



HAL
open science

Elaboration d'hétérostructures d'InN/InP et de semi-conducteurs III-V poreux : caractérisations physico-chimique, optique et électrique

Sana Ben Khalifa

► **To cite this version:**

Sana Ben Khalifa. Elaboration d'hétérostructures d'InN/InP et de semi-conducteurs III-V poreux : caractérisations physico-chimique, optique et électrique. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008. Français. NNT : 2008CLF21864 . tel-00730963

HAL Id: tel-00730963

<https://theses.hal.science/tel-00730963>

Submitted on 11 Sep 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.

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL-CLERMONT II
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique des matériaux

Par

Sana BEN KHALIFA

D.E.A : Dispositifs de l'électronique intégrée (INSA de Lyon)

**Élaboration d'hétérostructures d'InN/InP et de semi-conducteurs
III-V poreux: Caractérisations physico-chimique, optique et
électrique.**

Soutenue publiquement le 20/10/08 devant le jury :

| | | | |
|-----|-----------|---------------|--------------------|
| M. | Hassan | MAAREF | Président |
| M. | Georges | BREMOND | Rapporteur |
| M. | Christian | JARDIN | Rapporteur |
| Mme | Christine | ROBERT-GOUMET | Examinatrice |
| M. | György | GERGELY | Examineur |
| M. | Bernard | GRUZZA | Directeur de thèse |

Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique

LASMEA-UMR 6602 du CNRS

24, avenue des Landais-63177 AUBIERE CEDEX (France)

*À mon cher Papa, à ma chère maman
À mon cher oncle Mansour
À mon frère Anis, à mes sœurs Ines et Safaa
À Je est un autre*

*Dans toutes les larmes s'attarde un espoir
(Simone de Beauvoir)*

*Il faut rêver très haut pour ne pas réaliser trop bas.
(Alfred Capus)*

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université Blaise Pascal de Clermont-ferrand (LASMEA). Je remercie Monsieur le Professeur Paul GERAMAIN et Monsieur Michel DHOME de m'avoir accueillie au LASMEA.

Que Monsieur le Professeur Christian JARDIN de l'université Lyon 1, et Monsieur le Professeur Georges BREMOND de l'Institut de Nanotechnologie de Lyon, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je leur suis sincèrement reconnaissante pour toutes leurs remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie Monsieur MAAREF pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse en tant que président.

Mes remerciements vont également à Madame ROBERT-GOUMMET, Maître de Conférence, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse avec intérêt et enthousiasme, et avoir assumé la fonction de co-encadreur de thèse. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma considération et de ma gratitude pour son soutien et les précieux conseils qu'elle m'a apportés.

Que monsieur György Gergely, Professeur à l'Institut de Physique appliquée et de Sciences des Matériaux de l'Académie des Sciences de Hongrie à Budapest, trouve ici mes remerciements pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Cette thèse a été dirigée par Monsieur le Professeur Bernard GRUZZA, directeur du groupe "surfaces et interfaces", qui m'a accueillie au sein de celui-ci et qui a encadré ces travaux. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Luc BIDEUX, Professeur dans l'équipe « surfaces et interfaces », son expertise et sa franchise m'ont toujours permis d'avancer, sans oublier Monsieur Guillaume MONIER pour son aide chaque fois que j'en ai eu besoin.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame Zineb BENAMMARA qui a toujours été là pour me faire bénéficier de ses larges compétences dans le domaine des mesures électriques.

Je n'oublierai pas Samir CHELDA, doctorant au sein de l'équipe surface et interfaces, qui, en partageant mon bureau, m'a fait profiter de sa bon humeur et de sa compagnie. Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance et mon affection aux autres doctorants du LASMEA qui, pour certains, ont contribué à la vie de laboratoire, en particulier Ouassila GOURMALA pour son soutien et sa bonne humeur.

un grand merci à tous les membres du Laboratoire LPSCE, permanents et non permanents, doctorants et stagiaires, pour les "coups de mains" qu'ils m'ont donnés et pour les conditions de travail agréables qu'ils ont contribué à créer : Madame Maha HJIRI (pour qui j'ai une pensée émue) et Monsieur Faouzi SAIDI qui ont été d'une grande aide pour les mesures en photoluminescence. Je remercie également tous ceux qui ont contribué à mes travaux et que j'aurais pu oublier.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Marc RICHETIN, Directeur de recherche de l'Auvergne, pour son soutien et ses conseils.

Je tiens à remercier aussi tous mes professeurs de département de Physique de la Faculté Des Sciences de Monastir pour leurs conseils et leurs soutiens.

Je ne voudrais pas oublier l'Institut de Nanotechnologie de Lyon, au sein duquel j'ai fait mes premiers pas dans la recherche, pour la qualité de formation qui m'y a été dispensée au niveau des « Dispositifs des Electroniques Intégrées », en particulier Monsieur Gérard GUILLOT. Je n'oublie pas non plus de remercier Madame Catherine BRU-CHEVALLIER de m'avoir permis à faire les expériences de photoreflectance. Mais rien de tout cela n'aurait été possible sans Monsieur Houssam CHOUAIB, Docteur en physique, qui m'a aidée à faire ses expériences et à interpréter les résultats obtenus, et qui a toujours su trouver du temps pour répondre à toutes mes questions. Sa disponibilité et son expertise m'ont été très précieuses.

Pendant ces années de recherche, j'ai eu la chance de m'initier à l'enseignement supérieur en tant que vacataire à l'IUT de Clermont-Ferrand, puis en tant qu'Attaché Temporaire à l'Enseignement et à la Recherche. Je voudrais à cette occasion remercier tout particulièrement Madame Christine PIZZOCARO et Madame Josette ROUSTAN qui m'ont fait profiter de leurs savoir faire, sans oublier tous les membres du laboratoire de Neuro Physique Cellulaire, et en particulier Madame Anne BAUDOT, Maître de conférence de l'université Joseph Fourier de Grenoble en délégation à l'université Paris Descartes, et Monsieur Gérard LOUIS, Directeur du laboratoire LNPC, qui ont toujours pris le temps de répondre à mes questions et qui m'ont été d'un grand soutien dans les moments les plus difficiles. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Finalement, je tiens à remercier ma famille et mes ami(e)s pour m'avoir supportée (dans tous les sens de terme) durant ces dernières années de doctorat.

Résumé

Elaboration d'hétérostructures d'InN/InP et de semiconducteurs III-V poreux : Caractérisations physico-chimique, optique et électrique.

Nous avons élaboré des structures de quatre couches d'InN/InP (100) en enrichissant en In la surface nitrurée à l'aide d'une cellule d'évaporation calibrée. Les propriétés physiques de ces structures ont été étudiées in-situ à l'aide de spectroscopie, des électrons Auger (AES), des photoélectrons X (XPS) et UV (UPS) avant d'être analysées ex-situ par Photoluminescence (PL), et mesures électriques (I (V) et C (V)). Nous avons mené une étude de PL en fonction de la température et l'évolution de l'énergie du pic de PL obtenue en fonction de la température suivait la forme en S-inversé caractéristique des effets de localisation. Les caractéristiques électriques courant-tension des structures Hg/InN/InP montrent qu'elles forment un contact Schottky. Les caractéristiques capacité-tension montrent qu'elles se comportent comme une structure Schottky lorsqu'on polarise négativement et comme une structure MIS quand on polarise positivement. Dans la dernière partie de cette thèse, des résultats sont présentés sur l'étude des propriétés physico-chimiques et optiques de semiconducteurs poreux : le GaAs et l'InP poreux. L'effet de confinement quantique dans les cristallites de GaAs poreux a été confirmé après avoir caractérisé optiquement par photoréflexivité (PR) et photoluminescence (PL) des échantillons de GaAs poreux.

Mots clés : InN, spectroscopies électroniques (AES-XPS/UPS), photoluminescence (PL), mesures électriques I(V)-C(V), GaAs poreux, InP poreux, photoreflexivité (PR), microscopie à force atomique (AFM).

Abstract

Growth of thin Indium Nitride layers on InP (100) and study of porous semiconductors: physical, optical and electric properties

This work investigates the InN layer on InP (100) semiconductor surface made in ultra-high vacuum conditions. Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray electron spectroscopy were used to follow the different steps of the nitridation process. Quantitative Auger signals interpretation using a stacking layers model for structures confirms that four monolayers of indium nitride have been created on InP (100). The optical studies of InN layers have been achieved by photoluminescence spectroscopy (PL) versus the excitation power and the sample temperature (10 K-300 K). The results show broad spectral band energy close to the lowest InN band gap reported in the literature. The temperature dependence of the PL peak energy has shown a S-shaped behaviour. The results suggest that the InN light emission is significantly affected by the change in carrier dynamics when temperature is increasing. This can be due to the large exciton localization effects. Surface characterization has been performed on p-type GaAs samples using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Atomic Force Microscopy (AFM) and photoluminescence (PL) techniques, The short PL wavelength at 650-680 nm of the porous layers is attributed to quantum confinement effects in GaAs nano-crystallites. Electrical measurements are also reported in the thesis.

keywords : Nitridation –Indium nitride – Electron spectroscopies (AES –UPS/ XPS)- Photoluminescence (PL)- Photorefectance (PR)- I(V)-C(V)-AFM-Porous GaAs-Porous InP

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale..... | 13 |
| Chapitre 1 : Montages expérimentaux et techniques d'analyses in-situ | 17 |
| 1.1 Introduction | 18 |
| 1.2 Dispositif expérimental d'élaboration et de caractérisation in situ..... | 18 |
| 1.2.1 Bâtis ultravides | 19 |
| 1.2.2 Le canon à ions..... | 22 |
| 1.2.3 Le canon à électrons | 22 |
| 1.2.4 La source à rayons X :..... | 23 |
| 1.2.5 Le porte échantillon..... | 23 |
| 1.2.6 La cellule d'évaporation..... | 25 |
| 1.2.7 La source de production d'azote | 27 |
| 1.2.8 Les systèmes d'analyses..... | 28 |
| 1.3 Techniques d'analyses-in situ | 33 |
| 1.3.1 L'interaction élastique :..... | 33 |
| 1.3.2 Le libre parcours moyen inélastique : | 33 |
| 1.3.3 Réponse d'un substrat à une excitation électronique | 34 |
| 1.3.4 La spectroscopie des électrons Auger (A.E.S)..... | 36 |
| 1.3.5 Spectroscopie des photoélectrons sous excitation X : XPS | 37 |
| 1.3.6 Le rayonnement synchrotron..... | 39 |
| 1.3.7 Acquisition et traitement des données :..... | 41 |
| 1.4 Conclusion..... | 49 |
| Chapitre 2 : Montages expérimentaux et techniques d'analyses ex-situ..... | 53 |
| 2.1 Microscopie à Force Atomique (AFM)..... | 54 |
| 2.1.1 Principe..... | 54 |
| 2.1.2 Dispositif expérimental | 55 |
| 2.2 Spectroscopie de Photoluminescence : | 56 |
| 2.2.1 Principe..... | 57 |
| 2.2.2 Dispositif expérimental | 59 |
| 2.3 Photoréflectivité | 60 |
| 2.3.1 Principe de la spectroscopie de modulation optique (photoréflectivité)..... | 61 |
| 2.3.2 Banc expérimental : | 61 |
| 2.4 Mesures électriques | 62 |
| 2.4.1 Description du banc de mesures I (V) :..... | 63 |
| 2.4.2 Description du banc de mesures C (V) : | 63 |
| 2.5 Conclusion..... | 64 |
| Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation des structures InN/InP | 67 |
| 3.1 Introduction | 68 |

| | | |
|--|---|-----|
| 3.2 | Préparation des surfaces d'InP (100) avant nitruration..... | 68 |
| 3.2.1 | Préparation chimique des substrats d'InP (100)..... | 68 |
| 3.2.2 | Bombardement ionique des substrats d'InP (100) avec des ions Ar ⁺ | 69 |
| 3.3 | Elaboration des structures de quatre monocouches d'InN/InP | 73 |
| 3.3.1 | Intérêt | 73 |
| 3.3.2 | Réalisation de quatre monocouches d'InN/InP | 74 |
| 3.4 | Analyses structurales | 74 |
| 3.4.1 | Analyse AES du pic d'In..... | 75 |
| 3.4.2 | Etude du pic Auger du phosphore : transition P _{LMM} | 81 |
| 3.4.3 | Etude par spectroscopie XPS-UPS..... | 87 |
| 3.5 | Caractérisations par photoluminescence des structures nitrurées | 91 |
| 3.5.1 | Photoluminescence de la bande d'InN | 91 |
| 3.5.2 | Evolution de l'énergie du pic de PL en fonction de la température | 93 |
| 3.5.3 | Etude en fonction de la puissance | 95 |
| 3.6 | Caractérisations électriques..... | 96 |
| 3.6.1 | Etude des caractéristiques courant-tension I(V) : | 96 |
| 3.6.2 | Etude des caractéristiques capacité-tension C(V) | 98 |
| 3.7 | Application des structures 4 couches d'InN/InP réalisées: interaction de l'hydrogène avec les couches d'InN élaborées sur InP (100) | 100 |
| 3.8 | Conclusions et perspectives | 103 |
| Chapitre 4 : Semiconducteurs III-V poreux : état de l'art, élaboration, propriétés physico-chimiques et optiques | | 109 |
| 4.1 | Introduction : | 110 |
| 4.2 | Semi-conducteurs poreux : état de l'art..... | 110 |
| 4.2.1 | Généralités..... | 111 |
| 4.2.2 | Formation des pores | 111 |
| 4.2.3 | Exemples de nouvelles propriétés des III-V poreux : | 115 |
| 4.2.4 | Conclusion : | 117 |
| 4.3 | Semi-conducteurs III-V poreux : élaboration et caractérisation structurale, physico-chimique et optique | 117 |
| 4.3.1 | Présentation de la fabrication des échantillons poreux | 117 |
| 4.3.2 | Le GaAs poreux: | 118 |
| 4.3.3 | InP poreux : | 130 |
| 4.4 | Conclusion et perspectives : | 142 |
| Conclusion générale | | 149 |
| Annexe 1 : Surfaces et rapport des surfaces pour chaque élément | | |
| Annexe 2 : Simulation numérique pour calculer la porosité | | |

Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.

(Aristote)

Introduction générale

Durant ces dernières années, le développement des composées III-V a été spectaculaire. En effet, ces composés présentent des performances bien supérieures à celles des semi-conducteurs plus classiques comme le silicium. Ce sont des matériaux de choix pour toutes les applications micro-électroniques et optoélectroniques. Or les caractéristiques de ces matériaux et des composants sont sensibles à l'état de surface et à l'interface. L'étude du fonctionnement des différents types de composants électroniques passe par une maîtrise préalable des phénomènes physiques régissant les propriétés des électrons dans le semi-conducteur. Il est donc devenu essentiel de comprendre les mécanismes de formation des hétérostructures et des nanostructures pour maîtriser au mieux la technologie des composants réalisés, à l'heure où les nanotechnologies ouvrent de nouvelles voies.

L'InN fait partie des nouveaux matériaux III-V actuellement étudiés. Il semble capable de performances intéressantes, en particulier au niveau de l'optoélectronique pour la conception de lasers à semi-conducteurs.

La croissance de l'InN a longtemps été contrariée pour plusieurs raisons, telles qu'une faible température de dissociation, une vitesse de croissance lente, un manque de substrats adaptés en maille ou possédant des coefficients thermiques proches des nitrures [1,2].

Ainsi, on annonçait initialement un gap aux environs de 1.9 eV [3], récemment revu aux environs de 0.7 eV [4], mais déjà apparaît une valeur de 1.2 eV [5]. Tout le monde s'accorde cependant sur un point, la photoluminescence pour ce matériau se situe aux environs de 0.8 eV. Alors qu'observe-t-on réellement ? Il existe une seule certitude : un gap se situant entre 0.7 eV et 1.2 eV est très intéressant sur le plan des applications futures.

Le domaine spectral compris entre 0.7 eV et 1.2 eV couvre le domaine des télécommunications par fibre optique. Toutes les applications se situant dans le domaine de la détection et de l'émission infrarouge (Led) sont également envisageables dans la mesure où les précurseurs permettant la synthèse du nitrure d'indium sont peu toxiques, ce qui s'inscrit parfaitement dans le cadre d'une politique de développement durable. Enfin, ce matériau est un bon candidat pour des applications de type cellules solaires. L'InN présente aussi des propriétés électroniques extrêmement prometteuses qui ouvrent le champ de l'électronique hyperfréquence, jusqu'à envisager des applications térahertz.

En nous appuyant sur des travaux antérieurs faits au laboratoire LASMEA sur la stabilisation des surfaces d'InP(100) par nitruration, nous avons effectué des études physico-chimiques, électriques et optiques sur des structures du type InN/InP. Une grande partie du travail présenté dans cette thèse a porté sur l'élaboration et l'étude de deux et quatre monocouches d'InN/InP (100).

Une autre partie de cette thèse a été consacrée à l'étude spécifique du GaAs et de l'InP poreux. En effet, l'intérêt aux composées III-V tels que l'arséniure de gallium (GaAs) ou le phosphore d'indium (InP) a été spectaculaire. Cependant, de nos jours, la microélectronique et

l'optoélectronique ne cessent de se développer et de nombreuses études sont effectuées afin de disposer de semi-conducteurs toujours plus performants. D'où l'intérêt concernant la faisabilité d'objets de tailles nanométriques dans les nouveaux matériaux III-V poreux obtenus par attaque électrochimique. Le premier avantage de ces semi-conducteurs poreux est l'intensité importante de leur photoluminescence par rapport au matériau massif. Il est à noter, par ailleurs, que la longueur d'onde émise dépend de la taille des nanocristallites de la surface poreuse.

La physique des matériaux InN, et celle des III-V poreux aux propriétés atypiques, offrent aujourd'hui un large champ d'investigation. Il est devenu essentiel de connaître et de comprendre les mécanismes de formation des interfaces afin de maîtriser la technologie des composants réalisés à partir de ces matériaux. D'où l'objet de cette thèse qui consiste à étudier les principaux matériaux semi-conducteurs III-V pour l'optoélectronique (les hétérostructures d'InN/InP et les nanostructures poreuses) en déterminant leurs propriétés physico-chimiques et électriques, ainsi que les processus d'interaction rayonnement-matière mis en jeu.

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés physico-chimiques, optiques et électriques des structures de 4 monocouches d'InN/InP(100) et de substrats III-V poreux. Elle s'est déroulée au Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et l'Automatique (LASMEA) de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, et ce travail a été mené en étroites collaborations avec :

- le *Laboratoire de Physique des Semi-conducteurs et des Composantes Electroniques* (LPSCE) de la Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie) pour la réalisation des spectres de photoluminescence (PL),
- l'*Institut de Nanotechnologie de Lyon* (France) pour la caractérisation optique en photoreflectance (PR) et l'étude en microscopie à force atomique (AFM).
- le *Laboratoire AMEL de l'Université de Sidi Bel Abbès* (Algérie) pour les mesures électriques des hétérostructures d'InN/InP étudiées,
- l'*Institut de Chimie Physique de Varsovie* (Pologne) pour étudier l'effet de l'absorption de gaz par les structures d'InN,

Cette thèse est composée de quatre chapitres :

- Elle débute par un chapitre où nous présentons succinctement notre dispositif expérimental et la technique de nitruration avec optimisation des conditions de dépôt d'indium, ainsi que les techniques de spectroscopie physico-chimique in-situ utilisées dans ce travail. Nous y décrivons les efforts portés pour améliorer le logiciel d'acquisition et de traitement des spectres d'Auger. L'apport de l'ultravide dans le développement des méthodes d'analyse des surfaces est également présenté car il permet de maintenir la surface hors contamination pendant la durée des expériences.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques ex-situ de caractérisation de nos structures : microscopie à force atomique (AFM), photoluminescence (PL), photoreflectance (PR) et mesures électriques.

- Le troisième chapitre concerne le suivi par spectroscopie électronique de l'élaboration de nos structures de quatre monocouches d'InN/InP et il présente les propriétés optiques et électriques de ces couches d'InN en les comparant aux structures de deux monocouches d'InN/InP.
- Nous présentons enfin dans le quatrième chapitre une brève revue de l'état de l'art des matériaux poreux, puis nous détaillons les techniques d'élaboration de nos échantillons par électrochimie. Nous décrivons ensuite les propriétés structurales, physico-chimiques et optiques de nos échantillons de GaAs et d'InP poreux, et nous présenterons les premiers résultats de nitruration de l'InP poreux.

Références de l'introduction

- [1] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto
J. Appl. Phys. 94 (2003) 2779

- [2] Y. Nanishi, Y. Sato, T. Yamaguchi
Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 42 (2003) 2549

- [3] T.L. Tansley, C.P. Foley
J. Appl. Phys. 59 (1986) 3241

- [4] V. Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, V.V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Gaul, E.E. Haller
Phys. Stat. Sol. (b) 230 (2002) R4

- [5] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, D.D. Solnyshkov, V.A. Vekshin, P.S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimomo, A. Kasic, B. Monemar
Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 117407

Chapitre 1 :

Montages expérimentaux et techniques d'analyses in-situ

Nous décrivons dans ce chapitre le dispositif expérimental et nous présentons la théorie des spectroscopies électroniques.

1.1 Introduction

Dans un premier temps, nous décrirons les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour cette étude, puis nous présenterons l'ensemble de notre appareillage et enfin nous passerons en revue diverses spectroscopies.

Les divers appareils destinés aux études et expériences sur les surfaces des échantillons sont représentés sur la figure 1.1.

Nous allons décrire brièvement les différents composants des bâtis ultravides utilisés.



Figure 1.1 : Photographies des deux bâtis ultravides d'analyse

1.2 Dispositif expérimental d'élaboration et de caractérisation in situ

1.2.1 Bâtis ultravides

Les techniques du vide et de l'ultravide ont pris une place de plus en plus importante au cours des dernières années, tant dans la recherche que dans la production industrielle.

Dans le secteur de la microélectronique, en particulier, où elles sont largement utilisées pour les traitements de surface et le dépôt de couches minces, elles sont associées à tous les progrès et succès enregistrés. Mais c'est sans doute dans le développement de méthodes d'analyse physique que leurs apports furent les plus importants, en particulier dans celui des méthodes d'analyse des surfaces qui sont à l'origine du développement de la technologie ultravide ($p=10^{-9}$ Pa). Dans ce dernier cas, la nécessité de maintenir la surface hors contamination pendant la durée de l'analyse a nécessité l'obtention d'une pression résiduelle de plus en plus basse.

Ce paragraphe vise à faire le point sur les principales techniques de production du haut vide et de l'ultravide, ainsi que sur les méthodes de mesure des basses pressions.

La définition des différents niveaux de vide, les techniques de pompage et les mesures de pression correspondantes seront données par la suite.

1.2.1.1 Aspects généraux des deux bâtis

L'analyse spectroscopique de la surface d'un échantillon nécessite un dispositif expérimental assez complexe. La chambre d'analyse, appelée bâti ultravide, est l'un des éléments indispensables. Ce bâti usiné en inox amagnétique possède plusieurs piquages pour l'implantation de divers appareils et d'un sas d'introduction rapide des échantillons. Une vue de l'ensemble de l'appareillage que nous avons utilisé est représentée sur la figure 1.1.

Les deux bâtis utilisés ont en commun un certain nombre d'appareils. Le tableau suivant donne un récapitulatif des éléments composants les deux bâtis.

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

Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif des éléments composants les bâtis ultravides présents au laboratoire LASMEA

Nous aborderons le fonctionnement des différents composants du bâti dans les paragraphes suivants.

1.2.1.2 Système de pompage et contrôle du vide

L'objet de ce paragraphe est de décrire en détail le système de pompage et le contrôle du vide.

