure 4-5, seules deux contributions attribuées au GaAs sont visibles sur les courbes des  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$ . La première contribution appelée A est attribuée aux pertes de volume (15.5 eV) et la deuxième appelée B aux pertes de surface du GaAs (11.5 eV) [7-10]. Cependant les positions de ces deux composantes semblent être inférieures aux valeurs de la littérature ce qui peut indiquer la présence de gallium métallique dont les pertes de volume et de surface se situent respectivement à 14 et 10 eV.

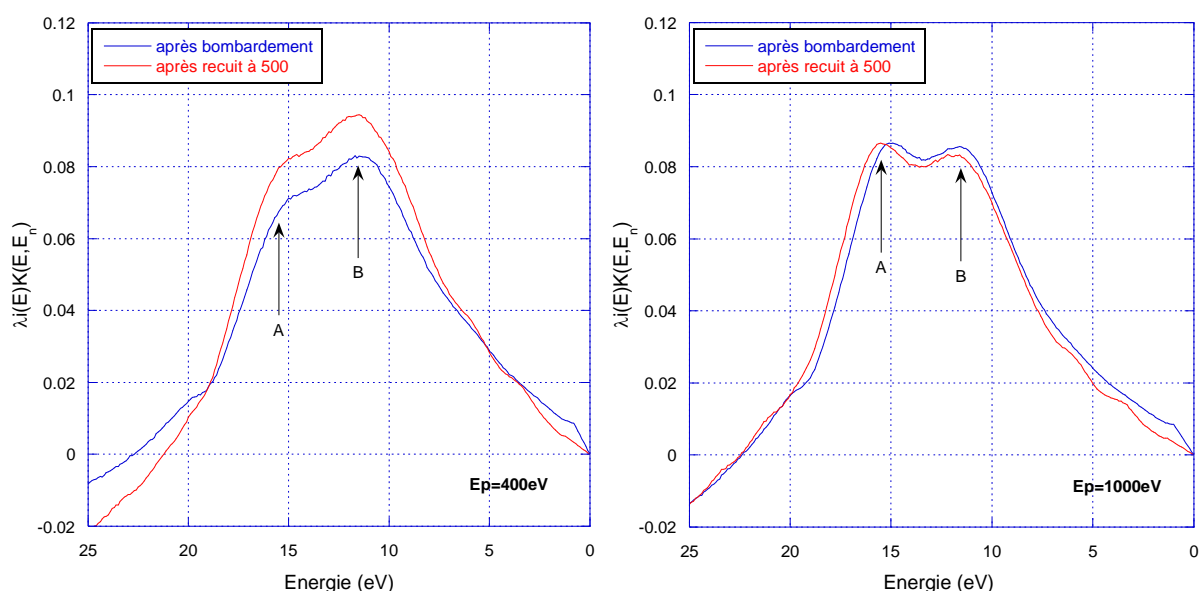


Figure 4-5 : Valeurs  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$  calculées à partir des mesures EELS à des énergies de 400 et 1000 eV après 60 min de bombardement d'ions  $Ar^+$  puis après chauffage à 500°C.

De plus, en utilisant la modélisation des signaux XPS décrite au chapitre 2 (§2-6), les calculs théoriques nous donnent un rapport  $Ga_{3d}/As_{3d}$  de 0.7 pour la schématisation d'un substrat de GaAs

(100) riche gallium (i.e. terminé par une couche complète de gallium). Les rapports expérimentaux après le bombardement se situent le plus souvent aux alentours de 0.8 ce qui permet de penser, là encore, qu'un faible excès de gallium est présent sur la surface. En effet, en rajoutant 50% d'une monocouche de gallium sur la surface, les rapports théoriques amènent à cette valeur.

Enfin, des mesures UPS angulaires ont été réalisées sur les différents échantillons avec une source UV à hélium ( $h\nu=21.2$  eV), l'angle de collection des photo-électrons variant de  $0^\circ$  (émission normale) à  $60^\circ$  par pas de  $15^\circ$ . Ces mesures ne permettent pas une analyse angulaire fine qui conduirait à une reconstruction du schéma de bande de valence car il faudrait un pas en angle plus faible. Il est donc possible qu'en fonction des reconstructions de surface qui conduisent la plupart du temps à une réduction de la première zone de Brillouin, ceci conduise à effectuer plusieurs périodes sur l'intervalle ( $0^\circ$ - $60^\circ$ ). De plus la non-dispersion des différents pics lors de la variation des angles d'émission peut être expliquée par la présence de couches non-cristallines ou par la présence de plusieurs domaines cristallins, le spectre obtenu dans ce cas est en fait un spectre moyen représentatif de l'ensemble des domaines.

Nous voulons donc uniquement mettre en évidence ici les contributions des composés surfaciques et volumiques, une augmentation de la valeur de l'angle d'émission conduisant à un signal relatif plus élevé des contributions surfaciques et volumiques.

Dans la figure 4-6 sont représentés les spectres UPS obtenus sur un échantillon GaAs(100) nettoyé chimiquement et bombardé 60 minutes par des ions  $Ar^+$  pour cinq angles différents, l'origine en énergie est prise au niveau de l'énergie de Fermi mesurée sur un substrat d'or. Deux domaines peuvent être distingués : de 0 à 3 eV et de 3 à 10 eV.

Le premier domaine peut correspondre aux orbitales pz des atomes As situés dans les plans inférieurs. Cependant, la présence de dimères d'arsenic en surface correspondant à des structures situées à 6,5 eV et 9 eV ne semble pas visible ce qui est en accord avec le fait que la surface soit riche Ga.

Le deuxième domaine est dominé par un pic qui est généralement attribué à une émission de volume à une énergie proche de celle du point critique X3 ( $\approx 5$ -6 eV) de la structure de la bande de valence [11]. Cette bande est composée d'états gallium s associés aux états arsenic p.

Lorsqu'on augmente l'angle d'émission ( $60^\circ$ ), une structure aux alentours de 7 eV domine, ce qui peut correspondre à des états s du gallium, en accord avec le fait que la surface soit riche gallium [12].

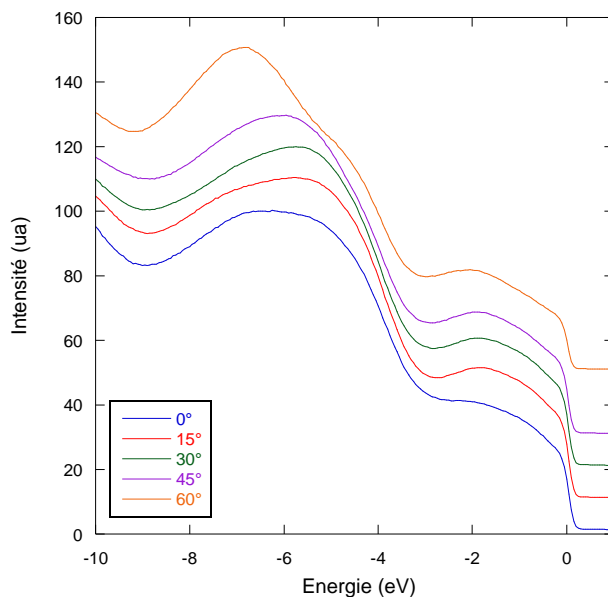


Figure 4-6 : Spectres des bandes de valence après 60 min de bombardement d'ions  $Ar^+$  pour différents angles d'émission.

#### 4-2-3 Reconstruction de la surface après chauffage

Lors de la nitruration, les échantillons sont chauffés à des températures allant jusqu'à 600 °C. Il est donc intéressant de connaître si des modifications de la surface peuvent apparaître lors du chauffage. Nous avons ainsi étudié un échantillon, préalablement nettoyé chimiquement et ioniquement, après un chauffage à 500 °C (qui est la température la plus souvent utilisée dans la suite de l'étude).

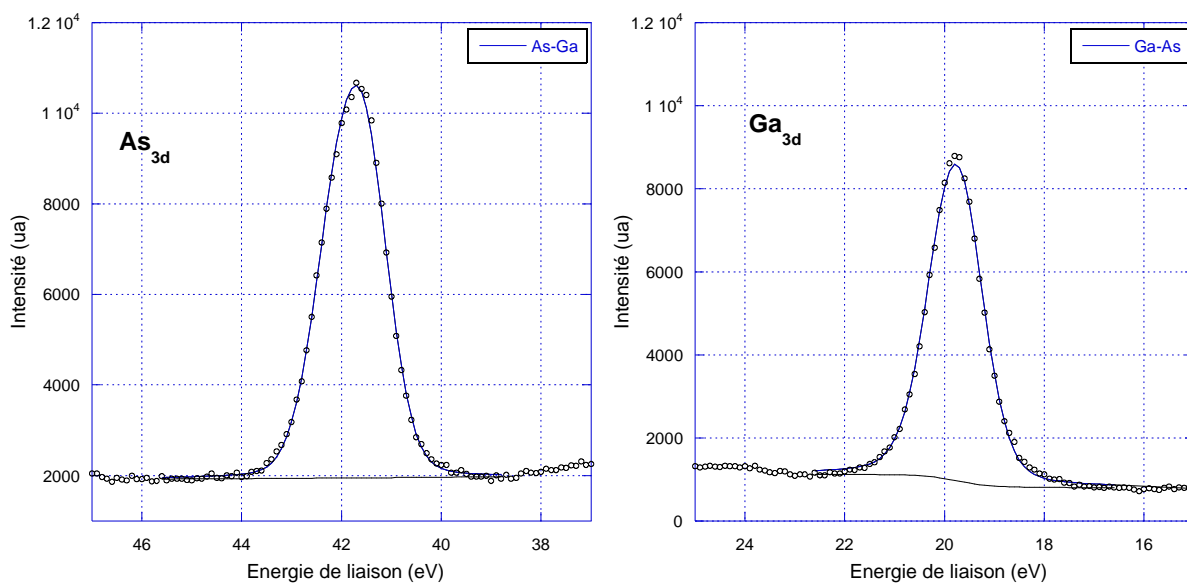


Figure 4-7 : Pics  $As_{3d}$  et  $Ga_{3d}$  après 1h de bombardement d'ions  $Ar^+$  et un chauffage à 500 °C.

Sur les spectres XPS (figure 4-7), il n'y a aucun changement dans les paramètres du pic  $As_{3d}$  après le chauffage. Une faible réduction de la largeur à mi-hauteur du pic  $Ga_{3d}$  passant de 1.2 à 1.1 eV est remarquée mais aucune nouvelle composante autre que celles des liaisons Ga-As ne peut être mise en évidence. De plus, une faible diminution du rapport des niveaux de cœur  $Ga_{3d}/As_{3d}$  passant de 0.8 à 0.75 est notée.

Par ailleurs, les mesures REELS ne montrent qu'aucune nouvelle contribution ne peut être observée avant et après le chauffage sur les spectres effectués à 400 et 1000 eV (figure 4-5). Mais là encore un faible changement apparaît : un shift de 0.3 eV vers les plus hautes énergies peut indiquer la possibilité d'une réorganisation du faible excès de gallium en surface.

Une étude antérieure corrobore ces résultats [3]. Elle montre que le chauffage d'une surface de GaAs sur laquelle a été déposé l'équivalent de 3 monocouches de Ga amène, d'une part, à la restructuration de ce gallium métallique en une couche 2D pour une température de 450 °C et, d'autre part, à l'évaporation de celle-ci pour une température supérieure à 500 °C. L'illustration de ce résultat est présentée sur la figure 4-8 où l'évolution du rapport des signaux XPS  $Ga_{3d}/As_{3d}$  a été tracée en fonction de la température. Après un chauffage à 450 °C, le rapport  $Ga_{3d}/As_{3d}$  est de 1.35, ce qui correspond à trois monocouches de Ga étalées sur la surface. Au-dessus de 500 °C, le rapport diminue à 0.75 montrant ainsi l'évaporation du gallium métallique. Cette valeur, équivalente à celle que nous avons déterminée dans notre étude, est proche de la valeur théorique obtenue pour une surface GaAs (100) riche gallium.

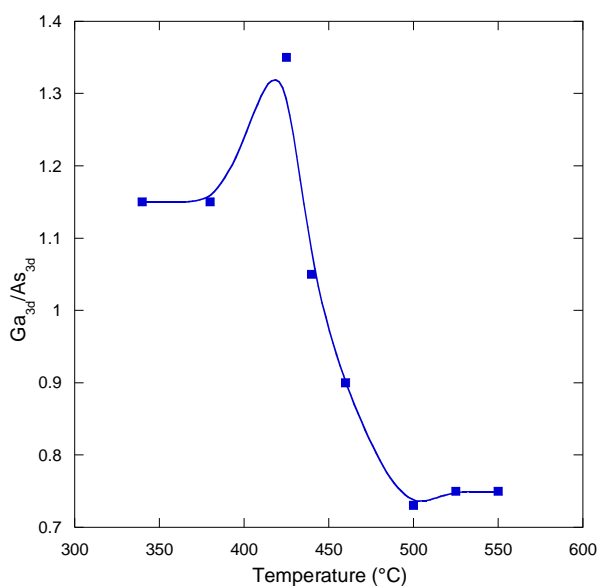


Figure 4-8 : Evolution du rapport des signaux XPS  $Ga_{3d}/As_{3d}$  en fonction de la température pour un échantillon de GaAs recouvert de 3 monocouches de gallium.

Des mesures UPS angulaires ont également été réalisées sur un échantillon après chauffage à 500 °C (figure 4-9), l'angle de collection des photo-électrons variant de 0° (émission normale) à 60° par pas de 15°.

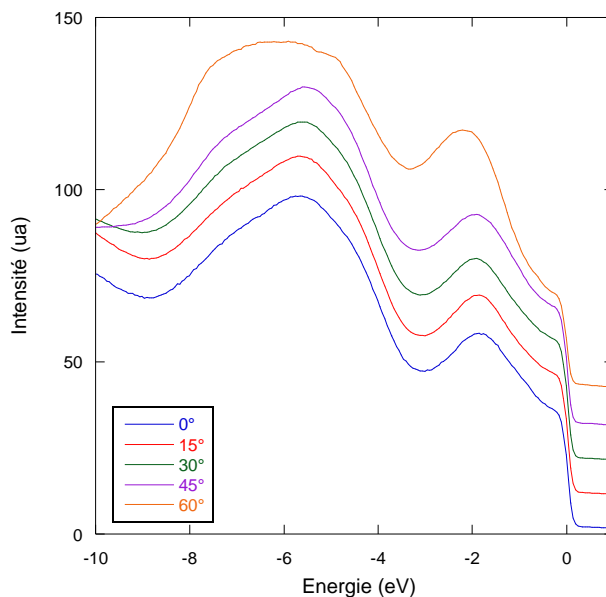


Figure 4-9 : Spectres des bandes de valence après 60 min de bombardement d'ions  $Ar^+$  et un chauffage à 500 °C pour différents angles d'émission.

Les différences entre les structures chauffées et non chauffées se situent principalement au niveau du pic à 2 eV qui est moins apparent pour la structure nettoyée non chauffée. Egalement, la bande à 7 eV est moins prononcée après chauffage et pour les angles d'émission élevés. Ceci montre un réarrangement de la surface.

Pour finir, nous pouvons noter que de nombreuses études [13-18] ont montré qu'une reconstruction de la surface du GaAs (100) en une phase riche Ga de type  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  est obtenue lors du chauffage des échantillons à des températures similaires à celles que nous avons utilisées comprises entre 450 et 600 °C (ce chauffage est effectué sans flux d'arsenic sur la surface). Lors du retour à température ambiante des échantillons, une phase  $(6 \times 6)$  apparaît pour une vitesse de refroidissement lente (0.03 °C/s) comme le résume Ohtake [17]. Pour nos échantillons, cette vitesse est d'environ 1 °C/s après l'arrêt du chauffage. Dans ce cas, les deux phases  $(6 \times 6)$  et  $c(8 \times 2)$  peuvent coexister après refroidissement [17]. Des mesures par LEED ou par STM *in situ* sur nos échantillons permettraient de définir plus précisément la structure obtenue après chauffage.

### 4-3. Nitruration du GaAs (100)

Dans cette partie, nous avons étudié la nitruration de surfaces de GaAs (100) en utilisant la source GDS décrite au paragraphe 1-2-2-3 comme source de production d'azote actif. Les échantillons sont étudiés selon des conditions de nitruration variables : la puissance de la source GDS est comprise entre 3 et 10 W, le temps d'exposition au plasma varie de 0 à 60 minutes et la température de 450 à 620 °C.

#### 4-3-1 Optimisation des conditions expérimentales

Les premières expériences de nitruration du GaAs (100) par plasma d'azote que nous avons réalisées avec la source GDS sont basées sur des travaux antérieurs effectués au sein de l'équipe

[2,8,19]. Elles ont mis en évidence la présence d'oxygène dans les couches de nitrure créées (figures 4-10 a, 4-11 a et 4-12 a). En effet, la décomposition du niveau de cœur  $Ga_{3d}$  exposée sur la figure 4-11 a montre la présence de trois contributions différentes qui, grâce aux paramètres issus de la littérature et décrits dans le tableau 4-2, peuvent être attribuées au substrat GaAs, aux liaisons Ga-N et aux liaisons Ga-O. De plus, une contribution due aux oxydes se retrouve également dans le spectre du niveau 1s de l'azote (figure 4-12 a). D'autre part, le spectre de l' $As_{3d}$  n'indique pas la présence d'oxyde d'arsenic (figure 4-10 a). Nous pouvons donc en conclure que les oxydes sont contenus dans la couche de nitrure créée.

	Types de liaison	Energie de liaison (eV)	FWHM (eV)	%L-%G	Couplage spin-orbite (eV)
$Ga_{3d}$	Ga-Ga	18.9	1.1	50-50	0.45
	Ga-As	19.6	1.1	50-50	
	Ga-N	20.3	1.3	90-10	
	Ga-O	20.9	1.3	90-10	
$As_{3d}$	As-As	-	-	-	0.66
	As-Ga	41.5	1.2	80-20	
	As-N	42.7	-	-	
$N_{1s}$	N-Ga	397.7	1.4	70-30	-
	N-Ga-O	399.0	1.4	70-30	

Tableau 4-2 : Paramètres de décomposition des pics  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  pris pour notre étude et basés sur la littérature [20,22-25].

Ainsi, afin d'optimiser la qualité des couches de nitrure de gallium, nous nous sommes concentré, dans un premier temps, à réduire, jusqu'aux limites de détection de l'XPS, cette proportion d'oxygène. Après plusieurs tests, nous nous sommes aperçu que ni le chauffage ni la pureté (5N) de l'azote introduit n'entraînait de pollution des couches de GaN. En conséquence, le problème se situe dans la production de l'azote actif par la cellule GDS. En effet, les gaz résiduels dans l'enceinte peuvent se physisorber sur les parois de la cellule et, lors de la mise en marche de celle-ci, se mélanger au plasma. Ces gaz, majoritairement composés d'oxydes, deviennent alors très réactifs et participent ainsi en arrivant sur le substrat de GaAs à la création de liaisons avec le gallium et l'azote. Pour remédier à cela, plusieurs purges successives de la cellule GDS permettent l'obtention de couches exemptes d'oxygène comme le montre les figures 4-10 à 4-12 b dans lesquelles aucune contribution Ga-O et N-O n'est visible.



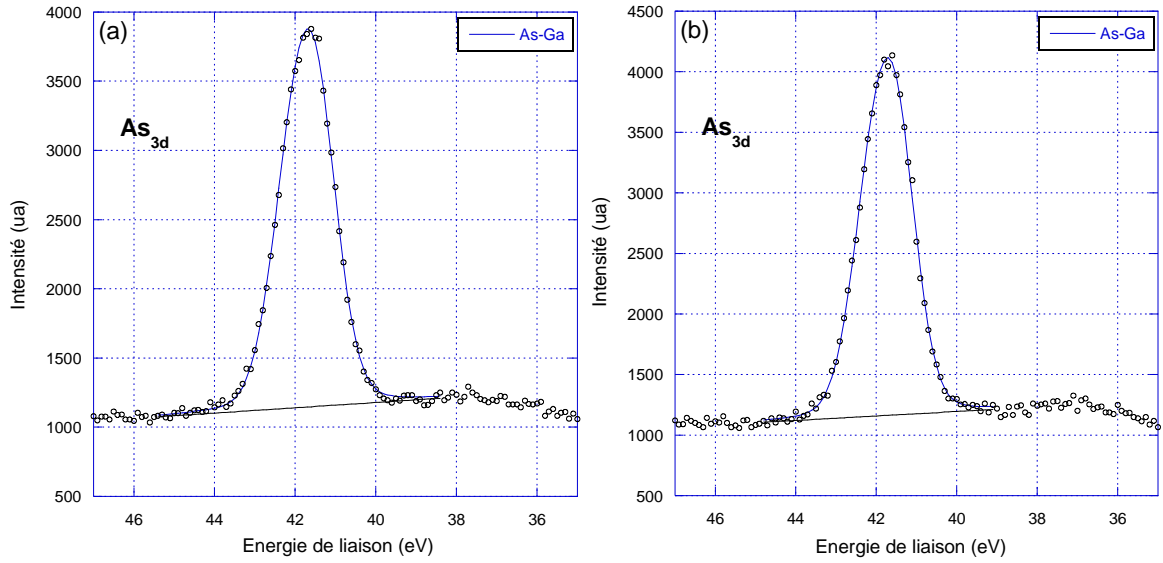


Figure 4-10 : Décomposition des spectres  $As_{3d}$  après nitruration de 60 min avec (a) et sans (b) pollution.

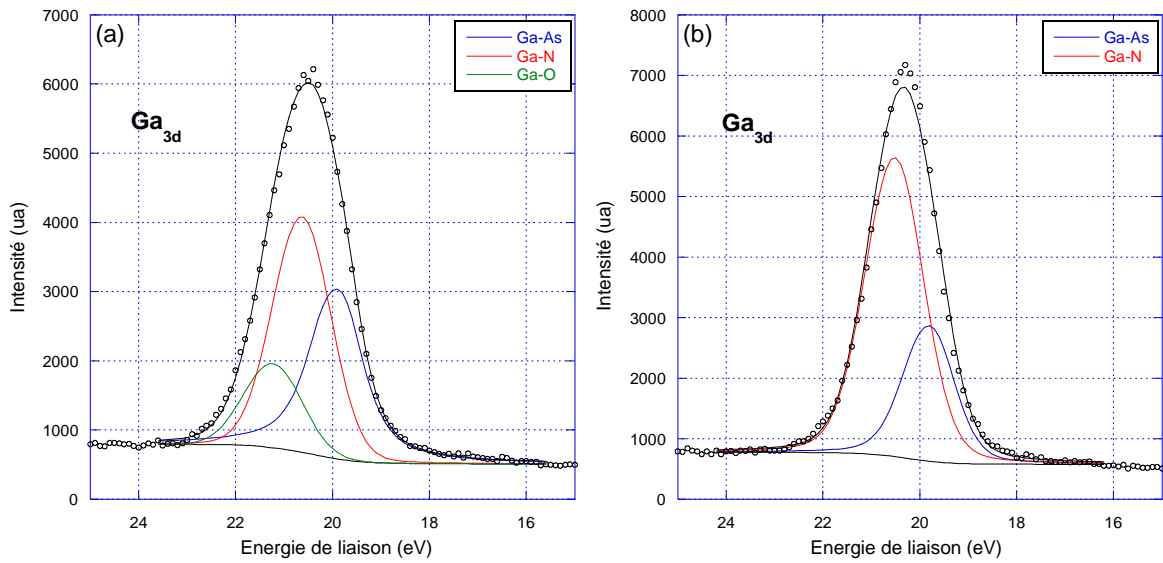


Figure 4-11 : Décomposition des spectres  $Ga_{3d}$  après nitruration de 60 min avec (a) et sans (b) pollution.

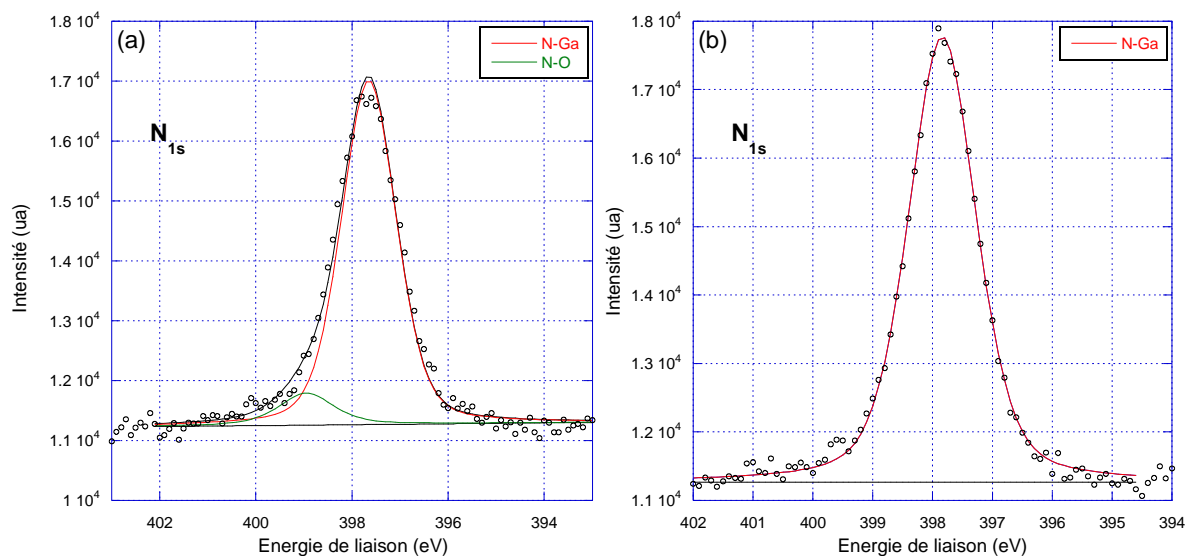


Figure 4-12 : Décomposition des spectres  $N_{1s}$  après nitruration de 60 min avec (a) et sans (b) pollution.

Par ailleurs, afin de valider la bonne qualité des couches de GaN créées, des mesures REELS et UPS ont été réalisées après la nitruration effectuée dans les conditions optimales. Les calculs de  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$  opérés à partir de mesures à des énergies primaires de 400 et 1000 eV et les spectres UV sont représentés respectivement sur les figures 4-13 et 4-14. Les calculs de  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$  sont comparés avec ceux d'un échantillon non nitruré (substrat de GaAs (100) nettoyé chimiquement et ioniquement puis recuit à 500 °C).

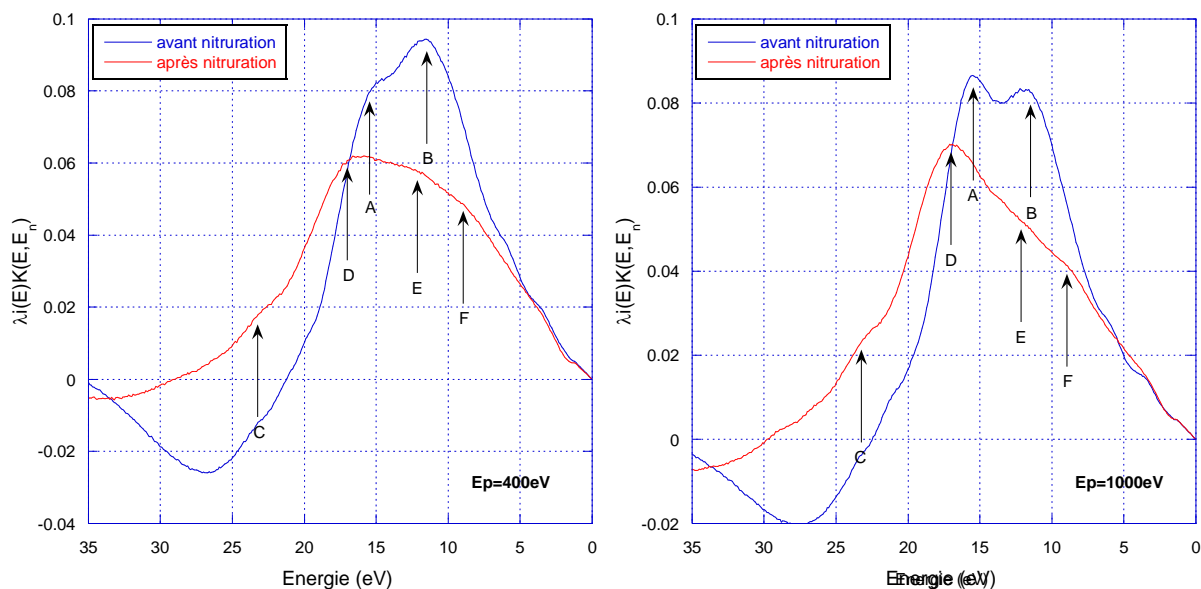


Figure 4-13 : Valeurs  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$  calculées à partir des mesures REELS à des énergies de 400 et 1000 eV avant et après 60 min de nitruration.

Des changements importants sont constatés sur les spectres  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$  entre avant et après nitruration. En effet, les plasmons de volume noté A et de surface noté B du GaAs laissent place à ceux du GaN situés respectivement à 17 eV (D) et 12 eV (E) [8]. Le pic F mesuré à environ 9 eV représente des transitions électroniques interbandes du GaN [8,25]. Une autre composante est visible vers 23 eV (C), elle provient d'émissions dans la bande d du GaN [9].

Les spectres de bande de valence montrent qu'après nitruration, une nouvelle structure apparaît à une énergie légèrement supérieure à 4 eV qui pourrait correspondre aux liaisons N2p-Ga4s [26-28]. De plus, l'augmentation de cette contribution avec l'angle d'émission confirme la présence surfacique du GaN. Par ailleurs, le pic précédemment attribué à l'As p vers 2 eV (voir § 4-2-2) diminue avec l'angle d'émission, ce qui confirme l'absence d'arsenic dans la couche de nitrure.

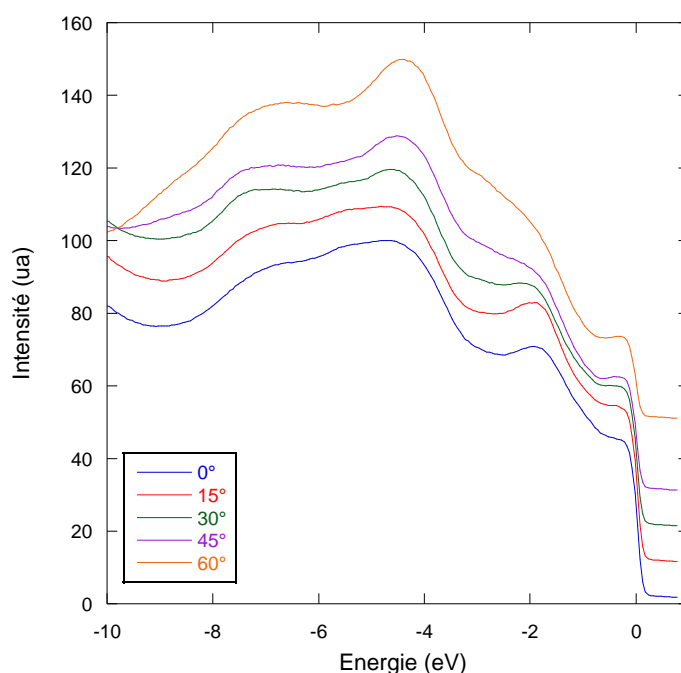


Figure 4-14 : Spectres des bandes de valence après 60 min de nitruration.

#### 4-3-2 Modélisation des couches de GaN/GaAs

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier en détail l'influence de plusieurs paramètres sur la nitruration du GaAs (100). Mais auparavant, afin de quantifier les couches de GaN créées, il est important de construire un modèle permettant de quantifier les signaux XPS. Pour cela nous nous sommes appuyés sur la décomposition des niveaux de cœur. Nous pouvons remarquer sur les figures 4-10 b et 4-12 b que les pics  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  ne comportent qu'une seule composante correspondant respectivement aux liaisons As-Ga et N-Ga. De plus la décomposition du pic  $Ga_{3d}$  (figure 4-11 b) fait apparaître deux contributions dues aux environnements arsenic et azote du gallium. Nous insistons ici sur le fait qu'il n'y a pas de création d'arsenic sous forme métallique ou de liaisons As-N dans la couche de GaN élaborée suivant notre méthode. En effet, certains auteurs [28-30] ont pu mettre en évidence ce phénomène dans d'autres processus de nitruration. La figure 4-15 montre une représentation schématique de la zone superficielle de l'échantillon nitruré.

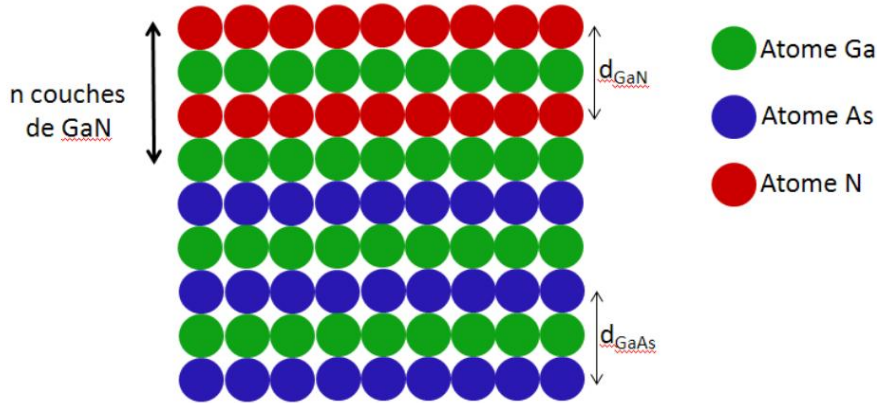


Figure 4-15 : Schématisation des couches de GaN/GaAs (100).

Le calcul théorique des signaux XPS est basé sur la modélisation exposée dans le chapitre 2 (§2-6) où sont déterminés les calculs des intensités  $I_{Ga3d}$  et  $I_{As3d}$  provenant d'une matrice de GaAs (100). La modélisation des couches de nitrure reprend la même schématisation et permet la détermination des rapports théoriques entre les signaux provenant des niveaux de cœur  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$ . Une proportion d'oxygène peut également être prise en compte dans ces calculs afin de quantifier une éventuelle pollution. Les paramètres utiles à ces calculs sont exposés dans le tableau 4-3.

Ainsi nous pouvons définir les rapports :

$$R_{Ga3d/As3d} = \frac{\alpha_{Ga}^n(GaN) \times I_{Ga3d}(GaAs) + I_{Ga3d}(GaN)}{\alpha_{As}^n(GaN) \times I_{As3d}(GaAs)} \quad (4-1)$$

$$R_{N1s/Ga3d} = \frac{I_{N1s}(GaN)}{\alpha_{Ga}^n(GaN) \times I_{Ga3d}(GaAs) + I_{Ga3d}(GaN)} \quad (4-2)$$

$$R_{Ga-N/Ga-As} = \frac{I_{Ga3d}(GaN)}{\alpha_{Ga}^n(GaN) \times I_{Ga3d}(GaAs)} \quad (4-3)$$

Avec :

$$I_{Ga3d}(GaN) = \frac{F_{Ga(100)} \times (1 - \alpha_{Ga}^n(GaN))}{1 - \alpha_{Ga}^2(GaN)}$$

et

$$I_{N1s}(GaN) = \frac{F_{N(100)} \times \alpha_N(GaN) \times (1 - \alpha_N^n(GaN))}{1 - \alpha_N^2(GaN)}$$

Nous pouvons alors estimer l'épaisseur de GaN créée par la comparaison de ces rapports aux résultats expérimentaux. L'évolution de ces rapports calculés en fonction de l'épaisseur (nombre de couches  $n \times$  épaisseur d'une couche  $d_{\text{GaN}}$ ) de GaN créée sur GaAs (100) est exposée sur la figure 4-18 page 104.

Niveau de cœur de l'électron émis	Matrice traversée	$\lambda_i$ (Å) [31]	$\alpha$	$\sigma$ [32]	T [33]
$\text{Ga}_{3d}$	GaAs	26.4	0.89	1.19	$8.11 \times 10^{-4}$
	GaN	24	0.89		
$\text{As}_{3d}$	GaAs	26	0.89	1.97	$8.24 \times 10^{-4}$
	GaN	23.5	0.89		
$\text{N}_{1s}$	GaN	14	0.84	1.77	$1.17 \times 10^{-3}$

Tableau 4-3 : Paramètres utiles aux calculs de modélisation.

#### 4-3-3 Etude en fonction de la température de nitruration

Dans cette partie, nous avons étudié l'épaisseur de GaN créée sur GaAs (100) en fonction de la température de nitruration. Les conditions expérimentales sont : une puissance de la source GDS de 3 W, un temps d'exposition au plasma d'azote de 60 min et une température de substrat de 450, 550 et 620°C.

La figure 4-16 présente les pics  $\text{Ga}_{3d}$ ,  $\text{As}_{3d}$  et  $\text{N}_{1s}$  enregistrés pour les différents temps de nitruration. Ces spectres ont été normalisés sur le pic d' $\text{As}_{3d}$ .

Nous pouvons constater que les contributions liées aux liaisons Ga-N augmentent en fonction de la température de nitruration. Les estimations des épaisseurs de GaN créées sont respectivement de 1.8, 2.1 et 2.8 nm pour les températures de 450, 550 et 620 °C. Nous pouvons donc constater que l'épaisseur de GaN augmente en fonction de la température de nitruration.

Ce phénomène est cohérent avec les résultats obtenus par Losurdo et al. [34]. Li et al. [23] ont également effectué des études sur l'influence de la température de nitruration réalisée par bombardement d'ions  $\text{N}_2$  d'énergie 1,2 keV. Ils concluent que le degré de nitruration augmente avec la température jusqu'à 450 °C, puis commence à diminuer au-delà de cette valeur. A contrario, Hill et al. [35] remarquent que ce taux est faible jusqu'à 450 °C puis devient très rapide au-dessus de 600 °C grâce à une méthode de nitruration par plasma RF d'azote.

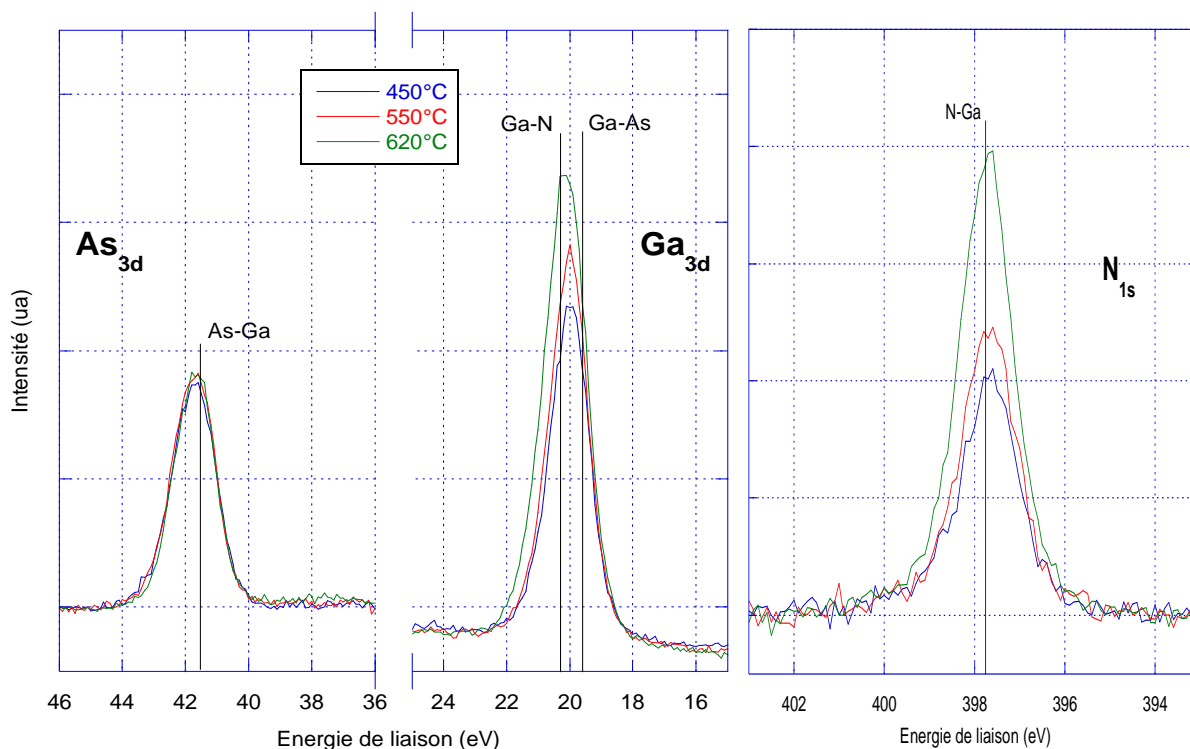


Figure 4-16 : Evolution des pics  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  en fonction de la température de nitruration.

#### 4-3-4 Etude en fonction du temps de nitruration

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'épaisseur de GaN créée sur GaAs (100) en fonction du temps de nitruration. Les conditions expérimentales sont : une température de substrat de 500°C, une puissance de la source GDS de 10 W et un temps d'exposition au plasma d'azote variant de 0 à 60 min. Des analyses XPS et AFM ont été réalisées pour chaque durée d'exposition au plasma.

La figure 4-17 présente les pics  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  enregistrés pour les différents temps de nitruration. Ces spectres ont été normalisés sur le pic d' $As_{3d}$ .

Nous pouvons remarquer que la largeur à mi hauteur du pic  $As_{3d}$  n'évolue pas au cours de la nitruration. A contrario, le spectre du niveau de cœur  $Ga_{3d}$  montre clairement un décalage vers les plus hautes énergies de liaison. Ceci est dû à l'augmentation de la contribution des liaisons Ga-N située à 20.3 eV avec le temps de nitruration. Ce résultat est corrélé avec l'évolution du pic  $N_{1s}$  qui croît également avec le temps de nitruration. La position en énergie de ces pics est en accord avec les valeurs de la littérature regroupées dans le tableau 4-2 page 97.

A partir des spectres XPS, nous pouvons calculer les rapports  $R_{Ga3d/As3d}$ ,  $R_{N1s/Ga3d}$  et  $R_{Ga-N/Ga-As}$ . Ces calculs sont reportés sur la figure 4-18 de manière à lire graphiquement à l'aide des courbes théoriques (voir calcul §4-3-2) l'épaisseur de GaN créée.

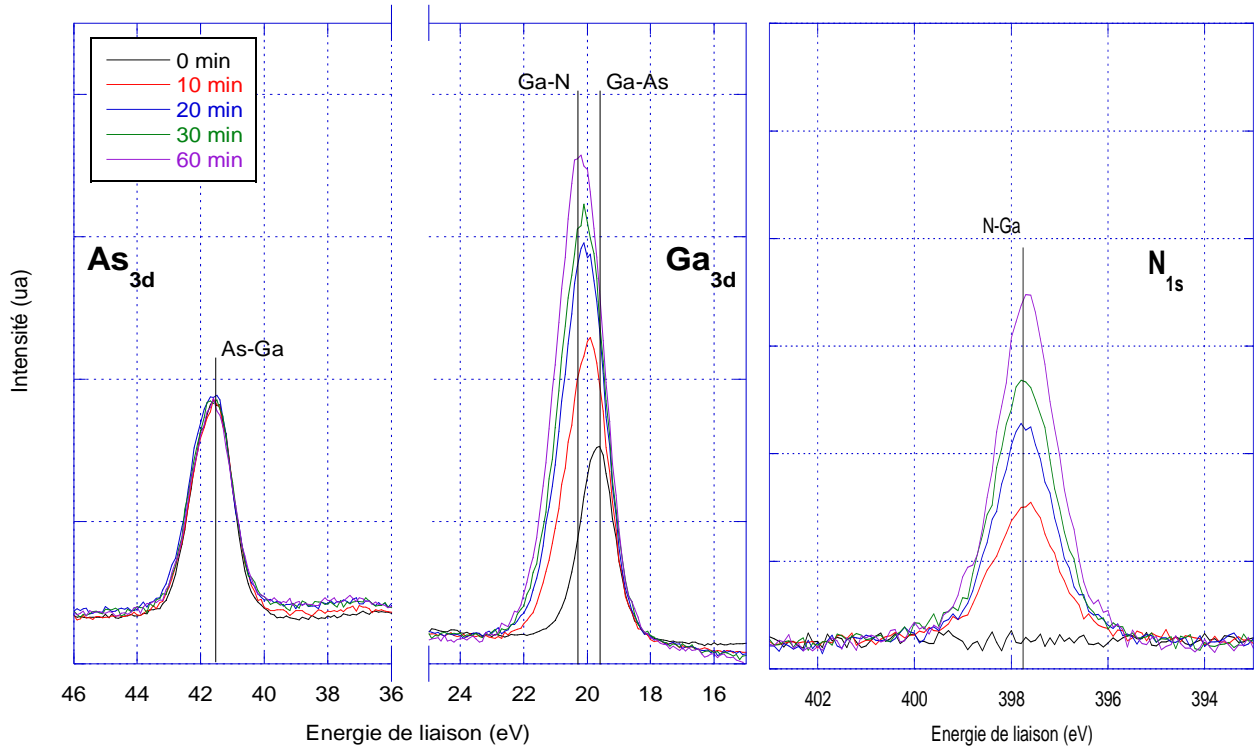


Figure 4-17 : Evolution des pics  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  en fonction du temps de nitruration pour une température de  $500^{\circ}C$ .

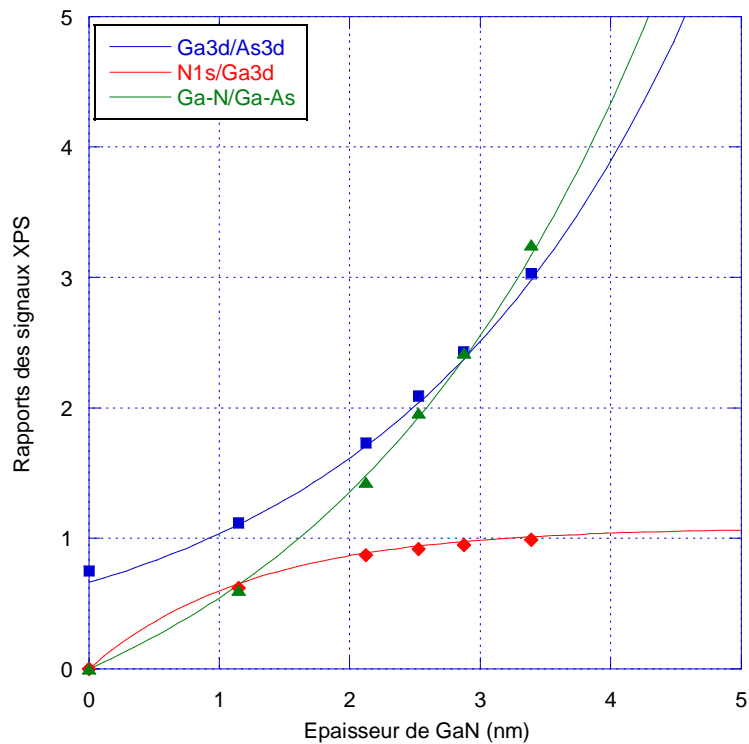


Figure 4-18 : Calcul des rapports théoriques  $Ga_{3d}/As_{3d}$ ,  $N_{1s}/Ga_{3d}$  et  $Ga-N/Ga-As$  en fonction du nombre de couches de  $GaN/GaAs(100)$  (courbes) et report des rapports expérimentaux (points).

Cette comparaison entre les données expérimentales et les calculs théoriques permet ainsi l'estimation de l'épaisseur de GaN créée sur la surface. Cette épaisseur en fonction du temps de nitruration a été représentée sur la figure 4-19.

L'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de nitruration montre que le taux de nitruration ( $\frac{\delta}{\delta t}$ (épaisseur de GaN)) diminue avec le temps d'exposition au plasma pour devenir pratiquement nul après 60 minutes de nitruration. Un phénomène de saturation est alors constaté. Le même type d'évolution a été décrit par Hill et al. [35] qui ont réalisé la nitruration de surface de GaAs (100) à l'aide de plasma d'azote créé par radiofréquence. Cette évolution de l'épaisseur en fonction du temps de nitruration est corrélée avec la variation de la largeur à mi-hauteur du pic  $Ga_{3d}$  qui expose également ce phénomène de saturation (figure 4-19).

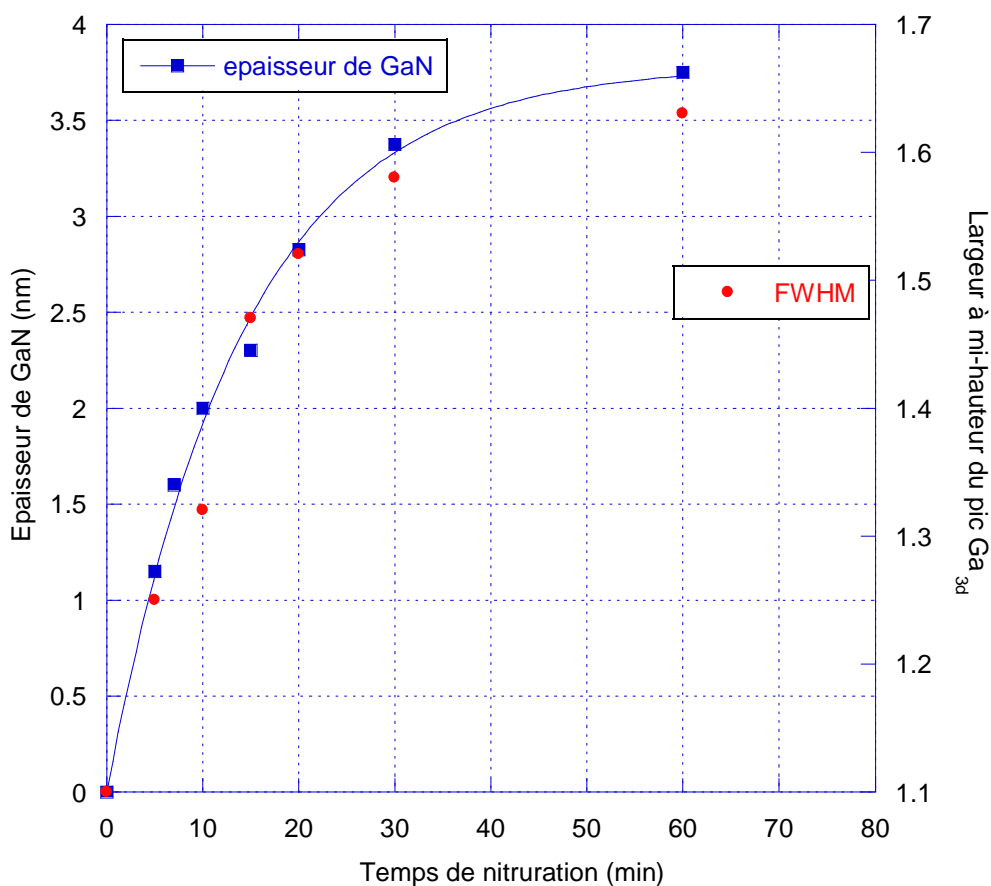
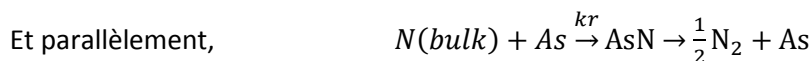


Figure 4-19 : Evolution de l'épaisseur de GaN créée sur GaAs (100) et largeur à mi-hauteur du pic  $Ga_{3d}$  en fonction du temps de nitruration.