L'ultravide, nécessaire à l'obtention des échantillons de qualité, est obtenu grâce à un système de pompage à trois étapes. Ces différentes étapes de vide sont contrôlées au moyen de différentes jauges.

Le tableau 1.2 représente les plages d'utilisation des différentes pompes.

Lorsque l'on envisage de travailler sous UHV (10^{-9} Pa), il est toujours nécessaire d'associer plusieurs types de pompes pour amener une enceinte de la pression atmosphérique à la pression de travail. Dans la description qui suit, les moyens de pompage utilisés au laboratoire seront classés selon la gamme du vide.

| Primaire | | Secondaire | | | Ultravide | |
|----------------|-----------|-------------------------|-----------|-----------|---------------|----|
| 10 | 10^{-1} | 10^{-3} | 10^{-5} | 10^{-7} | 10^{-9} | Pa |
| Pompe primaire | | Pompe turbo-moléculaire | | | Pompe ionique | |

Tableau 1.2 : Tableau récapitulatif des plages d'utilisation des différentes pompes

- *Vide primaire*

Dans un premier temps, une pompe à palettes (figure 1.2) assure un pompage primaire jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-1} Pa. Cette pompe est constituée d'un rotor, muni de palettes, excentré à l'intérieur d'un stator. La rotation du rotor entraîne les particules de l'enceinte, qui sont ensuite comprimées entre les palettes. Cette compression commande alors l'ouverture de la vanne de sortie, permettant le rejet des particules. Ces pompes refoulent les gaz pompés contre la pression atmosphérique, ce sont des pompes volumétriques.

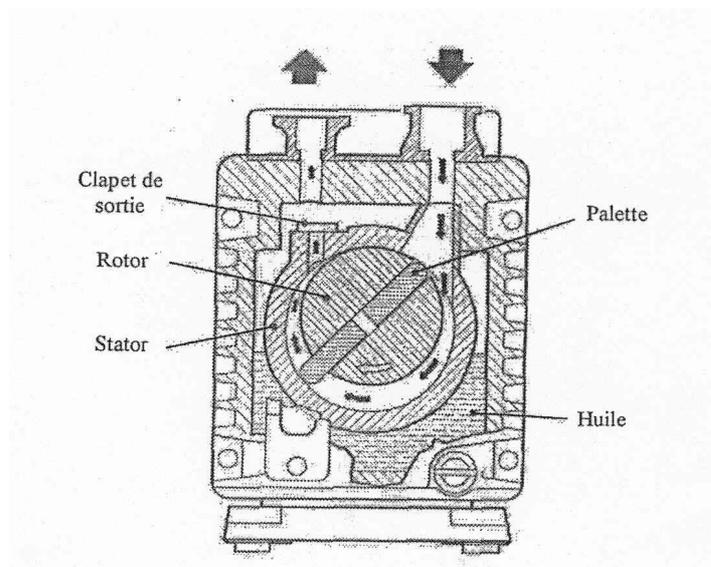


Figure 1.2 : Schématisation d'une pompe à palettes

Ce pompage primaire est contrôlé à l'aide d'une jauge de type thermocouple. Cette jauge a une plage de mesure de 100 à 10^{-1} Pa. Elle est composée d'un filament métallique qui est chauffé par le passage d'un courant électrique. La température de ce filament, mesurée à l'aide d'un thermocouple, dépend essentiellement de la perte d'énergie due à la conduction thermique du gaz qui l'entoure, et par conséquent de la pression de ce gaz.

- *Vide secondaire*

Une pompe turbo-moléculaire permet ensuite d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa.

Cette pompe est constituée également d'un rotor comportant un ensemble de roues à ailettes, tournant à très grande vitesse ($72000 \text{ tr.min}^{-1}$) dans un stator comportant également une succession de couronnes à ailettes déflectrices (figure 1.3). Les molécules gazeuses sont alors dirigées vers les couronnes à ailettes déflectrices. Puis ces molécules gazeuses sont dirigées vers les étages inférieurs où elles sont évacuées à l'aide de la pompe primaire.

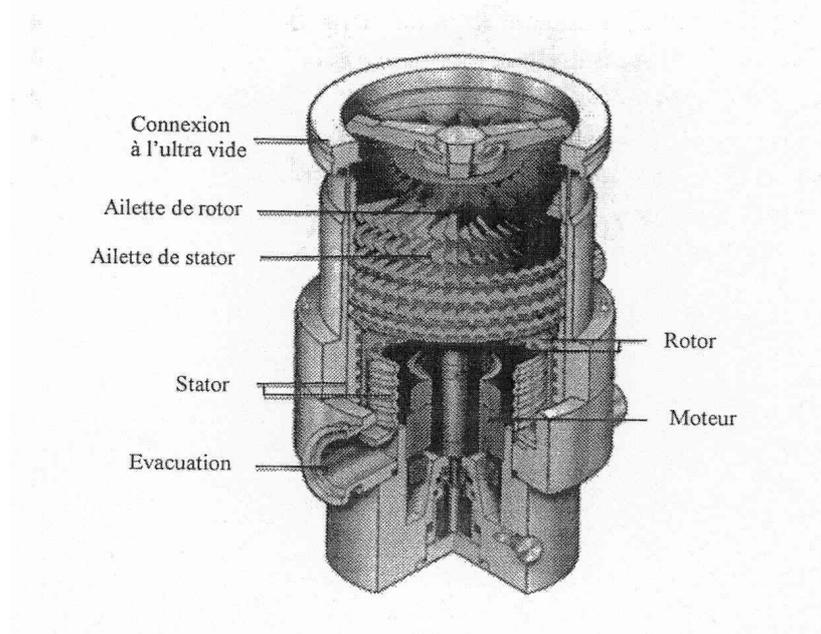


Figure 1.3 : Schéma d'une pompe turbo-moléculaire

Enfin, lorsque le pompage secondaire a permis à l'enceinte d'obtenir une pression 10^{-4} Pa , le vide est amélioré par un étuvage de l'enceinte afin de désorber les particules collées sur les parois de la chambre d'analyse. Pour cela, nous disposons d'un chauffage interne (une lampe à infrarouge placée dans le bâti chauffant à une température entre 100°C et 150°C et d'un système de chauffage externe complémentaire (rubans chauffants) qui permet d'homogénéiser l'étuvage de l'ensemble). La durée de chauffage est d'environ douze heures.

Le vide secondaire est mesuré grâce à une jauge de type penning (cathode froide). Celle-ci, constituée d'une anode située entre deux cathodes, est placée dans un champ magnétique permanent qui provoque un cheminement forcé des électrons qui circulent en trajectoire spiralée entre la cathode et l'anode, assurant ainsi un nombre suffisant de chocs ionisants, même à une faible densité de gaz. La pression régnant dans la chambre se déduit de la mesure du courant résultant d'une décharge électrique entretenue entre une anode et une cathode.

- *Ultravide*

L'ultravide (10^{-6} à 10^{-8} Pa) est finalement atteint grâce à une pompe ionique qui est maintenue en état de marche en permanence.

Son fonctionnement met en œuvre deux phénomènes :

- L'ionisation des molécules de gaz restantes dans l'enceinte.
- Le piégeage des molécules ionisées par adsorption sur des plaquettes de titane.

L'ultravide est mesuré à l'aide d'une jauge à cathode chaude de type Bayard et Alpert, avec une plage de mesure plus importante jusqu'à environ 10^{-9} Pa. Dans cette jauge, un filament chauffé par effet joule émet des électrons qui sont attirés par la grille. Une partie est captée par la grille, polarisée positivement, l'autre partie ionise les molécules de gaz résiduel. Les ions ainsi formés sont repoussés par la grille et collectés par un collecteur (filament central). Le courant ionique recueilli est proportionnel à la concentration des molécules résiduelles, donc à la pression.

1.2.2 Le canon à ions

Le nettoyage in situ de nos échantillons est réalisé par bombardement ionique au moyen d'un canon à ions de type RIBER (modèle CI10). Son principe est basé sur l'ionisation de particules d'ARGON préalablement introduites dans l'enceinte par une vanne micro fuite. Ce gaz d'Argon est alors ionisé (Ar^+) et focalisé perpendiculairement à notre échantillon. Il en résulte une éjection des atomes de la surface vers le vide.

Plusieurs paramètres doivent être optimisés lors du nettoyage des substrats. L'énergie des ions Ar^+ varie entre 0.15 et 1 keV dans le cas de nos expériences. Afin de réduire au maximum les effets secondaires, les perturbations superficielles, et l'échauffement local sous le faisceau, le canon à ions a été utilisé à de faibles énergies (200 à 300 eV). La densité de courant est de l'ordre de $2 \mu A/cm^2$. La régulation de ce dernier permet d'avoir un nettoyage constant tout au long de la durée du bombardement.

1.2.3 Le canon à électrons

Le canon à électrons est constitué d'un filament de tungstène qui a un rôle d'émetteur d'électrons, d'un cylindre de Wehnelt qui joue un rôle de focalisation, et d'une anode qui a un rôle d'accélération. (Figure 1.4)

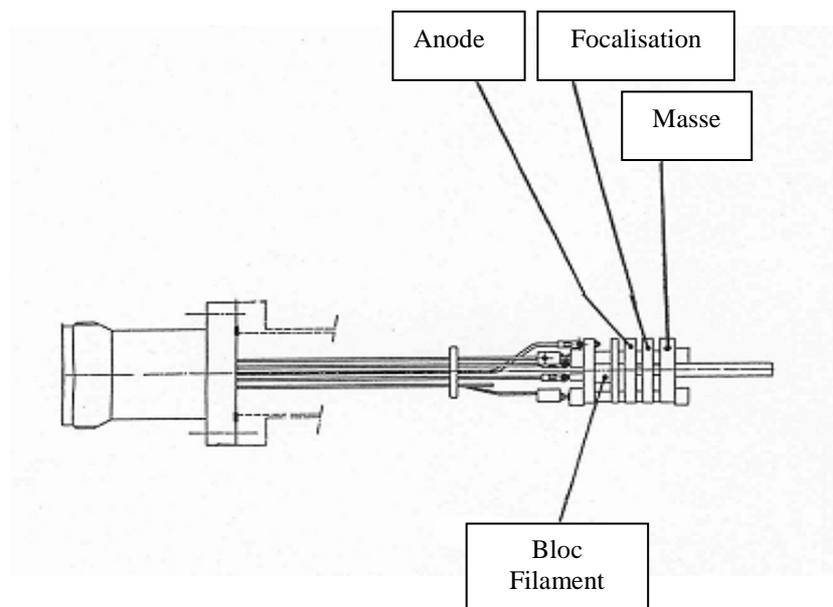


Figure 1.4 : Schéma simplifié du canon à électrons.

Le filament de tungstène est chauffé à une température voisine de 2700°C. Ainsi, les électrons sont extraits du métal (émission thermoélectronique). L'électrode de Wehnelt est portée à un potentiel négatif pour centrer les électrons en un point de sortie. Les électrons sont ensuite accélérés en direction de l'anode par la haute tension.

La gamme d'énergie utilisée est de 0 à 2500 eV. Le faisceau d'électrons vient frapper sur l'échantillon sous une incidence, normale ou non, suivant le type d'analyseur utilisé.

1.2.4 La source à rayons X :

La source à rayons X équipant le bâti n°2 comporte une double anode magnésium/aluminium (figure 1.5).

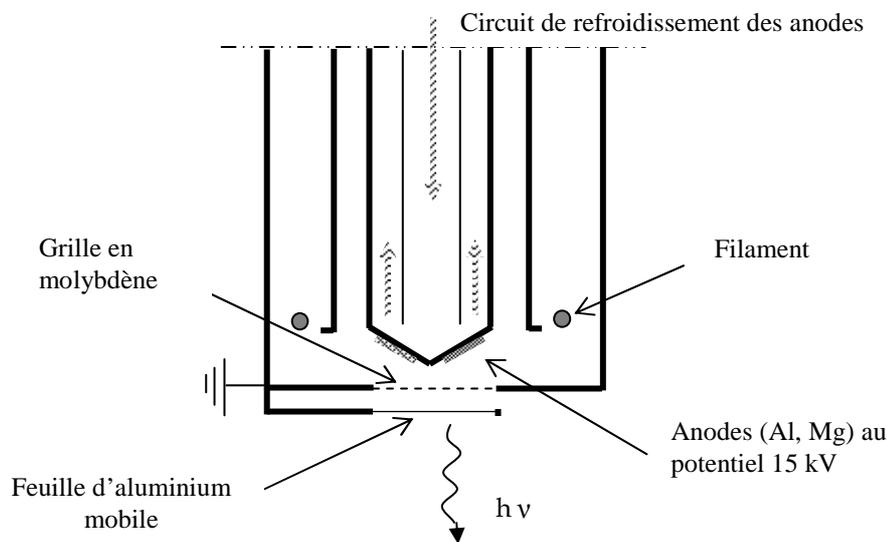


Figure 1.5 : Schéma d'une source à rayons X

Son fonctionnement est classique : des électrons, produits par un filament chauffé, sont accélérés sous une différence de potentiel de 15 keV appliquée entre le filament et l'anode. Les électrons ionisent l'anode qui émet un rayonnement X non monochromatique caractéristique du matériau dont elle est constituée. Il y a émission d'un rayonnement X continu dit de freinage ou Bremstrahlung. Cependant, l'utilisation de la source X est basée sur l'intensité des raies K_{α} Mg ou Al de l'anode.

1.2.5 Le porte échantillon

Le bâti n°1 est équipé d'une plateforme en acier inoxydable amagnétique accueillant les portes échantillons.

Cette plateforme est formée de deux parties : une partie « parking » (1) qui regroupe cinq petits porte-échantillons (3) permettant de stocker des substrats et d'une partie « analyse » (2) (figure 1.6). Un manipulateur permet de transférer les échantillons du parking à la position d'analyse.

Le porte échantillon, fabriqué en cuivre pour une bonne conduction thermique et électrique, est constitué de deux parties : une partie solidaire de la plateforme et une partie mobile (4) sur laquelle est fixé l'échantillon. C'est cette partie mobile qui est transférée du parking à la position d'analyse. Le porte échantillon dans la position d'analyse se différencie de ceux dans la partie parking par la présence d'une lampe halogène (5) permettant le chauffage éventuel de l'échantillon jusqu'à 450°C, il est aussi lié à un thermocouple chrome/alumel (6) pour le contrôle de la température et d'un fil électrique mesurant le courant échantillon lorsque celui-ci est soumis au faisceau électronique d'analyse. Notons la présence d'une cage de Faraday dans la partie « analyse » de la plateforme, isolée de porte échantillon par une céramique (7), permettant de mesurer l'intensité du faisceau primaire d'électrons. La connaissance de la valeur de ce courant est en effet indispensable pour la spectroscopie électronique. Pour éviter toute charge éventuelle de cette céramique, une plaque métallique percée est placée devant la céramique. On note aussi la présence d'une grille métallique phosphorescente qui permet de visualiser la position et la focalisation du faisceau électronique.

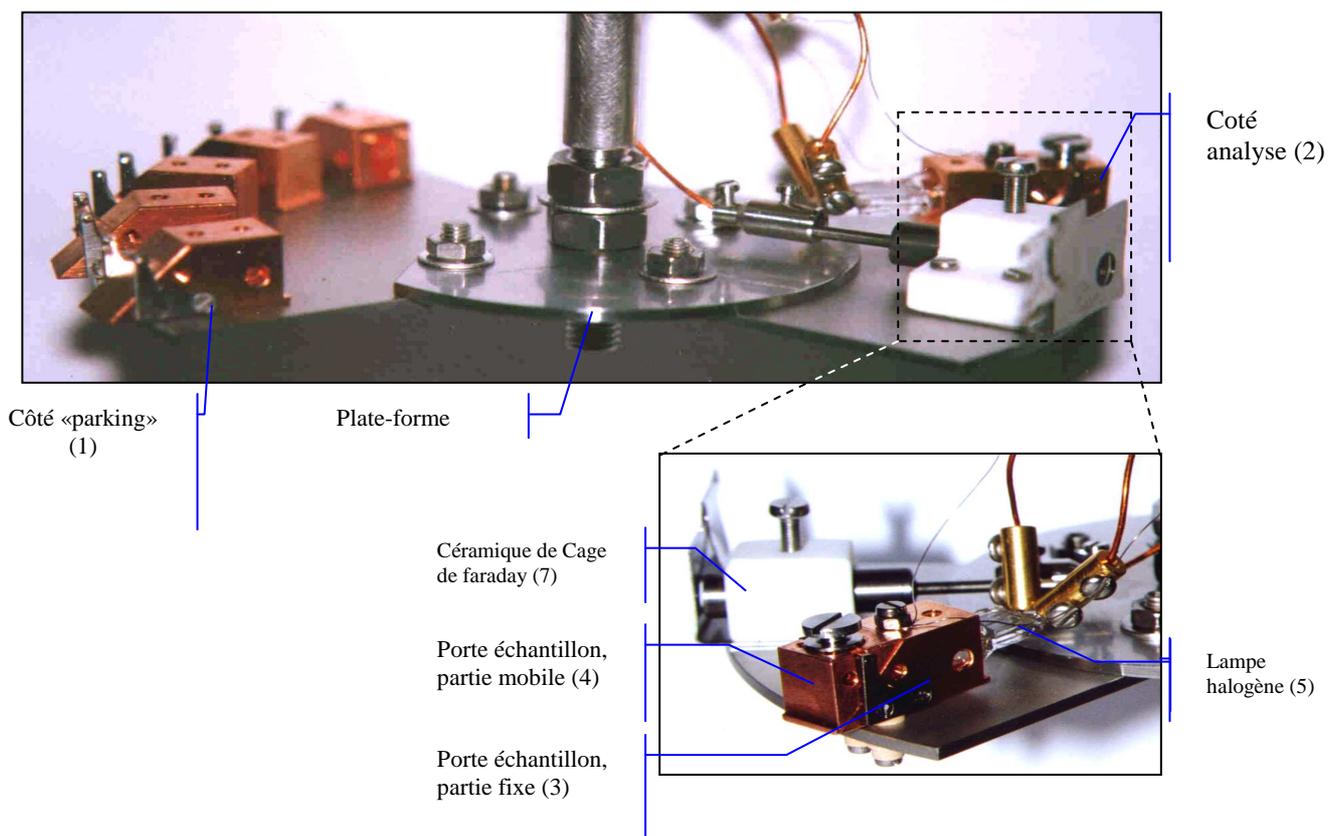


Figure 1.6 : Plateforme recevant le porte échantillon.

L'ensemble possède un mouvement tri-directionnel et rotatoire, ce qui rend aisé et précis le positionnement du substrat en face des différents appareils présents dans l'enceinte ultravide.

1.2.6 La cellule d'évaporation

Notre matériau à évaporer est placé dans un creuset en graphite, lui-même situé dans un deuxième creuset en molybdène. Un filament de tungstène, entourant ces deux creusets, permet leur échauffement par effet joule. Les atomes évaporés sont alors éjectés et vont se condenser sur l'échantillon, positionné face au jet moléculaire. Tout ce système est placé dans un réflecteur en tantale pour éviter tout chauffage de l'enceinte par rayonnement.

Remarque : le choix du creuset en graphite est justifié par une température de chauffage très importante et homogène, et par une non réactivité du carbone avec le matériau à évaporer.

Calibrage du dépôt d'indium

Pour mesurer la vitesse d'évaporation d'une cellule, et afin de déposer une quantité d'indium bien contrôlée, la cellule d'indium est calibrée à l'aide d'un échantillon de silicium. On étudie le dépôt d'indium sur un substrat de silicium dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le dépôt sur nos structures afin de pouvoir estimer le temps nécessaire pour déposer une seule couche d'atomes d'indium.

Il est nécessaire de travailler sur des surfaces homogènes et propres. Par conséquent, les substrats sont préalablement nettoyés chimiquement afin d'ôter les diverses impuretés telles que les espèces carbonées, l'oxygène et les graisses, avant leur introduction sous ultravide. Les substrats de silicium sont plongés dans un bain d'acide fluorhydrique ayant une concentration de 48%. Après dix minutes de décapage, ils sont rincés à l'eau désionisée ce qui a pour effet de stopper le processus d'attaque chimique.

Les variations de l'intensité Auger du silicium sont présentées en fonction du temps d'évaporation d'indium sur la figure 1.7.

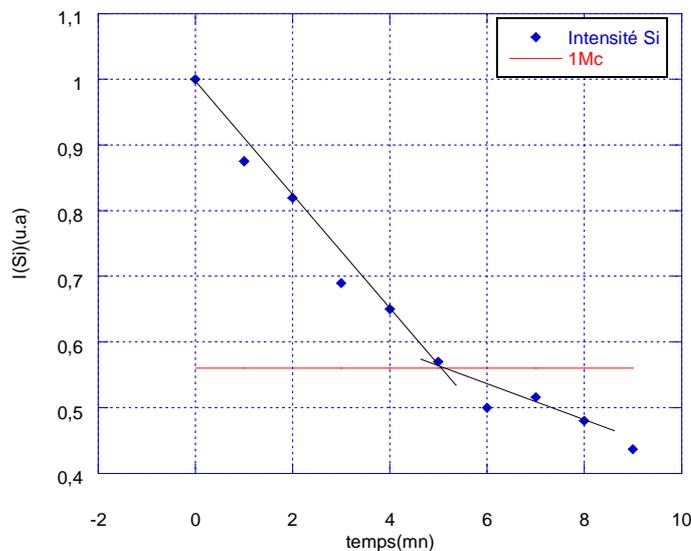


Figure 1.7 : Variations expérimentales du signal Auger du silicium lors du dépôt d'indium.

L'observation de cette courbe montre une évolution de l'intensité de signal lors du dépôt de l'indium. En effet, au fur et à mesure du dépôt d'indium, nous remarquons une décroissance du signal Auger du silicium. On observe ensuite une cassure à 5 minutes de dépôt, significative d'un dépôt d'une couche d'indium.

Afin de vérifier cette courbe de calibration, nous avons fait appel au modèle structural suivant (figure 1.8).

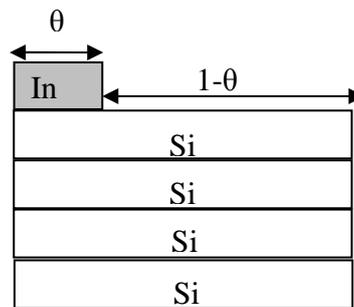


Figure 1.8 : Schématisation générale d'un substrat de silicium après dépôt d'une quantité d'indium

Soit θ le taux de recouvrement de l'indium déposé sur le substrat du silicium. L'intensité théorique du signal Auger du silicium après un dépôt d'indium peut s'écrire comme suit :

$$I_{Si} = \alpha_{Si/In} \theta I_{Si}^{\infty} + (1-\theta) I_{Si}^{\infty}$$

avec

I_{Si}^{∞} : l'intensité du signal Auger venant d'un substrat de silicium pur (à $t=0$).

et

$\alpha_{Si/In}$: le coefficient d'atténuation des électrons Auger de Si par une monocouche d'indium.

Si $\theta = 1$, cela implique qu'il y a eu dépôt d'une monocouche d'indium, le modèle structural est alors présenté comme suit (figure 1.9).

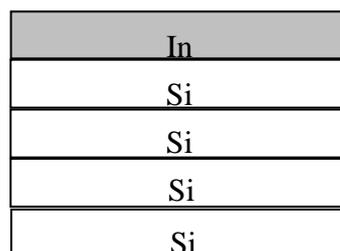


Figure 1.9 : Schématisation d'une couche d'indium sur un substrat de silicium

L'intensité théorique du signal Auger du silicium après la croissance d'une monocouche d'indium peut s'écrire comme suit :

$$I'_{Si} = \alpha_{Si/In} I_{Si}^{\infty}$$

Numériquement, $\alpha_{Si/In} = 0.56$. Par suite, on a : $I'_{Si} = 0,56 I_{Si}^{\infty}$

A partir de ce modèle et de la courbe de calibration de la cellule d'indium (figure 1.7), nous avons estimé le temps nécessaire pour le dépôt d'une couche d'indium à 5 minutes.