Par ailleurs, Losurdo et al. [34] ont mis en évidence la cinétique des réactions ayant lieu durant l'exposition d'un substrat de GaAs à un plasma d'azote par radiofréquence. D'après ces auteurs, la nitruration du GaAs est basée selon le modèle chimique suivant :



Avec :

D : le coefficient de diffusion des atomes N,

k : le taux réel de réaction à la surface de GaAs,

kr : la constante de vitesse de la réaction de recombinaison des atomes N en N<sub>2</sub> et AsN.

En utilisant les taux de diffusion, de recombinaison et de réaction des atomes d'azote pendant la nitruration, ces mêmes auteurs ont montré que la relation entre le temps d'exposition et l'épaisseur de GaN créée pouvait s'écrire :

$$t = \frac{a(D+ak_r)}{kDC_0} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) - \frac{k_r a}{kDC_0} x + \frac{1}{2DC_0} x^2 \quad (4-4)$$

Avec :

a : l'épaisseur de GaN à saturation,

C<sub>0</sub> : la densité d'atomes N à la surface du substrat.

Les valeurs expérimentales peuvent alors être fittées par cette relation. Les résultats obtenus par Losurdo et al. montrent que le terme de deuxième degré en x<sup>2</sup> peut être négligé devant les autres termes. Nous retrouvons ce même résultat pour nos expériences de nitruration. Ainsi la formule 4-4 amène à :

$$t = \frac{(1+ab)}{k'} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) - \frac{b}{k'} x \quad (4-5)$$

Avec :  $b = \frac{k_r}{D}$  et  $k' = \frac{kC_0}{a}$ .

Le tableau 4-4 regroupe les valeurs que nous avons obtenues par fittage des points x(t) de la figure 4-19 grâce à la formule 4-5 ainsi que certains résultats de Losurdo et al.

Paramètres	Résultats de Losurdo et al. [34]			Nos résultats 500°C
	70 °C	250 °C	450 °C	
a (nm)	2.8	4.1	5.4	3.8
b	1.04	1.15	1.57	0.0042
k'	4.51	5.50	6.02	0.066

Tableau 4-4 : Paramètres calculés grâce au modèle développé par Losurdo et al.

Le paramètre  $b$  est une mesure de la réaction d'inhibition provoquée par l'arsenic libre ( $D$  dépend principalement de la température). En effet, dans le modèle chimique exposé précédemment, l'arsenic peut se combiner avec l'azote pour former de l'AsN (constante de réaction  $k_r$ ) et limiter ainsi la création de GaN. Les paramètres  $b$  trouvés par Losurdo, quelque soit la température de nitruration, montrent que cette recombinaison de l'arsenic libre est importante. Ce résultat est en accord avec les mesures XPS et d'ellipsométrie que ces auteurs ont réalisées et qui montrent la présence d'arsenic dans la couche de nitrure formée. A l'inverse, nos résultats amènent à une valeur de  $b$  beaucoup plus petite (environ 300 fois moins), ce qui démontre un taux de recombinaison en AsN très faible. Là encore, ce résultat va dans le même sens puisqu'aucune présence d'AsN n'a été mise en évidence dans nos analyses XPS (§ 4-3-1).

Le paramètre  $k'$  que nous avons calculé est deux ordres de grandeur plus petit que les valeurs trouvées par Losurdo et al. Ceci vient principalement du fait que ces auteurs ont utilisé une source RF travaillant à 200 W avec une pression de 26 Pa alors que notre source GDS travaille à une puissance de 5 W et une pression de  $10^{-1}$  Pa, ce qui entraîne une densité d'atomes azote sur la surface du substrat largement inférieure dans nos expériences. Cependant, nous observons que la valeur de  $a$  obtenue avec nos mesures (3.8 nm) est seulement inférieure de 30% à celle trouvée par ces auteurs (5.4 nm) pour une température de nitruration proche (450 et 500 °C).

Des mesures AFM ont été réalisées *ex situ*. L'appareil utilisé est de marque Pacific Nanotechnology model, les meilleurs résultats sont obtenus en mode tapping dans le cas de surfaces peu rugueuses. C'est donc le mode que nous avons utilisé pour caractériser nos échantillons nitrurés. Les images AFM enregistrées sont exposées sur la figure 4-20 pour différents temps de nitruration.

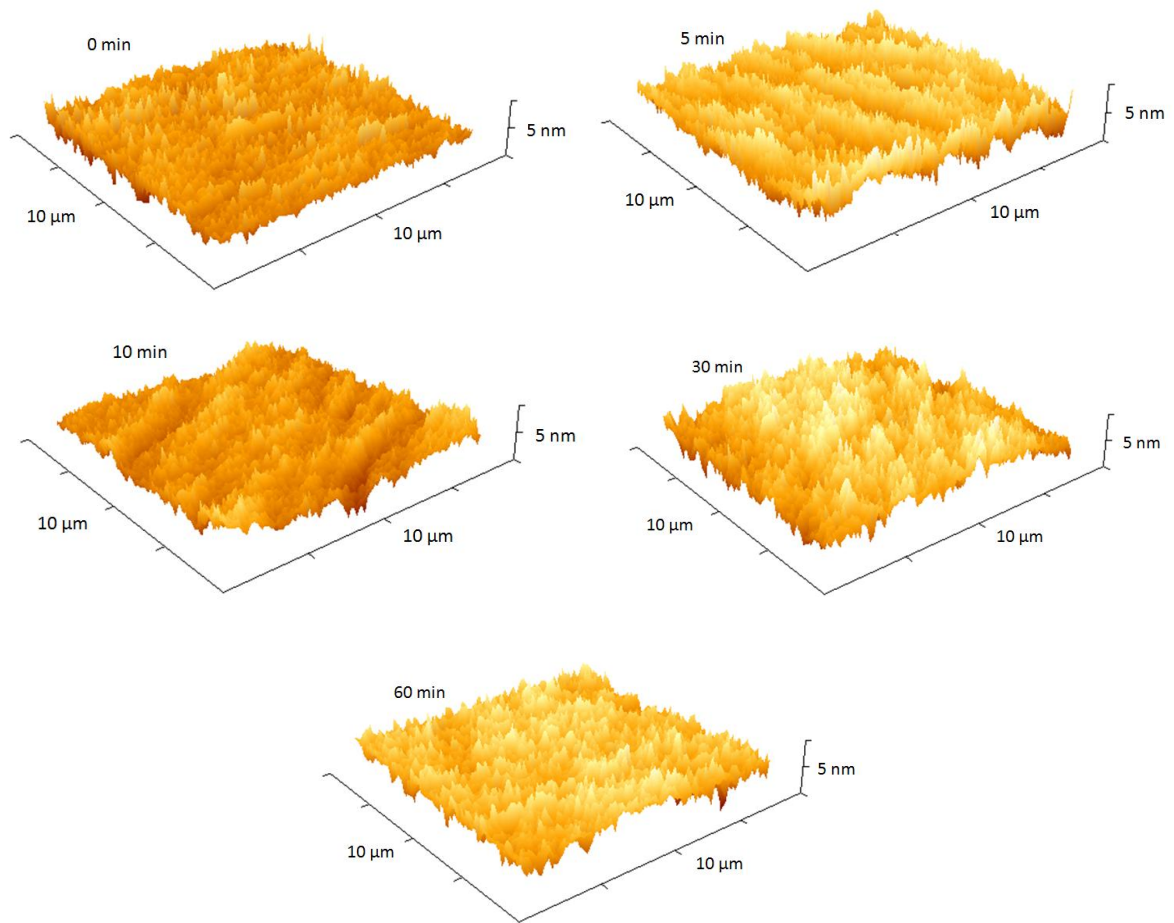


Figure 4-20 : Images AFM pour les échantillons nitrurés à 500 °C pendant 0 min, 5 min, 10 min, 30 min et 60 min.

La rugosité des surfaces obtenues après nitruration est quantifiée par le RMS (Root Mean Square). Ce paramètre est tracé en fonction du temps de nitruration sur la figure 4-21.

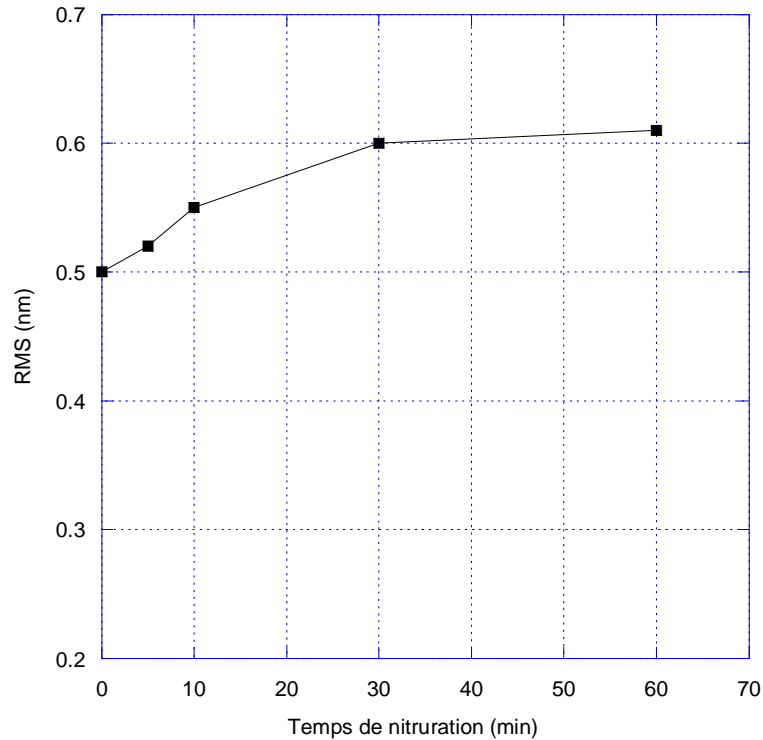


Figure 4-21 : Rugosité (RMS) mesurée en fonction du temps de nitruration.

Le RMS, ayant une valeur de 0.50 nm avant la nitruration, augmente avec le temps d'exposition au plasma pour atteindre 0.60 nm après 30 min. Ensuite, cette valeur reste stable. Cette variation, bien que peu importante, peut être corrélée avec l'évolution de l'épaisseur de GaN créée en fonction du temps de nitruration décrit sur la figure 4-19. Ainsi, une fois que l'épaisseur maximale de nitrure est obtenue, le plasma d'azote actif semble ne plus avoir d'effet sur les caractéristiques de la surface exposée.

#### 4-3-5 Etude électrique

Afin de compléter la caractérisation des couches de GaN créées, des mesures électriques ont été effectuées sur trois échantillons : un substrat de GaAs (100) servant de référence, un échantillon nitruré et un échantillon nitruré et recuit à 500°C. Pour cela, des mesures de courant/tension et de capacité/tension à haute fréquence (1 MHz) ont été réalisées au laboratoire AMEL (Applied MicroElectronic Laboratory) de l'université de Sidi Bel abbès en Algérie avec qui nous avons une collaboration dans le cadre d'un contrat CMEP. Les courbes I(V) permettent de déterminer le courant de saturation  $I_s$ , le facteur d'idéalité  $n$ , la résistance série  $R_s$  ainsi que la hauteur de barrière  $\Phi_B$  alors que les courbes C(V) conduisent au dopage du substrat  $N_d$ , à la tension de diffusion  $V_d$  et à la hauteur de barrière  $\Phi_{bn}$  de la structure métal/semi-conducteur.

Le GaAs (100) employé est dopé au silicium et il est de type n. Pour la caractérisation électrique, la grille métallique de la diode est réalisée par contact temporaire de mercure. Ainsi les structures étudiées sont de type Hg/GaN/GaAs. Les propriétés et conditions de préparation des échantillons utilisés dans cette étude sont regroupées dans le tableau 4-5.

Echantillon	Dopage (cm <sup>-3</sup> )	Conditions de nitruration	Recuit	Epaisseur de GaN (nm)	Contact
A	4.9 × 10 <sup>15</sup>	-	-	-	Hg
B	4.9 × 10 <sup>15</sup>	500°C, 5 W, 60 min	-	2.4	Hg
C	4.9 × 10 <sup>15</sup>	500°C, 5 W, 20 min	500 °C	1.8	Hg

Tableau 4-5 : Propriétés et conditions de préparation des échantillons

#### 4-3-5-1. Caractéristique I(V)

La figure 4-22 regroupe les courbes I(V) des différents échantillons. La tension appliquée à la structure varie de -4 à 5 V. Ces courbes montrent un effet de redressement et une allure exponentielle des caractéristiques courant-tension en mode direct (pour les tensions positives) et une caractéristique linéaire presque confondue avec l'axe des x en mode inverse (courant inverse très faible). Nous pouvons en conclure que le contact obtenu sur nos structures est un contact Schottky (redresseur).

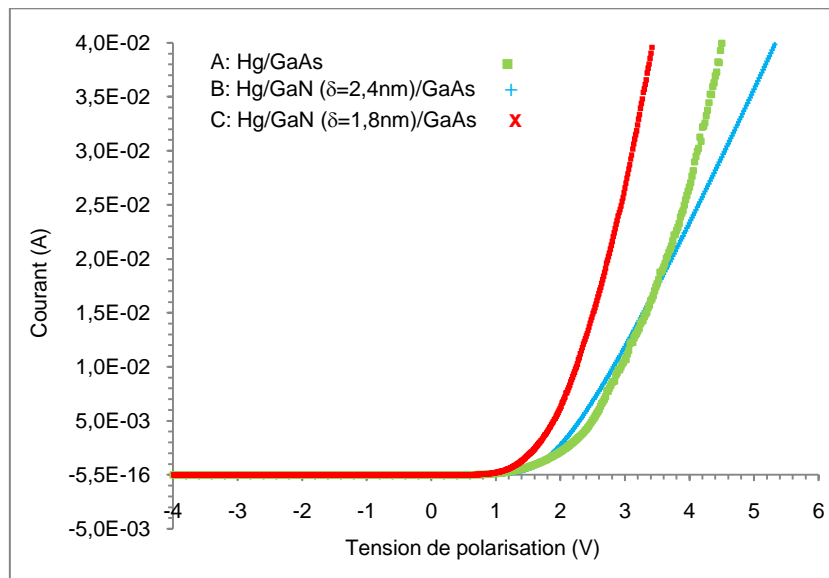


Figure 4-22 : Mesures I(V) en fonction de la tension de polarisation pour les échantillons A, B, C.

La formule caractéristique du courant traversant une diode Schottky utilisée pour déterminer les paramètres électriques est donnée par [36-38] :

$$I = I_s \left[ 1 - \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \right] \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right)$$

Avec :

q : charge de l'électron ;

k : la constante de Boltzmann ;

$I_s$  : courant de saturation ;

T : température ;

n : le facteur d'idéalité.

A partir de cette équation, les courbes  $\text{Ln} \left[ \frac{I}{1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)} \right]$  en fonction de la tension de polarisation V peuvent être tracées. Elles sont représentées sur la figure 4-23.

Pour les faibles courants, la tension de polarisation peut être considérée comme égale à la tension appliquée aux bornes de la couche de déplétion du semi-conducteur. La droite d'interpolation de la première région linéaire de la courbe  $f(V) = \text{Ln} \left[ \frac{I}{1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)} \right]$  permet alors de déterminer le courant de saturation  $I_s$  et le facteur d'idéalité n de la structure qui traduit l'écart entre le comportement idéal et réel d'une structure. Cette droite d'interpolation a pour équation  $Y = A x + B$ , avec  $A = \frac{q}{nkT}$  et  $B = \text{Ln}(I_s)$ .

Connaissant le courant de saturation, la hauteur de barrière  $\Phi_b$  à l'origine (polarisation nulle) se calcule suivant la relation :

$$\Phi_B = -\frac{kT}{q} \text{Ln} \left[ \frac{I_s}{S \times A^* \times T^2} \right]$$

Avec S la surface du contact et  $A^*$  la constante de Richardson.

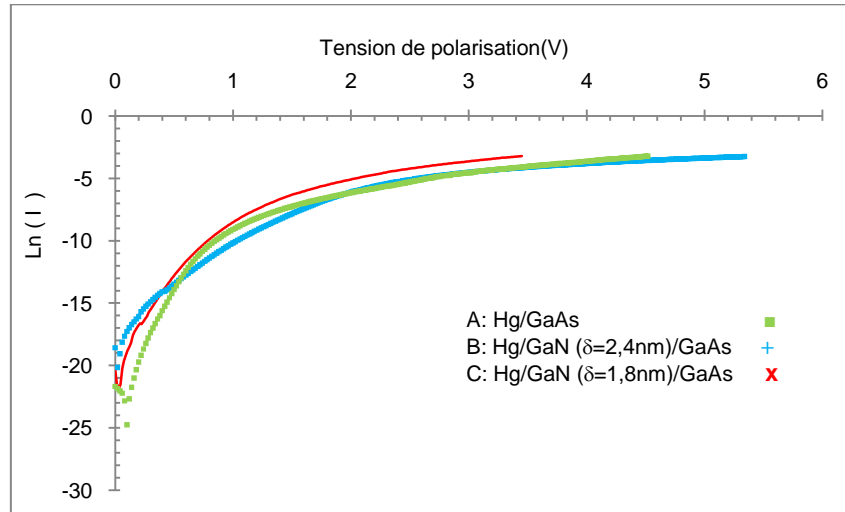


Figure 4-23 : Variations de  $\ln \left[ \frac{I}{1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)} \right]$  en fonction de la tension de polarisation pour les échantillons A, B, C.

Pour la seconde partie de la courbe  $f(V) = \ln \left[ \frac{I}{1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)} \right]$ , l'effet de la résistance série ne peut être négligé. La résistance série se calcule alors de la manière suivante :

$$R_s = \frac{\Delta V}{I}$$

Les paramètres électriques évalués à partir de la caractéristique I(V) sont regroupés dans le tableau 4-6.

Echantillon	$I_s$ (A)	n	$q\Phi_B$ (eV)	$R_s$ ( $\Omega$ )
A	5.11 E-12	1.26	0.90	107
B	2.06 E-09	2.81	0.78	117
C	2.79 E-10	1.39	0.83	86

Tableau 4-6 : Résultats des mesures I(V).

Le courant de saturation, le facteur d'idéalité ainsi que la résistance série augmentent après l'opération de nitruration. En effet, la couche de GaN est probablement amorphe par conséquent le nombre de défauts et de dislocations augmente après la nitruration. Mais, les valeurs de ces paramètres ( $I_s$ , n,  $R_s$ ) diminuent lorsqu'on effectue un recuit. Ce dernier a probablement permis de restructurer et de réarranger le film de GaN.

4-3-5-2. Caractéristique C(V)

Pour calculer la tension de diffusion ainsi que le dopage, nous avons tracé la caractéristique  $1/C^2$  en fonction de la tension de polarisation (figure 4-24), à partir de l'équation suivante [38] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_s q N_d} (V_d' - V)$$

avec  $\epsilon_s$  la perméabilité et  $V_d'$  la tension de diffusion due à la différence de travail de sortie et aux états d'interface.

$V_d'$  est exprimée par la relation suivante :  $V_d' = V_d(1 + \alpha)$  avec  $\alpha = \frac{q N_{SS(moy)} \delta}{\epsilon_i}$

avec  $N_{SS}$  la densité d'états d'interface,  $\epsilon_i$  la perméabilité de la couche interfaciale, et  $\delta$  son épaisseur.

La courbe  $(V) = \frac{1}{C^2}$ , dans le cas d'un dopage uniforme, est une droite dont la pente permet de déterminer la densité de donneurs  $N_d$ , et l'abscisse à l'origine la hauteur de barrière  $V_d'$ .

Mais, dans le cas de nos structures, et après avoir tracé la caractéristique  $1/C^2$ , nous observons l'existence de deux régions linéaires, ce qui indique la présence de deux niveaux dopants (probablement ceux des couches du GaN et du GaAs respectivement). En effet, lorsqu'on exploite la région la plus linéaire de la caractéristique, nous trouvons les concentrations de dopants (voir tableau 4-7) correspondant au même ordre de grandeur que celui du substrat du GaAs ( $4.9 \times 10^{15}$ ).

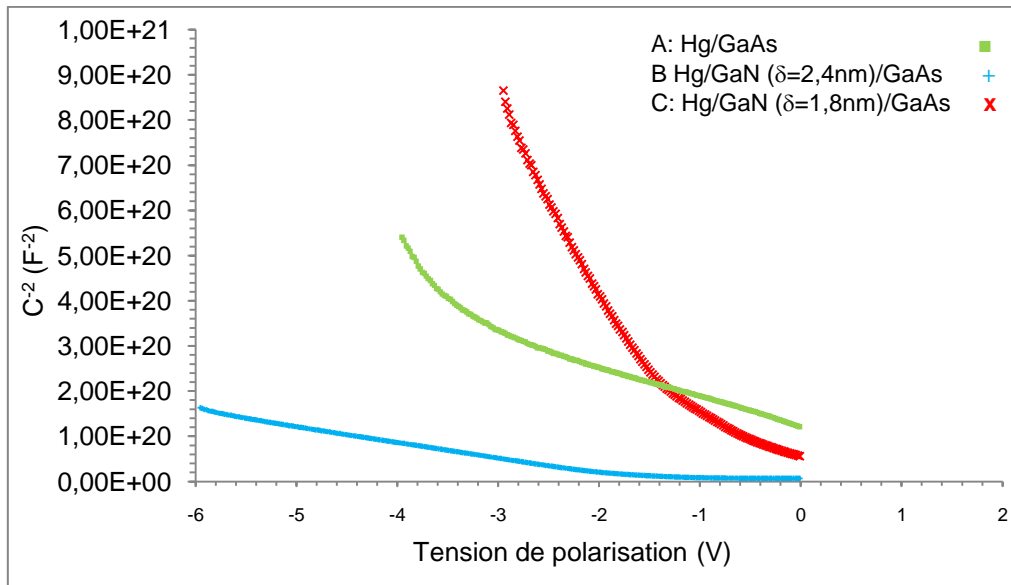


Figure 4-24 : Variations de  $\frac{1}{C^2}$  en fonction de la tension de polarisation pour les échantillons A, B et C.



Les paramètres électriques évalués à partir de la caractéristique C(V) sont regroupés dans le tableau 4-7.

Echantillon	$N_d$ (cm <sup>-3</sup> )	$q\Phi_{bn}$ (volt)	$V_d$ (V)
A	3 E+15	1.72	1.6
B	7 E+16	1.88	1.8
C	3.50 E+15	0.69	0.55

Tableau 4-7 : Résultats des mesures C(V).

La concentration du dopage augmente après nitruration ce qui peut être expliqué par un effet d'accumulation d'électrons à l'interface GaN-GaAs dû à la différence d'affinité électronique des deux matériaux. Ces porteurs sont ensuite redistribués, lors du recuit, ce qui explique la diminution de leur concentration en surface. Néanmoins, la valeur de la concentration du dopage reste proche de la valeur donnée par le fournisseur.

#### 4-3-6 Conclusion

Cette étude a mis en évidence les avantages que procure l'utilisation de notre source GDS à faible puissance, notamment la très bonne qualité des couches de GaN créées. En effet, nous avons montré que les couches de nitrures formées étaient exemptes d'AsN ou d'As libre alors que certains auteurs ont exposé ce phénomène [2,29-30].

D'autre part, nous avons montré les influences de la température et du temps d'exposition au plasma. Une augmentation de la température entraîne une épaisseur de GaN plus importante. Des études précédentes vont dans le même sens même si des disparités existent entre les différents auteurs [23,35]. La vitesse de nitruration diminue avec le temps d'exposition au plasma d'azote comme le montre certains auteurs [34,35]. Nous avons corrélé notre étude avec des travaux effectués par Losurdo et al. [34] afin de mettre en évidence le faible taux de recombinaison de l'azote et de l'arsenic en AsN. La rugosité de surface a également été mesurée. Les résultats AFM montrent une augmentation puis une stabilisation de ce paramètre en fonction du temps de nitruration. Ceci peut être corrélé avec l'effet de saturation de l'épaisseur de GaN créée.

Pour finir, des mesures électriques viennent confirmer cette étude. Elles montrent l'influence de la présence d'une couche de GaN sur les caractéristiques I(V) et C(V) réalisées sur une structure Hg/GaN/GaAs.

## 4-4. Cristallisation des couches de GaN

La cristallisation des couches de GaN sur GaAs (100) est étudiée dans cette partie. Pour cela deux types d'échantillons ayant des épaisseurs différentes sont recuits à des températures de 400, 550 puis 620 °C. Les couches recuites seront caractérisées par spectroscopies XPS, Auger, REELS et UPS ainsi que par diffraction d'électrons lents. Six échantillons de GaAs (100) nettoyés chimiquement et ioniquement ont été nitrurés dans notre bâti. Les conditions de nitruration des échantillons sont :

une température de substrat de 500 °C, une puissance de la source GDS de 5 W et un temps d'exposition au plasma de 5 min pour deux d'entre eux (P1a et P1b) et 60 min pour les quatre autres (P2a, P2b, P2c et P2d). Les épaisseurs de GaN estimées par les mesures XPS pour ces échantillons après la nitruration sont de  $0.7 \pm 0.2$  nm pour P1a et P1b et  $3.0 \pm 0.2$  nm pour P2a, P2b, P2c et P2d.

Notre bâti n'étant pas équipé d'un système LEED, nous avons réalisé les expériences de diffraction au laboratoire des surfaces du synchrotron SOLEIL. Ainsi après nitruration, les deux échantillons nommés P1a et P2a sont mis à l'air pour le transport (l'effet de l'exposition à l'air des couches nitrurées sera étudié dans la suite), puis P1a et P2a sont introduits dans un bâti ultra-vide permettant le chauffage et la mesure de spectres Auger et de clichés de diffraction LEED.