1.2.7 La source de production d'azote

La source que nous avons utilisée au cours de nos travaux est une source de type à décharge plasma qui permet de produire l'azote atomique en cassant la molécule N_2 (énergie de liaison : 9,9 eV [1]).

Dans la source de production d'azote à décharge par plasma (figure 1.10), on utilise une tension continue de 2 kV entre l'anode et la cathode créant ainsi un plasma. L'anode est constituée par un cylindre en acier inoxydable enchâssé dans un tube de quartz. Ce cylindre est porté à la haute tension. La cathode, reliée à l'enceinte ultravide, est percée d'un trou de diamètre 1,5 mm permettant aux espèces azotées de sortir vers l'enceinte.

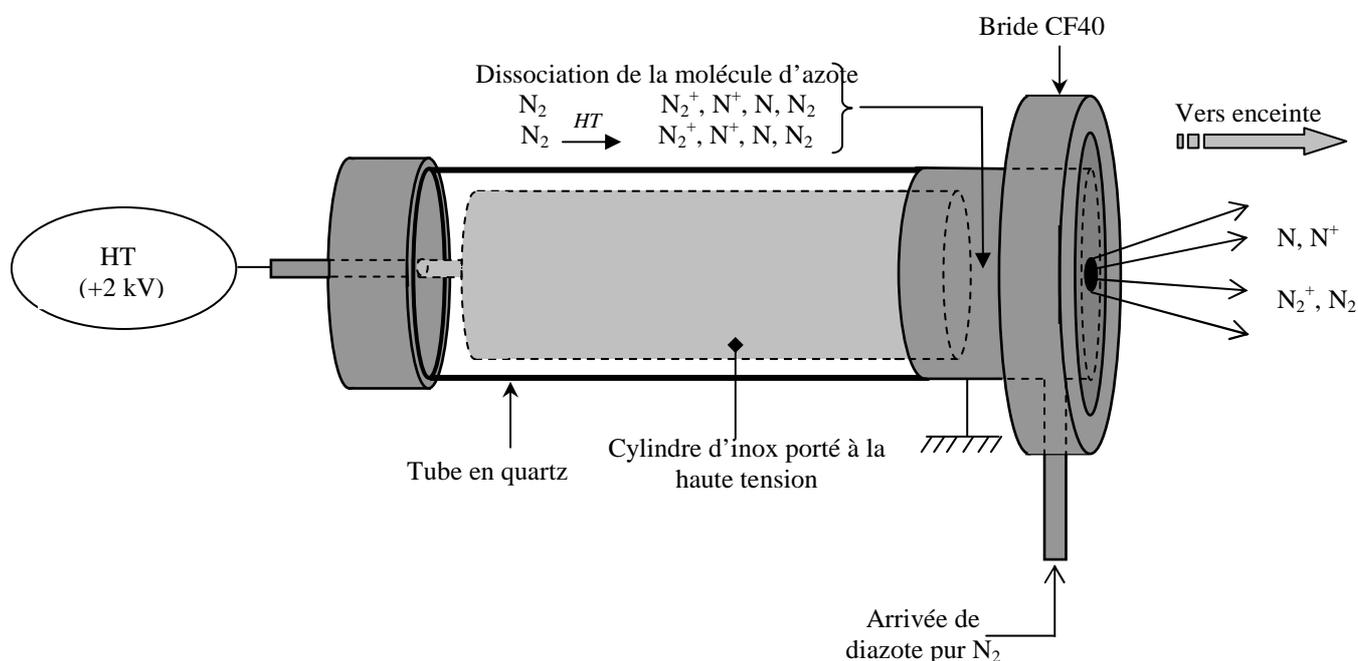


Figure 1.10 : Schéma de la source d'azote de type à décharge plasma utilisée au cours de ce travail [2]

Il y a une arrivée latérale pour l'introduction du diazote pur à 99,999% provenant d'une bouteille. L'inconvénient d'une telle source réside dans son fonctionnement à une pression d'azote diatomique relativement élevée (10^{-1} Pa dans l'enceinte). Dans la quantité d'ions azote N^+ produits, le courant échantillon mesuré ($N_2^+ N^+$) est de l'ordre du micro-ampère par centimètres carré.

1.2.8 Les systèmes d'analyses

Comme cela a déjà été mentionné avant, le laboratoire dispose de deux enceintes. L'une est équipée d'un analyseur à champ retardateur (RFA), l'autre est équipée d'un analyseur hémisphérique (HSA).

Ces deux analyseurs ont pour objet de collecter et de trier les électrons suivant leur énergie. Nous allons décrire le principe de fonctionnement de ces deux analyseurs que nous avons utilisés.

1.2.8.1 L'analyseur à champ retardateur (RFA)

Il est constitué principalement de trois éléments (figure 1.11) :

- une source d'excitation : canon à électrons
- un collecteur d'électrons : écran métallique C
- un système de filtre passe-haut pour les électrons composé des quatre grilles G_1 , G_2 , G_3 , G_4 .

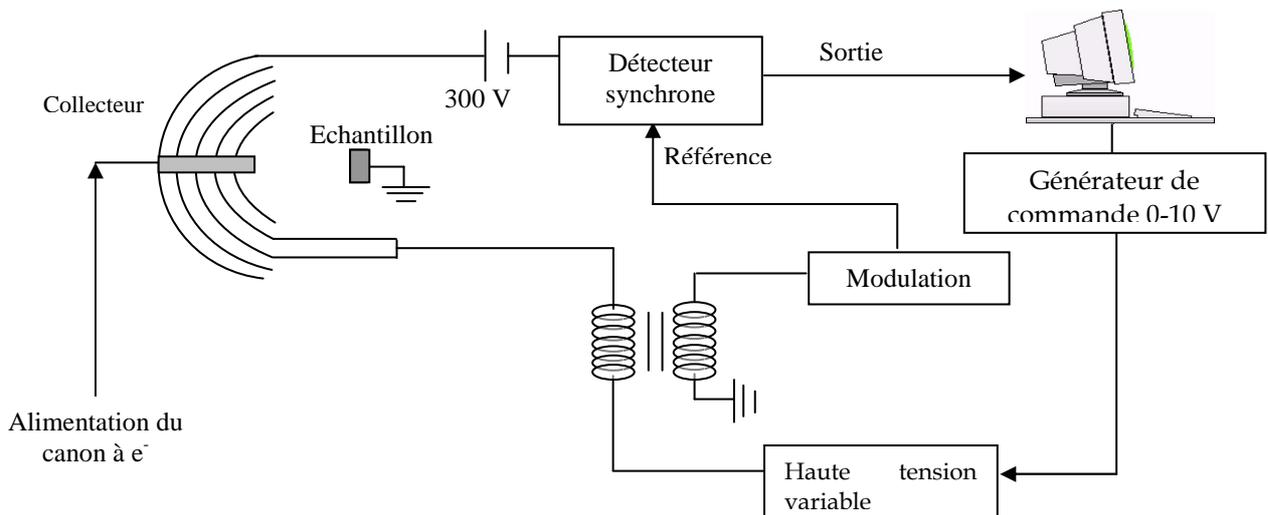


Figure 1.11 : Schéma de principe de l'appareillage RFA

Les électrons d'énergie primaire E_0 et d'intensité I_0 sont focalisés perpendiculairement à l'échantillon :

- La grille G_1 est à la masse de façon à assurer un espace sans champ entre elle-même et l'échantillon, relié à la masse également. Dans cet espace, les électrons induits par l'excitation de l'échantillon (électrons rétro-diffusés ou émis) ne sont ni déviés, ni décélérés.
- Les grilles G_2 et G_3 sont portées à un potentiel retardateur V_R . Ce potentiel définit une barrière pour les électrons : seuls ceux possédant une énergie supérieure à eV_R peuvent traverser ce champ et franchir les grilles.
- La grille G_4 , liée à la masse et placée entre les grilles G_2 et G_3 , permet de soustraire l'influence du potentiel appliqué à ces grilles retardatrices sur l'écran collecteur [3].
- L'écran collecteur, porté à un potentiel de 300 V, permet de collecter les électrons filtrés à la sortie des grilles en les accélérant.

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

$$I(E) = \int_E^{E_0} T(E)N(E)dE$$

T est la transmission de l'analyseur, définie comme le rapport du nombre d'électrons à la sortie de l'analyseur N_s sur le nombre d'électrons à l'entrée N_e :

$$T = \frac{N_s}{N_e}$$

L'évolution de la transmission en fonction de l'énergie pour un analyseur RFA a été déterminée, selon deux méthodes différentes, par R.Schmid et al. [4] et par B.Gruzza [5]. Ces travaux ont permis de donner une expression mathématique de celle-ci :

$$T(E) = 0,96326 * E^{-0,161} \quad [4,5] \quad (\text{figure 1.12}).$$

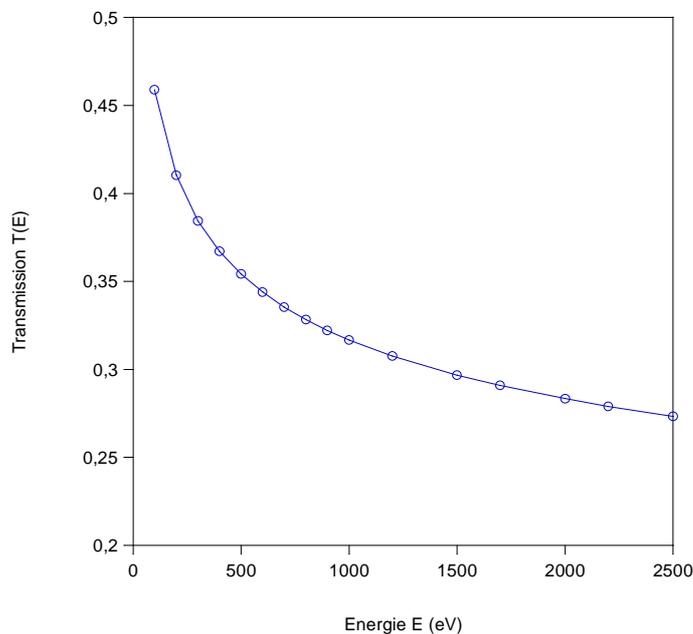


Figure 1.12 : Courbe de transmission $T(E)$ pour un analyseur à champ retardateur (RFA)

Le spectre est obtenu en enregistrant la variation de l'intensité du signal à la sortie de la détection synchrone en fonction de l'énergie. Après détection et traitement, le signal est transmis à un ordinateur qui pilote toute la manipulation.

L'avantage du RFA par rapport à d'autres analyseurs est son importante luminosité.

Le RFA permet d'enregistrer avec une résolution moyenne la distribution $N(E)$ des électrons réémis élastiquement. Le principe même de fonctionnement de cet appareil (un champ retardateur) engendre la création d'un important bruit de fond. En effet, le système des quatre grilles a un rôle de filtre passe-haut. Par conséquent, tous les électrons ayant une énergie au moins égale à la tension de filtrage passent cette barrière, mais également ceux ayant une énergie supérieure. Il en résulte un niveau de fond continu. Cette faible résolution rend plus difficile les acquisitions expérimentales fines.

1.2.8.2 L'analyseur hémisphérique (HSA)

Le bâti ultravide n°2 est équipé d'un analyseur hémisphérique décrit par la figure 1.13. Dans un tel analyseur, de type dispersif, les électrons sont déviés par un champ électrostatique. La distribution énergétique est obtenue en faisant varier le champ électrique et en collectant les électrons dans une fenêtre d'énergie constante. Le filtrage se fait dans un intervalle d'énergie étroit.

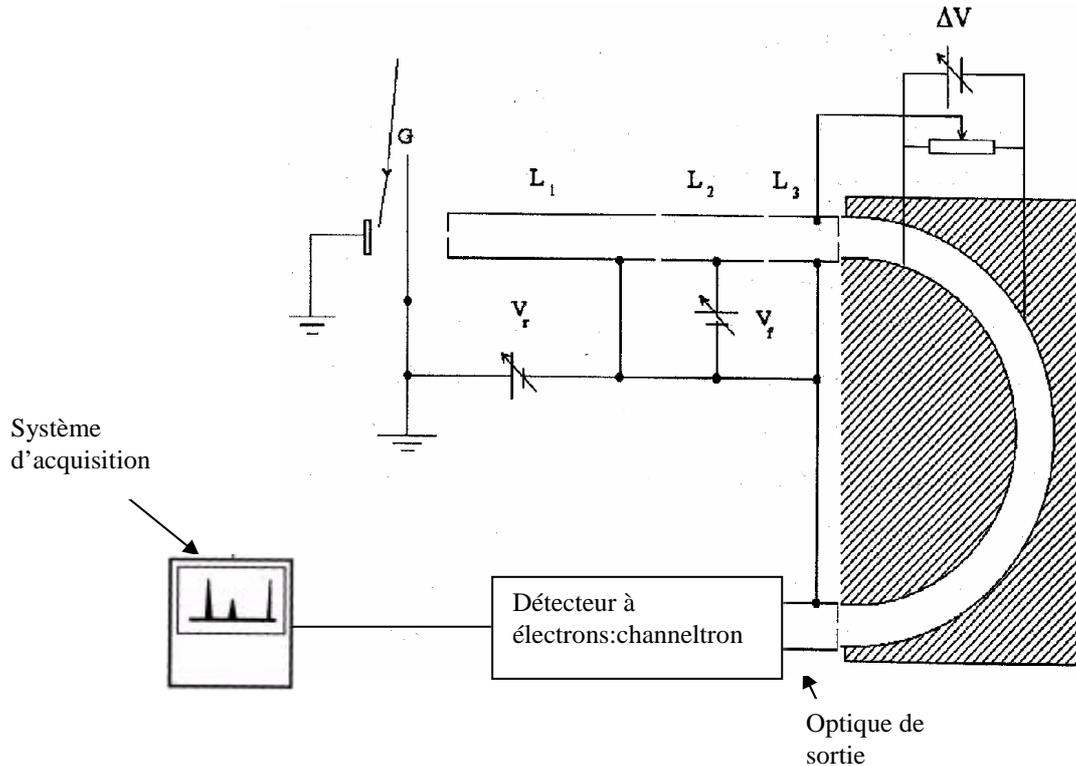


Figure 1.13 : Schéma de l'analyseur hémisphérique

L'analyseur hémisphérique est basé sur le modèle de M.D. Bui [6], il est composé de trois parties : l'optique d'entrée, l'analyseur qui est constitué de deux hémisphères et l'optique de sortie.

L'optique d'entrée est composée de trois lentilles (L_1 , L_2 , L_3) de filtrage qui sont des électrodes cylindriques creuses. Elle présélectionne les électrons à étudier [6].

Les lentilles L_1 et L_3 sont portées à un potentiel retardateur V_R qui permet de freiner les électrons jusqu'à l'énergie de passage E_p .

La lentille L_2 permet d'appliquer le potentiel de focalisation V_f et de faire converger ainsi le faisceau d'électrons issus de l'échantillon jusqu'à l'entrée des deux hémisphères. Entre ceux-ci est appliquée une différence de potentiel $\Delta V = k E_p$, (k étant une constante dépendante de la géométrie de l'analyseur), et ces deux hémisphères permettent un second filtrage des électrons.

Le facteur de transmission défini comme étant : $V_f/\Delta V$ a été fixé à une valeur égale à 6. Cette valeur permet une focalisation optimale du faisceau d'électrons sur la fente de sortie [7].

A la sortie de l'analyseur, les électrons sont recueillis par un channeltron (multiplicateur

d'électrons) de gain 2×10^8 sous une tension d'alimentation de 3,2 kV [2]. Le channeltron est placé après la fente de sortie de l'analyseur. Cela permet d'amplifier le courant d'électrons et d'utiliser un mode de comptage en impulsions. L'ensemble est relié à un ordinateur muni d'un programme d'acquisition automatique.

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

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

$$I(E) = \int_{E-\frac{\Delta E}{2}}^{E+\frac{\Delta E}{2}} T(E) N(E) dE \approx T(E) N(E) \Delta E$$

$T(E)$, transmission de l'analyseur hémisphérique, est donnée par l'équation suivante [8] :

$T(E) = A E^{-1,5}$ avec A une constante réelle et E l'énergie cinétique de l'électron. (figure 1.14)

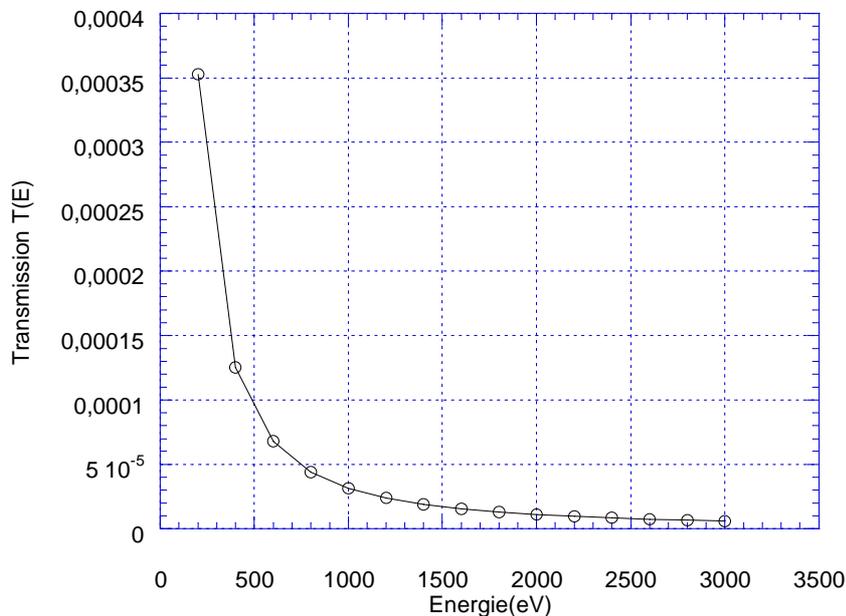


Figure 1.14 : Courbe de transmission $T(E)$ pour un analyseur hémisphérique

La fente de l'analyseur hémisphérique étant très petite, le rapport entre le nombre d'électrons entrant et le nombre d'électrons primaires est petit. La luminosité de ce type d'appareil est donc très faible mais la résolution en énergie est bien meilleure qu'avec un RFA par exemple.

1.2.8.3 Le détecteur d'électrons (channeltron)

On distingue deux familles de détecteurs d'électrons : les photomultiplicateurs à dynodes et les channeltrons. Les photomultiplicateurs à dynodes de type cuivre/béryllium sont les plus anciens et présentent l'avantage de pouvoir produire des courants de sortie importants (supérieur à 100 μ A). Cependant, ils ont l'inconvénient d'être relativement instables après plusieurs expositions à l'air.

De nouvelles structures de photomultiplicateurs fabriquées en aluminium sont moins susceptibles de se dégrader, mais la nouvelle génération de détecteurs de type channeltron a largement remplacé les photomultiplicateurs à dynode [7]. En effet, ce type de détecteur est plus adapté à des applications qui nécessitent des expositions fréquentes à l'atmosphère. Ils peuvent fonctionner, soit en mode analogique particulièrement adapté à la détection d'ions positifs, soit en mode de comptage d'impulsions. Dans ce mode, ils sont capables de détecter de faibles signaux jusqu'à une limite maximum de comptage de 10^7 coups par seconde [9].

Mode de fonctionnement du channeltron :

L'entrée du channeltron est à un potentiel différent de la lentille L4. Les électrons sont donc accélérés par la différence de potentiel entre l'entrée du channeltron et la lentille L4.

Le gain du channeltron est défini comme étant le rapport du signal de sortie sur le signal d'entrée. Il varie avec la tension d'alimentation. Lors de la procédure de calibration, nous déterminons la tension de travail du channeltron.

Réponse du channeltron en fonction de la tension appliquée :

Nous avons déterminé cette caractéristique (figure 1.15) en effectuant des mesures sur un échantillon d'argent (PicAg3d). Nous avons mesuré la surface de ce pic pour différentes tensions appliquées aux bornes du détecteur. Les spectres ont été réalisés avec la source Mg (énergie des photons $h\nu = 1253.6$ eV).

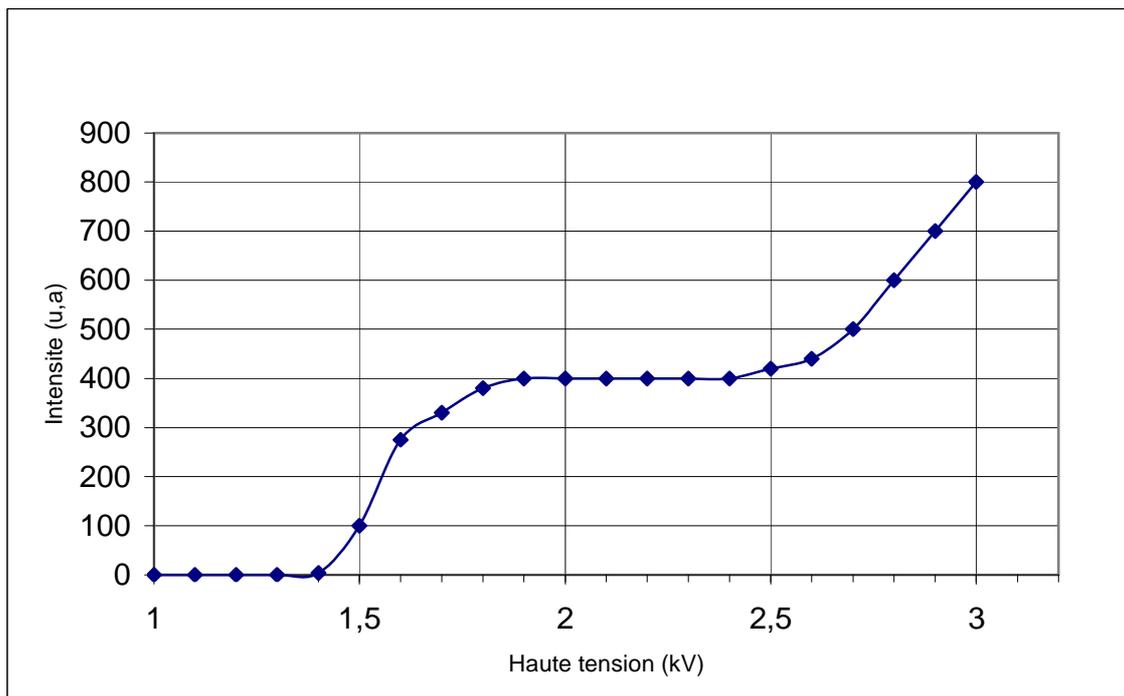


Figure 1.15 : Réponse du channeltron en fonction de la tension appliquée

Dans les conditions normales d'opérations du détecteur, les tensions appliquées sont situées dans la partie appelée plateau où la réponse du channeltron reste constante en fonction de la tension appliquée. De ce fait, tous les spectres XPS ont été effectués en appliquant au détecteur une valeur de tension correspondant au plateau.

1.3 Techniques d'analyses-in situ

Les spectroscopies que nous avons mises en oeuvre sont basées sur le recueil d'électrons émis par un substrat soumis à une excitation. Ces électrons proviennent d'une interaction avec le matériau soit élastique, soit inélastique. Ils suivent un cheminement élastique, c'est à dire sans perte d'énergie dans la matière, jusqu'à ressortir du matériau. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux principales sources d'excitation d'un substrat donné : l'excitation au moyen d'un faisceau d'électrons focalisé sur la surface, et l'excitation par un faisceau de photons X. Ces excitations provoquent l'ionisation d'atomes du substrat et par conséquent l'émission d'électrons. D'autres électrons peuvent ensuite être émis par des phénomènes de relaxation au sein du matériau.

1.3.1 L'interaction élastique :

Les électrons recueillis élastiquement sont ceux qui n'ont subi aucune perte d'énergie, autrement dit, aucune interaction inélastique. Un électron subit une interaction élastique lorsqu'il y a diffusion coulombienne avec les atomes du substrat. Au sortir de cette interaction, seule la direction des électrons incidents est modifiée d'un angle θ (figure 1.16).

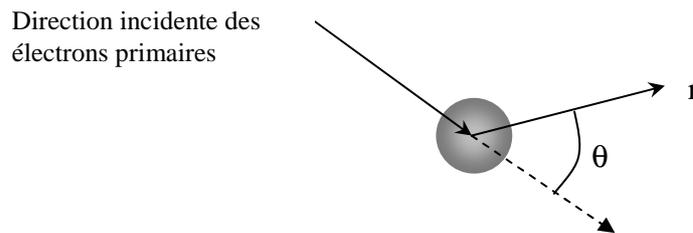


Figure 1.16 : Schématisation d'une interaction élastique

1.3.2 Le libre parcours moyen inélastique :

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

Pour préciser cela, on introduit le libre parcours moyen inélastique λ_i , qui peut être défini comme la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs inélastiques. Plusieurs formules permettent de calculer la valeur du libre parcours moyen inélastique en fonction de l'énergie E des électrons et du matériau. Nous citerons la formule IMFP-TPP2M [10] et la formule établie par B. Gruzza à partir d'une compilation des résultats de la littérature [11].

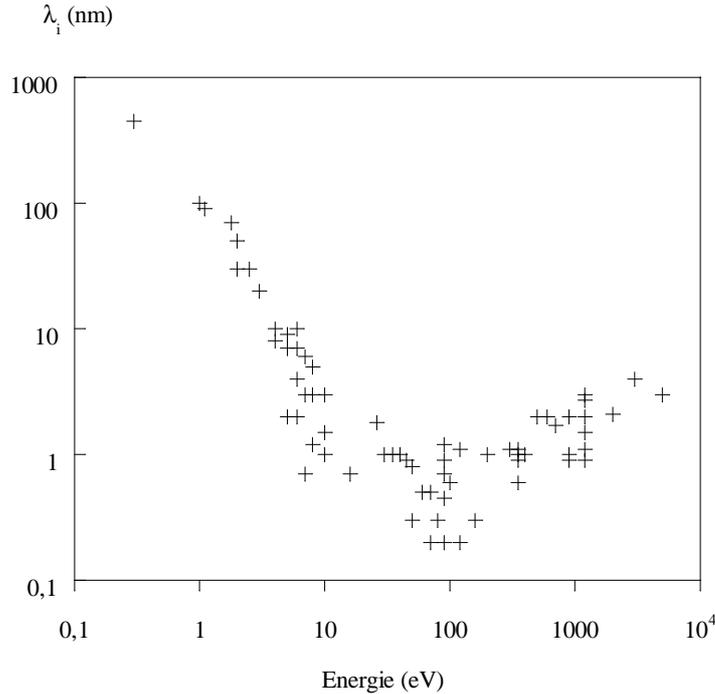


Figure 1.17 : Valeur du libre parcours moyen en fonction de l'énergie [11]

La formule IMFP-TPP2M a pour expression :

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

où E_p , β , γ , C et D sont des constantes dépendantes des caractéristiques du matériaux comme :

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

Les valeurs IMFP-TPP2M sont issues du logiciel Quases IMFP-TPP2M crée par Tougaard [12].

La formule IMFP-TPP2M fait intervenir le nombre d'électrons de valence, notion assez difficile à définir pour ces éléments.

Notons également que pour des valeurs d'énergies inférieures à 100 eV, la valeur du libre parcours moyen inélastique est entachée d'une grande incertitude comme le montre la courbe établie (figure 1.17) par Seah et Dench [11] à partir de différents éléments.

1.3.3 Réponse d'un substrat à une excitation électronique

Les méthodes d'analyse des surfaces sont basées sur l'étude de la réponse spectrale d'un substrat, soumis à un faisceau d'électrons monocinétique d'énergie primaire E_0 et d'intensité de courant I_0 . Un exemple typique de la distribution des électrons réémis [13] est représenté sur la figure 1.18.

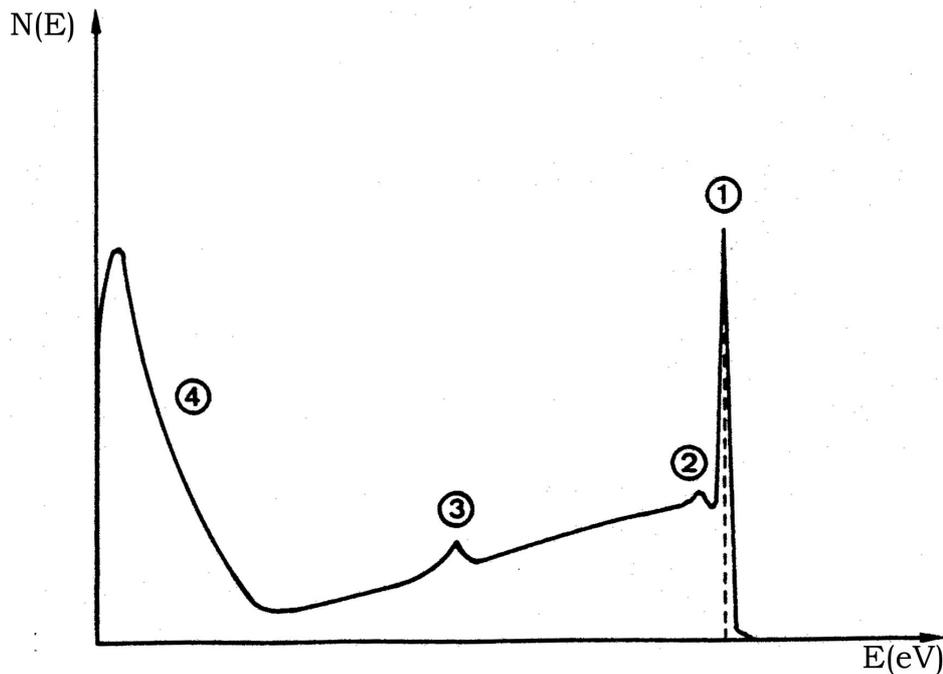


Figure 1.18 : Réponse spectrale d'un échantillon soumis à un faisceau électronique.

Nous constatons que la réponse n'est pas mono énergétique mais spectrale. L'énergie moyenne des électrons a diminué, une partie des électrons a interagi avec la matière et perdu de l'énergie. Le spectre peut être dissocié en quatre régions [13] :

(1) L'étude de cette réponse spectrale montre qu'une partie des électrons primaires est rétro-diffusée élastiquement. Ils forment le pic élastique (n°1). La spectroscopie EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy) fait appel à cette partie de distribution des électrons [14] qui consiste à mesurer le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement. Cette spectroscopie est très sensible à la structure de la surface et à la nature des atomes présents, surtout si les nombres atomiques sont très différents.

(2) Dans le reste de la partie 2, on trouve les électrons primaires inélastiquement rétro diffusés ayant perdu une partie de leur énergie après avoir subi un certain nombre de chocs inélastiques (pic n°2). La spectroscopie de perte d'énergie caractéristique (EELS) est associée à ces électrons. Les pics de pertes d'énergie caractéristique sont adjacents au pic élastique.

(3) Une catégorie importante des électrons secondaires est représentée par le pic (3), ce sont les électrons Auger. Ils caractérisent chimiquement le substrat. Ils sont à la base de la spectroscopie Auger [15,16].

(4) Le reste du spectre est constitué d'électrons secondaires « vrais ». Ce sont les électrons du solide excité par des collisions inélastiques et ils ne sont émis que s'ils possèdent une énergie supérieure à la barrière de potentiel de la surface du solide (substrat -vide. Leur énergie cinétique est très faible ≤ 50 eV (pic 4) donc ils possèdent une λ_i importante et le pic est généralement intense.

1.3.4 Spectroscopie des électrons Auger (A.E.S)

La spectroscopie des électrons Auger, du nom de Pierre Auger (1899-1993), physicien français découvreur du phénomène en 1923, repose sur un processus de désexcitation des atomes appelé émission ou effet Auger [16,17]. Il s'agit d'un processus à trois électrons provenant d'un atome, illustré sur la figure 1.19.

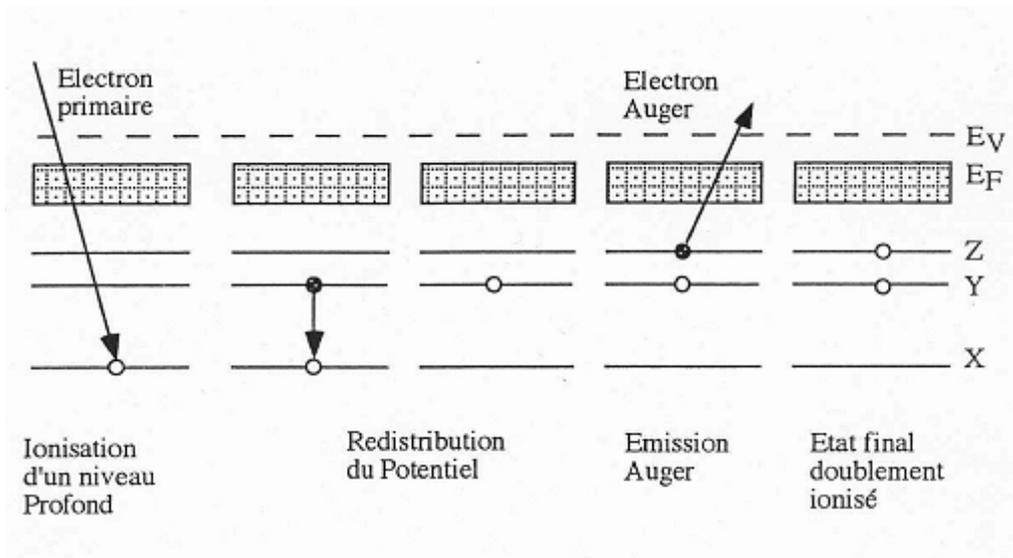


Figure 1.19 : Principe de l'émission Auger

Ce processus fait intervenir trois niveaux d'énergie de l'atome, il est basé sur le fait que le bombardement d'un matériau par un faisceau d'électrons d'énergies comprise entre 1 et 3 keV peut induire l'ionisation d'un atome d'un niveau profond, en l'occurrence le niveau X suivant l'exemple pris dans la figure 1.19. Il va émettre un électron secondaire qui résulte de la désexcitation de cet atome initialement ionisé. Lorsque cet électron est éjecté, il y a formation d'une lacune. Ensuite par un processus interne de désexcitation, un électron d'un niveau plus externe Y, vient combler le trou créé en niveau de cœur. L'atome est maintenant ionisé au niveau Y. L'excédent d'énergie lié à ce processus peut être libéré sous deux processus différents : soit par un processus radiatif (émission d'un photon X) sous la forme d'un photon d'énergie $E_x - E_y$, soit par l'émission d'un électron appelé électron Auger (figure 1.19).

L'énergie cinétique de l'électron Auger émis ne dépend que des énergies des trois niveaux électroniques mis en jeu dans ce processus de désexcitation et peut s'écrire, dans une première approximation générale :

$$E_{xyz} = E_x - E_y - E_z$$

où E_x , E_y , E_z , représentent les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome dans l'état fondamental.

La spectroscopie Auger permet d'obtenir des informations sur les premières monocouches atomiques d'un substrat. En effet, les électrons émis ont généralement une énergie faible (100 eV à 500 eV). Ceux qui arrivent à la surface ne proviennent donc que des premières couches

superficielles à cause de leur libre parcours moyen inélastique λ_i qui est de l'ordre de quelques nanomètres.

Le spectre Auger peut être enregistré en mode direct ou en mode dérivé en fonction de l'énergie cinétique. L'analyse permet d'obtenir différents types d'informations :

- L'énergie cinétique de l'électron Auger est caractéristique de l'élément émetteur. Ainsi, tous les spectres sont répertoriés dans des livres de référence comme le « hand book of Auger Electron Spectroscopy » [18]. Des tables sont ainsi disponibles pour renseigner les énergies des transitions Auger les plus intenses de chaque élément.
- Le décalage en énergie d'un pic est révélateur de l'environnement chimique de l'atome considéré : une modification de l'environnement chimique va entraîner une redistribution des états électroniques dans les couches de valence donc un changement de la valeur des énergies des trois niveaux intervenant dans le processus Auger. On observera ainsi un déplacement chimique en énergie et/ou une modification de la forme du pic Auger. La valeur du déplacement est particulièrement importante dans le cas où l'émission Auger fait appel à des niveaux de valence.

L'évolution de l'intensité d'un pic Auger reflète l'évolution de la quantité de l'élément présent étudié. Mais l'analyse quantitative s'avère beaucoup 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 étudié peut s'avérer satisfaisante et permet une interprétation quantitative. Il a donc été développé au laboratoire [19, 20] une étude sur l'interprétation des enregistrements par description des substrats. Ceux-ci sont considérés comme des empilements de couches atomiques, chaque couche contribuant à une fraction de l'émission d'électron Auger.

1.3.5 Spectroscopie des photoélectrons sous excitation X : XPS [21]

La spectroscopie de photoélectrons induits par des rayons X a été conçue par K. Siegbahn, physicien suédois, prix Nobel de physique en 1981 [21]. Elle est couramment appelée XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et est utilisée pour l'étude de la nature et de la composition chimique des surfaces.

Le processus de la spectroscopie des photoélectrons consiste en l'absorption d'un quantum d'énergie par la surface excitée par un rayonnement X puis en l'éjection d'un électron par ionisation, appelé communément photoélectron.

Dans ce phénomène, le photon incident transfère la totalité de son énergie à l'électron lié et l'analyse de l'énergie de cet électron, n'ayant subi aucune perte d'énergie, conduit à identifier l'atome émetteur. [22]

1.3.5.1 L'énergie cinétique d'un photoélectron [23-25]

En spectroscopie de photoélectrons X ou ESCA, on analyse l'énergie cinétique des électrons émis par le solide excité par le rayonnement X. On considère que le rayonnement primaire est

monochromatique et d'énergie $h\nu$. Si l'énergie $h\nu$ est suffisante, il y a ionisation des atomes et l'électron peut sortir du matériau (figure 1.20).

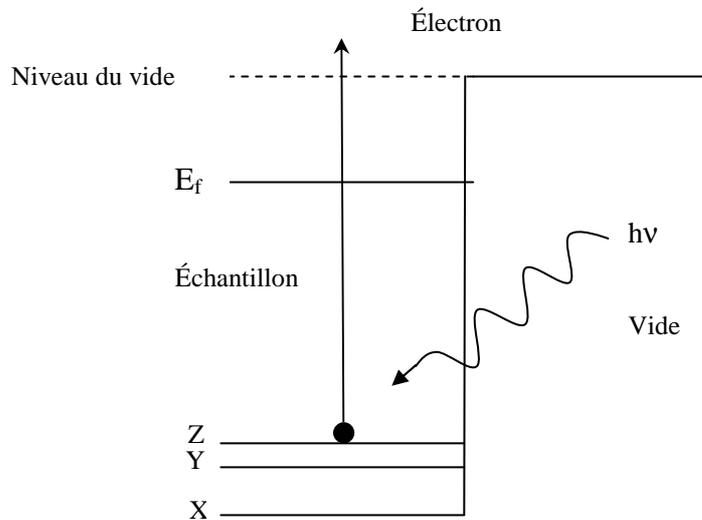


Figure 1.20 : Emission d'un photoélectron

Un atome d'un élément donné, dans un niveau atomique, peut être excité par le rayonnement X si l'énergie $h\nu$ de ce dernier est supérieure à l'énergie de liaison E_i . En prenant en compte que E_i est l'énergie initiale de l'électron, l'énergie cinétique de l'électron créée sera :

$$E_c = h\nu - E_i$$

1.3.5.2 Analyse qualitative

- Il est possible de déterminer les constituants d'un substrat : connaissant les niveaux d'énergie caractéristiques de tous les éléments par des tables [26,27], nous pouvons les identifier par leur spectre de photoélectrons.
- Il est également possible de déterminer l'environnement chimique : en effet, l'énergie de liaison d'un électron, pour un élément donné, dépend de l'environnement chimique de cet élément. Si on considère un électron de cœur, l'énergie de cet électron 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. Cette redistribution affecte donc le potentiel chimique des électrons de cœur et entraîne le changement de leur énergie de liaison. Par conséquent, la position d'un pic de photoélectrons d'un niveau donné d'un élément dépend donc directement de son état chimique. Ainsi, en se reportant à la position des pics donnés par des éléments purs, la mesure du déplacement d'un pic (appelé communément déplacement chimique) apporte des informations sur les états de liaison à la surface d'un solide, comme par exemple le degré d'oxydation.

1.3.6 Le rayonnement synchrotron

1.3.6.1 Principe

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement électromagnétique émis par des électrons qui se déplacent à des vitesses relativistes sur des trajectoires courbes. Pour obtenir un rayonnement synchrotron, il faut faire circuler les électrons dans des anneaux de stockage dont le diamètre peut varier de quelques mètres à quelque dizaine de mètres selon l'énergie des électrons. Le rayonnement est émis dans le plan de l'orbite tangentielllement à la trajectoire. Le spectre de photons émis est continu et couvre un domaine de l'UV aux X. Il est caractéristique de l'énergie des électrons et du rayonnement de leurs orbites. Par rapport à une source conventionnelle, le flux de photons alors disponible est plus élevé. Il apporte également d'autres avantages : flux élevé, flux polarisé, flux pulsé, énergie continûment variable, extrême finesse des spectres obtenus.

On peut diviser un synchrotron en deux parties : l'anneau de stockage et les lignes de lumière : l'anneau de stockage est constitué de sections courbes (aimants de courbure) et de sections droites (entre deux aimants de courbure). La trajectoire des électrons est définie par les champs magnétiques qu'ils traversent.

Le rayonnement synchrotron est un champ électromagnétique rayonné par une particule accélérée. Le rayonnement X est obtenu en accélérant à des vitesses relativistes des électrons ou des positrons sur une trajectoire courbe dans un anneau de stockage. Le rayonnement est émis dans le plan de l'orbite, tangentielllement à la trajectoire. L'onde électromagnétique est polarisée rectilignement avec le champ électrique dans le plan de l'orbite (figure 1.21). En dehors de ce plan, l'onde est polarisée elliptiquement [28].

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

$$\psi = \frac{mc^2}{E}$$

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

N paquets d'électrons (ou de positrons) produisent un flash tous les $\frac{2\pi R}{v}$ secondes. La durée d'un flash est inférieure à une nanoseconde, ce qui peut être un outil pour l'étude de phénomènes transitoires.

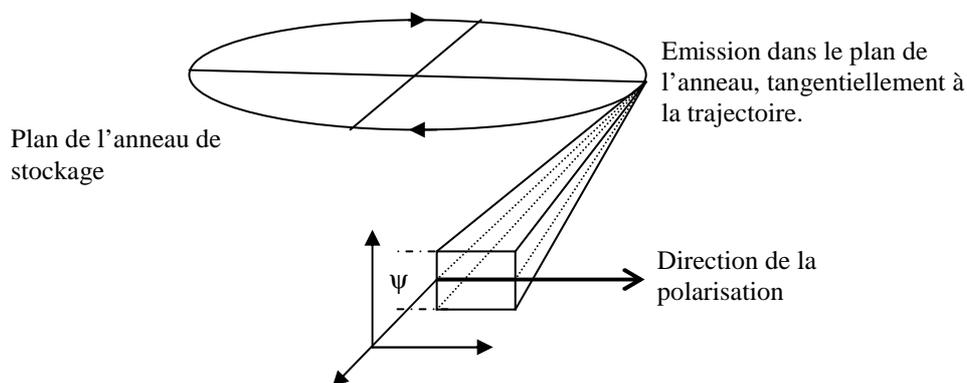


Figure 1.21 : Schéma simplifié de l'émission de rayons X dans un synchrotron.

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

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

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

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

1.3.6.2 Paramètres du synchrotron Elettra

Les mesures que nous avons effectuées ont été réalisées sur la ligne MSB « Material Science Beamline » du synchrotron Elettra de Trieste (Italie) dont voici les principaux paramètres [29] :

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

Tableau 1.3 : Paramètres du synchrotron Elettra

Les caractéristiques de cette ligne sont plus amplement détaillées dans le paragraphe suivant.

1.3.6.3 La ligne des sciences des matériaux au synchrotron Elettra (MSB)

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

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

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

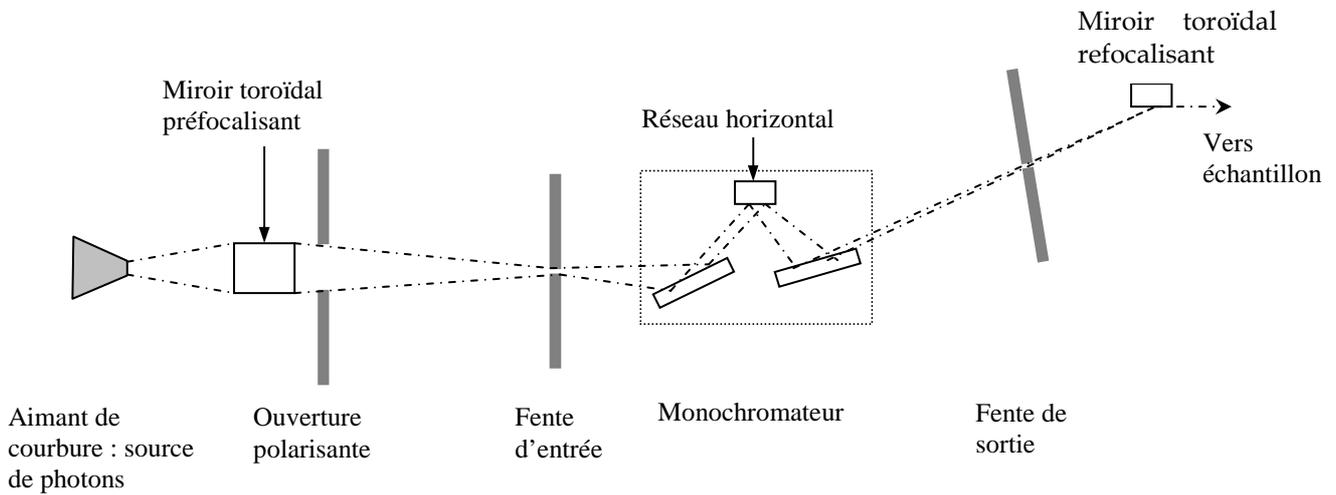


Figure 1.22 : Schéma de principe de la partie optique de la ligne (plan vertical)

La figure 1.22 représente le schéma de principe de la ligne optique. Le système optique comporte les éléments suivants [30] :

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

1.3.7 Acquisition et traitement des données :

L'enregistrement et le traitement de tous les spectres expérimentaux permettent de suivre la croissance de films minces et de connaître avec précision les espèces présentes en surface. De manière à collecter ces électrons possédant des énergies très différentes, l'analyseur électronique est relié à un système de mesure via une carte d'acquisition.

Nous avons optimisé l'acquisition et le traitement des spectres expérimentaux. Nous avons en effet développé deux nouveaux logiciels SPECTRO et CALCULUS. Ces logiciels ont été mis au point au laboratoire LASMEA pour fonctionner sous un environnement Windows XP avec Labview.