D'autre part, les échantillons P2c (non recuit) et P2d (recuit à 620 °C) ont été analysés par TEM haute résolution. Le premier au laboratoire CINAM de Marseille et le deuxième au Research Institute for Technical Physics and Materials Science de Budapest (JEOL 3010). Ces échantillons ont été amincis mécaniquement puis par attaque ionique. Par ailleurs les deux échantillons P1b et P2b, réalisés dans les mêmes conditions que respectivement P1a et P2a, sont recuits *in situ* dans notre bâti afin de comparer l'évolution des spectres XPS, REELS et UPS avant et après chauffage à 620 °C.

Les spectres XPS exposant les décompositions des niveaux de cœur  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  sont exposés sur les figures 4-25 (avant chauffage) et 4-26 (après chauffage) et celles des niveaux de cœur  $N_{1s}$  sur la figure 4-27.

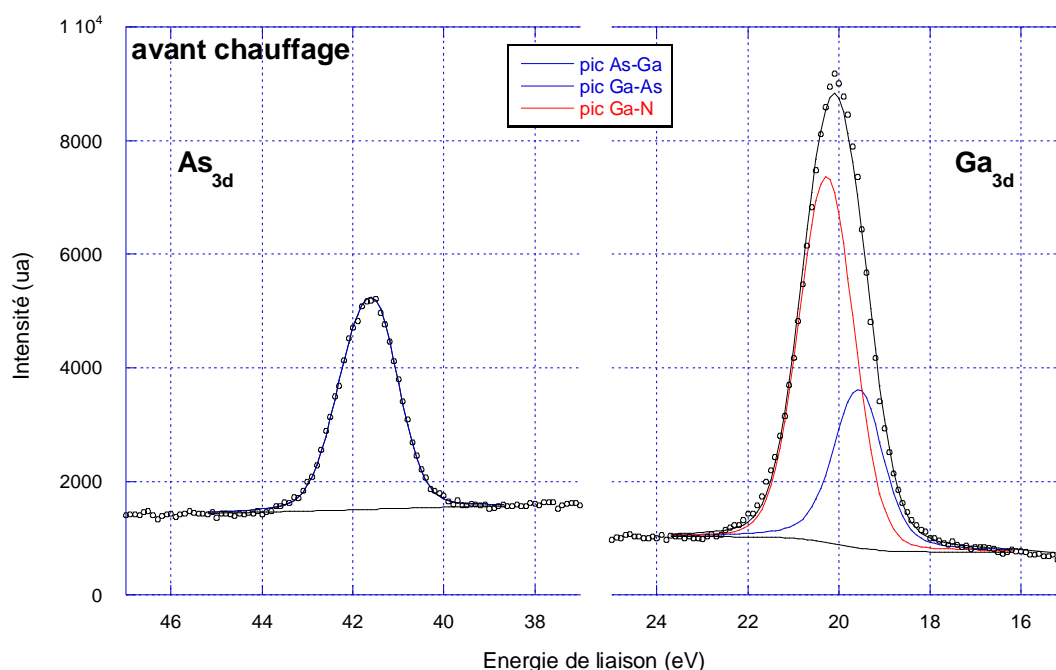


Figure 4-25 : Spectres XPS  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  de l'échantillon P2b avant chauffage à 620 °C.

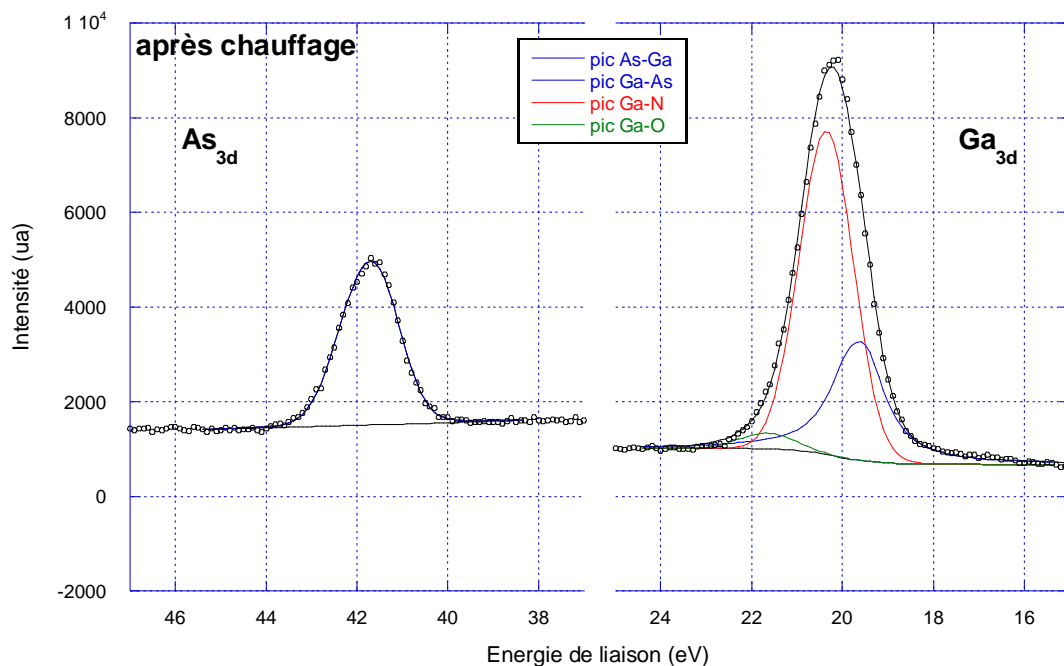


Figure 4-26 : Spectres XPS  $Ga_{3d}$  et  $As_{3d}$  de l'échantillon P2b après chauffage à 620 °C.

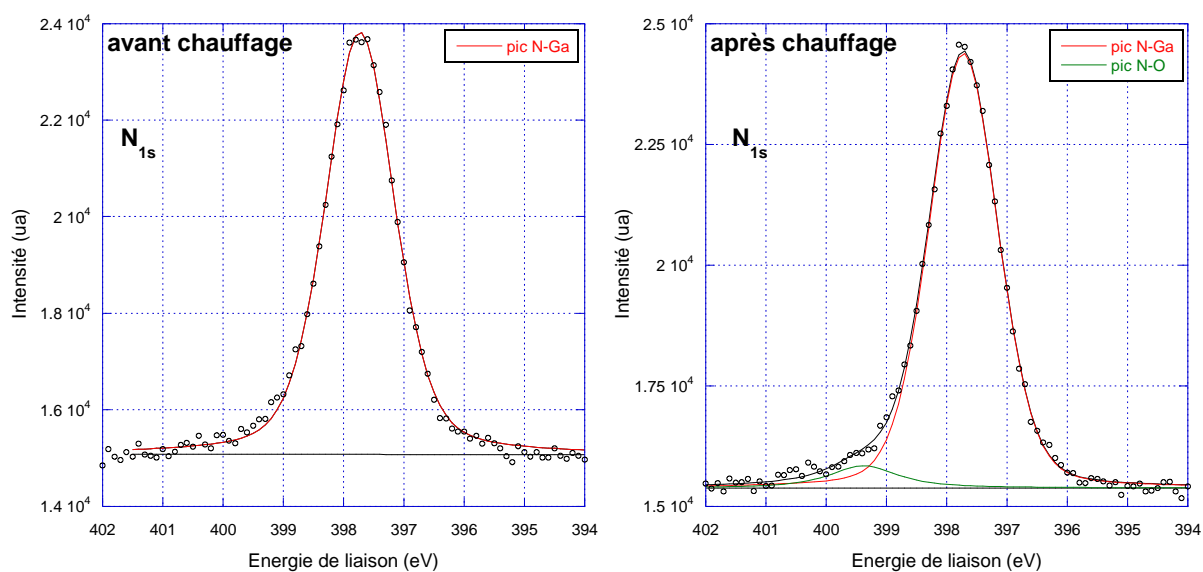


Figure 4-27 : Spectres XPS  $N_{1s}$  de l'échantillon P2b avant et après chauffage à 620 °C.

Comme le montre les figures 4-25, 4-26 et 4-27, aucun changement significatif n'apparaît dans les spectres XPS des niveaux de cœur  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  avant et après le chauffage à 620 °C de l'échantillon P2b. Seule une pollution due au dégazage de l'enceinte pendant le chauffage ( $P=10^{-6}$  Pa) amène une faible proportion d'oxyde dans la couche de GaN (de l'ordre de 1 à 2 %). Les mêmes constatations peuvent être faites à propos de l'échantillon P1b. Cela permet de penser que la stœchiométrie de la couche nitrurée n'évolue pas au cours du recuit. Ainsi nous n'observons ni la dissociation de la couche de GaN, ni la migration des espèces As et Ga.

Les calculs de  $\lambda_i(E)K(E,E_n)$  effectués à partir des mesures REELS réalisées après le recuit à 620°C sur l'échantillon P2b sont présentés sur la figure 4-28. Ils sont comparés avec les résultats obtenus avant recuit pour des énergies primaires de 400 et 1000eV.

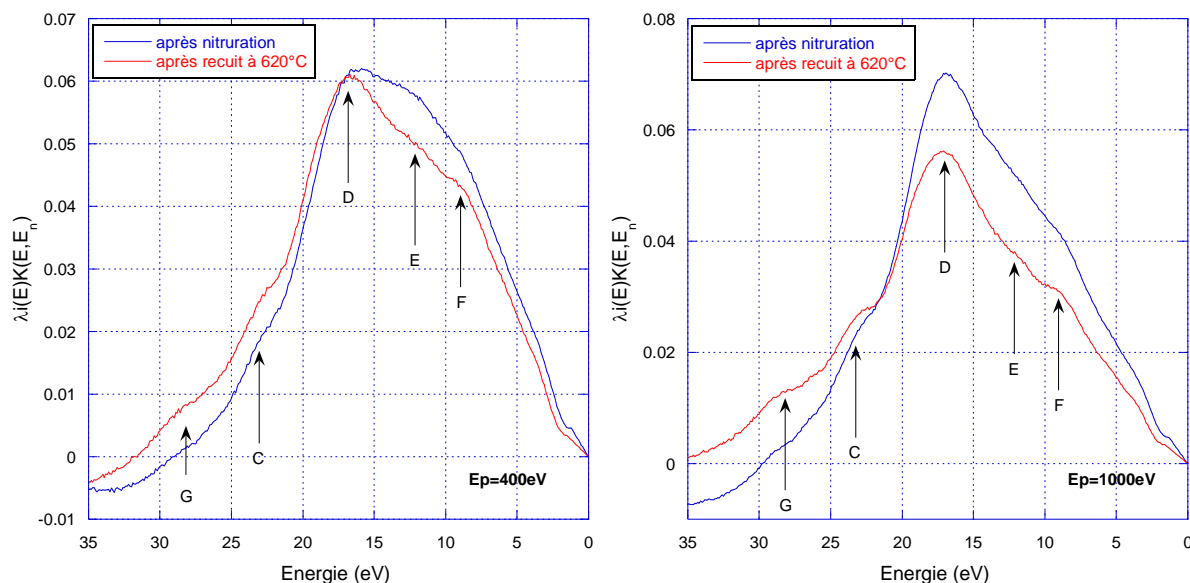


Figure 4-28 : Valeurs  $\lambda_i(E)K(E,E_n)$  calculées à partir des mesures REELS à des énergies de 400 et 1000 eV avant et après recuit à 620 °C.

Les pertes de volume (D) et de surface (E) sont repérées aux mêmes énergies avant et après le chauffage à 620 °C, ce qui montre là aussi que la stœchiométrie des couches de GaN n'a pas évolué. Le pic F représentant des transitions interbandes et les pics C et G dus à des émissions de la couche d du GaN [9] sont plus marqués après le chauffage.

Pendant une diminution des plasmons de surface (E) est observée après le recuit à 620 °C (nettement visible à 400 eV). Cette diminution montre généralement une réorganisation de la surface en une transition 3D → 2D. Nous pouvons relier cette observation aux résultats des mesures AFM réalisées avant et après recuit à 620 °C. En effet, nous obtenons une faible diminution du RMS passant de 0.61 à 0.55 nm, ce qui peut montrer un réarrangement de la surface.

De manière à observer les modifications structurales des couches de GaN créées après le chauffage à 620 °C, des images TEM haute résolution ont été réalisées. La figure 4-29 expose une image TEM effectuée sur l'échantillon P2c. Cette image montre une couche amorphe entre le GaAs et la colle qui peut être attribuée au GaN créé. Une estimation de l'épaisseur de GaN peut alors être effectuée :  $e_{\text{GaN}} = 3.1 \text{ nm}$ .



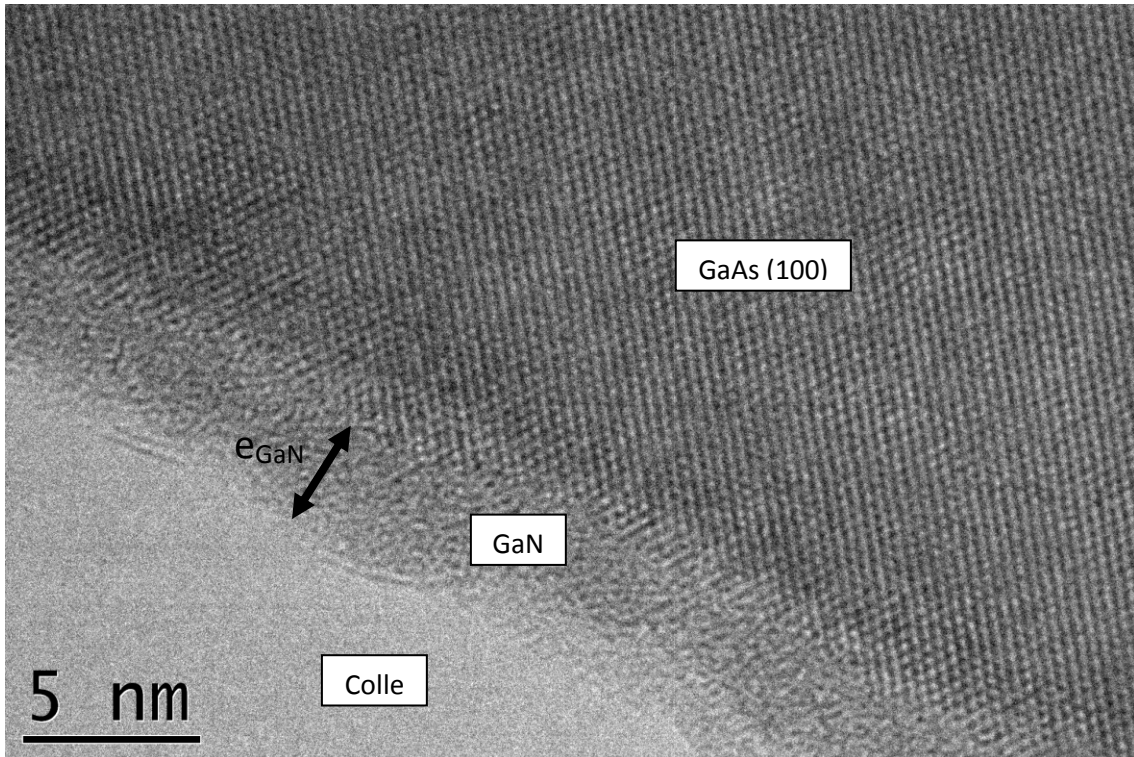


Figure 4-29 : Cliché TEM haute résolution de l'échantillon P2c.

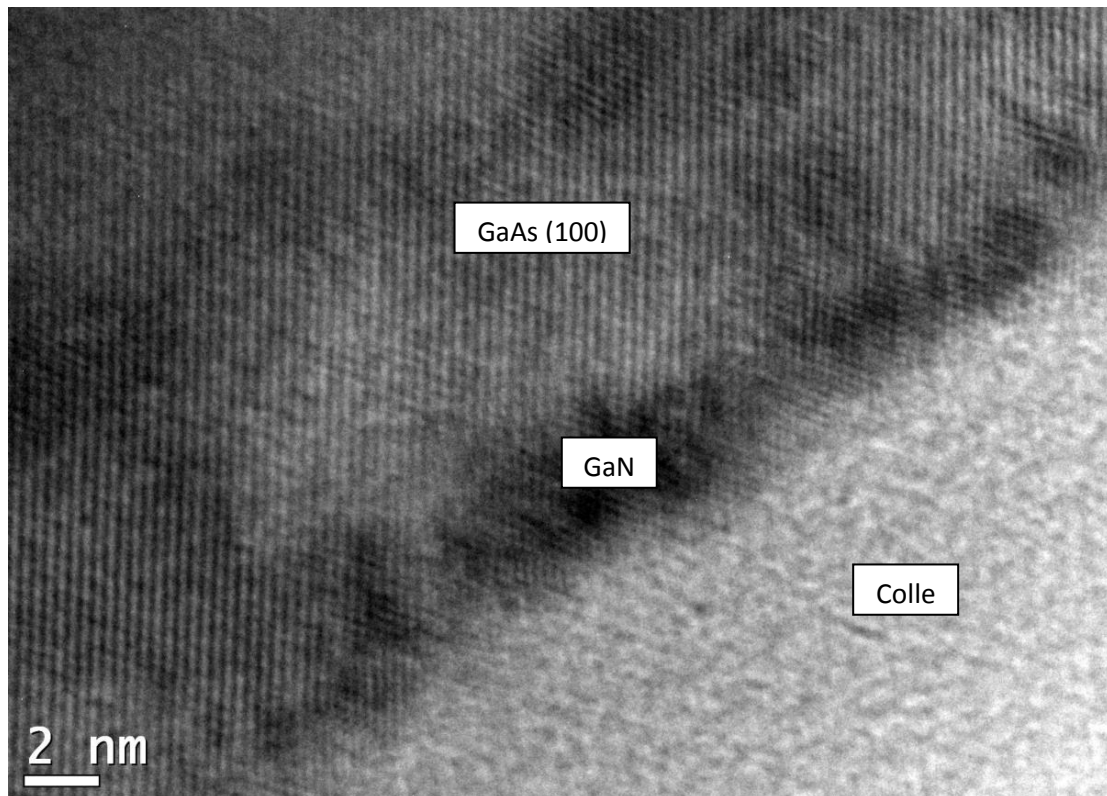


Figure 4-30 : Cliché TEM haute résolution de l'échantillon P2d.

L'image TEM, représentée sur la figure 4-30 a été réalisée sur l'échantillon P2d qui a été nitruré puis recuit à 620 °C. Comme sur l'échantillon P2c, le cliché TEM montre trois zones différentes : le GaAs, le GaN et la colle. Cependant, nous pouvons constater une nette différence dans la zone du GaN. Afin de mieux interpréter ce changement, cette image a été traitée par transformée de Fourier (figure 4-31) et les différentes zones ont été indexées grâce au programme ProcessDiffraction développé par Labar [39].

Pour indexer la zone correspondant au GaN, nous avons deux possibilités correspondant aux deux systèmes cristallins de ce matériau. Soit le réseau cristallin est considéré comme hexagonal soit comme cubique (zinc de blende). Si un réseau hexagonal est supposé pour cette zone, le plan (0002) du GaN doit être parallèle à l'un des plans (111) du GaAs. Bien qu'il semble y avoir une relation simple entre ces deux plans (voir chapitre 2), il serait impossible d'expliquer comment obtenir une diffraction cristalline unique avec deux sous-réseaux présents simultanément, comme par exemple, le cliché réalisé entre les lettres A et A' de la figure 4-31a et représenté dans la figure 4-31b. A l'inverse, si un réseau cubique est supposé avec un paramètre de maille  $a = 0.4503$  nm (base de données JCPDS DRX-00-052-0791 [40]), la diffraction mesurée explique les réflexions (111) du GaN cubique et de cette façon la relation angulaire entre les deux sous-réseaux est parfaitement remplie.

Le traitement de l'image TEM a été réalisé avec l'appui de ces conclusions. Il montre trois zones colorées différentes : la première a été filtrée avec les paramètres du GaAs (bleue), la seconde avec celles du GaN (rouge) et la troisième avec la zone restante après avoir quitté la partie cristalline (verte). Cette dernière région correspond à la colle utilisée lors de l'amincissement (composant amorphe).

La couche de GaN observée semble avoir une épaisseur non uniforme. En effet, la surface de l'échantillon ainsi que l'interface entre le GaAs et le GaN apparaissent comme rugueuses. Cependant, ces images doivent être analysées avec prudence car cette rugosité observée peut être influencée par des effets de filtrage erronés. Une couche de c-GaN ayant une épaisseur moyenne de 3 nm peut toutefois être mesurée.



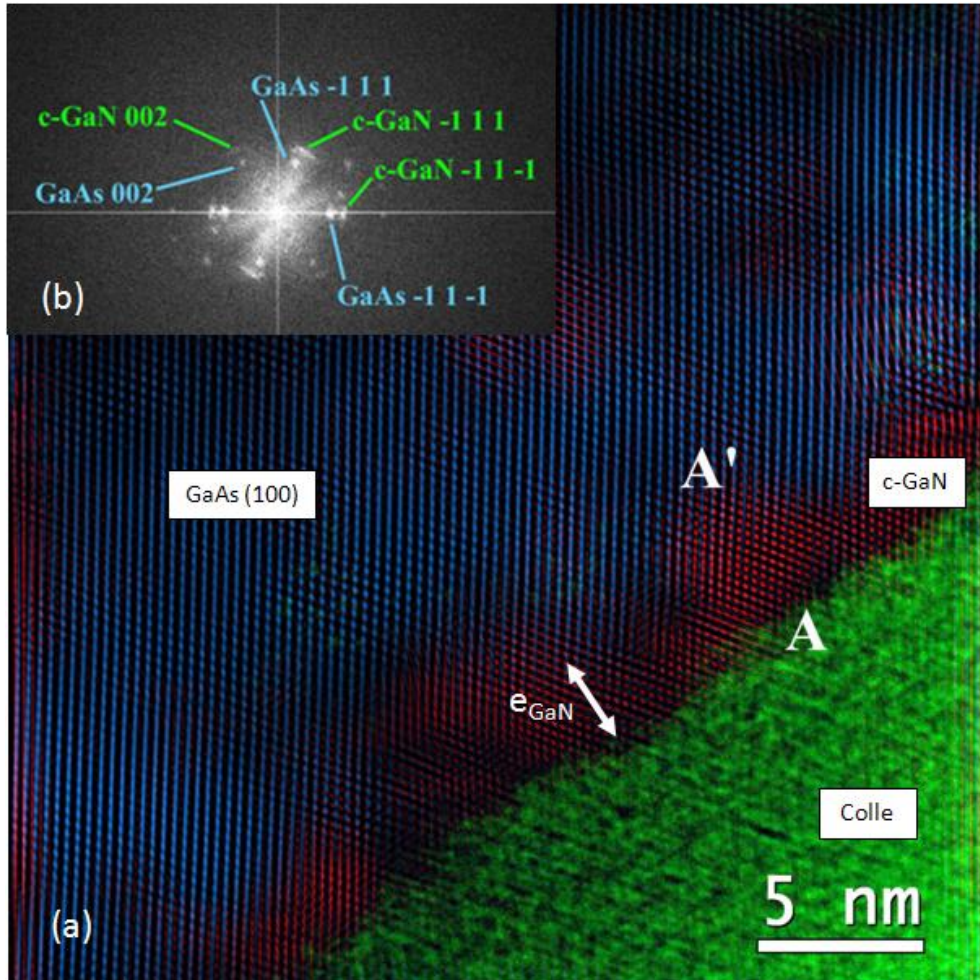


Figure 4-31 : Image TEM haute résolution (a) de l'échantillon P1d traité grâce au programme ProcessDiffraction et cliché de diffraction (b) montrant les deux sous-réseaux du GaAs et du c-GaN.

La figure 4-32 regroupe les spectres Auger en mode dérivé réalisés avec une énergie d'excitation de 2500 eV sur les échantillons P1a (nitruré 5 min) et P2a (nitruré 60 min) après différentes températures de recuits. La mesure de l'intensité des signaux Auger est prise comme étant la hauteur pic à pic des spectres expérimentaux.

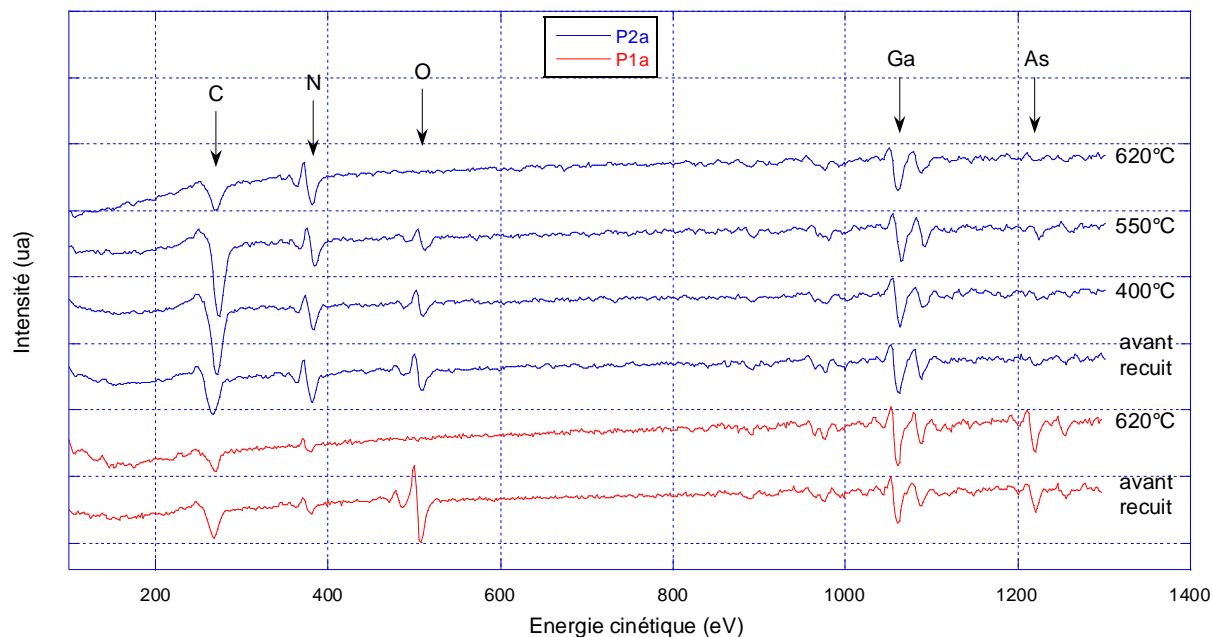


Figure 4-32 : Spectres Auger à différentes températures de recuit des échantillons P1a (rouge) et P2a (bleu).