1.3.7.1 Acquisition des spectres Auger : le logiciel SPECTRO

Le programme développé garde quasiment le même cahier des charges que le programme original qui était écrit en langage C :

- Calibrage
- Saisie des paramètres d'acquisition

- Acquisition /multiplexage/oscilloscope
- Lecture de spectre
- Configuration

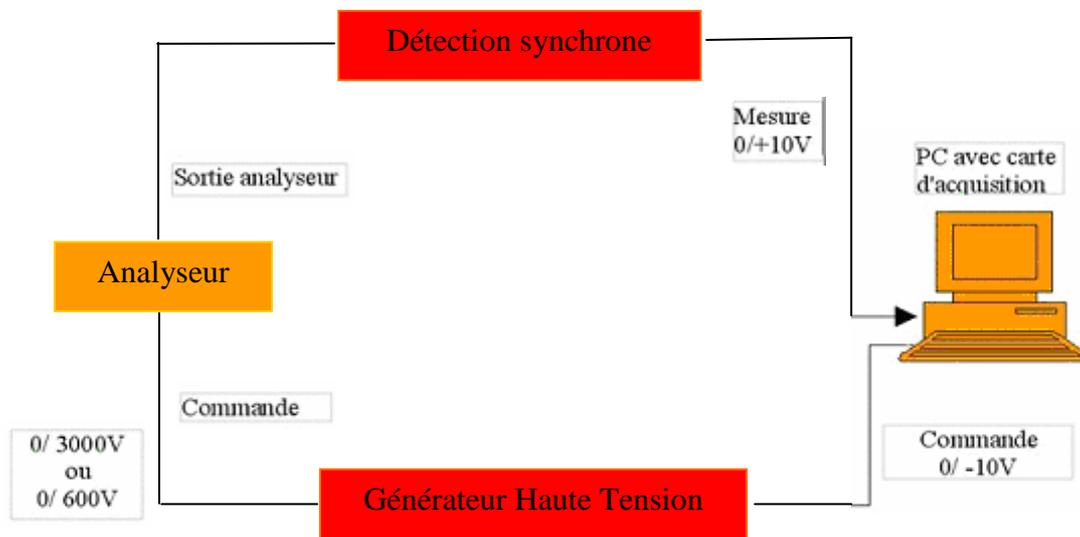


Figure 1.23 : Synoptique du système de spectroscopie électronique

Le menu du programme est remplacé par des onglets, plus simples d'utilisation.

Les différents paramètres d'acquisition sont constamment affichés sur la droite de l'écran.

Calibrage

Cette fonction permet de calibrer la commande du générateur haute tension en fonction de la valeur affichée sur ce dernier (figure 1.24). On envoie une valeur comme commande et la valeur affichée sur la rampe montre un décalage de quelques Volts. Ce décalage doit être compensé afin de réaliser des mesures en énergies correctes.

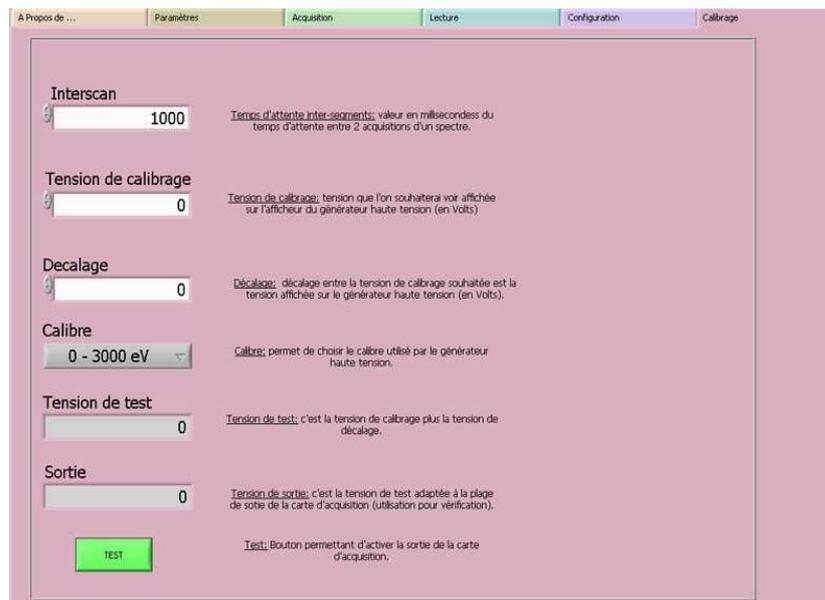


Figure 1.24 : Fenêtre des options possibles pour le calibrage

Sur ce panneau, on trouve les réglages suivants :

- Calibre : l'analyseur possède plusieurs calibres (0-600 Volts et 0-3000 Volts) il est donc nécessaire de prendre en compte ce paramètre.
- Temps d'attente inter segment : c'est le temps d'attente entre les différentes acquisitions de plusieurs spectres. Ce temps est nécessaire pour que l'analyseur à électrons ait le temps de se stabiliser lorsque l'on passe de 600 eV à 400 eV par exemple (acquisition suivante), afin d'éviter une dérive de mesures au début de l'acquisition.
- Tension de calibrage : tension à laquelle on effectue le calibrage, elle sert à vérifier si l'énergie envoyée à la rampe est la même que celle affichée.

Saisie des paramètres d'acquisition

Ce panneau (figure 1.25) permet de régler les différents paramètres relatifs à une acquisition de spectre.

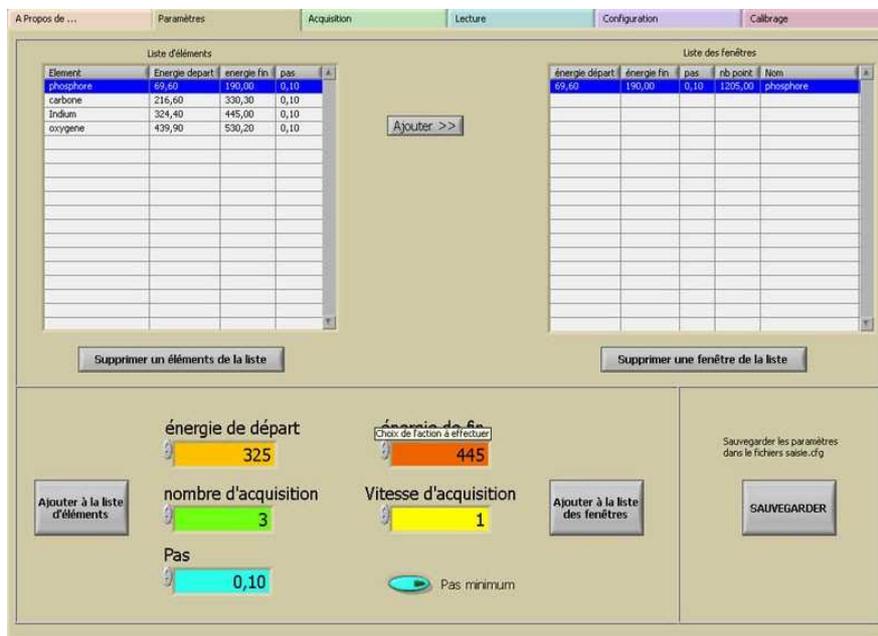


Figure 1.25 : Fenêtre pour ajuster les paramètres d'acquisition

Les paramètres d'acquisition sont :

- Énergie minimale : valeur de l'énergie de départ pour l'enregistrement du spectre.
- Énergie maximale : valeur de l'énergie de fin pour l'enregistrement du spectre.
- Le nombre d'acquisition : c'est le nombre de fois que l'on va répéter une acquisition pour pouvoir faire une moyenne et donc améliorer le rapport signal/bruit.
- Vitesse d'acquisition : c'est le temps d'attente entre la commande et l'acquisition de la mesure.
- Pas : c'est le pas d'incrémentation entre 2 points de la rampe de commande.

Un tableau résume les paramètres d'acquisition déjà utilisés pour certains spectres. Par exemple, lorsque l'on travaille sur des échantillons de phosphore d'Indium (InP), les paramètres d'acquisition permettant l'enregistrement sont définis et il suffit de faire un double

clic sur la ligne souhaitée pour que les paramètres soient pris en comptes pour l'acquisition des spectres. Ce tableau est défini par l'utilisateur, il s'agit du fichier « éléments » de type fichier texte, donc modifiable facilement avec n'importe quel éditeur de texte. Chaque ligne du fichier correspond à un élément. Les paramètres sont les suivants :

- le nom de l'élément (par exemple Indium),
- l'énergie de départ (énergie de départ pour le balayage),
- l'énergie de fin (énergie de fin du balayage),
- le pas,
- le nombre d'acquisitions,
- la vitesse d'acquisition.

Acquisition / Multiplexage / Oscilloscope

A l'origine, ces trois fonctions (acquisition, multiplexage et oscilloscope) étaient séparées, mais comme elles sont quasiment identiques, elles ont été regroupées sur le même onglet, et elles sont sélectionnables à l'aide de boutons. Sur cet onglet se trouve seulement un bouton START/STOP pour démarrer ou arrêter l'acquisition.

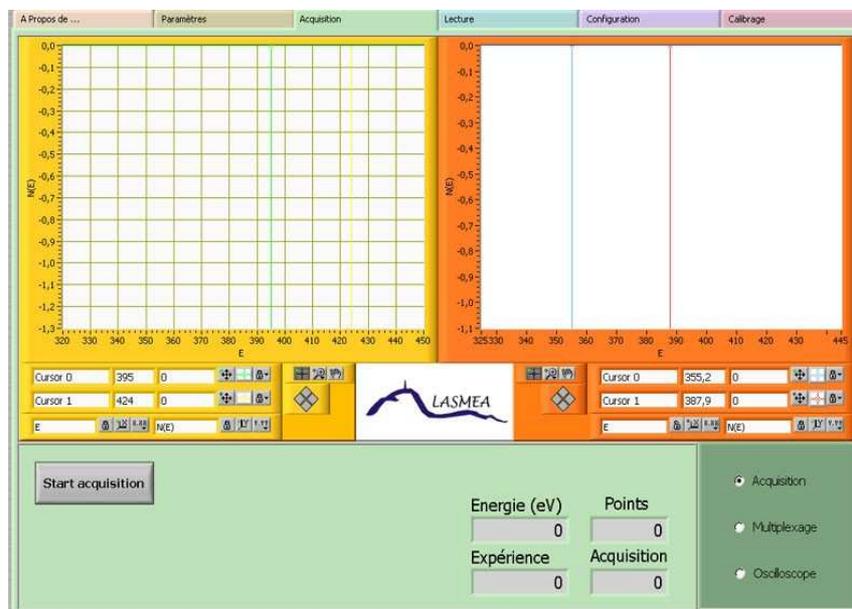


Figure 1.26 : Fenêtre d'acquisition

On trouve également un graphique affichant en temps réel le spectre en cours d'acquisition, ainsi que des fonctions relatives au graphique (zoom, curseur). A noter qu'il est possible de zoomer ou de déplacer le curseur pendant l'acquisition.

1.3.7.2 Le programme CALCULUS

De manière à traiter rapidement les spectres, ce programme a été conçu pour s'affranchir de différentes étapes de traitement des spectres:

- Suppression du niveau de fond à l'aide d'un polynôme.
- Normalisation au courant primaire pour pouvoir comparer les spectres.
- Recalculer la colonne énergie lorsque qu'il y a un décalage...

Pour suivre l'état des surfaces, il est nécessaire de connaître la position des pics Auger, leur évolution en fonction des différents traitements (par exemple nitruration de la surface) etc... C'est pourquoi, pour un meilleur suivi, il est important d'avoir la possibilité de traiter les spectres rapidement et «en temps réel». C'est pour cette raison que le logiciel «CALCULUS» a été développé (figure 1.27).

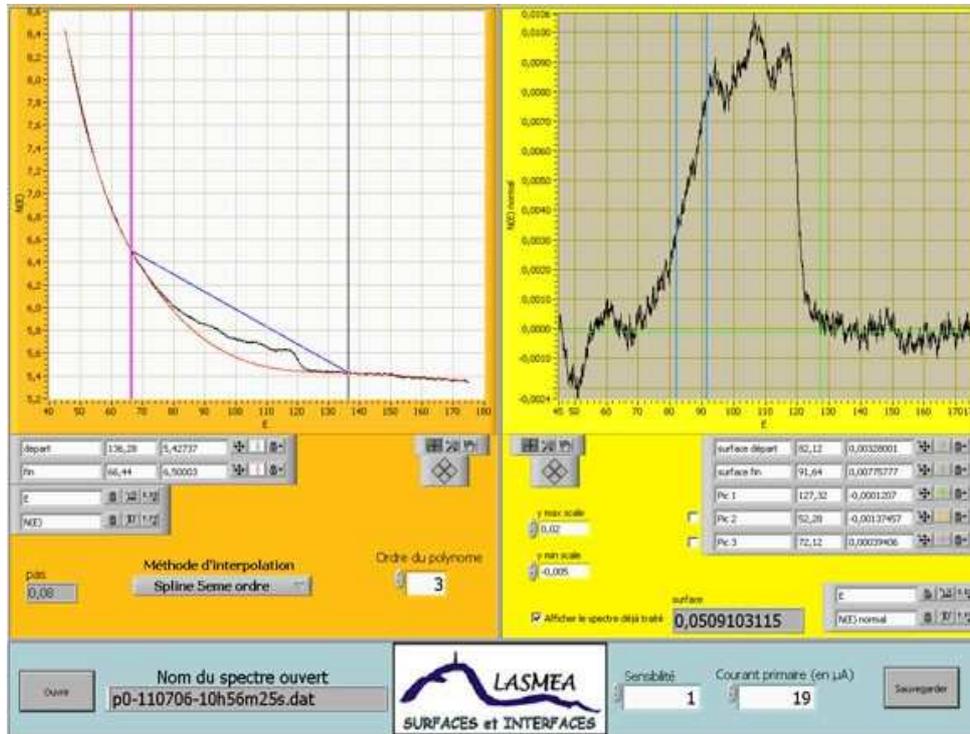


Figure 1.27 : Fenêtre de traitement des spectres, exemple d'un traitement d'un spectre de phosphore après nitruration

Le fonctionnement du logiciel est simple : lorsque l'on appuie sur le bouton ouvrir, une boîte de dialogue (figure 1.27) s'ouvre pour choisir le fichier à exploiter.

Le spectre est affiché sur la fenêtre de gauche, il suffit alors de déplacer deux curseurs de manière à encadrer les pics obtenus. Le polynôme rendant compte du niveau de fond est alors calculé. Ce polynôme est soustrait en temps réel.

La normalisation se fait également en temps réel. On a alors directement l'intensité du pic et sa position en énergie et sa surface. L'affichage du résultat se fait sur le graphique de droite.

On peut par la suite enregistrer le spectre traité. Deux fichiers sont alors créés :

- un fichier *.dat contenant 5 colonnes :
Énergies (ce sont les énergies utilisées pour l'acquisition)
Expérience (c'est le nombre d'électrons mesuré par l'analyseur = spectre brut)
Polynôme (c'est le polynôme qui permet d'enlever le niveau de fond)
Polynôme (soustrait de l'expérience)
Polynôme (soustrait de l'expérience et normalisé au courant primaire)
- un fichier texte dans lequel on trouve les informations suivantes :
Le courant primaire
La sensibilité

Le pas d'avancée
La valeur max du pic
L'énergie à laquelle se trouve le pic max
La surface du pic

Le programme « CALCULUS » est capable de traiter aussi bien les fichiers créés avec le logiciel « SPECTRO » que ceux créés avec l'ancien programme.

1.3.7.3 Acquisition et traitement des spectres XPS :

L'acquisition des spectres expérimentaux est effectuée avec le logiciel MeasPrep mis au point par le laboratoire MTA ATOMKI de Debrecen en Hongrie. Ce logiciel fonctionne sous un environnement DOS.

Les spectres expérimentaux nécessitent un traitement informatique pour être exploités. Comme le logiciel MEASPREP n'est pas très adapté à ce type de traitement, nous avons utilisé XPS Peak Fit qui fonctionne sous un environnement Windows.

XPS Peak Fit a été développé par Raymond W.M.Kwok de l'université Chinoise de Hong Kong. Nous l'avons utilisé pour la décomposition des pics XPS afin de déterminer la nature des différentes liaisons chimiques d'un élément.

Traitement des données :

Les spectres bruts, c'est à dire directement après leur obtention, sont enregistrés sous formes de données. Ils doivent ensuite être traités à l'aide d'un logiciel pour obtenir les informations voulues.

Calcul des aires :

Une première observation qualitative d'un spectre permet de déterminer les éléments présents ainsi que la présence éventuelle d'oxydes.

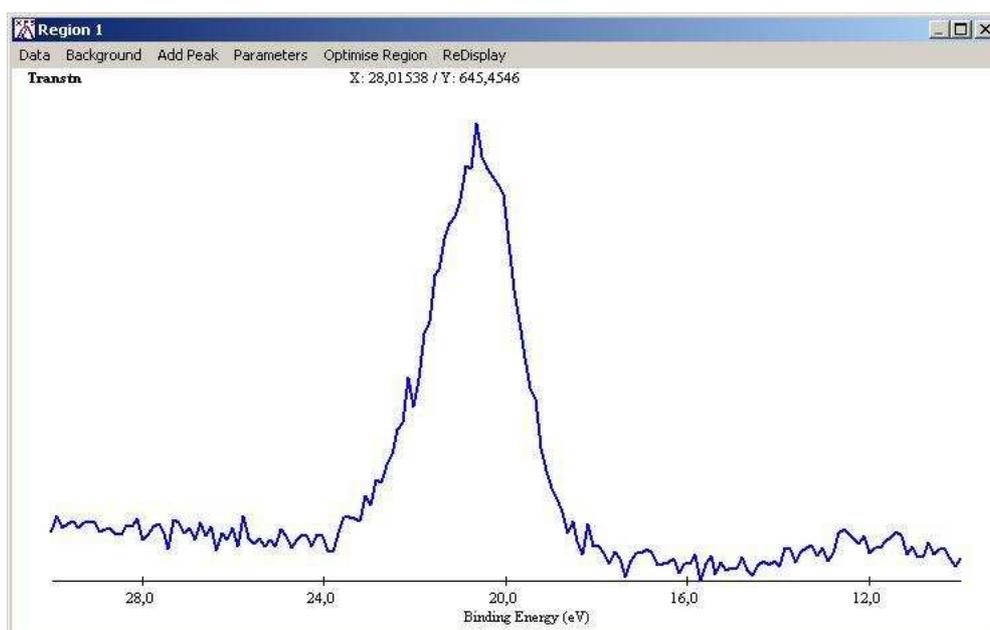


Figure 1.28 : Niveau de cœur de l' In_{4d} obtenu sur un échantillon d' InP .

A l'aide du logiciel XPS Peak Fit, il va être possible d'obtenir l'aire de chaque pic, et par la suite de calculer les rapports entre les différentes espèces. A titre d'exemple, nous allons suivre le traitement des données pour un spectre XPS de la transition In_{4d} réalisé sur l'échantillon d' InP .

La première étape consiste à soustraire le niveau de fond de type Shearly. Il s'agit des électrons qui ne correspondent à aucune transition directe. Le logiciel dispose d'une fonction BACKGROUND qui nous permet de choisir le modèle de ce niveau de fond et d'obtenir une approximation graphique.

La seconde étape consiste à déterminer la surface de chaque pic. Pour cela, il faut placer le pic à une énergie donnée et le logiciel établit la courbe qui s'ajuste au mieux sur le spectre puis en donne la surface. On voit que de nombreux paramètres sont accessibles, par exemple la forme de la courbe (convolution par deux fonctions gaussiennes et lorentziennes) et la largeur à mi-hauteur.

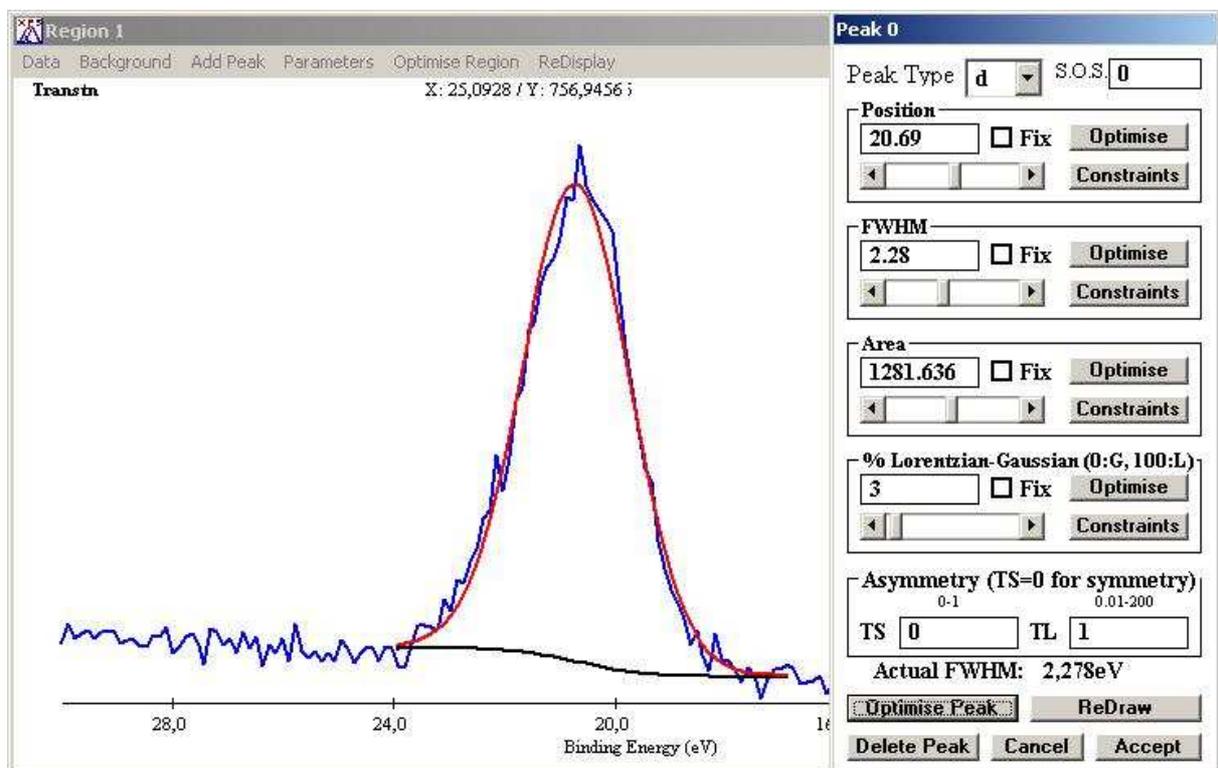


Figure 1.29 : Calcul de la surface du pic avec XPS Peak Fit.

Analyse quantitative :

A partir des surfaces calculées précédemment, il va être possible d'obtenir la concentration de chaque espèce chimique présente. Il est d'abord nécessaire de mentionner ce à quoi correspond l'intensité I qui équivaut à la surface du pic.

De nombreux paramètres influent sur cette intensité mais on peut la formuler :

$$I = CS(E)\sigma f(\beta, \psi)\lambda, x$$

On définit $C = I_0 \Delta\Omega M$, indépendant de l'énergie cinétique de l'électron, et la fonction du spectromètre $S(E) = T D_e A$.

Regardons plus précisément chaque terme :

- I_0 : flux de rayons X incidents
- $\Delta\Omega$: angle solide d'acceptance de l'analyseur
- M : concentration volumique de l'élément
- T : transmission de l'analyseur
- D_e : rendement du détecteur
- A : surface analysée
- $f(\beta, \psi)$: fonction dépendant de la géométrie de l'analyseur
- x : concentration de l'élément

Finalement, à l'exception de M , ces paramètres ne dépendent pas de l'élément analysé. Mais ils sont très compliqués à déterminer et il est plus simple d'utiliser des rapports de surfaces qui nous donneront le rapport entre les concentrations des éléments.