Nous pouvons constater que le pic Auger de l'oxygène situé à 508 eV (tableau 4-8), pour les deux échantillons étudiés, diminue avec la température de recuit jusqu'à disparaître après un chauffage à 620°C. Le carbone montre une évolution similaire même si son pic Auger relevé à 272 eV reste présent après le recuit à 620 °C. Cette présence est certainement due à une pollution de l'enceinte ultra-vide car un recuit dans les mêmes conditions dans notre enceinte élimine complètement ce pic. Cela montre la désorption thermique des couches surfaciques créées lors de la mise à l'air des échantillons même si une faible proportion de carbone reste encore sur la couche de GaN après chauffage.

Pour l'échantillon P2a, les principaux pics Auger d'azote et de gallium sont identifiés à, respectivement, 381 et 1061 eV (tableau 4-8). Le rapport d'amplitude pic à pic de ces deux signaux qui est égal à 1 (voir tableau 4-9) varie peu au cours du chauffage. Le pic d'arsenic, situé à 1220 eV, est en limite de détection pour cet échantillon, cela montre que la couche de GaN atténue fortement le signal provenant du substrat de GaAs. Ce résultat confirme également l'absence d'arsenic dans la couche de GaN comme nous avons pu le constater au cours de notre étude XPS.

Egalement, le rapport d'amplitude pic à pic des signaux Auger d'azote et de gallium pour l'échantillon P1a qui est égal à 0.22 (voir tableau 4-9) n'évolue pas après le chauffage à 620 °C. Le signal provenant de l'arsenic est bien visible pour cet échantillon qui a une plus faible épaisseur de GaN. Le signal de l'As est donc beaucoup moins atténué par la couche de GaN.

De même que pour les signaux XPS, nous pouvons calculer les intensités théoriques des signaux Auger. L'intensité Auger provenant d'un élément A dans une matrice AB peut s'écrire de la façon suivante :

$$I_A(AB) = I_{A0} \times C_A(AB) \times R_A(AB) \times \frac{1 - \alpha_A^n(AB)}{1 - \alpha_A(AB)} \quad (4-6)$$



Avec :

- $I_{A0}$  : l'intensité Auger provenant d'une monocouche A.
- $C_A(AB)$  : la proportion de A dans la matrice AB.
- $R_A(AB)$  : le facteur de rétrodiffusion (voir §1-3-1-2).
- $\alpha_A(AB)$  : le facteur d'atténuation (voir §2-6-2).

Cela permet les calculs des rapports  $R_{Ga/As}$  et  $R_{N/Ga}$  :

$$R_{Ga/As} = \frac{\alpha_{Ga}^n(GaN) \times I_{Ga}(GaAs) + I_{Ga}(GaN)}{\alpha_{As}^n(GaN) \times I_{As}(GaAs)} \quad (4-7)$$

$$R_{N/Ga} = \frac{I_N(GaN)}{\alpha_{Ga}^n(GaN) \times I_{Ga}(GaAs) + I_{Ga}(GaN)} \quad (4-8)$$

Les valeurs des rapports  $\frac{I_{Ga0}}{I_{As0}}$  et  $\frac{I_{Ga0}}{I_{N0}}$  peuvent être obtenus par les rapports des signaux purs [21] tout en considérant les facteurs de rétrodiffusion (voir §1-3-1-2).

Les paramètres utiles à ces calculs sont répertoriés dans le tableau 4-8.

Transition Auger	$E_c$ [13]	Matrice traversée	$\lambda_i$ (Å) [31]	$\alpha$
Ga $L_{III}M_{IV}M_{IV}$	1061	GaAs	23	0.88
		GaN	20	0.89
As $L_{III}M_{IV}M_{IV}$	1220	GaAs	26	0.90
		GaN	23	0.91
N $KL_{II}L_{II}$	381	GaN	10	0.80

Tableau 4-8 : Paramètres utiles aux calculs théoriques des signaux Auger.

Remarque : la transmission de l'analyseur CMA équipant le bâti ultra-vide du laboratoire des surfaces de SOLEIL et ayant permis les mesures Auger présentées est proportionnelle à l'énergie cinétique  $E_c$  des électrons.

La comparaison des calculs théoriques avec les mesures Auger expérimentales permettent l'estimation de l'épaisseur de la couche de GaN après chauffage de la même manière que pour l'étude XPS. Les mesures TEM donnent également une mesure de cette épaisseur. Les résultats pour les échantillons étudiés sont regroupés dans le tableau 4-9.

	P1a	P1b	P2a	P2b	P2c (non recuit)	P2d
Temps de nitruration	5 min	5 min	60 min	60 min	60 min	60 min
$R_{\text{Ga/As}}$ (Auger)	1.40	-	5.34	-	-	-
$R_{\text{N/Ga}}$ (Auger)	0.22	-	1.00	-	-	-
$R_{\text{Ga/As}}$ (XPS)	-	0.93	-	2.77	-	-
$R_{\text{N/Ga}}$ (XPS)	-	0.56	-	0.98	-	-
Mesures TEM	-	-	-	-	oui	oui
Epaisseur de GaN estimée (nm)	0.5	0.8	3.1	3.0	3.1	3.0

Tableau 4-9 : Estimations des épaisseurs de GaN/GaAs (100) après recuit à 620 °C à partir des mesures Auger, XPS et TEM pour deux temps de nitruration.

Les clichés TEM des figures 4-29 et 4-31 permettent également de confirmer les calculs de modélisation réalisés à partir des signaux XPS et Auger puisque les épaisseurs de GaN mesurées par TEM sont de 3.1 nm pour l'échantillon P2c et 3 nm pour l'échantillon P2d. Ces mesures sont très proches des valeurs calculées par XPS et par Auger donnant respectivement 3.0 et 3.1 nm.

Après recuit à 620 °C, des clichés de diffraction ont été réalisés sur les échantillons P1a et P2a. Ils sont exposés dans la figure 4-33. Ces images sont déformées par la géométrie de l'appareil (l'écran électroluminescent est plat). Cependant ils montrent clairement une structure cubique. Ainsi les couches de GaN cristallisent sous la forme zinc de blende comme certains auteurs ont pu le montrer [22,41]. Les calculs relatifs à cette structure effectués à plusieurs énergie de faisceau primaire nous amènent à un paramètre de maille  $a = 0.476 \pm 0.03$  nm pour l'échantillon P1a et  $a = 0.484 \pm 0.03$  nm pour l'échantillon P2a. Compte tenu des incertitudes importantes dues aux conditions expérimentales, ce résultat est proche de la valeur réelle du paramètre de maille du GaN cubique  $a = 0.45$  nm [42].

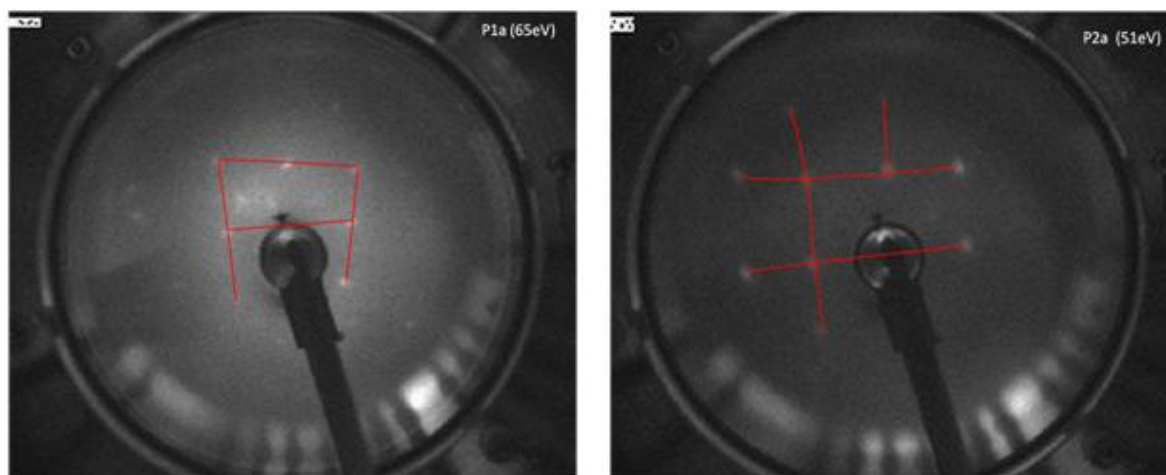


Figure 4-33 : Clichés LEED des échantillons P1a (65 eV) et P2a (51 eV) recuit à 620°C.

Ainsi, il est clairement établi grâce à cette étude que le recuit à 620 °C des couches de GaN créées sur un substrat de GaAs (100) par exposition à un plasma d'azote actif généré par une source GDS permet leur cristallisation en une structure cubique de type zinc de blende.

## 4-5. Applications et perspectives

### 4-5-1 Passivation de pointes STM

La nitruration peut servir à créer une couche tampon pour la reprise d'épitaxie de GaN sur GaAs mais elle peut également amener à une passivation des surfaces de GaAs (voir chapitre 2). Dans cette deuxième optique, une application potentielle est la protection par une couche de GaN de pointes STM à base de GaAs utilisées pour l'injection localisée d'électrons polarisés en spin [43-45]. Cette couche de GaN vise à éviter l'oxydation du GaAs qui perturbe fortement le rendement de la pointe. La mise au point de tel type de pointes est réalisée dans le cadre de deux projets soutenus par l'ANR (SPINJECT 2008-2010 et SINOPSIS soumis en 2011).

Ces pointes sont représentées sur la figure 4-34. Elles ont été fabriquées par épitaxie en phase vapeur à l'aide d'hydrure (HVPE) sur un substrat de GaAs (100) couvert par un film de nitrure de silicium où des trous ont été réalisés par photolithographie. Nous pouvons remarquer la présence de faces orientées (111) ainsi que de quatre faces (110) déterminant l'apex.

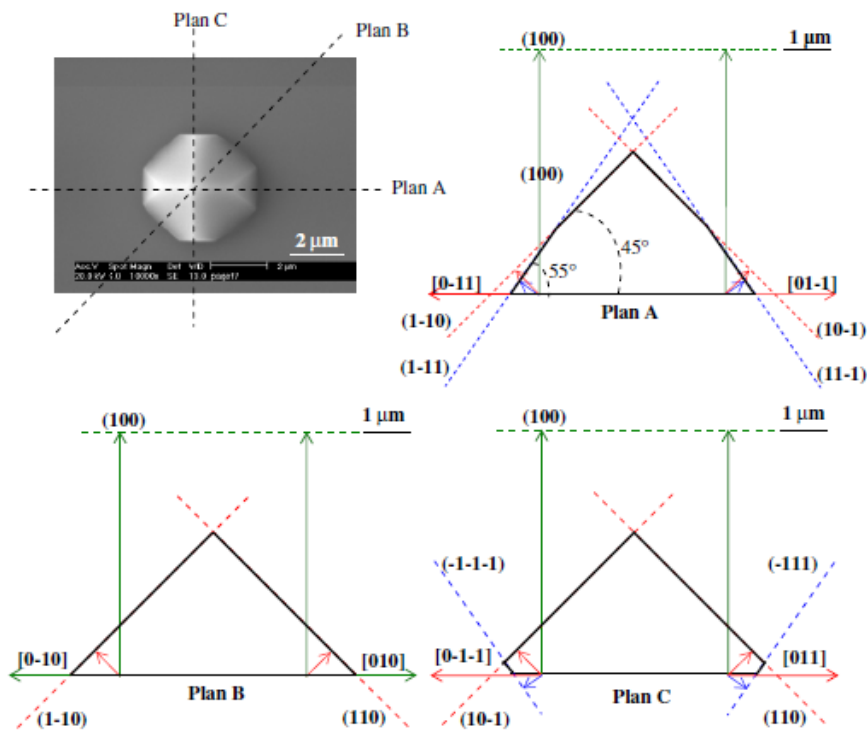


Figure 4-34 : Schématisation des différents plans de pointes STM à base de GaAs obtenues par HVPE [46].

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution des surfaces nitrurées lors de leurs expositions à l'air afin de quantifier l'effet de passivation des surfaces de GaAs recouvertes de GaN. Dans un deuxième temps, il est intéressant, afin de maîtriser la passivation des pointes décrites ci-dessus, de connaître les effets de l'exposition à un plasma d'azote actif d'orientations différentes telles que (110) et (111) A et B.

#### 4-5-1-1. Effet de l'exposition à l'air des couches de GaAs nitrurées

L'évolution des surfaces nitrurées lors de leur exposition à l'air est étudiée dans cette partie. Pour cela, trois échantillons de GaAs (100) ont été comparés : le premier est un substrat de GaAs nettoyé chimiquement puis ioniquement, le deuxième est un échantillon nitruré et le troisième est un échantillon nitruré puis recuit à 620 °C. Les conditions de nitruration utilisées pour ces deux derniers échantillons sont : une température de substrat de 500 °C, une puissance de la source GDS de 5 W et un temps d'exposition au plasma de 60 min, ce qui amène à une épaisseur de GaN calculée de 2.8 nm.

L'évolution des surfaces est suivie par XPS. Ainsi, les figures 4-35, 4-36 et 4-37 montrent la variation des rapports  $R_{\text{Ga3d}/\text{As3d}}$ ,  $R_{\text{N1s}/\text{Ga3d}}$  et  $R_{\text{O1s}/\text{Ga3d}}$  en fonction du temps d'exposition à l'air pour les trois échantillons décrits ci-dessus.

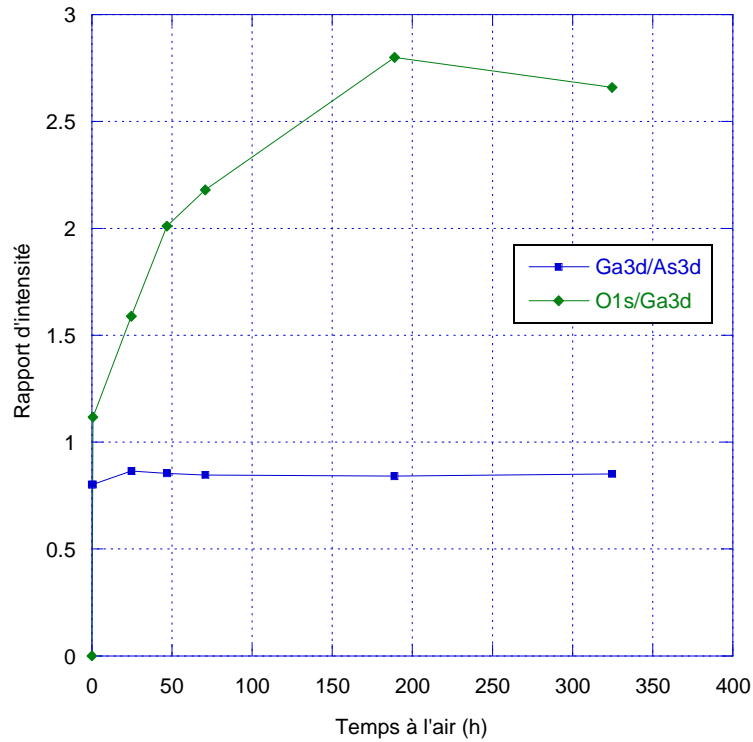


Figure 4-35 : Evolution des rapports  $Ga_{3d}/As_{3d}$  et  $O_{1s}/Ga_{3d}$  en fonction du temps d'exposition à l'air pour un substrat de GaAs (100).

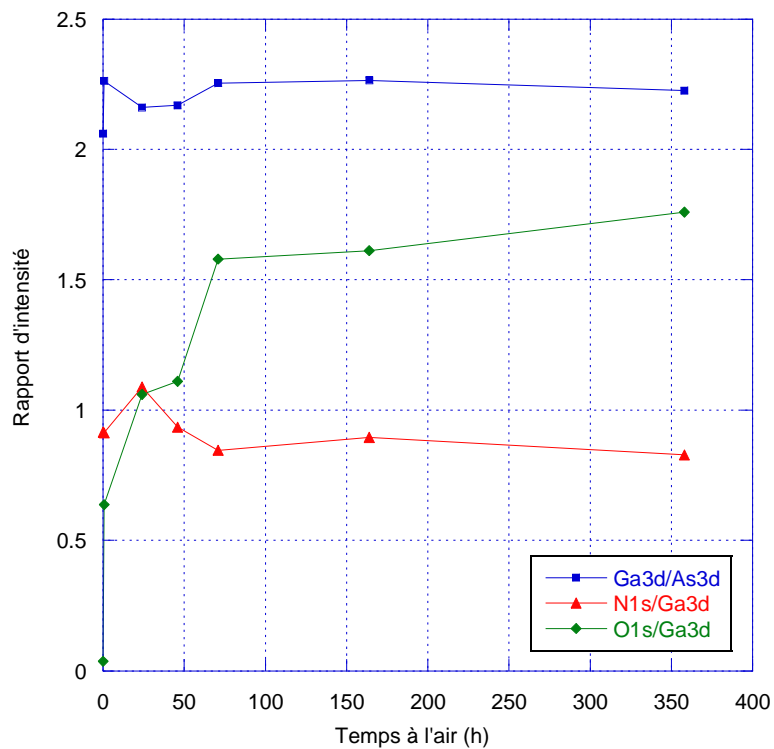


Figure 4-36 : Evolution des rapports  $Ga_{3d}/As_{3d}$ ,  $N/Ga_{3d}$  et  $O_{1s}/Ga_{3d}$  en fonction du temps d'exposition à l'air pour un échantillon de GaAs (100) nitruré 60 minutes.

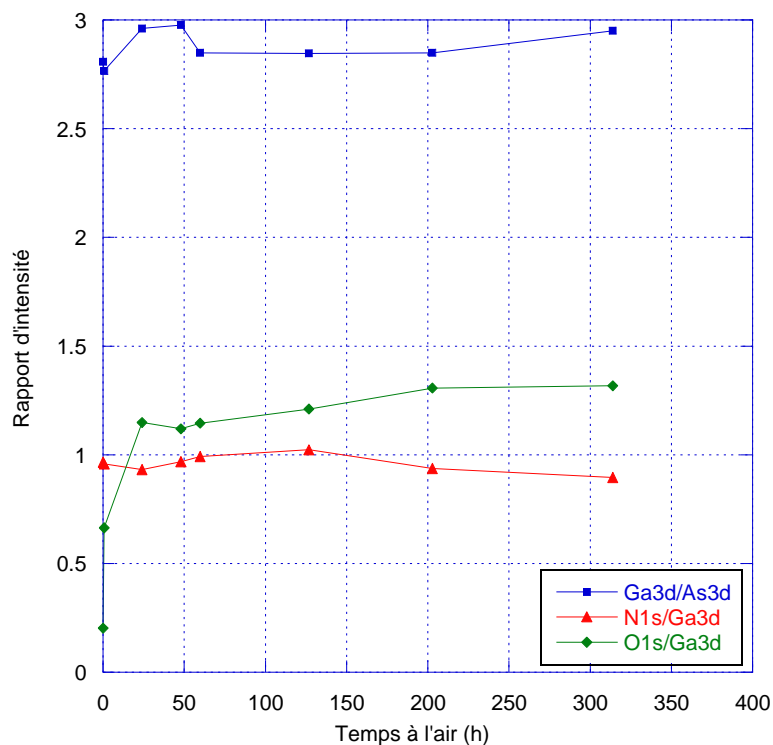


Figure 4-37 : Evolution des rapports  $Ga_{3d}/As_{3d}$ ,  $N/Ga_{3d}$  et  $O_{1s}/Ga_{3d}$  en fonction du temps d'exposition à l'air pour un échantillon de GaAs (100) nitruré 60 minutes et recuit à 620 °C.

La figure 4-35 montre que le rapport  $R_{O_{1s}/Ga_{3d}}$  augmente pour atteindre un palier compris entre 2.5 et 3 après 170 h d'exposition à l'air. De plus, le rapport  $R_{Ga_{3d}/As_{3d}}$  se stabilise à 0.85 après l'atteinte de ce palier. Cette évolution se retrouve pour les autres échantillons étudiés. En effet, pour l'échantillon nitruré (figure 4-36), le rapport  $R_{O_{1s}/Ga_{3d}}$  sature autour de 1.7, et dans un même temps (70 h), le rapport  $R_{Ga_{3d}/As_{3d}}$  reste constant aux alentours de 2.25 et le rapport  $R_{N_{1s}/Ga_{3d}}$  se stabilise à une valeur légèrement inférieure à 0.9. Egalement, pour l'échantillon nitruré et recuit à 620 °C (figure 4-37), le rapport  $R_{O_{1s}/Ga_{3d}}$  croit jusqu'à l'atteinte d'une valeur de 1.2 après 25 h, et, dans le même temps le rapport  $R_{Ga_{3d}/As_{3d}}$  reste compris entre 2.7 et 2.9 et le rapport  $R_{N_{1s}/Ga_{3d}}$  oscille autour de 1.

Par ailleurs, notons que la couche d'oxydes natifs formée sur le substrat de GaAs est comparable à celle déterminée dans le chapitre précédent. En effet, les rapports  $R_{O_{1s}/Ga_{3d}}$  et  $R_{Ga_{3d}/As_{3d}}$  ont des valeurs similaires.

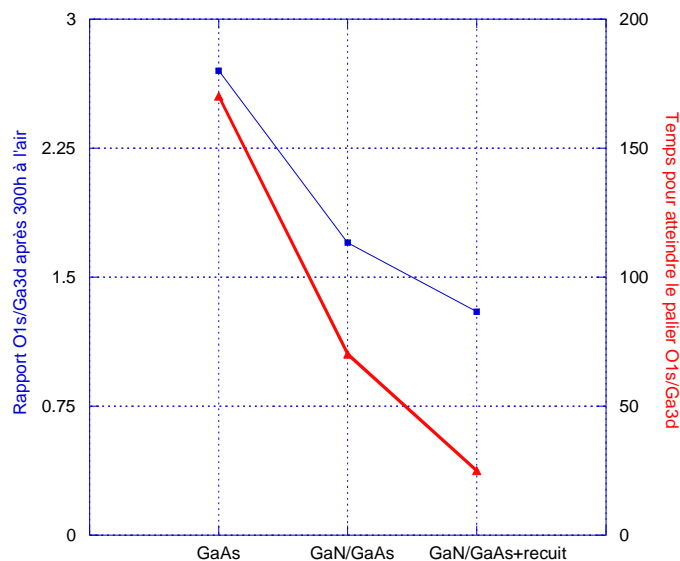


Figure 4-38 : Rapport  $O_{1s}/Ga_{3d}$  et temps d'exposition à l'air pour atteindre le palier  $O_{1s}/Ga_{3d}$  pour les différents échantillons.

Nous avons représenté sur la figure 4-38 le rapport  $R_{O_{1s}/Ga_{3d}}$  après 300h d'exposition à l'air ainsi que le temps nécessaire à l'atteinte de l'oxydation maximale (palier du rapport  $R_{O_{1s}/Ga_{3d}}$ ) pour les différents échantillons.

Nous pouvons constater que la nitruration a un effet important sur la passivation du GaAs puisque la valeur maximale atteinte diminue fortement avec la présence des couches de GaN. Cette valeur baisse encore après un recuit à 620 °C des couches nitrurées. Nous avons vu précédemment que les couches de GaN cristallisent à cette température de recuit. Ainsi, cette cristallisation, permettant la formation de liaisons covalentes, amène une protection supplémentaire au substrat de GaAs.

De plus, le temps d'exposition à l'air permettant l'atteinte de ce palier est beaucoup plus court dans le cas d'un échantillon nitruré et diminue encore pour un échantillon recuit à 620 °C. Ceci montre aussi l'effet de passivation du substrat par les couches nitrurées car ces dernières permettent le blocage du processus d'oxydation ayant lieu pendant la mise à l'air des surfaces de GaAs.

#### 4-5-1-2. Nitruration de GaAs (110)

Dans ce paragraphe, la nitruration de substrat GaAs (110) sera étudiée dans premier temps grâce à la comparaison entre des mesures XPS et leurs modélisations théoriques. Puis nous montrerons l'effet du temps d'exposition au plasma d'azote actif sur ce type de substrat.

Les conditions de nitruration utilisées pour montrer la nitruration du GaAs (110) sont : une puissance de la source GDS de 5 W, un temps d'exposition au plasma de 60 minutes et une température de substrat de 500 °C.

Les figures 4-39 a et 4-40 a exposent les signaux XPS enregistrés après nettoyage chimique et ionique et un chauffage à 500 °C en utilisant la même procédure que pour l'orientation (100) et après la nitruration. La décomposition des niveaux de cœur  $As_{3d}$  et  $Ga_{3d}$  ne montre qu'une seule contribution dans chacun de ces pics situés respectivement à 41.5 eV et 19.6 eV. Ces composantes sont attribuées aux liaisons Ga-As (voir tableau 4-2 page 97).