On trouve facilement dans les tables les paramètres restants, à savoir :

σ : section efficace de photo ionisation (il s'agit de la probabilité d'émission d'un électron d'un atome par unité de flux des photons incidents).

λ : libre parcours moyen inélastique (il s'agit de la distance moyenne parcourue par un électron dans la matière avant une interaction inélastique).

ce qui nous donne au final le rapport des concentrations de deux éléments :

$$x = \frac{S_1}{S_2} \times \frac{\lambda_2 \sigma_2 M_2}{\lambda_1 \sigma_1 M_1}$$

Décomposition des pics :

La surface des pics ainsi définie peut en fait être décomposée en plusieurs contributions. En effet, si l'on prend l'exemple du pic In_{4d} , il y a un dédoublement dû au couplage spin-orbite ainsi que des pics supplémentaires provenant des liaisons avec l'oxygène.

Cependant, cet exemple n'est pas unique et il est intéressant de décomposer les pics pour obtenir la composition exacte de l'échantillon en oxyde et en éléments non contaminés.

Le spectre doit d'abord être normalisé avant d'être décomposé. On normalise l'énergie par rapport au pic du carbone et le nombre de détection par rapport au pic réalisé sur un échantillon d'or.

Il est ensuite possible de décomposer les pics en utilisant un certain nombre de paramètres (rapport des surfaces, décalage entre les pics, forme des pics, ...) qui ont été établis dans des études antérieures.

Comme précédemment, il est utile de calculer les rapports des aires, notamment pour connaître le pourcentage d'oxyde ou bien le rapport des éléments non oxydés. Cependant, cette technique est très longue et devient vite imprécise. Elle n'a donc pas été utilisée de façon systématique.

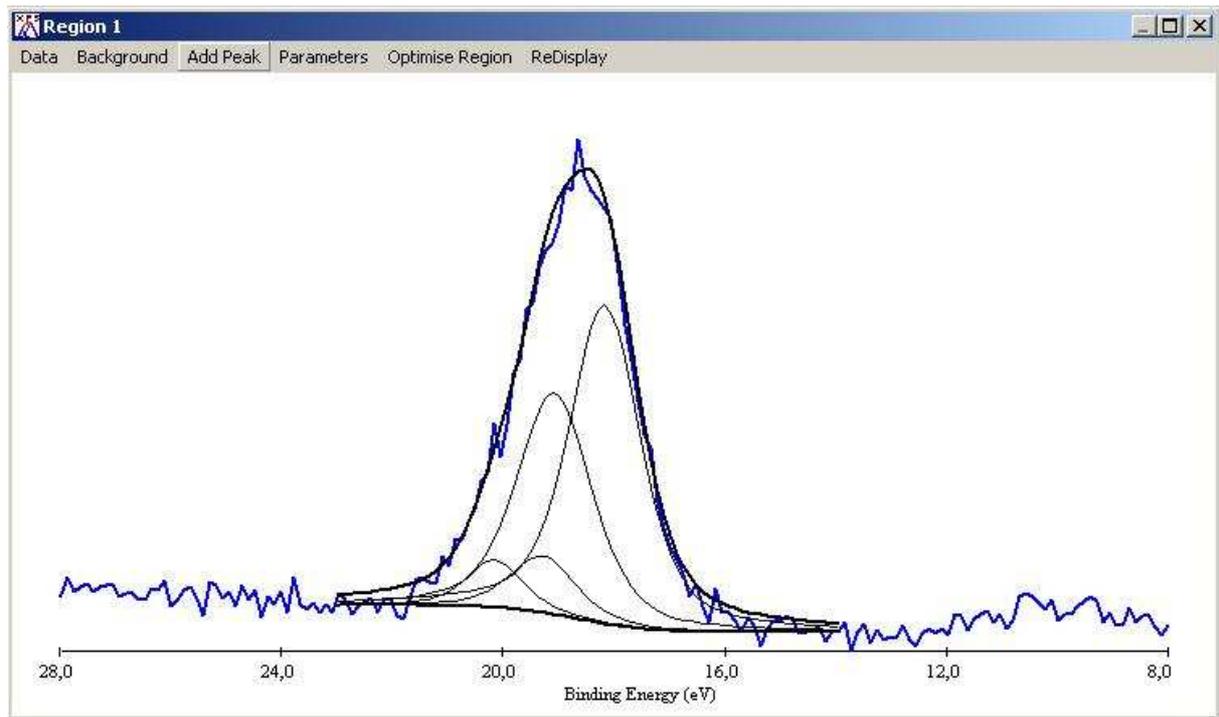


Figure 1.30 : Décomposition du Pic In_{4d}

1.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objet de présenter l'ensemble des techniques d'analyses et les méthodes expérimentales in-situ à notre disposition pour l'étude de nos échantillons. Dans ce chapitre, nous avons décrit les principes de base des techniques de spectroscopies employées. Le chapitre qui suit présentera l'ensemble des techniques d'analyses et d'expérimentation ex-situ.

Références du chapitre 1

- [1] W.C. Hughes, W.H. Rowland, M.A.L. Johnson, S. Fujita, J.W. Cook, J.F. Schetzina, J. Ren, J.A. Edmond,
J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995) 1571
- [2] Y. Ould-Metidji,
Thèse de docteur d'université, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, n°DU 1382
- [3] N.J. Taylor,
Rev. Sci. Instrum. 40 (1969) 792
- [4] R. Schmidt, K.H. Gaukler, H. Seiler,
Scanning Electron Microscopy 1983/II (SEM Inc., Chicago, 1983) p. 501.
- [5] B. Gruzza, P. Bondot, A. Porte, C. Jardin, G. Gergely,
Acta Physica Polonica A 81 (1992) 159
- [6] M.D. Bui, C. Jardin, J.P. Gauthier, P. Michel,
J. Phys. E : Sci. Instrum. 12 (1979) 43
- [7] E. Bauer,
J. Vac. Sci. Technol. 7 (1970) 3
- [8] D. Zeze,
Thèse de docteur d'université, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, n°DU 830
- [9] Channeltron Electron Multiplier,
Handbook for Mass Spectroscopy Applications, edition GALILEO (1991)
- [10] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn,
Surf. Interface Anal. 21 (1993) 165
- [11] M.P. Seah, W.A. Dench,
Surf. Interface Anal. 1 (1970) 3
- [12] S. Tougaard,
Quases IMFP-TPP2M: Calculation of Inelastic mean free path by TPP2M, ver 2.1,
Copyright © 1998-2000
- [13] G.A. Harrower,
Phys. Rev. 104 (1956) 52
- [14] G. Gergely,
Surf. Interface Anal. 3 (1981) 201

- [15] L.A. Harris,
J. Appl. Phys. 39 (1968) 1419
- [16] P. Auger,
Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 177 (1923) 169
- [17] P. Auger,
J. Phys. Radium 6 (1925) 205
- [18] L.E. Davis, N.C. McDonal, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber,
Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Eden Prairie, Minnesota, 2ème edition 1976
- [19] B. Gruzza, C. Pariset,
Surf. Sci. 247 (1991) 408
- [20] B. Gruzza, B. Achard, C. Pariset,
Surf. Sci. 162 (1985) 202
- [21] K.M.G. Siegbahn,
Prix Nobel de Physique en 1924. Nobel lectures, Elsevier Publishing Company, Physics (1922-1941)
- [22] J. Wolstenholme,
Materials World, 7 (1999) 412
- [23] H. Raether,
Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 88, edited by G. Hohler , Springer-Verlag , Berlin, Heidelberg, New-York (1980)
- [24] C. Kittel,
Physique de l'état solide, 7^e édition, DUNOD
- [25] R.H. Ritchie,
Surf. Sci. 34 (1973) 1
- [26] N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, Y. Nagasawa,
Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy, JOEL 1991
- [27] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben,
Handbook of X-ray spectroscopy. Edité par J. Chastain, Publié par Perkin-Elmer Corporation (1992)
- [28] M. Bessière,

Introduction au rayonnement synchrotron et à ses avantages, Journal de Physique IV, Colloque "RX95", Strasbourg (1995), 6 (1996) 995,

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

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

Chapitre 2 :

Techniques d'analyses ex-situ

Cette partie est dédiée à la description des différentes techniques expérimentales de caractérisation structurale, électriques et optiques utilisées pour mener à bien l'étude de nos structures. Il s'agit principalement de quatre techniques :

- Microscopie à Force Atomique (AFM) ;
- Photoluminescence ;
- Photoréflexivité ;
- Mesures électriques.

2.1 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy : AFM) a été utilisée pour résoudre des problèmes rencontrés dans plusieurs domaines technologiques en relation avec l'électronique, la télécommunication, l'aérospatial, le biomédical, les membranes biologiques... Actuellement, elle est utilisée pour étudier des phénomènes tels que l'adhésion, l'abrasion, le nettoyage des surfaces, le polissage, la nature des surfaces fabriquées par dépôt (boîtes quantiques, fils quantiques). Elle permet de réaliser des images topographiques de matériaux très variés. Les images AFM donnent des informations très importantes et très précises sur la nature des surfaces.

2.1.1 Principe

Cette technique d'analyse de la surface est basée sur l'interaction entre la pointe et la surface à analyser. La force entre la pointe et l'échantillon en fonction de la distance pointe-surface, est montrée figure 2.1.

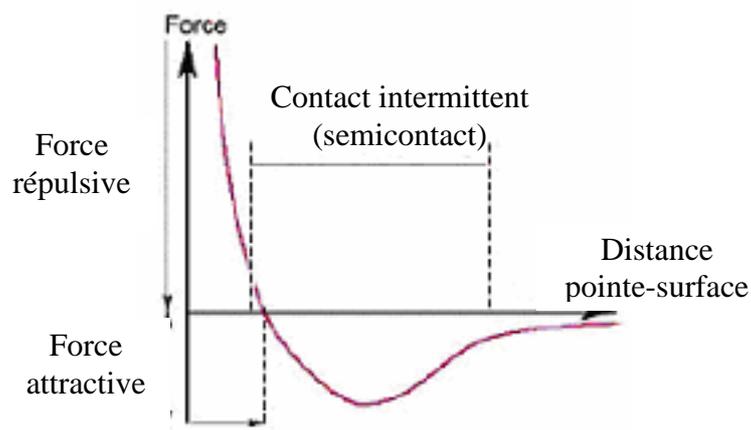


Figure 2.1 : Description de la variation d'intensité des forces existantes entre la pointe et la surface en fonction de la distance pointe-surface et présentation des implications sur les modes topographiques de l'AFM. [1]

Les forces sont attractives à longue portée : les atomes ont souvent tendance à s'attirer lorsque l'affinité des atomes est grande, ils se lient pour former une molécule ou un cristal, mais dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et n'est perceptible qu'à très faible distance (il s'agit de force de Van der Waals).

Lorsque l'on s'approche à des distances de l'ordre de la distance interatomique dans un solide, les forces d'interaction chimique entre les atomes de la pointe et de l'échantillon entrent en jeu. Lorsqu'ils sont très proches, les atomes se repoussent du fait de la soumission des électrons du cortège électronique au principe d'exclusion de Pauli. Ces forces dominent et donnent lieu à une répulsion lorsque la distance est suffisamment faible. Il y a donc une sorte de « distance d'équilibre » : si les atomes s'éloignent, une force les rappelle, et s'ils se rapprochent, une force les repousse. On utilise cette attraction/répulsion entre les atomes surfaciques et la pointe sondeuse.

Pour étudier la morphologie d'une surface, il existe deux modes de fonctionnement de l'AFM : soit le mode « **contact** », soit le mode « **tapping** » : (figure 2.2)

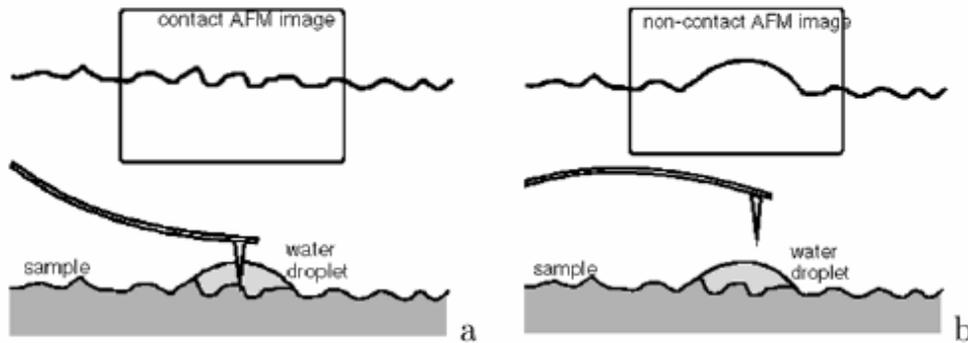


Figure 2.2 : Présentation du mode contact et des modes dynamiques en AFM : a) Mode contact, la pointe est maintenue en « contact » avec la surface (distance pointe surface inférieure à 2 nm.). b) Mode dynamique, la pointe est maintenue en oscillation entretenue (non contact à sa fréquence de résonance. [1]



Le mode contact :

En mode contact, la pointe est placée en contact physique avec la surface de l'échantillon, ce mode utilise l'interaction pointe-surface dans le domaine répulsif. La pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée. Pour ce mode, les images sont obtenues en déplaçant la pointe parallèlement à la surface de façon à ce que la répulsion exercée par celle-ci reste constante au cours du balayage (image isoforce). Le mode de travail à force constante (déflexion constante) est généralement utilisé pour caractériser les surfaces rugueuses, afin d'éviter l'endommagement des pointes.



Le mode non-contact ou « tapping » :

Le mode tapping est un mode dans lequel la pointe vient « toucher » la surface d'un échantillon par intermittence, la pointe étant solidaire d'un cantilever et étant excitée dans ce mode à une fréquence f , s'approche et s'éloigne périodiquement de la surface. Ce mode utilise, lui, les forces attractives. Le cantilever oscille avec une fréquence proche de sa résonance. Les images sont obtenues en maintenant l'amplitude ou la fréquence de l'oscillation constante.

2.1.2 Dispositif expérimental

Les images présentées dans cette thèse ont été réalisées avec les moyens de la plateforme AFM de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon. L'AFM utilisé est un microscope de type digital 3100 (DI 3100) (figure 2.3).

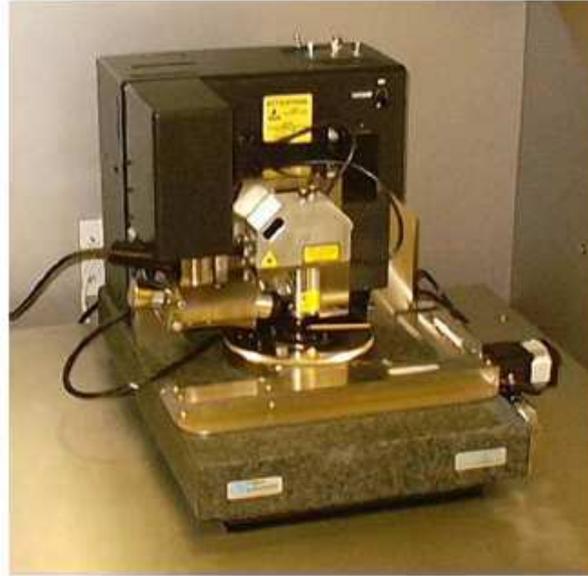


Figure 2.3 : Photographie du microscope AFM D3100. [1]

Un faisceau laser provenant d'une diode émettant dans le rouge, focalisé sur l'extrémité du cantilever où la sonde est fixée, est réfléchi vers un détecteur fixe qui convertit la lumière détectée en une tension électrique. En faisant déplacer la position de la sonde sur la surface, l'extrémité du cantilever vibre en fonction de la nature de l'interaction avec la surface, ce qui conduit à un changement dans la direction du faisceau réfléchi. Le signal électrique fourni par le détecteur traduit le mouvement du micro-levier.

2.2 Spectroscopie de Photoluminescence :

La photoluminescence est une technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Elle permet d'étudier les propriétés intrinsèques et extrinsèques (défauts) du matériau. Les principales informations fournies par cette technique sont :

- la valeur de la largeur de la bande interdite E_g , la composition d'alliage pour les matériaux ternaires et quaternaires, les propriétés intrinsèques du matériau par l'intermédiaires des recombinaisons radiatives des porteurs libres ou des excitons ;
- le désordre d'alliage, les effets de localisation ;
- la structure électronique des semi-conducteurs (niveaux d'énergie, offset des bandes, énergie d'activation,...) ;
- les défauts légers et profonds ;
- les impuretés radiatives (donneurs ou accepteurs) et les centres profonds par l'intermédiaire des transitions extrinsèques. Dans ce dernier cas, l'échange de porteurs entre les bandes d'énergie du semi-conducteur et les niveaux des centres profonds ne doit pas faire intervenir un couplage avec les phonons si important que les transitions associées en deviennent non radiatives.

Dans toutes les applications technologiques à base des matériaux semi-conducteurs, dopés ou non, le contrôle de la présence des impuretés est très important. En effet, ce sont les impuretés

et les défauts ponctuels, plus particulièrement leurs niveaux d'énergies introduits dans la bande interdite du matériau semi-conducteur, qui déterminent les propriétés électroniques de ce dernier. Il existe plusieurs types de défauts :

- des atomes étrangers (dopants ou impuretés résiduelles);
- des défauts de structure cristalline (centre non radiatif, dislocation, précipités).

En réalité, ces imperfections peuvent exister simultanément dans les matériaux. Donc, il n'est pas facile de distinguer entre les effets d'une espèce et d'une autre sur les propriétés électroniques du matériau semi-conducteur. Pour remédier à ce problème, une bonne connaissance des propriétés intrinsèques du matériau et un contrôle parfait des impuretés sont nécessaires. C'est pour cette raison que la spectroscopie optique est considérée comme un outil très important. En général, les impuretés peu profondes, ayant une énergie d'ionisation inférieure à 100meV, sont connues comme centres de recombinaisons radiatives efficaces.

La largeur des raies de photoluminescence est en relation directe avec les densités d'impuretés. Ceci rend cette technique d'analyse à la fois qualitative et quantitative.

2.2.1 Principe

La photoluminescence (PL) consiste en la création de paires électron-trou par absorption de photons et la désactivation de ces paires par divers processus radiatifs. Elle peut s'effectuer soit par excitation intrinsèque (création des paires électron-trou par absorption de photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite) soit par excitation extrinsèque (par absorption de photons d'énergie inférieure au gap, la transition se fait de l'impureté vers les bandes) :

- recombinaisons intrinsèques : bandes de conduction-bande de valence, bande excitonique-bande de valence.
- recombinaisons extrinsèques : sur des niveaux créés dans la bande interdite par les défauts et les impuretés.

Le principe des mesures de photoluminescence repose sur l'analyse des photons émis par les recombinaisons radiatives possibles dans le matériau après excitation. Ces mesures se font en trois étapes [2] (figure 2.4) :

- i. Excitation de la surface de l'échantillon par un faisceau laser d'une énergie lumineuse $h\nu_{ex}$ supérieure ou égale à la bande interdite E_g du semi-conducteur (création des paires électron-trous par absorption d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite du semi-conducteur).
- ii. Thermalisation des paires électrons-trous photo-crées aux extrema des bandes ou au niveau des impuretés en quelques picosecondes par interaction avec les phonons ; les électrons se désexcitent vers le bas de la bande de conduction et les trous vers le haut de la bande de valence.
- iii. Recombinaison radiative des paires électrons-trous : les paires électrons-trous thermalisées se recombinent en émettant un photon d'énergie $h\nu_{em}$, soit égale à l'énergie de la bande interdite, soit égale à l'écart énergétique entre le premier niveau de

confinement des électrons et celui des trous lourds. L'autre partie de porteurs se recombine non radiativement (par émission de phonons).

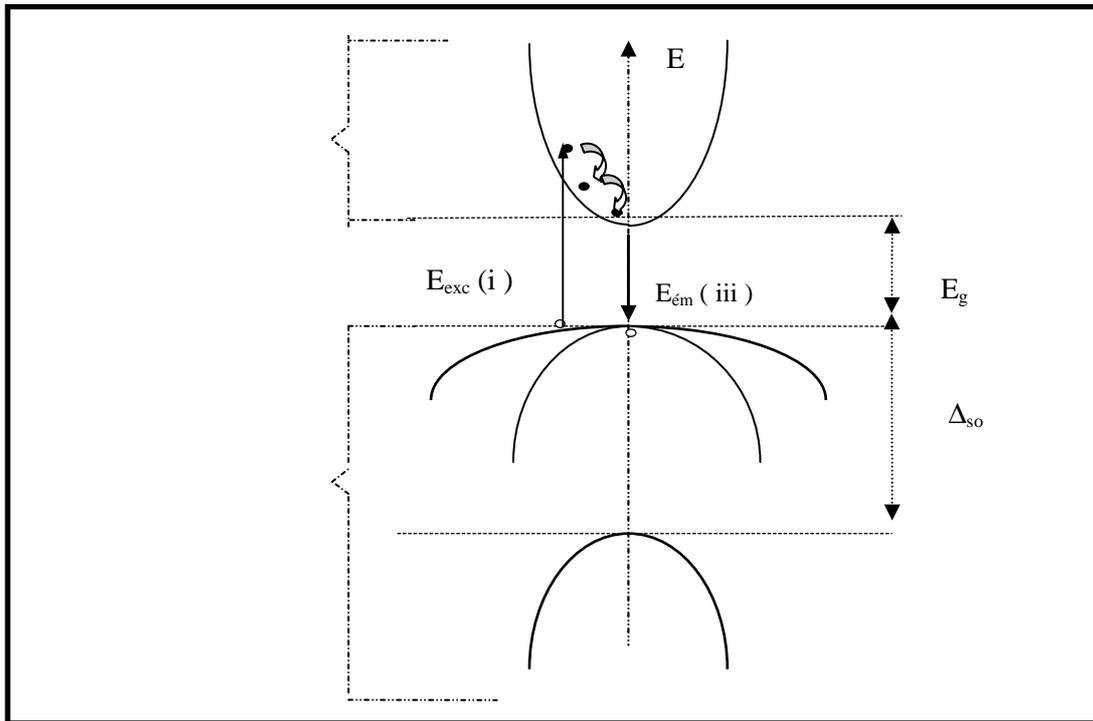


Figure 2.4 : Principe de photoluminescence

L'analyse des spectres de la photoluminescence permet de déterminer les niveaux électroniques entre lesquels le processus d'émission radiatif a eu lieu, et de comprendre la nature de ce processus. La luminescence émise au cours des recombinaisons radiatives est analysée à l'aide d'un monochromateur en fonction de la longueur d'onde, puis détectée et stockée afin d'être traitée.

La PL est une technique de caractérisation qui présente plusieurs avantages :

- C'est une technique non destructive ;
- Elle fournit principalement des informations sur les propriétés des porteurs minoritaires, donc elle est complémentaire aux techniques de caractérisations électriques. En effet, la longueur de diffusion et l'efficacité quantique peuvent être déduites à partir de l'étude des trajectoires de recombinaisons. Ces quantités sont influencées par le dopage. Quand la densité des paires électrons-trous photo-crées est plus importante que la concentration des porteurs libres (condition de haute excitation), les propriétés des porteurs majoritaires sont aussi accessibles.
- Elle est sensible aux espèces chimiques des impuretés, qui peuvent être détectées même à des faibles densités.

Cependant, la photoluminescence a aussi quelques difficultés :

- Les informations quantitatives sur la densité du dopage ou sur la concentration des pièges sont difficiles à obtenir ;

- Elle fournit des informations sur les transitions radiatives, alors que, les processus de recombinaisons non radiatives sont étudiés indirectement.