Après la nitruration, les pics  $As_{3d}$  (figure 4-39 b) et  $N_{1s}$  (figure 4-41) ne comportent qu'une seule composante correspondant respectivement aux liaisons As-Ga (41.5 eV) et N-Ga (397.7 eV). Ainsi, comme dans le cas des surfaces (100), il n'y a pas de création d'arsenic sous forme métallique ou de liaisons As-N dans la couche de GaN pendant la nitruration des surfaces (110). Par ailleurs, la décomposition du pic  $Ga_{3d}$  (figure 4-40 b) fait apparaître deux contributions principales situées à 19.6 et 20.3 eV dues respectivement aux environnements arsenic et azote du gallium. Une troisième composante de faible intensité, mesurée à 20.9 eV, est attribuée aux oxydes de gallium (voir tableau 4-2 page 97). Elle est conséquente à une pollution due aux gaz résiduels contenus dans l'enceinte comme nous l'avons constaté lors de la nitruration des surfaces (100).

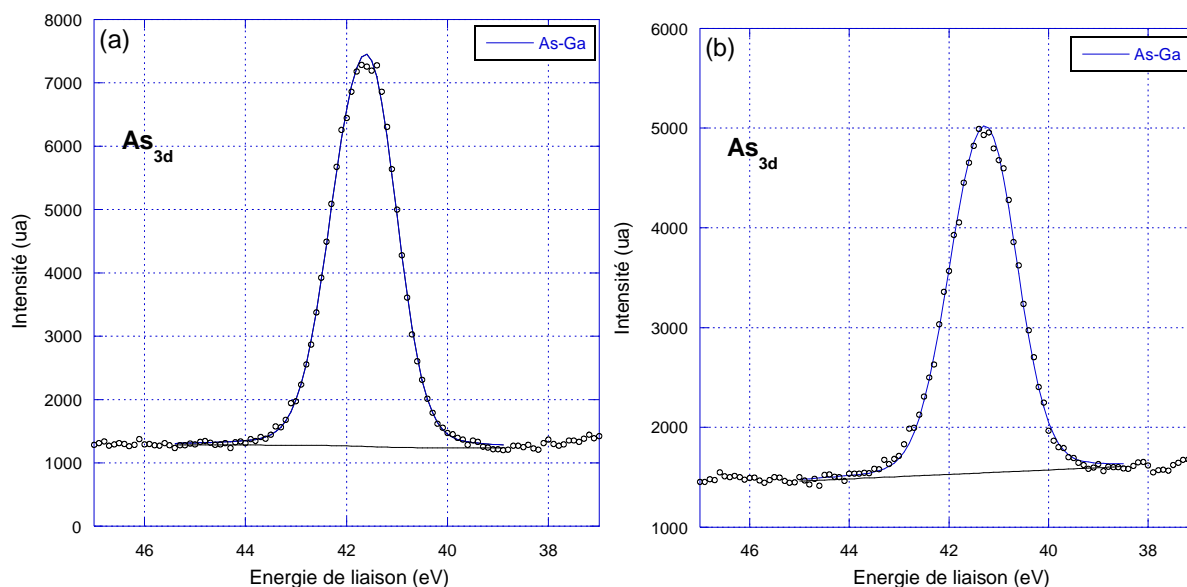


Figure 4-39 : Décompositions des spectres  $As_{3d}$  avant (a) et après nitruration de 60 min (b) d'un substrat de GaAs (110).



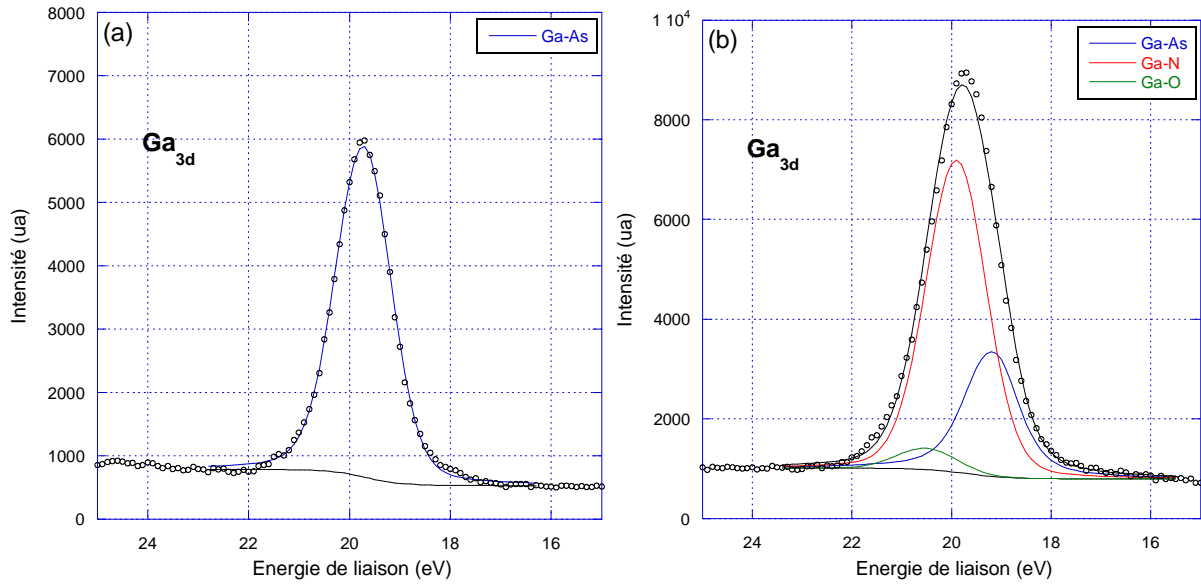


Figure 4-40 : Décompositions des spectres  $Ga_{3d}$  avant (a) et après nitruration de 60 min (b) d'un substrat de GaAs (110).

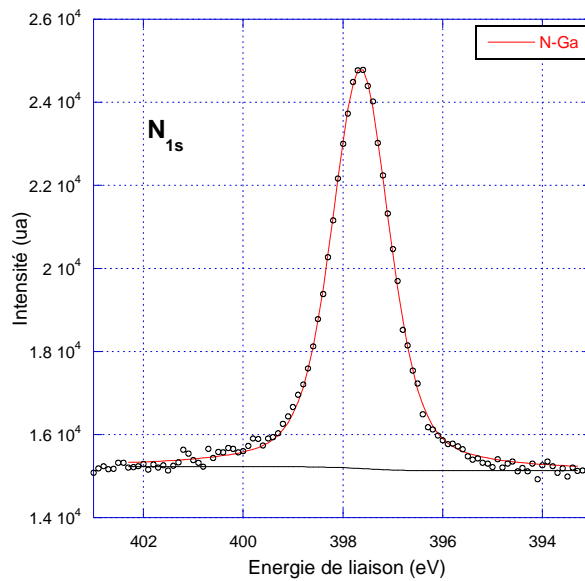


Figure 4-41 : Décomposition du spectre  $N_{1s}$  après nitruration de 60 min d'un substrat de GaAs (110).

Afin de quantifier les couches de GaN créées, nous avons réalisé le calcul des signaux théoriques. Là encore, nous nous sommes basés sur le modèle décrit au chapitre 2. Une schématisation des couches de GaN créées, prenant en compte les conclusions des mesures XPS décrites ci-dessus, est représentée sur la figure 4-42.

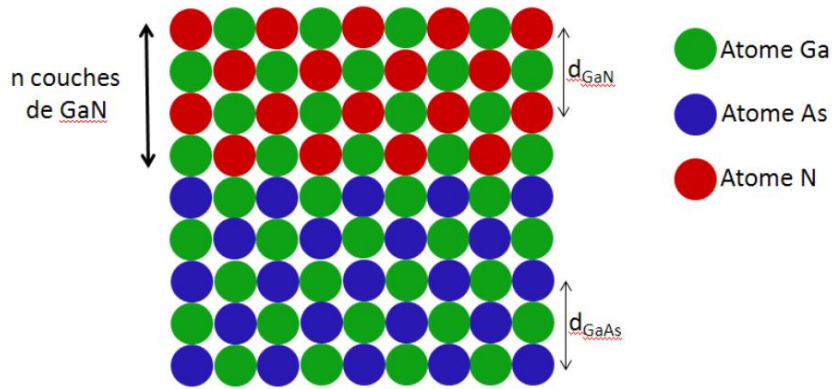


Figure 4-42 : Schématisation des couches de GaN/GaAs (100).

Nous pouvons définir les rapports :

$$R_{Ga3d/As3d} = \frac{\alpha_{Ga}^n(GaN) \times I_{Ga3d}(GaAs) + I_{Ga3d}(GaN)}{\alpha_{As}^n(GaN) \times I_{As3d}(GaAs)} \quad (4-13)$$

$$R_{N1s/Ga3d} = \frac{I_{N1s}(GaN)}{\alpha_{Ga}^n(GaN) \times I_{Ga3d}(GaAs) + I_{Ga3d}(GaN)} \quad (4-14)$$

$$R_{Ga-N/Ga-As} = \frac{I_{Ga3d}(GaN)}{\alpha_{Ga}^n(GaN) \times I_{Ga3d}(GaAs)} \quad (4-15)$$

Avec :

$$I_{Ga3d}(GaN) = \frac{F_{Ga(110)} \times (1 - \alpha_{Ga}^n(GaN))}{1 - \alpha_{Ga}(GaN)}$$

et

$$I_{N1s}(GaN) = \frac{F_{N(110)} \times \alpha_N(GaN) \times (1 - \alpha_N^n(GaN))}{1 - \alpha_N(GaN)}$$

Les paramètres utiles à ces calculs sont résumés dans le tableau 4-3 page 102. Notons que l'épaisseur d'une monocouche est de 0.4 nm pour le GaAs (110) et de 0.32 nm pour le GaN (cette valeur est basée sur la phase c-GaN (110)). La comparaison entre ces rapports et les résultats expérimentaux permet la détermination de l'épaisseur de GaN créée.

Etude en fonction du temps de nitruration :

L'épaisseur de GaN créée sur GaAs (110) en fonction du temps de nitruration est étudiée dans cette partie. Les conditions expérimentales sont : une température de substrat de 500°C, une puissance de la source GDS de 5 W et un temps d'exposition au plasma d'azote variant de 0 à 60 min. Des mesures XPS ont été réalisées pour chaque durée d'exposition au plasma.

La figure 4-43 montre l'enregistrement des pics  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  pour les différents temps de nitruration. Ces spectres ont été normalisés sur le pic d' $As_{3d}$ .

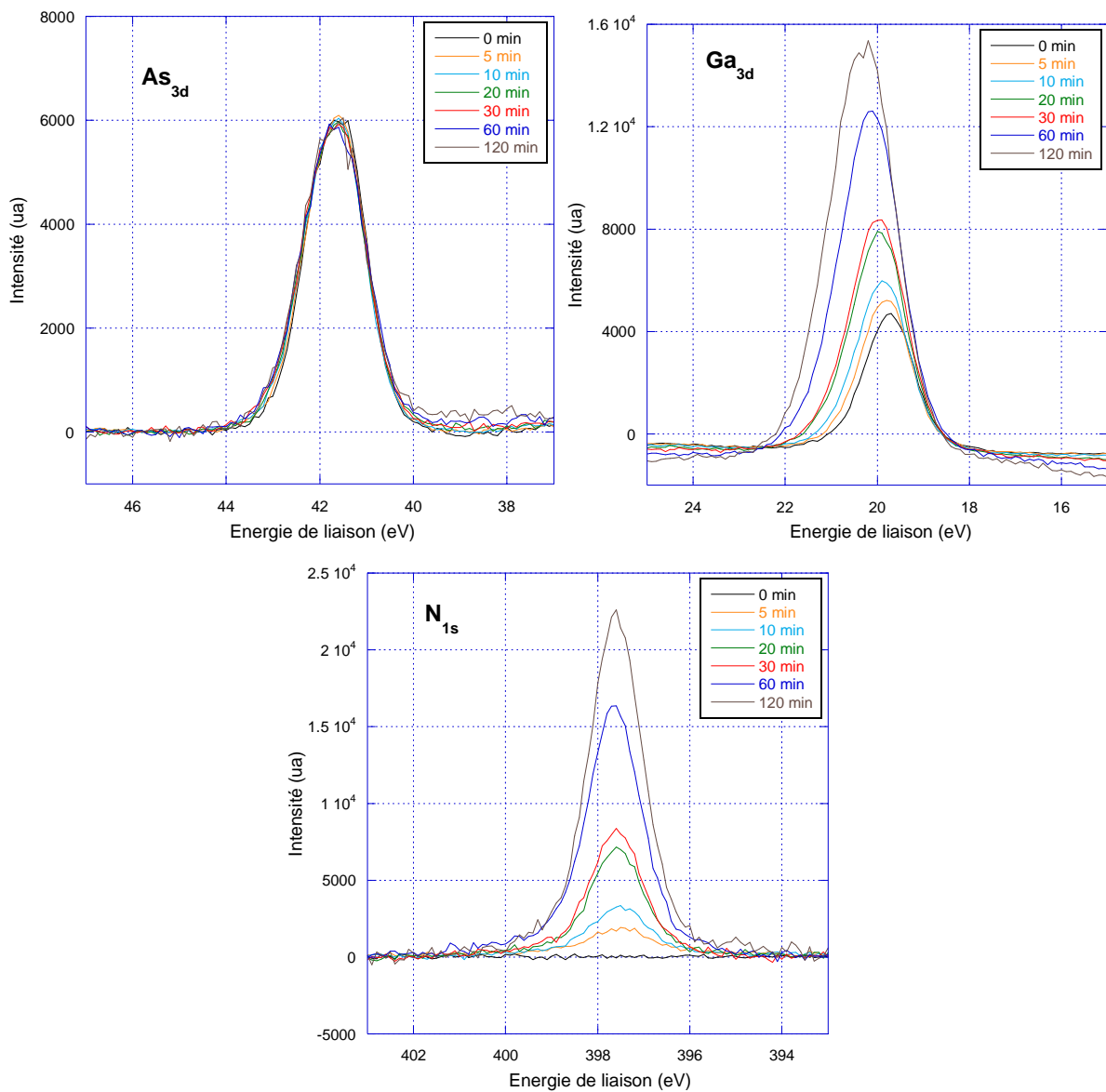


Figure 4-43 : Evolution des pics  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  en fonction du temps de nitruration.

Comme pour la nitruration des surfaces (100), le spectre du niveau de cœur  $Ga_{3d}$  se décale vers les plus hautes énergies de liaison au cours de la nitruration, ce qui est dû à l'augmentation de la contribution des liaisons Ga-N. Egalement, le pic  $N_{1s}$ , représentant les liaisons N-Ga, croît avec le temps de nitruration. La position en énergie de ces pics est en accord avec les valeurs de la littérature regroupées dans le tableau 4-2 page 97.

La figure 4-44 représente l'évolution de l'épaisseur de GaN créée en fonction du temps de nitruration.

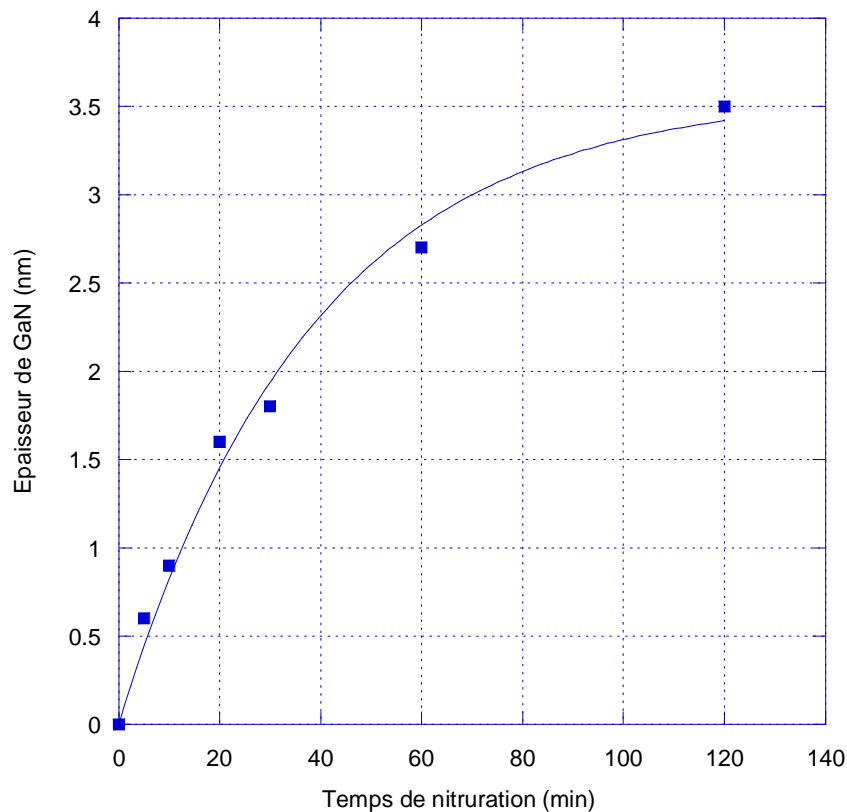


Figure 4-44 : Epaisseur de GaN sur GaAs (110) en fonction du temps de nitruration.

Nous avons utilisé la modélisation de Losurdo et al. [34] décrite au paragraphe 4-3-4 afin de comparer la cinétique de croissance du GaN sur les orientations (100) et (110) du GaAs. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4-10.

Paramètres	GaAs (100) (10 W, 500°C)	GaAs (110) (5 W, 500°C)	Losurdo et al. 450 °C
a (nm)	3.8	4.4	54
b	0.0042	0.063	1.57
k'	0.066	0.031	6.02

Tableau 4-10 : Paramètres calculés grâce au modèle développé par Losurdo et al. [34].

Le paramètre  $k'$  est deux fois plus faible pour la nitruration des surfaces (110), ce qui est cohérent avec l'utilisation d'une plus petite puissance de la source GDS (ie : une densité d'atomes moins importante à la surface du substrat). Au contraire, une couche de GaN maximale (représentée par le paramètre a) plus épaisse (4.4 contre 3.8 nm) est calculée. De plus, le temps de nitruration nécessaire à l'obtention d'une couche de 3.5 nm est plus important dans le cas de l'orientation (110) (40 min pour (100) contre 120 min pour (110)).

La réaction d'inhibition provoquée par la recombinaison de l'arsenic libre mesurée par le paramètre b reste très inférieure, dans le cas des surfaces (110), aux valeurs calculées par Losurdo et al. (environ 50 fois plus faible). Les spectres XPS sont cohérents avec ce résultat puisque qu'aucune présence d'AsN n'a été mise en évidence dans les décompositions des niveaux de cœur. Cependant cette valeur limitative est plus importante que pour une orientation (100), ce qui peut expliquer le temps plus important nécessaire à l'atteinte de l'épaisseur maximale a.

Ainsi la nitruration des substrats de GaAs (110) donne des résultats proches de celle de la surface (100).

#### 4-5-1-3. Nitruration de GaAs (111) A

Après un nettoyage chimique et ionique suivant la même procédure que décrite au paragraphe 4-2, la nitruration d'un échantillon de GaAs (111) A a été réalisée. Les conditions utilisées sont : une puissance de la source GDS de 5 W, un temps d'exposition au plasma de 5 minutes et une température de substrat de 500 °C. Cette nitruration a été suivie par XPS dont les signaux enregistrés après le nettoyage et après la nitruration sont exposés sur les figures 4-45, 4-46 et 4-47.

La décomposition du niveau de cœur  $As_{3d}$  avant la nitruration (figure 4-45 a) ne montre qu'une seule contribution attribuée aux liaisons As-Ga. Le pic  $Ga_{3d}$  présente deux composantes (figure 4-46 a), la principale provient du substrat de GaAs et la seconde est due à du gallium métallique comme décrit dans le tableau 4-2 page 97. Un excès de gallium sur la surface est donc constaté après le bombardement d'une surface (111) A. En utilisant le modèle exposé au paragraphe 2-6-3, il faudrait rajouter 2 monocouches de gallium pour obtenir le rapport expérimental des signaux  $Ga_{3d}/As_{3d}$  mesuré à 0.91.

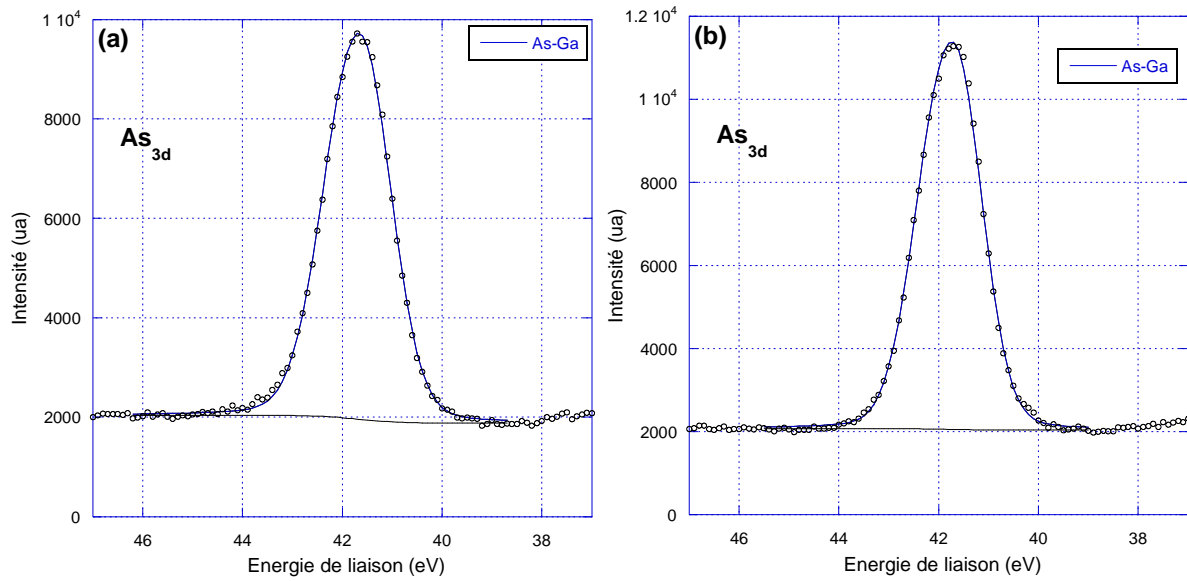


Figure 4-45 : Décompositions des spectres As<sub>3d</sub> avant (a) et après nitruration de 60 min (b) d'un substrat de GaAs (111) A.

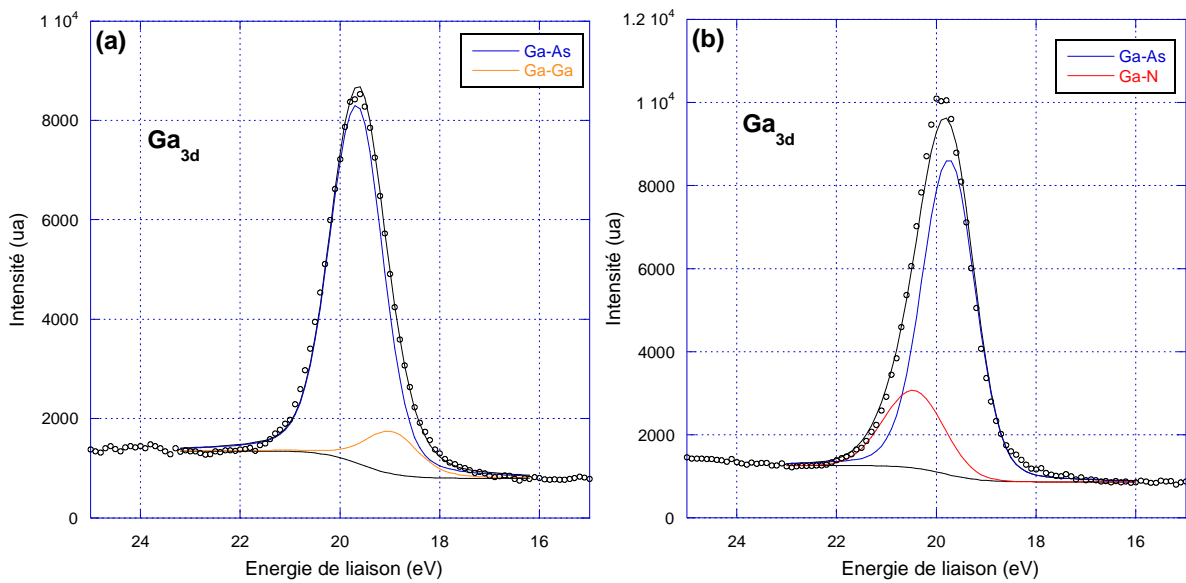


Figure 4-46 : Décompositions des spectres Ga<sub>3d</sub> avant (a) et après nitruration de 60 min (b) d'un substrat de GaAs (111) A.

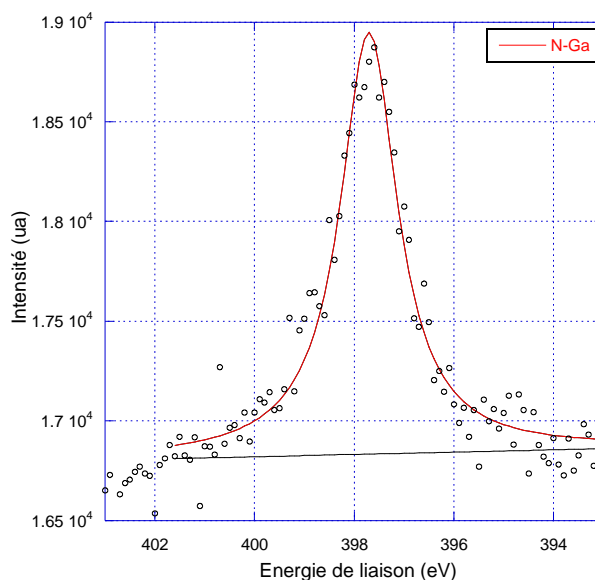


Figure 4-47 : Décomposition du spectre  $N_{1s}$  après nitruration de 60 min d'un substrat de GaAs (111) A

Nous pouvons remarquer que la décomposition du pic  $Ga_{3d}$  après nitruration (figure 4-46 b) fait apparaître deux contributions situées à 19.6 et 20.3 dues respectivement aux environnements arsenic et azote. Ce dernier environnement est cohérent avec celui de l'azote puisque le pic  $N_{1s}$  (figure 4-47) comporte une seule composante provenant des liaisons N-Ga. Le pic  $As_{3d}$  (figure 4-45 b) lui aussi ne permet l'obtention que d'une seule composante correspondant aux liaisons As-Ga (41.5 eV). Il n'y a donc pas de création d'arsenic sous forme métallique ou de liaisons As-N dans la couche de GaN pendant la nitruration des surfaces (111) A.