2.2.2 Dispositif expérimental

Dans ce paragraphe, nous décrivons le dispositif expérimental du Laboratoire de Physique des Semi-conducteurs et des Composantes Electroniques de l'Université de Monastir en Tunisie que nous avons utilisé pour étudier la photoluminescence de nos échantillons (figure 2.5).

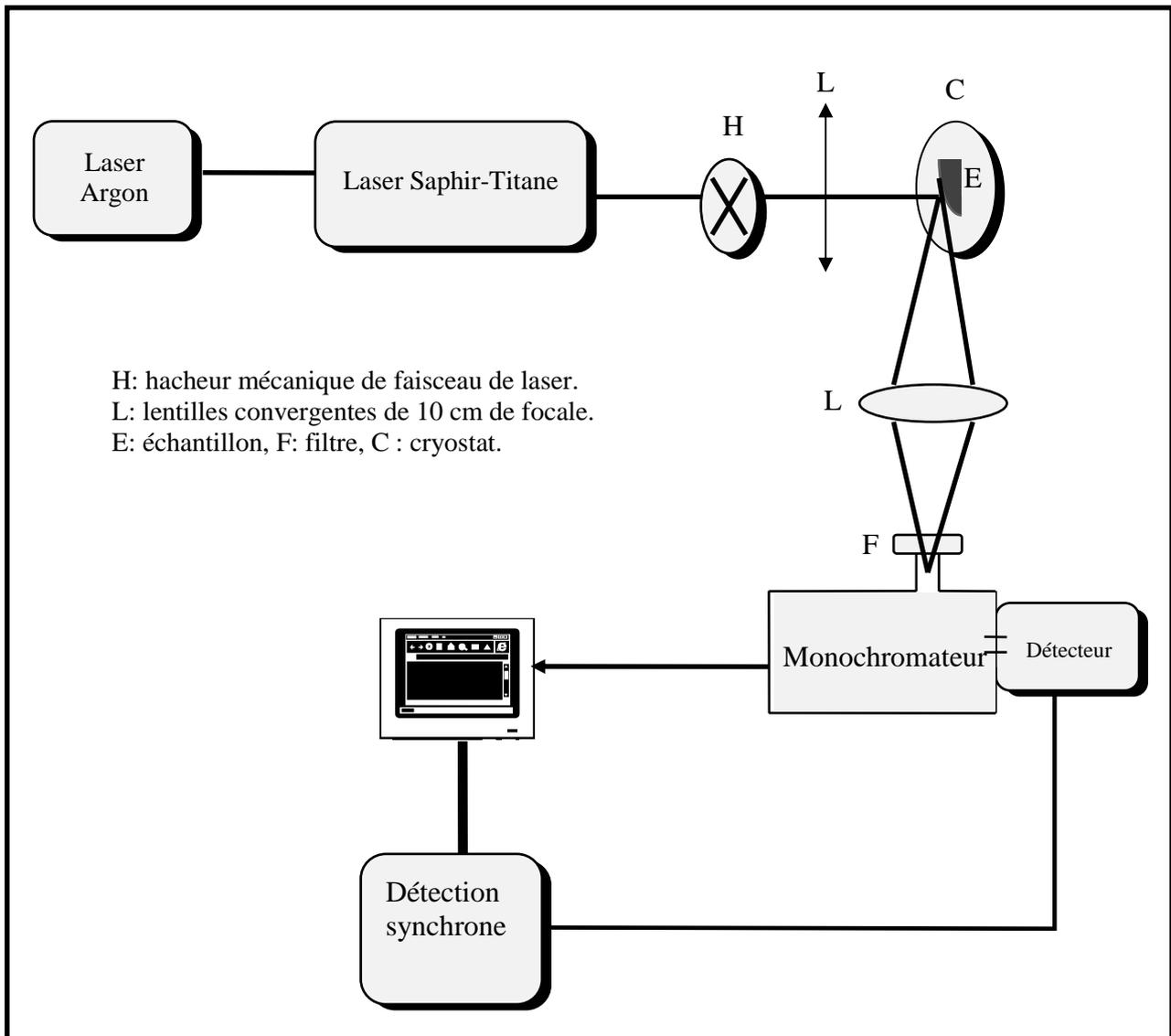


Figure 2.5 : Dispositif expérimental de la photoluminescence.

L'appareillage dont le schéma synoptique est présenté sur la figure 2.5 comprend essentiellement :

Une source d'excitation :

Notre source d'excitation est une source de lumière monochromatique, qui est : soit un laser à gaz d'Argon ionisé, modèle 201706S de Spectra-Physics, pour l'excitation par une raie

verte (5145 Å), soit un laser Saphir Titane accordable en longueur d'onde, modèle 3900S de Spectra-Physics, pompé par le laser à Argon, pour une excitation entre 7000 et 10000 Å.

Une optique de collection :

Cet ensemble sert à filtrer et à focaliser le rayonnement laser sur l'échantillon à étudier. Ce dernier est placé dans un cryostat à circulation fermée d'Hélium. La lumière excitatrice est collectée et focalisée sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un jeu de lentilles. La lumière émise est aussi collectée et focalisée à l'aide d'un deuxième jeu de lentilles sur la fente d'entrée d'un monochromateur.

Un monochromateur à réseau :

C'est un monochromateur (Jobin-Ivon HRD1) de distance focale 0.6 m. Il comporte essentiellement deux réseaux de diffraction plans, des miroirs sphériques concaves et deux fentes de sortie (axiale et latérale) réglables. Il permet l'utilisation simultanée de deux détecteurs. Le défilement est assuré par un moteur pas à pas guidé par un pupitre de commande.

Un détecteur :

A la sortie du monochromateur choisi selon la gamme spectrale d'émission des structures étudiées, la luminescence est détectée. Pour nos échantillons, nous avons utilisé soit le détecteur S_1 dont la gamme spectrale varie entre 3000 et 10500 Å, soit le détecteur InGaAs dont la gamme spectrale varie entre 8000 et 16000 Å.

Le détecteur transforme le signal optique en un signal électrique. Dans le cas du détecteur S_1 , le signal est amplifié par un préamplificateur dont la gamme du gain est comprise entre 10 et 10^4 . Puis le signal électrique amplifié est filtré par une détection synchrone dont le rôle est d'extraire le signal du bruit. Le signal de référence nécessaire pour la synchronisation est délivré par un hacheur mécanique placé sur le chemin du faisceau laser. Le spectre de photoluminescence est obtenu en enregistrant la variation de l'intensité du signal (I_{PL}) à la sortie de la détection synchrone en fonction de la longueur d'onde d'émission. Après détection et traitement, le signal est transmis à un ordinateur qui pilote toute la manipulation.

Un système cryogénique :

Le refroidissement de l'échantillon est assuré par un ensemble cryogénique composé d'un compresseur à hélium et d'une cryopompe. Le système est à circulation fermée d'hélium. La régulation de la température est assurée par le système «Lake Shore cryotonics». La mesure de la température est réalisée à l'aide d'une diode silicium sensible entre 1.7 K et 400 K, montée sur le porte-échantillon. Dans la tête du cryostat contenant l'échantillon doit régner un vide de 10^{-3} Pa.

2.3 Photoréflexivité

Nous présentons dans cette partie le principe de la photoréflexivité (PR) ainsi que le dispositif expérimental de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon utilisé pour nos mesures.

Cette partie est consacrée à la description du principe de base de la spectroscopie de modulation optique. Cette technique constitue un outil très puissant pour la caractérisation des structures semi-conductrices, depuis les premiers résultats obtenus sur le matériau «bulk»

GaAs [3], puis ceux sur des structures quantiques [4], des semi-conducteurs (matériau massif) [5], des microstructures, et des nanostructures [6,7]. Depuis, la PR a été appliquée à la caractérisation de microstructures, de nanostructures et de composants III-V. Elle présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres techniques de caractérisations optiques et électriques: une grande sensibilité liée au caractère différentiel de la technique, et un caractère non destructif (pas de contact électrique, pas d'attaque chimique), les mesures pouvant être effectuées à température ambiante.

2.3.1 Principe de la spectroscopie de modulation optique (photoréflexivité)

Le principe de base de la spectroscopie de modulation est d'obtenir la dérivée par rapport à l'énergie d'un spectre optique (réflexion R, transmission T...) d'un échantillon en modifiant de différentes manières les conditions de mesure. En appliquant une perturbation périodique à l'échantillon étudié, on peut mesurer simultanément les changements normalisés correspondants sur :

$$\text{la réflectivité } \frac{\Delta R}{R} \text{ ou la transmission } \frac{\Delta T}{T}.$$

En effet, la réponse spectrale d'un matériau peut être modifiée directement en appliquant une perturbation périodique externe. L'application d'une telle modulation perturbe le cristal à travers sa fonction diélectrique, ce qui provoque des modifications des propriétés optiques du semiconducteur. Les variations périodiques imposées sur les paramètres étudiés (comme la réflectivité) ont l'avantage de fournir un caractère différentiel aux spectres faisant ressortir les singularités qui sont par exemple les transitions interbandes.

La fonction diélectrique du matériau est modifiée en appliquant une perturbation externe, et la variation de réflectivité qui en résulte est liée à la variation $\Delta\epsilon$ par l'équation de Séraphin [8] :

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\epsilon_1, \epsilon_2)\Delta\epsilon_1 + \beta(\epsilon_1, \epsilon_2)\Delta\epsilon_2$$

α et β sont appelés les coefficients de Séraphin et sont fonction de la constante diélectrique non perturbée. $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$ sont les variations des constantes diélectriques dues aux perturbations et elles sont reliées entre elles par les relations de Kramers-Kronig. Au voisinage du gap fondamental d'un matériau massif, il a été démontré que $\beta \approx 0$, ce qui simplifie l'équation comme suit $\Delta R/R \approx \alpha\Delta\epsilon_1$.

Il existe plusieurs techniques de modulation, parmi lesquelles on peut citer :

- La photoréflexivité (PR): un faisceau laser modulé est superposé au faisceau de mesure
- L'électroréflexivité (ER): un champ électrique périodique est appliqué à l'échantillon
- La thermoréflexivité (TR): la température de l'échantillon est modulée, ce qui induit une modulation du gap.

2.3.2 Banc expérimental

Comme cela a déjà été indiqué, en PR, il faut moduler le coefficient de réflexion de façon optique à l'aide d'une faible perturbation périodique pour obtenir la dérivée par rapport à

l'énergie du spectre de réflectivité. Les variations sont mesurées en utilisant une technique de détection synchrone. Le banc expérimental est présenté sur la figure 2.6.

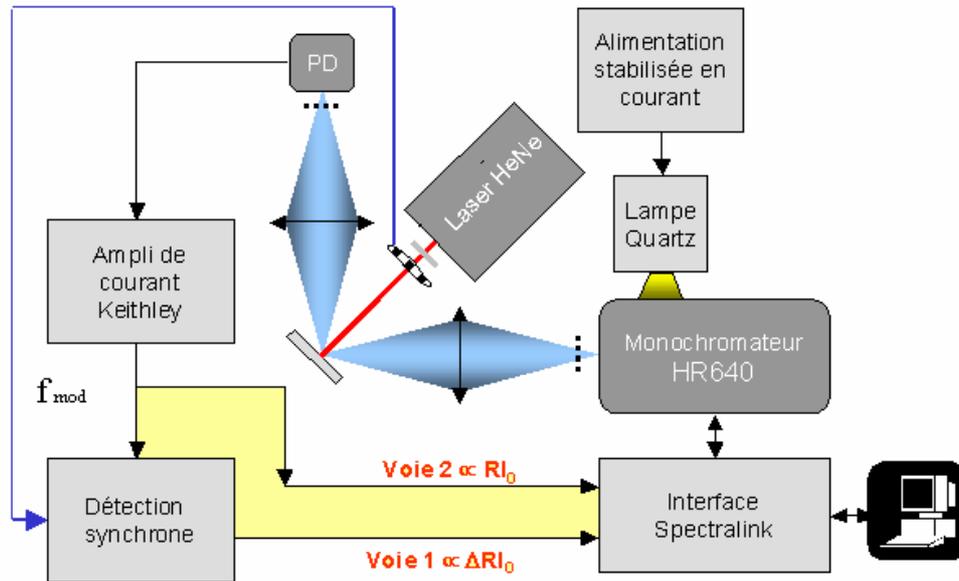


Figure 2.6 : Montage expérimental de la photoréflectivité [9]

Dans notre cas, la perturbation provient d'un laser HeNe (632.8 nm) échantillonné (faisceau pompe) à une fréquence de 320 Hz. Le faisceau test (ou sonde) est obtenu en dispersant la lumière blanche issue d'une lampe quartz tungstène halogène, régulée en courant, à travers un monochromateur Jobin-Yvon HR 640 équipé d'un réseau de 600 traits/mm. Ce faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille biconvexe. Le faisceau réfléchi est focalisé à l'aide d'une autre lentille biconvexe sur une photodiode InGaAs ou Si selon la gamme d'énergie considérée. Un appareil Keithley convertit le courant de la photodiode en tension, avec un gain allant jusqu'à 10^{10} V/A. Deux voies d'acquisition permettent ensuite d'acquérir un signal proportionnel à R et un signal proportionnel à ΔR via la détection synchrone qui utilise la fréquence du hacheur de faisceau mécanique comme référence. Avant de faire la division numérique des signaux des voies 1 et 2, on soustrait au signal ΔR le fond continu dû essentiellement à la photoluminescence induite par l'excitation laser. Ensuite, la division donne le signal de PR $\Delta R/R$. La résolution spectrale de ce montage est de 25 \AA/mm de fente du monochromateur, et la résolution spatiale est de l'ordre du mm.

2.4 Mesures électriques

Dans ce paragraphe, nous présenterons les techniques de caractérisation électrique utilisées pour étudier les propriétés électriques de nos structures InN/InP. Nous décrivons ici sommairement les deux bancs de mesures utilisés et leurs principes. La présentation complète de la théorie est complètement décrite, par exemple, dans la thèse de B. Akkal [10]. Les expériences de mesures électriques ont été effectuées au Laboratoire AMEL de l'Université de Sidi Bel Abbès (Algérie).

2.4.1 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.

Dans une application de mesure, 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 par laquelle on polarise l'échantillon. A partir des contacts avant et arrière, on polarise le substrat. La figure 2.7 illustre le circuit de mesure.

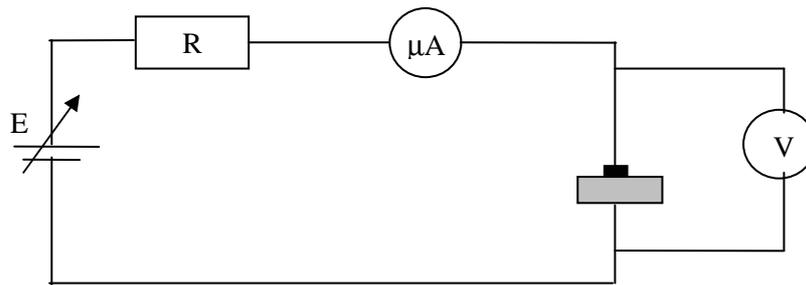


Figure 2.7 : Banc de mesure électrique de la caractéristique I (V).

2.4.2 Description du banc de mesures C (V) :

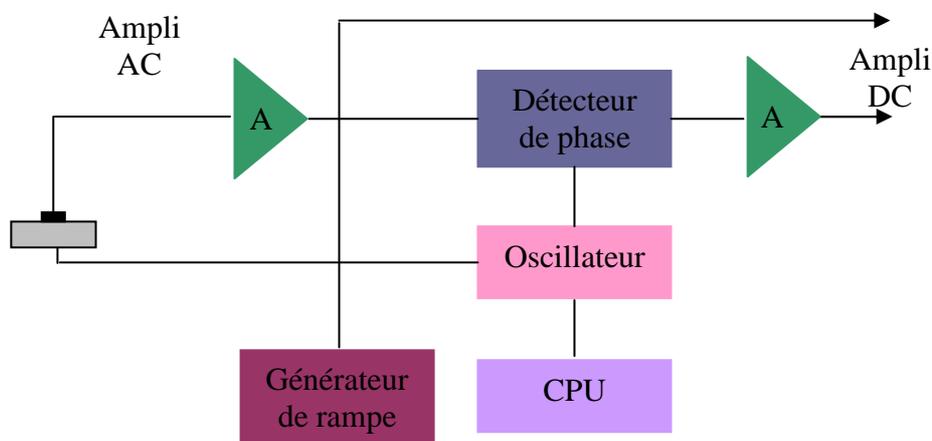


Figure 2.8 : Banc de mesure électrique de la caractéristique C (V).

Les mesures sont réalisées en haute fréquence (**1MHz**) à l'aide d'un banc de mesure capacité-tension de modèle « KEITHLEY Test System. 590 CV Analyser » (figure 2.8). Le banc 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. Le tout est piloté par un ordinateur relié par une carte d'interface au banc de mesure. Le logiciel adapté au banc de mesure nous facilite la manipulation, et les résultats sont directement visualisés sur le moniteur.

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 ».

2.5 Conclusion

Ce chapitre a eu pour objet de présenter les techniques d'analyses ex-situ (principe théorique) que nous avons utilisées, et de décrire les dispositifs expérimentaux complémentaires qui ont permis l'étude de nos échantillons.

Références du chapitre 2

- [1] E. Tranvouez,
Nanolithographie par anodisation locale en microscopie à force atomique sur le phosphore d'indium pour des applications optoélectroniques,
Thèse de docteur d'université, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005,
n°DU 2005 ISAL 0096
- [2] L. Pavesi, M. Guzzi,
J. Appl. Phys. 75 (1994) 4779
- [3] R. E. Nahory, J. L. Shay,
Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1569
- [4] O. J. Glembocki, B. V. Shanabrook,
Superlattices and microstructures, 3 (1987) 235
- [5] F. H. Pollak,
Modulation spectroscopy of semiconductor microstructures, In Handbook on semiconductors, edited by M. Balkanski (North-Holland, New-York, 1994).
- [6] W.-H. Chang, Hsiang-Yu Chen, H.-S. Chang, W.-Y. Chen, T. M. Hsu, T.-P. Hsieh, J.-I. Chyi, N.-T. Yeh,
Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 131917
- [7] H. Chouaib, N. Chauvin, C. Bru-Chevallier, C. Monat, P. Regreny, M. Gendry,
Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 90
- [8] B.O. Seraphin, N. Bottka,
Phys. Rev. 145 (1966) 628.
- [9] H. Chouaib,
Spectroscopie de modulation optique pour la qualification d'hétérostructures GaAsSb/InP destinées à la réalisation de TBH ultra-rapides,
Thèse de docteur d'université, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005,
n°DU 2005 ISAL 0124
- [10] B. Akkal,
Simulation, caractérisation électrique et structurale des diodes Schottky Au/InP(100) et Au/InSb/InP(100)
Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel Abbes, Algérie, Mai 2002.

Chapitre 3:

Elaboration et caractérisation des structures InN/InP

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés physiques de nos structures. A partir d'une étude approfondie en spectroscopies Auger et XPS in situ, puis par PL et des mesures électriques ex-situ, nous déterminerons certaines propriétés de ces structures (niveau de fermi de surface, bande d'énergie interdite). La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour la conception de composants à partir de ces structures. Nous mettrons également en évidence certaines particularités de ces hétérostructures (effets de localisation) en exploitant les mesures de PL.

3.1 Introduction

Depuis plusieurs années, l'équipe « Surface et Interface » du laboratoire LASMEA s'intéresse à la nitruration des semi-conducteurs III-V ainsi qu'à la croissance de nitrures sur ces substrats. Elle a pu, dans un premier temps, mettre en évidence les mécanismes de nitruration de la face (100) du phosphure d'indium et déterminer les conditions optimales de croissance de la couche tampon de type InN sur l'InP (100). Ces conditions ont été déterminées par les travaux antérieurs réalisés sur la nitruration de l'InP (100) : la température a été déterminée par Y. Ould-Metidji [1] et le temps d'exposition au flux d'azote ainsi que l'angle d'incidence du flux par rapport à la surface de l'échantillon ont été déterminés par M. Petit [2]. Tous ces résultats nous ont permis de trouver dans quelles conditions expérimentales le processus de nitruration de la surface d'InP (100) était le plus efficace : après un nettoyage ionique de la surface d'InP (100) sous ultravide permettant d'obtenir une surface riche en In, une température de 250°C et 40 minutes d'exposition sous un flux d'azote rasant par rapport à la surface de l'échantillon permettent de réaliser les deux premières couches d'InN sur l'InP (100).

L'objectif de mon travail a été de concevoir des couches plus épaisses d'InN sur l'InP tout en réalisant une étude des propriétés physiques de ses structures. En enrichissant en indium la surface nitrurée à l'aide d'une cellule d'évaporation, puis en effectuant la nitruration de ces couches, nous avons pu réaliser 4 couches d'InN/InP (100). Ces différentes étapes ont été suivies par des mesures en AES, XPS-UPS in situ puis par PL, C (V)-I (V) ex-situ. Ces mesures nous ont permis de relier la qualité de ces couches aux processus d'élaboration sous ultravide.

3.2 Préparation des surfaces d'InP (100) avant nitruration

Les substrats de phosphure d'indium utilisés au cours de cette étude proviennent de la société Crystal Impact. Ils se présentent sous la forme de plaquettes circulaires d'un diamètre d'environ 50 mm et d'une épaisseur de 400 μm . Ils ont été réalisés par tirage Czochralski et ont ensuite découpés suivant le plan cristallographique (100) dans des lingots monocristallins. Ces plaquettes ont subi un polissage mécano-chimique, ce qui leur confère une surface de qualité optique, mais le séjour prolongé à l'atmosphère ambiante provoque la pollution de la surface par diverses impuretés (carbone et oxydes). Afin de remédier à ce problème de contamination, nous procédons dans un premier temps à un nettoyage chimique ex-situ.

3.2.1 Préparation chimique des substrats d'InP (100)

Le processus de nettoyage adopté au laboratoire est composé de bains successifs de méthanol, d'acide sulfurique et de brome [3]. L'acide joue le rôle de solvant et le décapage chimique se fait par le brome et le méthanol. La succession de bains est telle qu'elle évite les mélanges acide-alcool (qui favorise la formation de carbone) et brome-eau nuisibles à un bon état optique de la surface. La séquence de nettoyage est explicitée sur la figure 3.1.