#### 4-5-1-4. Nitruration de GaAs (111) B

La nitruration d'un substrat de GaAs (111) B a été réalisé dans les mêmes conditions que pour l'orientation (111) A : nettoyage chimique et ionique suivie d'une exposition à 500 °C pendant 5 minutes à un plasma d'azote actif produit par la source GDS fonctionnant à 5 W. Cette nitruration a également été suivie par XPS. Les figures 4-48 à 4-50 montrent les signaux enregistrés après le nettoyage et après la nitruration.

Les résultats après le bombardement du GaAs (111) B sont comparables à ceux obtenus pour l'orientation (111) A. En effet, la décomposition du niveau de cœur  $Ga_{3d}$  (figure 4-49 a) montre deux contributions attribuées aux liaisons Ga-As et au gallium métallique et, le pic  $As_{3d}$  (figure 4-48 a) présente une seule composante provenant du substrat. En utilisant également le modèle exposé au paragraphe 2-6-3 pour l'orientation (111) B, il faudrait rajouter 3 monocouches de gallium pour obtenir le rapport expérimental des signaux  $Ga_{3d}/As_{3d}$  mesuré à 0.86. Ainsi le bombardement amène là encore à un excès de gallium sur la surface.

La procédure de nitruration lors de cette expérience entraîne les mêmes contributions des pics XPS que ceux mesurés sur l'échantillon de GaAs (111) A. En effet, la décomposition des pics  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  (figures 4-48 b, 4-49 b et 4-50) ne font apparaître que deux environnements basés sur des liaisons Ga-As et Ga-N.

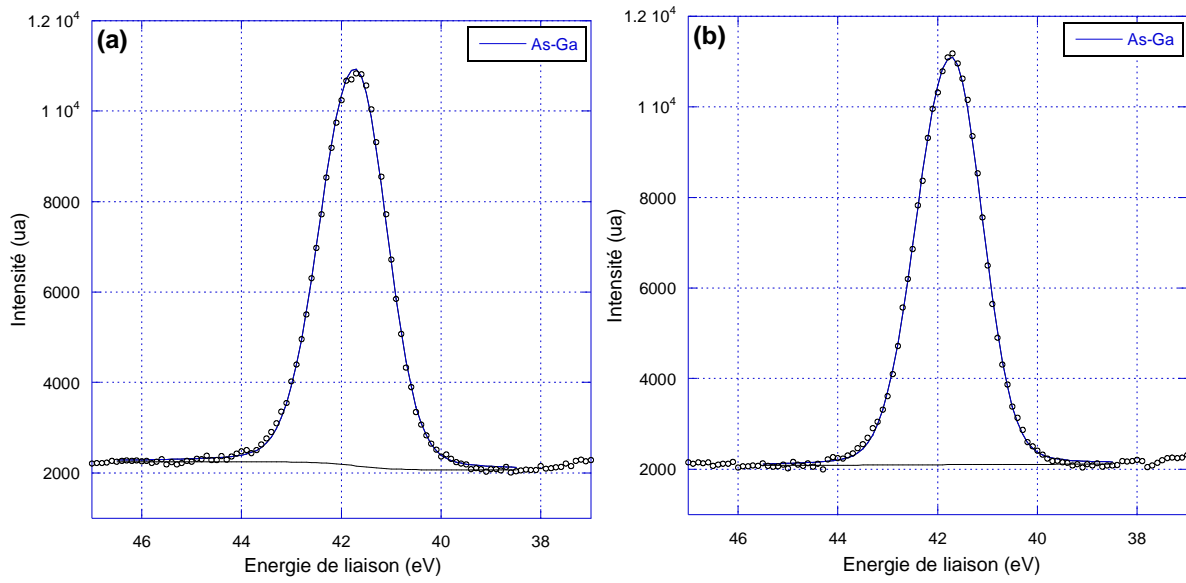


Figure 4-48 : Décompositions des spectres As<sub>3d</sub> avant (a) et après (b) nitruration de 60 min d'un substrat de GaAs (111) B.

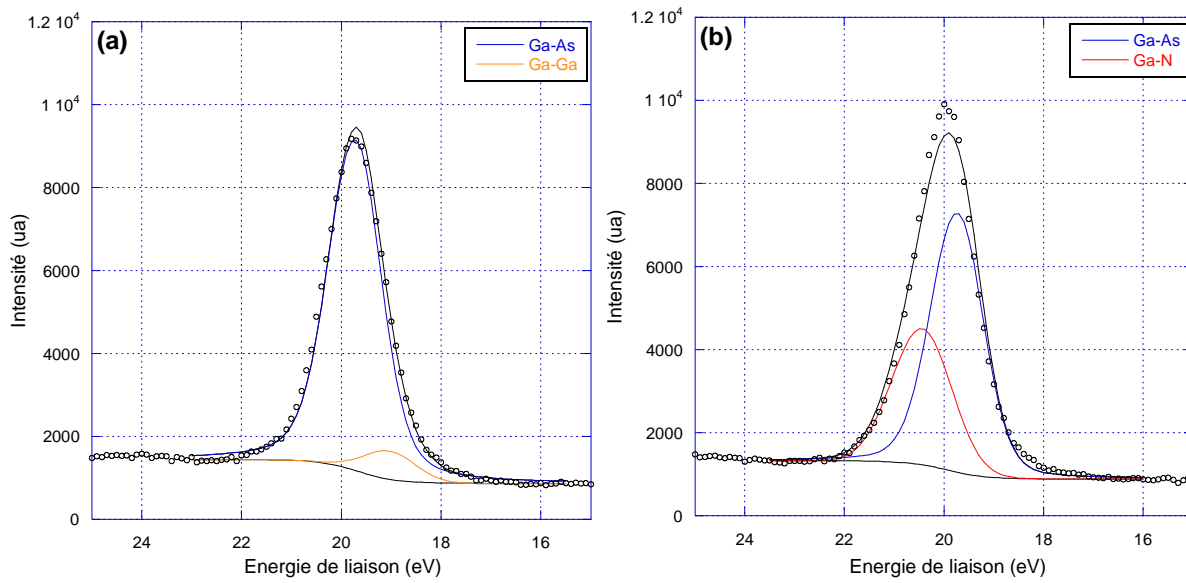


Figure 4-49 : Décompositions des spectres Ga<sub>3d</sub> avant (a) et après (b) nitruration de 60 min d'un substrat de GaAs (111) B.



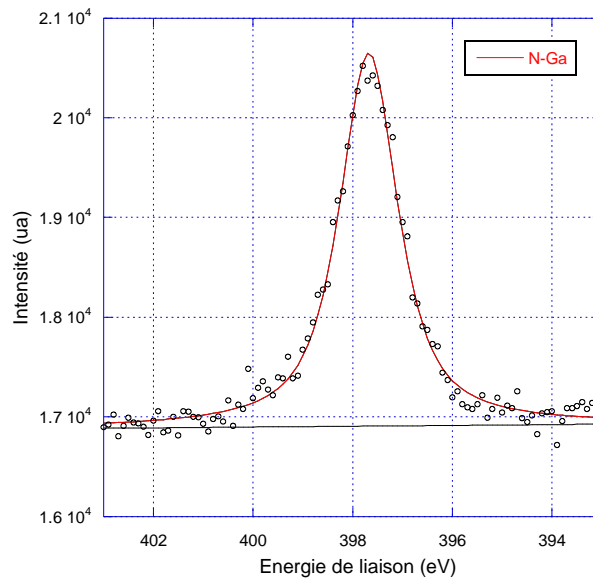


Figure 4-50 : Décomposition du pic  $N_{1s}$  après nitruration de 60 min d'un substrat de GaAs (111) B.

#### 4-5-1-5. Estimation de l'épaisseur de GaN créée sur GaAs (111)

Les résultats des mesures XPS montrent que la nitruration des orientations (111) du GaAs engendre la création d'une couche de GaN. Une estimation de l'épaisseur de la couche créée pour 5 minutes de nitruration peut être effectuée en comparant entre les rapports  $R_{Ga3d/As3d}$ ,  $R_{N1s/Ga3d}$  et  $R_{GaN/GaAs}$  calculés théoriquement et mesurés expérimentalement. Les calculs théoriques sont réalisés de la même manière que dans la partie 4-3-2 en utilisant les valeurs du tableau 4-3 page 102. L'épaisseur d'une monocouche est de 0.28 nm pour le GaAs (111) et de 0.23 nm pour le GaN (cette dernière valeur est basée sur la phase c-GaN (111)).

Orientation	$R_{Ga3d/As3d}$		$R_{N1s/Ga3d}$		$R_{GaN/GaAs}$		Epaisseur de GaN
	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	
(111) A	0.85	0.89	0.37	0.33	0.26	0.26	0.5 nm
(111) B	0.87	0.91	0.63	0.55	0.62	0.57	1 nm

Tableau 4-11 : Estimation des épaisseurs de GaN créées sur GaAs pour 5 min de nitruration par comparaison des valeurs expérimentales et calculées.

Ainsi, la nitruration d'un substrat de GaAs (111) amène des épaisseurs de GaN différentes suivant l'orientation A ou B de la surface choisie. Pour un temps d'exposition de 5 minutes et des conditions expérimentales équivalentes, l'épaisseur créée sur l'orientation B est deux fois plus grande que pour la surface A.

#### 4-5-2 Perspectives : conception originale de boîtes quantiques

La conception de boîtes quantiques peut être à la base de la fabrication de dispositifs optoélectroniques très performants [47-48]. Différentes techniques d'élaboration sont accessibles pour réaliser des boîtes quantiques, que ce soit par voie chimique, par structuration ou par épitaxie [49-51]. Nous allons voir qu'une méthode alternative permettant la création de boîtes quantiques de GaN peut être développée en nitrurant un substrat de GaAs à travers un masque d'alumine nanoporeux (AAO). Ainsi, après avoir exposé la méthode de conception des masques, nous allons présenter dans ce paragraphe les premiers résultats que nous avons obtenus grâce à cette technique.

##### 4-5-2-1. Conception de masques AAO

L'équipe surfaces et interfaces du LASMEA a mis en place un banc de fabrication de masques nanoporeux à base d'oxyde d'aluminium. Ce banc a été optimisé afin d'obtenir de façon régulière des masques d'un centimètre carré de bonnes qualités.

Les étapes de la conception de ces masques sont résumées sur la figure 4-51.

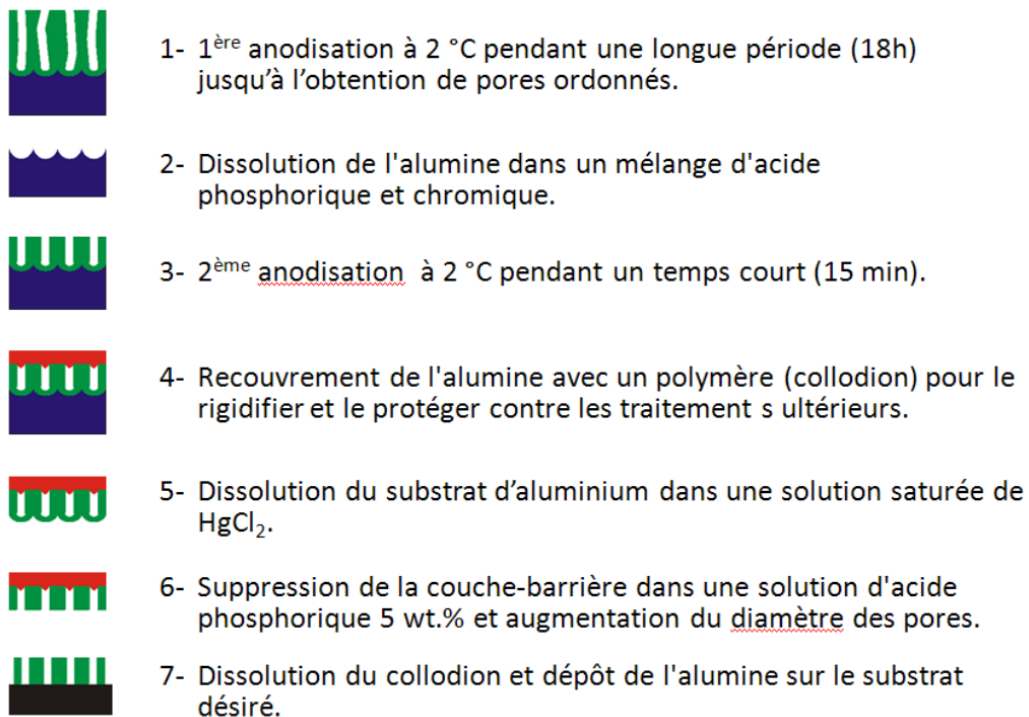


Figure 4-51 : Etapes de la conception des masques AAO

Une image MEB d'un masque AAO obtenu avec cette méthode de fabrication est présentée sur la figure 4-52.

Cette image montre la structure en nid d'abeille caractéristique des masques AAO. Le diamètre des pores peut être contrôlé de 20 à 80 nm lors de la phase 6 de la fabrication des masques AAO décrite ci-dessus. La distance inter-pores est de 100 nm et l'épaisseur du masque peut varier de 0.3 à 1  $\mu\text{m}$  en fonction de la durée de la phase 3.

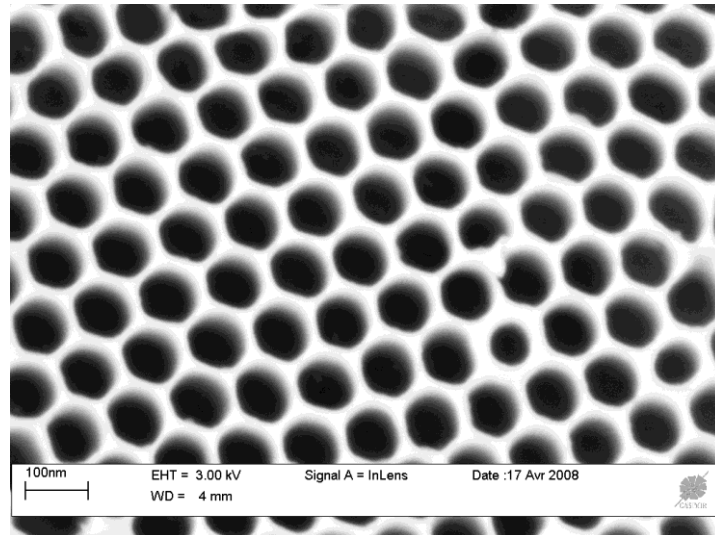


Figure 4-52 : Image MEB d'un masque AAO déposé sur un substrat de GaAs.

#### 4-5-2-2. Nitruration à travers les masques AAO

Une nitruration à travers un masque AAO déposé sur un substrat de GaAs (100) a été effectuée dans les conditions suivantes : une température de substrat de 500°C, une puissance de la source GDS de 5 W et un temps d'exposition au plasma d'azote de 60 min. Cette nitruration a été précédée d'un bombardement de 15 min avec des ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 1000 eV. La figure 4-53 montre un schéma de l'expérience réalisée.

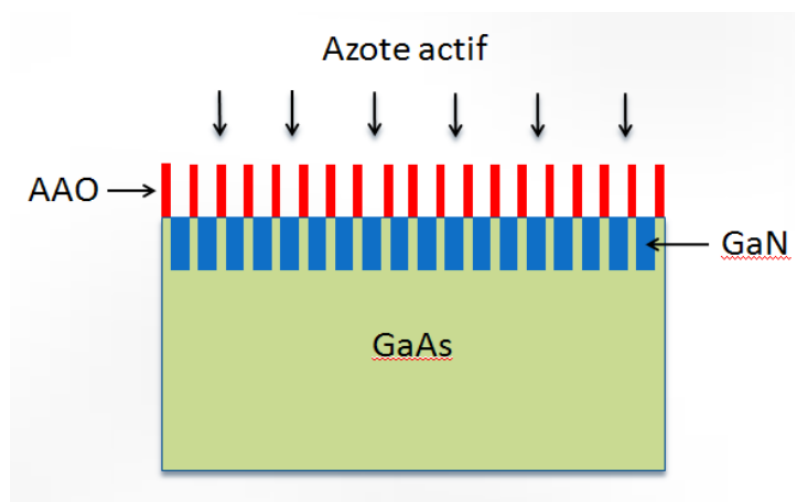


Figure 4-53 : Schéma de la formation de boîtes de GaN dans un substrat de GaAs.

Des mesures XPS ont été effectuées *in situ* avant et après la nitruration. Des effets de charge dus à la présence du masque AAO viennent perturber les mesures. Cependant, les décompositions des niveaux de cœur  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  et  $N_{1s}$  peuvent être effectuées en conservant les écarts en énergie entre les différents pics décrits dans le tableau 4-2 page 97. Ces décompositions sont présentées sur les figures 4-54 et 4-55.

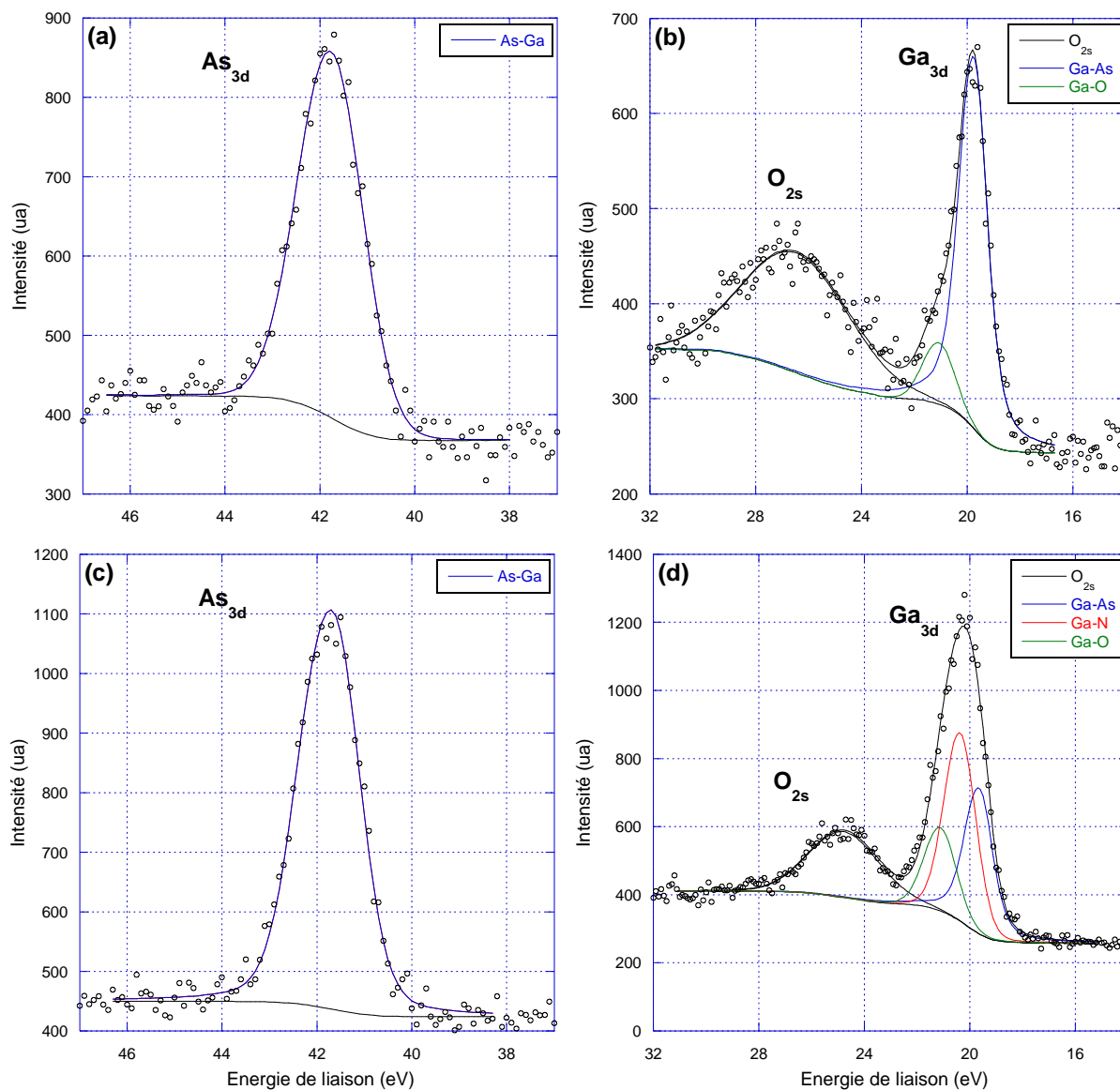


Figure 4-54 : Décompositions des spectres  $Ga_{3d}$ ,  $As_{3d}$  avant (a-b) et après nitruration de 60 min (c-d) d'un substrat de GaAs (100) recouvert d'un masque AAO.

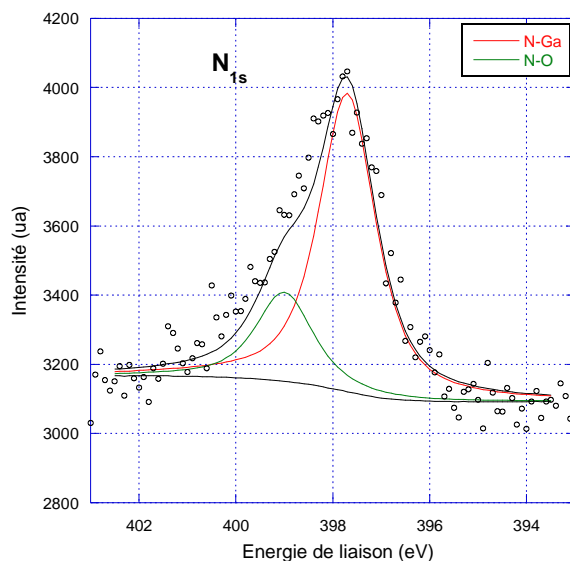


Figure 4-55 : Décompositions du spectre  $N_{1s}$  après nitruration de 60 min d'un substrat de GaAs (100) recouvert d'un masque AAO.

La décomposition du pic  $Ga_{3d}$  fait apparaître deux contributions après le court bombardement (figure 4-54 b), la principale provient du substrat de GaAs et la seconde beaucoup plus petite est due à une faible proportion d'oxydes natifs encore présents sur la surface du GaAs. Le pic  $As_{3d}$  enregistré avant la nitruration (figure 4-54 a) montre qu'une seule composante issue des liaisons As-Ga est visible. Cependant la largeur à mi-hauteur de ce pic est un peu plus importante (1.3 eV) que la valeur obtenue pour des surfaces de GaAs non masquées et nettoyées (1.2 eV), ce qui peut être dû à l'influence des atomes d'oxygènes présent sur la surface.

Après l'exposition au plasma d'azote actif, la largeur à mi-hauteur du spectre  $As_{3d}$  (figure 4-54 c) diminue (1.2 eV) et ce pic ne présente plus qu'une composante située à 41.5 eV appartenant au GaAs. Un niveau de cœur  $N_{1s}$  apparaît après la nitruration (figure 4-55), deux pics sont obtenus dans sa décomposition. Le premier est situé à la position en énergie des liaisons N-Ga (397.7 eV) et le second pic peut être attribué aux liaisons N-O. Le pic  $Ga_{3d}$  (figure 4-54 d) se divise en trois contributions repérées à 19.6, 20.3 et 20.9 eV attribuées respectivement au GaAs, aux liaisons Ga-N et aux liaisons Ga-O. La présence des ces dernières liaisons provient soit de résidus d'oxydes natifs (ce qui n'est pas le cas des liaisons As-O) soit d'une pollution extérieure.

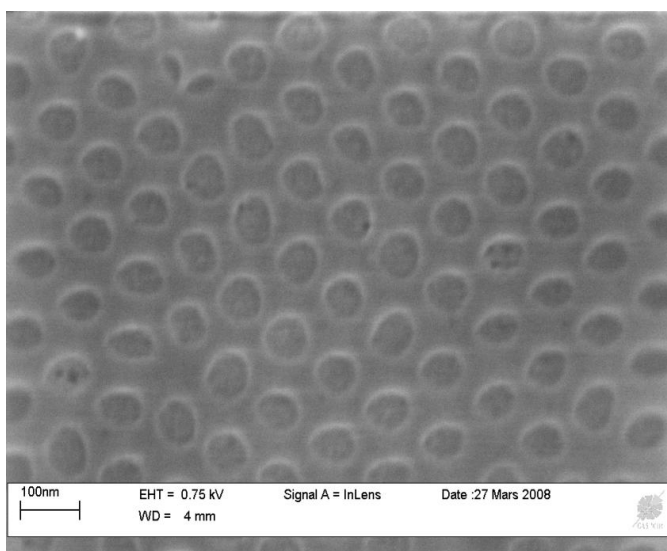
Les décompositions des pics  $Ga_{3d}$  et  $N_{1s}$  exposent ainsi clairement l'intégration d'atomes d'azote dans le GaAs permettant la création d'une couche de GaN comme nous l'avons conclu dans le cas d'une surface non masquée.

Le pic  $O_{2s}$ , présent avant et après la nitruration (figures 4-54 b et d), provient principalement du masque AAO. Cependant les contributions liées aux oxydes dans les pics  $Ga_{3d}$  et  $N_{1s}$  montre une pollution dans la couche de GaN. Ainsi le processus de nitruration à travers un masque AAO doit être optimisé. Par ailleurs la cristallisation des couches de GaN est une étape importante restant à étudier.

La figure 4-56 présente une image obtenue par microscopie électronique à balayage réalisée après la nitruration d'un substrat de GaAs masqué (le masque AAO a été ôté après la nitruration). L'empreinte du masque AAO est visible sur la surface. Ainsi les zones circulaires sont celles qui ont

été exposées aux flux d'azote actif. Elles montrent que les îlots sont créés en grand nombre et qu'ils présentent une dispersion de taille très faible. Des mesures TEM sont à l'étude, elles pourraient permettre de mieux situer les zones nitrurées. Ainsi

*Figure 4-56 : Image MEB de la surface de GaAs après nitruration à travers un masque AAO.*



## 4-6. Conclusion

Nous avons mis en évidence dans la première partie de ce chapitre, les avantages que procure l'utilisation de notre source GDS à faible puissance, notamment la très bonne qualité des couches de GaN créées. L'influence de paramètres tels que la température ou le temps d'exposition au plasma ont également été étudiés. Ils montrent qu'une augmentation de la température entraîne une épaisseur de GaN plus importante et que la vitesse de nitruration diminue avec le temps d'exposition au plasma d'azote. Nous avons corrélié notre étude avec des travaux antérieurs notamment ceux effectués par Losurdo et al. [34] afin de mettre en évidence le faible taux de recombinaison de l'azote en AsN lors de notre procédé de nitruration. Par ailleurs des mesures AFM exposent une augmentation puis une stabilisation de la rugosité en fonction du temps de nitruration, résultat qui peut être relié à l'effet de saturation de l'épaisseur de GaN créée observée. Egalement des mesures électriques présentent l'influence de la présence d'une couche de GaN sur les caractéristiques I(V) et C(V) réalisées sur une structure Hg/GaN/GaAs.

Dans un deuxième temps, le recuit d'un substrat de GaAs (100) nitruré a été étudié. La cristallisation en une structure cubique de type zinc de blende des couches de GaN créées a été clairement établie par des mesures de TEM haute résolution et de LEED.

Pour finir nous nous sommes intéressés aux applications potentielles de la nitruration notamment la passivation de pointes STM et la fabrication de boîtes quantiques. La première application implique de connaître le résultat de la nitruration de différentes orientations du GaAs ainsi que l'effet de l'exposition à l'air sur les couches créées. La deuxième montre la possibilité de

créer des couches de GaN localisées et organisées par exposition à un plasma d'azote d'un substrat de GaAs recouvert d'un masque AAO.

## Références bibliographiques :

- [1] Y. Ould-Metidji, Thèse de docteur d'université, Université B. Pascal (2002) N°362.
- [2] Y. Ould-Metidji, L. Bideux, D. Bacca, B. Gruzza, V. Matolin, *Applied Surface Science*, vol. 212-213 (2003) p. 614-618.
- [3] L. Bideux, G. Monier, V. matolin, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, *Applied Surface Science*, vol. 254 (2008) p. 4150-4153.
- [4] J.S. Pan, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, H.S. Tan, K.L. Tan, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 30 (1997) p. 2514.
- [5] J.B. Malherbe, W.O. Barnard, I.Le R.Strydom, C.W. Louw, *Surface and Interface Analysis*, vol. 18 (1992) p. 491.
- [6] J.L. Sullivan, W. Yu, S.O. Saied, *Applied Surface Science*, vol. 90 (1995) p. 309.
- [7] M. Krawczyk, A. Jablonski, S. Tougaard, J. Toth, D. Varga, G. Gergely, *Surface Science*, vol. 402-404 (1998) p. 491-495.
- [8] L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza, V. Matolin, C. Robert-Goumet, *Surface Science*, vol. 566-568 part 2 (2004) p. 1158-1162.
- [9] G. Brockt, H. Lekner, *Micron*, vol. 31 (2000) p. 435.
- [10] H. R. Philipp, H. Ehrenreich, *Physical Review*, vol. 129 (1963) p. 1550.
- [11] Strasser et al, *Physicak review B*, 1999, vol. 60, n°16, p. 11577-11585.
- [12] Pianetta et al, *Surface Science*, vol. 72 (1978) p. 298-320.
- [13] G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn, Y. Hwu, G. Margaritondo, *Phys. Rev. B*, vol. 43 (1991) p. 14301–14304.
- [14] Qi-Kun Xue, T. Hashizume, T. Sakurai, *Applied Surface Science*, vol. 141 (1999) p. 244-263.
- [15] I. M. Vitomirov, A. Raisanen, A. C. Finnefrock, R. E. Viturro, L. J. Brillson, P. D. Kirchner, G. D. Pettit, J. M. Woodall, *Phys. Rev. B*, vol. 46 (1992) p. 13293–13302.
- [16] I. Chizhov, G. Lee, R. F. Willis, D. Lubyshev, D. L. Miller, *Surface Science*, vol. 419 (1998) p. 1-11.
- [17] A. Ohtake, *Surface Science Repport*, vol. 63 (2008) p. 295-327.
- [18] C. Kumpf, L. D. Marks, D. Ellis, D. Smilgies, E. Landemark, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, J. Zegenhagen, O. Bunk, J. H. Zeysing, Y. Su, R. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86 (2001) p. 3586–3589.
- [19] V. Matolín, S. Fabík, J. Glosík, L. Bideux, Y. Ould-Metidji, B. Gruzza, *Vacuum*, vol. 76 (2004) p. 471-476.
- [20] L. Bideux, G. Monier, V. Matolin, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, *Applied Surface Science*, vol. 254 (2008) p. 4150-4153.



- [21] L.E. Davis, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, 1976.
- [22] S. Anantathanasarn, S. Ootomo, T. Hashizume, H. Hasegawa , Applied Surface Science, vol.159-160 (2000) p. 456-461.
- [23] Y.G. Li, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, J.C. Zheng, Appl. Surf. Sci., vol. 174 (2001) p. 275.
- [24] P. Kumar, M. Kumar, Govind, B.R. Mehta, S.M. Shivaprasad, Applied Surface Science, vol.256 (2009) p. 517-520.
- [25] C. G. Olson, D. W. Lynch, A. Zehe, Phys. Rev. B, vol. 24 (1981) p. 4629.
- [26] Magnuson et al, Physical Review B, vol. 81 (2010) p. 085125.
- [27] Maruyama et al, Physica B, (1999) 240-246.
- [28] P. Hill, J. Lu, L. Haworth, D.I. Westood, J.E. Macdonald, Applied Surface Science, vol. 123/124 (1998) p. 126.
- [29] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, Materials Science and Engineering B, vol. 59 (1999) p. 150-154.
- [30] G. Bruno, P. Capezzuto, M. Losurdo, Vacuum, vol. 57 (2000) p. 189-199.
- [31] S. Tougaard Quases IMFP-TPP2M : Calculation of inelastic electron mean free path by TPP2M, Ver 2.1 Copyright © 1998-2000.
- [32] J.H. Scofield, J. electron Spectrosc. Relat. Phenom., vol. 8 (1976) p. 129.
- [33] OMICRON Nano Technology, User Guide of EA 125 Energy Analyser.
- [34] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, E. A. Irene, Phys. Rev. B, vol. 58 (1998) p. 15878–15888.
- [35] P. Hill, J. Lu, L. Haworth, D.I. Westood, J.E. Macdonald, Applied Surface Science, vol. 123/124 (1998) p. 126.
- [36] A Singh, Solid State Electron, vol. 26 (1983) p. 815.
- [37] Z. Benamara, B. Akkal, A. Talbi, B. Gruzza, L. Bideux, Mater. Sc. Eng. C, vol. 21 (2002) p. 287.
- [38] H. Mathieu, H. Fanet, Physique de semi-conducteurs et des composants électroniques, 6<sup>ème</sup> édition, DUNOD, 2009.
- [39] J. L. Labar, Ultramicroscopy, vol. 103 (2005) p. 237-249.
- [40] <http://www.icdd.com/>.
- [41] H. Chen, H.Liu, Z.Li, S. Liu, Q. Huang, J. Zhou, Y. Wang, Journal of Crystal Growth, vol. 201-202 (1999) p. 336-340.
- [42] NMS Archive : <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>.
- [43] S. Arscott, E. Peytavit, D. Vu, A. C H Rowe, D.Paget "A GaAs MEMS for imaging and spin injection" submitted to Sensors and Actuators.

- [44] D. Vu, R. Ramdani, S. Bansropun, B. Gérard, E. Gil, Y. André, A. C. H. Rowe, D. Paget, "Local spin injectors using GaAs tips under light excitation", *J. Appl. Phys.*, vol. 107 (2010) p. 0973712.
- [45] S. Arscott, E. Peytavit, D. Vu, A. C.H. Rowe, D. Paget, "GaAs spin injector microcantilever probe assembly via a releasable "epitaxial patch technology", *Procedia Engineering*, vol. 5 (2010) p. 1039-1042.
- [46] R.M. Ramdani, E. Gil, Y. Andre, A. Trassoudaine, D. Castelluci, D. Paget, A.C.H. Rowe, B. Gérard, *Journal of Crystal Growth*, vol. 306 (2007) p. 111-116.
- [47] Jean-Yves DUBOZ, *Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V à base de GaN*, Techniques de l'ingénieur (1999).
- [48] M. Sopianen, H.P. Xin, C.W. Tu, "Self-assembled GaInNAs quantum dots for 1.3 and 1.55  $\mu\text{m}$  emission on GaAs", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76 (2000) p. 994.
- [49] L. Jacak, P. Hawrylak, and A. Wojs, *Quantum dots* Springer (1998).
- [50] E. Martinez-Guerrero, C. Adelman, F. Chabuel, J. Simon, N. T. Pelekanos, G. Mula, B. Daudin, G. Feuillet, and H. Mariette, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77 (2000) p. 809.
- [51] W. K. Liu, K. M. Whitaker, A. L. Smith, K. R. Kittilstved, B. H. Robinson, D. R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98 (2007) p. 186804.



## **CONCLUSION**

Dans ce travail, nous avons montré la structuration de la surface du GaAs lorsqu'il est exposé à deux types de plasma : un plasma micro-onde à base d'O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> et un plasma d'azote créé par une source GDS. Plusieurs moyens complémentaires d'analyse ont été utilisés pour contrôler la structure des couches créées. Des calculs théoriques des signaux XPS établis sur une représentation schématique des échantillons ont été à la base de la compréhension des phénomènes mis en jeu. En effet, ces calculs comparés aux mesures expérimentales ont permis la détermination de la composition chimique ainsi que de l'épaisseur des couches surfaciques.

La première étude exposée dans ce mémoire a permis de démontrer l'efficacité d'un plasma micro-ondes composé d'O<sub>2</sub> et de SF<sub>6</sub> pour le nettoyage de substrats de GaAs ayant subi un ou plusieurs processus technologiques. Des profils en profondeur ont été réalisés par érosion ionique couplée avec des mesures XPS. La variation de paramètres comme la composition ou la puissance du plasma et le temps d'exposition à celui-ci nous a permis de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation se déroulant sur la surface.

Nous avons ainsi souligné que l'ajout de SF<sub>6</sub> dans un plasma d'O<sub>2</sub> augmente son pouvoir oxydant et épaissit ainsi la couche d'oxydes formée. De plus, la quantité relative des différentes espèces oxydantes et passivantes dans le plasma ne limite pas le mécanisme d'oxydation dans la gamme O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> allant de 80/20 à 40/60 et induit une épaisseur et une composition d'oxydes comparable. Nous avons aussi observé qu'une augmentation de la puissance du plasma (de 200 à 600 W) ou du temps d'exposition (de 1 à 5 minutes) conduit à un changement dans la composition de la région extérieure de la couche d'oxydes avec une augmentation de la teneur en gallium à la surface, mais également à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxydes.

L'interprétation de ces résultats nous a permis de formuler l'hypothèse selon laquelle l'ajout de fluor et de soufre dans le plasma micro-ondes conduit à une consommation plus élevée de l'arsenic à l'interface oxydes/GaAs par sa transformation en sous-produits volatils. Cet ajout favorise donc la formation d'oxydes de gallium sur la surface de GaAs.

Deux perspectives d'utilisation de ce plasma ont été ensuite exposées. La première est la combinaison de traitements par UVOC'S et par plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> permettant la décontamination de surfaces ayant subi divers types de procédés technologiques très polluants. La deuxième concerne l'utilisation du plasma O<sub>2</sub>SF<sub>6</sub> en vue du nettoyage d'une surface de GaAs recouverte de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les résultats sont encourageants puisque ces deux types de nettoyage semblent efficaces et permettent d'aboutir à une surface prête pour une reprise d'épitaxie.

La seconde étude réalisée dans ce travail, présentant l'étude de la nitruration de substrats de GaAs, a mis en évidence les avantages que procure l'utilisation d'une source GDS à faible puissance, notamment la très bonne qualité des couches de GaN formées à la surface du GaAs.

Dans un premier temps, nous avons montré que la préparation des échantillons par nettoyage chimique et ionique amène à une composition surfacique des substrats de GaAs de type riche gallium. Les mesures XPS ont permis d'optimiser les conditions de nitruration amenant à la formation de films de GaN exempt de composés dus à l'inter-diffusion de l'arsenic et de l'azote. Puis l'influence de la température du substrat ou du temps d'exposition au plasma ont été étudiés. Les résultats montrent qu'une augmentation de la température entraîne une épaisseur de GaN plus importante. Ils démontrent également une diminution de la vitesse de nitruration et une faible dégradation de la rugosité avec le temps de nitruration.

Nous avons corrélé cette étude avec des travaux antérieurs notamment ceux effectués par Losurdo et al. [1] afin de mettre en évidence le faible taux de recombinaison de l'azote et de l'arsenic lors de notre procédé de nitruration confirmant ainsi la stœchiométrie des couche de GaN créées. Des mesures électriques complètent cette étude et présentent l'influence de la présence d'une couche de GaN sur les caractéristiques I(V) et C(V) réalisées sur une structure Hg/GaN/GaAs.

Par ailleurs, les mesures de microscopie haute résolution et de diffraction ont montré que les films de GaN créés dans les conditions optimisées sont amorphes. Cependant un recuit à 620 °C de cette couche amène à sa cristallisation en une structure cubique de type zinc de blende.

Pour finir, nous nous sommes intéressés aux applications potentielles de la nitruration, notamment la passivation de pointes STM et la fabrication de boîtes quantiques. La première application implique de connaître le résultat de la nitruration de différentes orientations du GaAs ainsi que l'effet de l'exposition à l'air sur les couches créées. La deuxième montre la possibilité de créer des couches de GaN localisées et organisées par exposition d'un substrat de GaAs recouvert d'un masque AAO à un plasma d'azote.

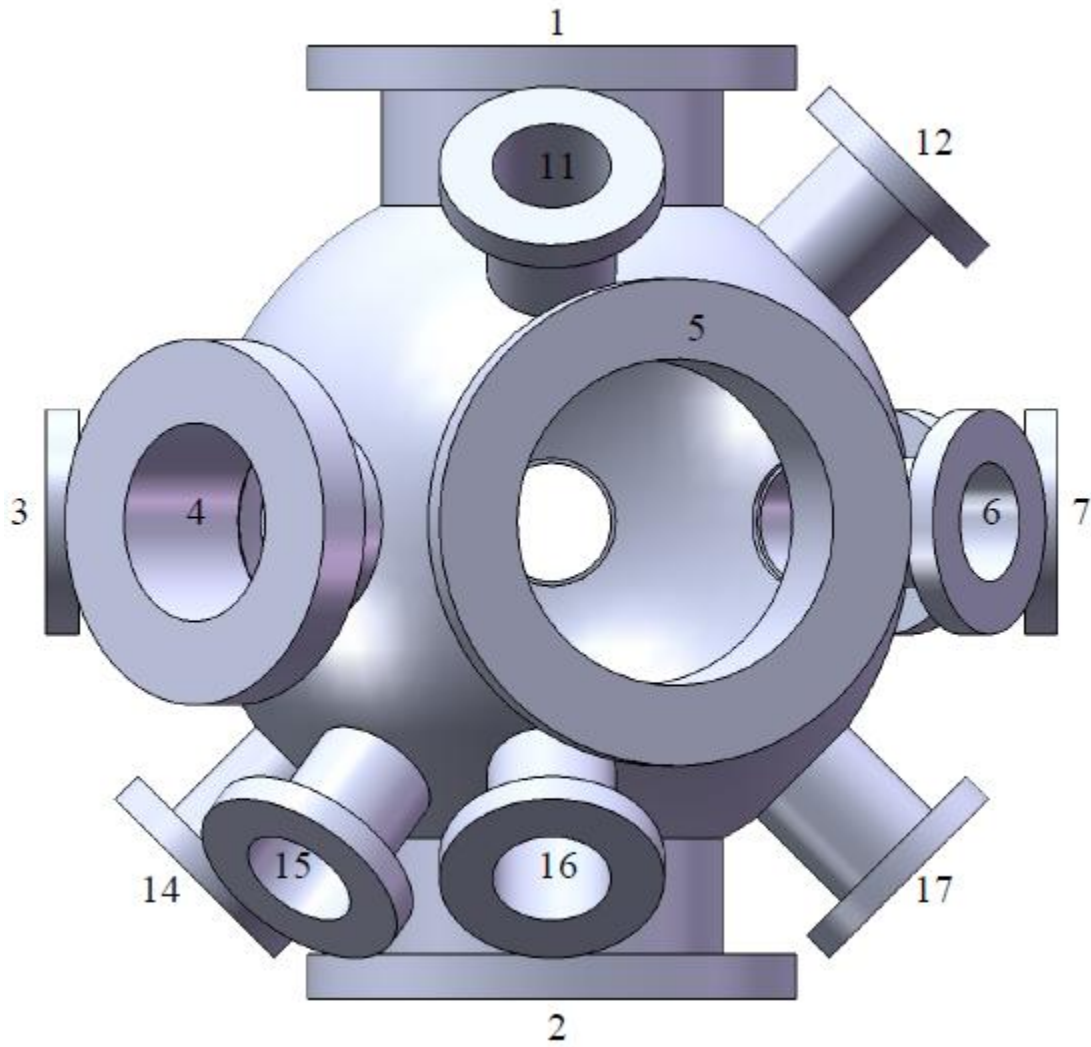
Ainsi ce travail a permis de montrer deux méthodes de structuration de surfaces de GaAs par oxydation et par nitruration. Ces étapes peuvent permettre une passivation des substrats mais peuvent également être préliminaire à une homoépitaxie dans le cas de l'exposition à un plasma  $O_2/SF_6$  ainsi qu'à une hétéroépitaxie de films de GaN sur GaAs dans le cas de l'exposition à un plasma d'azote.



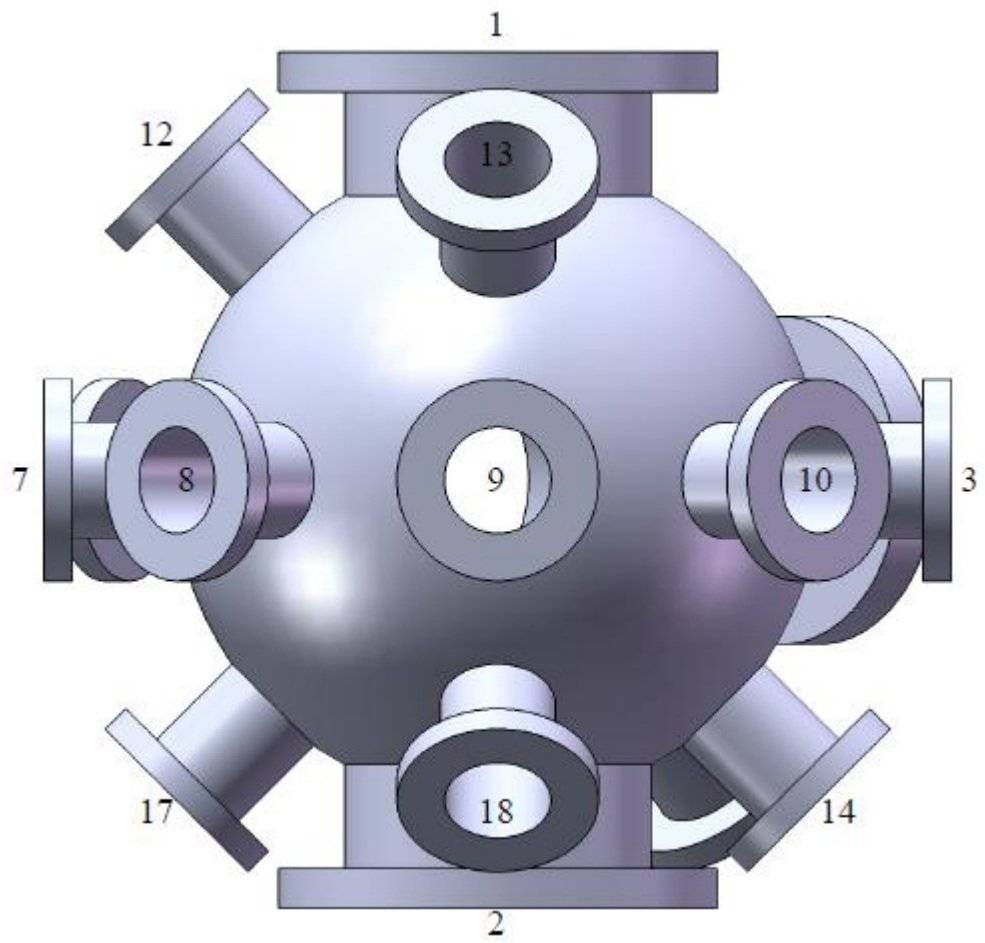
## **ANNEXE**



Plan de la chambre de préparation



Vue de face



Vue arrière

ANNEXE

---

Bride N°	Taille	Distance au centre (mm)	Angle A	Angle B
1	CF100	160	0	0
2	CF100	160	180	0
3 Rot.	CF40	160	90	0
4	CF63	160	90	45
5	CF100	160	90	105
6	CF40	160	90	150
7 Rot.	CF40	160	90	180
8	CF40	160	90	225
9	CF40	160	90	270
10	CF40	160	90	315
11	CF40	160	45	90
12	CF40	160	45	180
13	CF40	160	45	270
14	CF40	160	135	0
15	CF40	160	135	45
16	CF40	160	135	90
17	CF40	160	135	180
18	CF40	160	135	270

Paramètres des brides de la chambre de préparation

Diamètre de la chambre : 220 mm.

Remarques :

Angle A : angle avec la verticale (référence : bride N°1).

Angle B : angle avec l'horizontal (référence : bride N°3).

Les brides N° 3 and 7 sont des brides rotatives.



Ce mémoire porte sur deux aspects du traitement des surfaces de GaAs faisant appel à des plasmas, dans le but de déposer des couches contrôlées d'oxyde et de nitrure. Dans les deux cas divers moyens d'analyse ont été utilisés pour contrôler la composition chimique ainsi que l'épaisseur et la structure des couches créées. Des calculs théoriques des signaux XPS établis sur une représentation schématique des échantillons ont été à la base de la compréhension des phénomènes mis en jeu.

La première étude exposée dans ce mémoire a permis de démontrer l'efficacité d'un plasma micro-ondes composé d'O<sub>2</sub> et de SF<sub>6</sub> pour le nettoyage de substrats de GaAs ayant subis un ou plusieurs processus technologiques. La variation de paramètres comme la composition ou la puissance du plasma et le temps d'exposition à celui-ci nous a permis de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation se déroulant sur la surface. Notamment, la présence de SF<sub>6</sub> dans le plasma diminue la concentration d'arsenic sur la surface et améliore ainsi la stabilité de l'oxyde.

La seconde étude réalisée dans ce travail, qui présente la nitruration de substrats de GaAs suivant différentes orientations, a mis en évidence les avantages que procure l'utilisation d'une source GDS à faible puissance pour la création d'une couche surfacique de GaN de très bonne qualité. Ce processus optimisé amène à une couche de nitrure exempte de composés dus à l'inter-diffusion de l'arsenic et de l'azote, et montre une quasi-saturation de l'épaisseur de la couche de nitrure en fonction du temps d'exposition. De plus cette couche se cristallise par recuit en une maille cubique de paramètre proche de celui du GaN.

Mots clés : spectroscopies électroniques, GaAs, GaN, XPS, nitruration, oxydation, plasma, semi-conducteurs, MEB, AFM, TEM.

This thesis focuses on two aspect of GaAs surface treatment using plasma in order to deposit controlled oxide and nitride layers. In both cases, various means of analysis were used to control the chemical composition and the thickness and the structure of produced layers. Theoretical calculations of the XPS signals established on a schematic representation of the samples allow the understanding the involved phenomena.

The first study reported in this thesis has demonstrated the efficiency of a microwave plasma composed of O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> for the cleaning of GaAs substrates having undergone one or several technological processes. The variation of plasma parameters such as composition, power and exposure time enables us to better understand the mechanisms of oxidation occurring on the surface. Particularly, the presence of SF<sub>6</sub> in the plasma induces the decrease of the concentration of arsenic on the surface and thus improves the stability of the oxide.

The second study of this work presents the nitridation of GaAs substrates with different orientations. More the benefits of using a low power GDS source to create high quality GaN layer on the surface is highlighted. This optimized process leads to an As-free nitride layer formed by the inter-diffusion of arsenic and nitrogen, and shows a near saturation of the nitride layer thickness as a function of exposure time. Furthermore, this layer is crystallized by annealing in a cubic lattice parameter close to that of c-GaN.

Keywords : electron spectroscopies, GaAs, GaN, XPS, nitridation, oxidation, plasma, semiconductors, SEM, AFM, TEM.