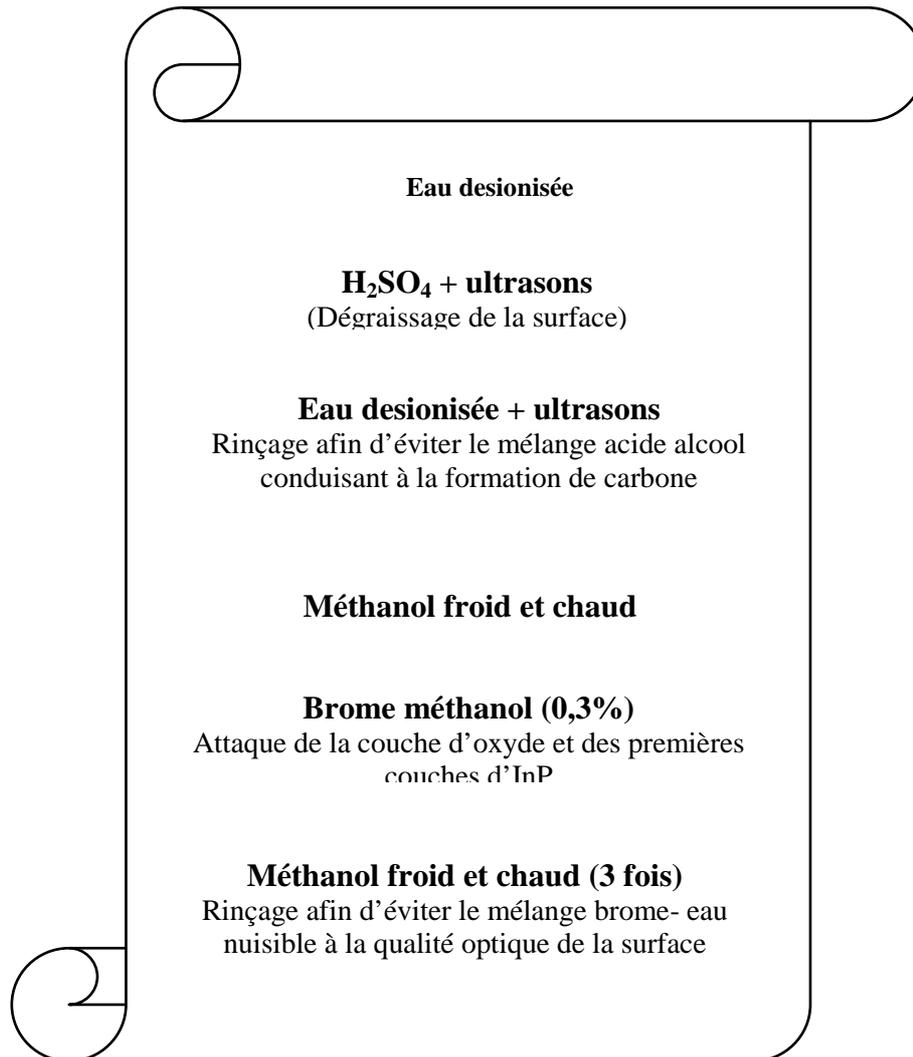


Figure 3.1 : Séquence de nettoyage chimique des substrats d'InP (100) [3]

Une fois nettoyés chimiquement, ces échantillons sont introduits immédiatement sous ultravide afin de vérifier l'état de leur surface. Les spectres Auger réalisés révèlent encore la présence de carbone et d'oxygène mais en plus faible quantité. Par conséquent, un nettoyage in situ des substrats est indispensable à l'obtention d'une surface exempte de contamination.

3.2.2 Bombardement ionique des substrats d'InP (100) avec des ions Ar⁺

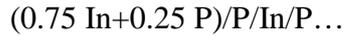
L'obtention d'une interface de bonne qualité entre le substrat InP et les futures couches de nitrures nécessite l'élimination de ces impuretés. Cette élimination se fait grâce à un bombardement de la surface par un faisceau d'ions d'argon.

Celui-ci est réalisé au moyen d'un canon à ions conventionnel (RIBER CI 10) décrit dans le chapitre 1. Le compromis entre un nettoyage suffisant et une faible perturbation de la surface a été déterminé lors de précédentes études [4].

Les paramètres expérimentaux du bombardement ionique que nous avons utilisés sont les suivants [5] :

- Pression d'argon dans l'enceinte : 10^{-2} Pa
- Energie cinétique des ions d'argon : 300 eV
- Densité de courant du faisceau : $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

L'analyse Auger montre alors que toute trace de contamination a disparu. Des travaux antérieurs ont été réalisés pour déterminer la composition de la surface juste propre [5]. L'interprétation des spectres Auger expérimentaux a pu être réalisée en utilisant des modèles d'empilement de différentes monocouches. Il en résulte deux sortes possibles de composition :



ou



La distinction entre ces deux cas a pu être effectuée en utilisant la spectroscopie E.P.E.S. Les variations des coefficients de réflexion élastique ont été calculées à l'aide de modèles basés sur un empilement de couches atomiques pour différentes énergies, et comparés aux résultats expérimentaux.

Il est clairement apparu que seul le modèle $(0.75 \text{ In} + 0.25 \text{ P})/\text{P}/\text{In}/\text{P} \dots$ était valable [5] (Figure 3.2).

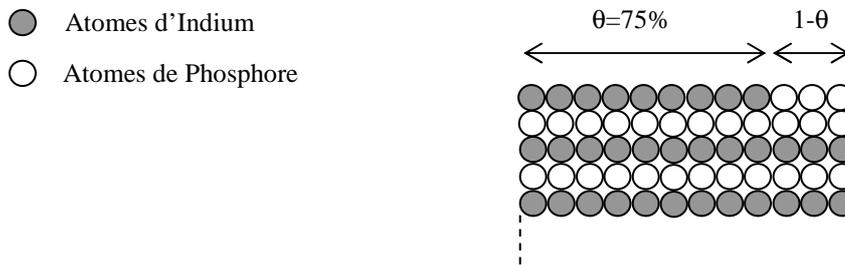


Figure 3.2 : Représentation de la surface d'InP (100) propre juste après un nettoyage ionique.

Dans le but de mettre en valeur l'importance de la durée du bombardement ionique, cette étude a été complétée [6]. Les spectres obtenus ont permis d'en déduire une évolution rapide de la surface sous l'effet du faisceau d'argon. En effet, sous l'effet de bombardement ionique, il se produit un départ préférentiel des atomes de phosphore et la création d'indium métallique sous forme de petites cristallites à la surface de l'InP (100) avec une taille nanométrique [7]. Ces cristallites couvrent en moyenne 25% de la surface avec une hauteur moyenne de 4 monocouches atomiques. L'évolution de la surface d'InP (100) sous l'effet du bombardement ionique est schématisée sur la figure 3.3.

D'après les travaux précédents, juste après le nettoyage chimique, la surface des substrats d'InP(100) est principalement contaminée par un peu moins de deux monocouches de carbone et ces couches de carbone sont éliminées au bout de six minutes de décapage ionique. La surface correspond alors à celle modélisée par la figure 3.3 (b). Il y a ensuite formation des cristallites d'indium entre environ la sixième et la dixième minute de bombardement et la

surface se stabilise vers 15 minutes. Cette valeur a été choisie d'après les travaux antérieurs réalisés par M. Petit [2].

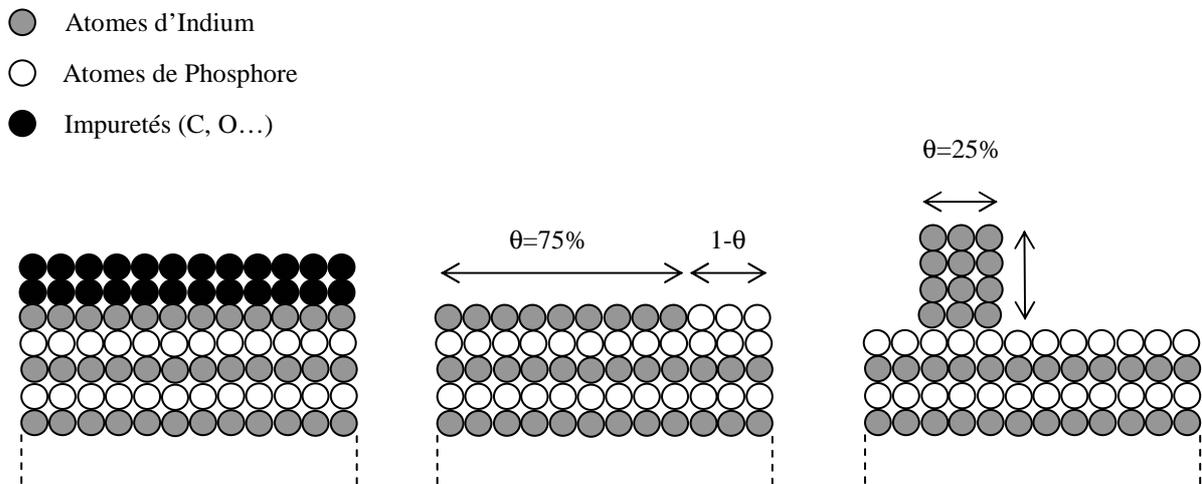


Figure 3.3 : Représentation de la surface d'InP (100) : a) surface juste avant le bombardement ionique, b) surface propre après le bombardement ionique, c) surface après un bombardement ionique prolongé : présence de cristallites d'indium métallique [5].

Cette étape de création des cristallites d'indium métallique est cruciale dans le processus de nitruration des échantillons d'InP (100) puisqu'elles vont servir de précurseur pour former les couches de nitrure. C'est pour cela qu'avant chaque expérience de nitruration, un contrôle de la surface est effectué pour vérifier l'état de celle-ci, s'assurer qu'aucune couche de contamination ne subsiste et veiller à que l'on obtienne bien la quantité d'indium voulue.

En nous basant sur les travaux précédents, nous avons effectué un bombardement ionique après avoir vérifié notre surface de départ et remarqué la présence d'oxyde après nettoyage chimique.

3.2.2.1 Etude du nettoyage ionique par SR-XPS

Lors d'un run au synchrotron Elletra à Trieste (Italie) sur la ligne MSB (chapitre 1), des spectres SR-XPS ont été réalisés. Ils nous ont permis de suivre l'évolution des contributions In-P volume, In-P surface et In-In surface des trois surfaces d'InP (100) ayant subi un nettoyage chimique puis un bombardement ionique pendant une même durée de 30 minutes avec un courant de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (figure 3.4). Le nettoyage ionique dépend de la configuration de la chambre d'analyse (canon à ions –échantillon), d'où le choix d'une durée de bombardement de 30 minutes.

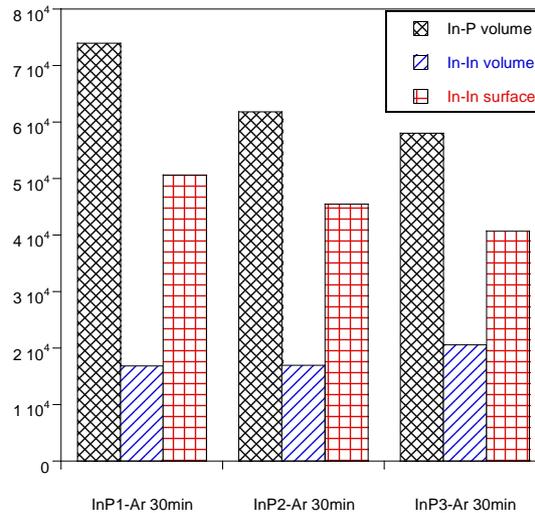


Figure 3.4 : Evolution des différentes contributions de l'In pour 3 échantillons d'InP après bombardement ionique.

Sur la figure 3.4, les surfaces obtenues pour les différentes contributions de l'In sont différentes d'un échantillon à l'autre. En effet, pour un même temps de bombardement ionique (30 minutes), nous n'avons pas la même quantité de liaisons In-In de surface, et il en est de même pour la liaison In-P de volume. Donc sur le même type de substrat, nous n'avons pas forcément la même surface de départ, ce qui veut dire qu'il n'y a pas la même quantité initiale de contaminants. Ainsi, une même durée de bombardement n'entraînera pas forcément l'obtention d'une surface bien propre, et n'implique pas non plus l'obtention de la même quantité d'indium métallique dont nous avons besoin pour la nitruration.

D'où l'idée de réaliser une courbe de calibration de façon à estimer d'une part le temps de bombardement d'Ar⁺ pour chaque échantillon, et à connaître d'autre part la quantité d'indium présente sur la surface. En effet, il suffit avant chaque bombardement de réaliser une étude Auger. En situant les intensités Auger de nos différents composants (In, P, O, C) obtenus après un nettoyage chimique sur la courbe de calibration, il sera alors possible de connaître le temps de bombardement nécessaire pour chaque surface étudiée. Avec une durée précise du bombardement d'Ar⁺ et en se limitant à la phase de nettoyage, il est possible d'obtenir un bon rapport phosphore/indium, de manière à avoir des surfaces InP (100) non perturbées par l'excès d'indium métallique. Il nous faut en effet l'équivalent d'une seule couche d'indium pour réaliser la première nitruration, c'est-à-dire l'obtention de deux couches d'InN/InP.

3.2.2.2 Etude et suivi du bombardement ionique par AES :

Les variations des pics Auger I_P, I_{In}, I_C et I_{Ox} correspondant respectivement au phosphore, à l'indium, au carbone et à l'oxygène sont présentées en fonction de la durée du bombardement ionique sur la figure 3.5.

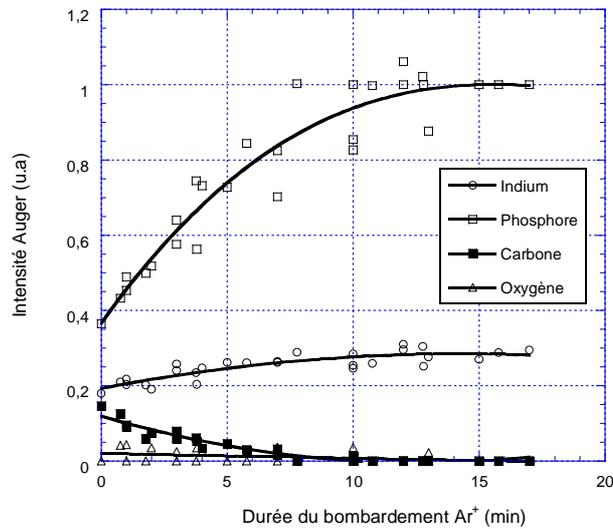


Figure 3.5 : Evolution des signaux Auger du carbone, de l'indium, de l'oxygène et du phosphore en fonction de la durée de bombardement ionique.

Nous constatons que les hauteurs de pics des signaux Auger In et P conservent un niveau constant, dès la disparition du carbone et de l'oxygène, malgré le prolongement du bombardement ionique [4]. Pour une surface exempte de contamination (Ox et C), le rapport P/In reste constant et égal à 4.

Le but de cette courbe est de connaître la surface de départ pour chaque expérience. Elle nous permet d'estimer le temps de bombardement nécessaire pour éliminer toutes les couches de contaminations et avoir un bon rapport phosphore/indium. Cette étape est cruciale et permet d'obtenir la quantité d'indium métallique nécessaire pour le processus de nitruration.

3.3 Elaboration des structures de quatre monocouches d'InN/InP

3.3.1 Intérêt

Après nettoyage ionique, la surface est perturbée et présente de nombreux défauts, ce qui la rend impropre à l'élaboration de composants électroniques. En effet, des études sur des diodes Schottky élaborées sur une telle surface ont montré une mauvaise interface avec migration d'indium et de phosphore lors d'un dépôt d'or [8,9,10]. Cette diffusion a été interprétée comme étant due au fait que les premières couches du substrat possèdent un plus grand nombre de dislocations et de défauts que le volume. Donc la passivation des surfaces est un point crucial pour la réalisation des composants de hautes performances à base d'InP [11].

De nombreux travaux ont été effectués pour stabiliser cette surface par nitruration [1, 2]. Des expériences de spectroscopie Auger, complétées par des études de photo émission, ont démontré que les atomes d'azote se combinent avec les atomes d'indium métallique pour former une couche tampon d'InN préalable à la croissance d'un film d'InN plus épais. Cependant, une fois que la quantité d'indium métallique présente à la surface est consommée

par les atomes d'azote pour former 2 couches d'InN/InP, le processus s'inverse. En effet, les couches de nitrures réalisées se détériorent après un prolongement de plus de 40 minutes sous flux d'azote. Il est alors nécessaire de réaliser un dépôt d'indium sur cette surface nitrurée afin de poursuivre la nitruration.

3.3.2 Réalisation de quatre monocouches d'InN/InP

L'élaboration de quatre couches d'InN sur des substrats InP (100) a été réalisée dans le bâti n°1 équipé d'un analyseur à champ retardateur et d'un canon à électrons coaxial permettant d'effectuer des analyses par spectroscopie d'électrons Auger au cours des différentes étapes.

La première étape du processus de la réalisation de ces quatre couches d'InN sur des substrats d'InP (100) est basée sur la création de cristallites d'indium métalliques par les ions argon. Ensuite, le substrat subit une première nitruration : la surface du substrat est soumise à un flux d'azote actif (N , N^+) produit par une source à décharge (Glow Discharge Cell, GDS), la pression d'azote dans l'enceinte est de 10^{-1} Pa. Le courant échantillon est mesuré pendant les expériences pour s'assurer de la stabilité du plasma dans la source GDS. Ce courant est de l'ordre de $0.6 \mu A.cm^{-2}$. Cette valeur indique une présence importante d'espèces ionisées N^+ et N_2^+ dans le flux d'azote, la création de plasma étant à 2000 V. Pendant l'exposition au flux d'azote, le substrat d'InP (100) est maintenu à une température de $250^\circ C$. Cette température permet d'activer les espèces neutres et ioniques en surface, favorisant ainsi la nitruration. Elle a été choisie d'après des travaux antérieurs réalisés sur la nitruration des substrats d'InP (100) par Y. Ould-Metidji [1].

Dépôt d'Indium sur InN/InP (100)

Puisque la première nitruration des substrats a consommé les cristallites d'indiums créés par le bombardement ionique, nous avons alors besoin d'une troisième étape supplémentaire dans le processus afin de pouvoir épaissir nos films d'InN. Cette étape consiste à déposer au préalable une quantité d'indium contrôlée sur la surface du substrat nitruré. Pour ce dépôt, nous avons utilisé une cellule d'évaporation d'indium de type Knudsen décrite dans le chapitre 1.

Epaississement des couches d'InN/InP (100) par une deuxième nitruration

Cette étape consiste à nitrurer, c'est-à-dire à consommer par les atomes d'azotes la quantité d'indium déposée lors de l'étape précédente. Cette deuxième nitruration se fait dans les mêmes conditions que la première nitruration.

3.4 Analyses structurales

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

- par spectroscopie d'électrons Auger dans le bâti ultravide équipé d'un analyseur RFA (l'énergie primaire des électrons étant égale à 2200 eV et les spectres étant enregistrés en mode direct).
- par spectroscopie XPS/UPS sur la ligne MSB du synchrotron de Trieste (Italie) équipé d'un analyseur hémisphérique (HSA). Les niveaux de cœur In_{3d} et P_{2p} et la bande de valence ont été enregistrés.

3.4.1 Analyse AES du pic d'In

3.4.1.1 La transition $In_{M_{45}N_{45}N_{45}}$: suivi en AES

Nous avons suivi l'évolution des pics Auger de l'indium In_{MNN} tout au long du processus in situ. La figure 3.6 présente la transition Auger d'indium et de l'azote obtenue en mode direct.

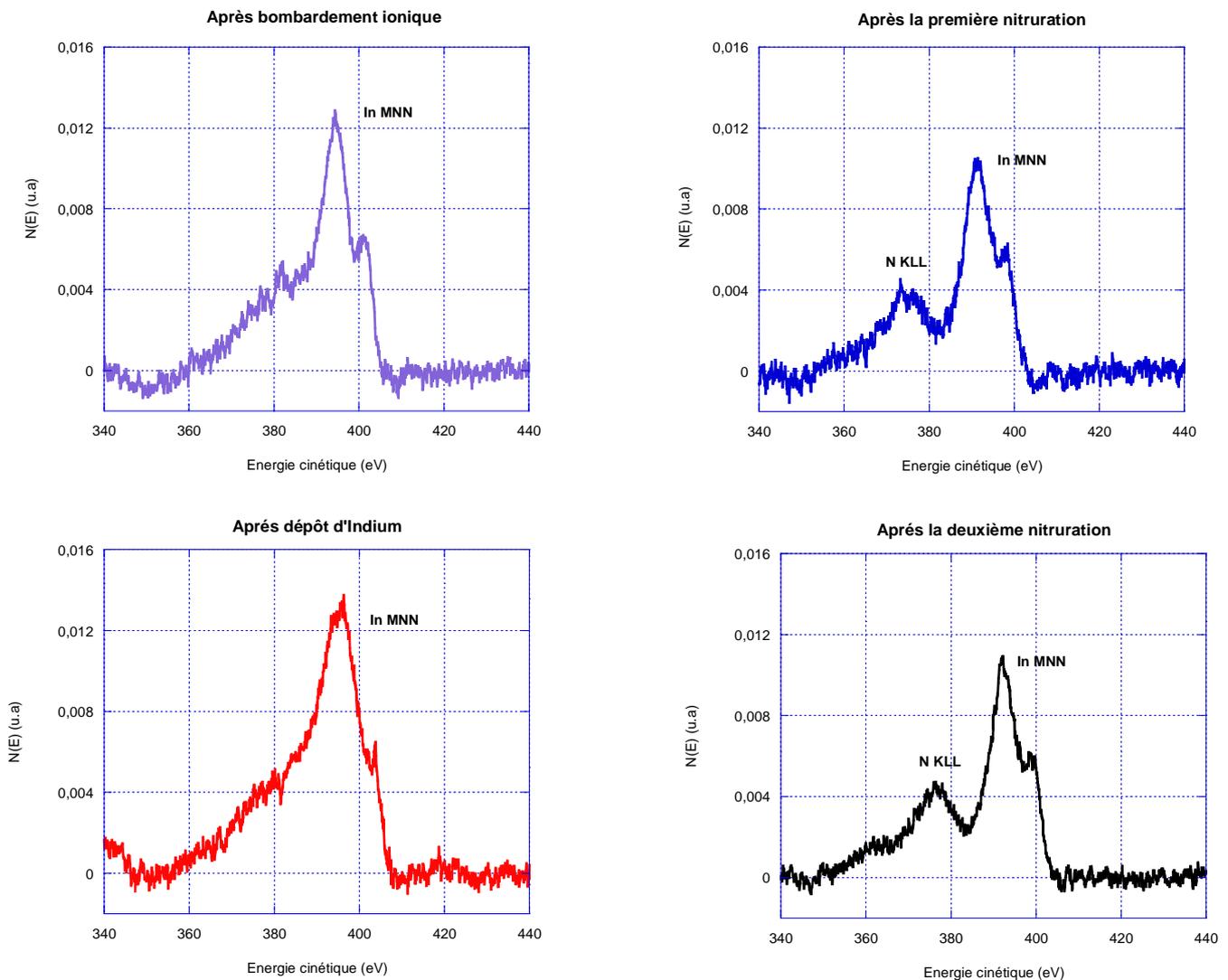


Figure 3.6 : Evolution du pic d'indium au cours de processus pour la réalisation de quatre monocouches d'InN/InP (100) : (a) après bombardement ionique, (b) après la première nitruration, (c) après dépôt d'indium, (d) après la deuxième nitruration.

Nous remarquons que la transition $N_{KL23L23}$ apparaît après la première nitruration (figure 3.6 (b)), confirmant ainsi la présence d'azote à la surface du substrat. Ces atomes d'azote ont consommé les atomes d'indium afin de former les deux premières couches d'InN. L'apparition des atomes d'azote a été accompagnée d'une atténuation du signal d'indium (figure 3.6 (b)). Ensuite, à partir de la figure 3.6 (c), nous pouvons remarquer que le signal Auger de l'indium a augmenté, ce qui est expliqué par le dépôt d'indium. Nous allons vérifier la quantité d'indium déposé dans le paragraphe suivant : « Modélisation des résultats Auger de la transition d'Indium In_{MNN} ». Enfin, nous observons sur la figure 3.6 (d) une atténuation du signal d'indium et une réapparition du signal d'azote après une deuxième nitruration qui est expliqué par un nouvel arrangement des atomes d'indium et des atomes d'azote sur la surface.

3.4.1.2 Résumé du processus de nitruration

Les deux premières couches de nitrure d'indium se forment au bout de 37 minutes sous flux d'azote. La totalité des cristallites d'indium est consommé. Il n'est plus alors possible de former du nitrure d'indium. Une couche d'indium est alors déposée afin de réaliser deux autres couches d'InN en surface lors d'une deuxième nitruration. La Figure 3.7 résume les quatre étapes d'élaboration des quatre couches d'InN/InP (100).

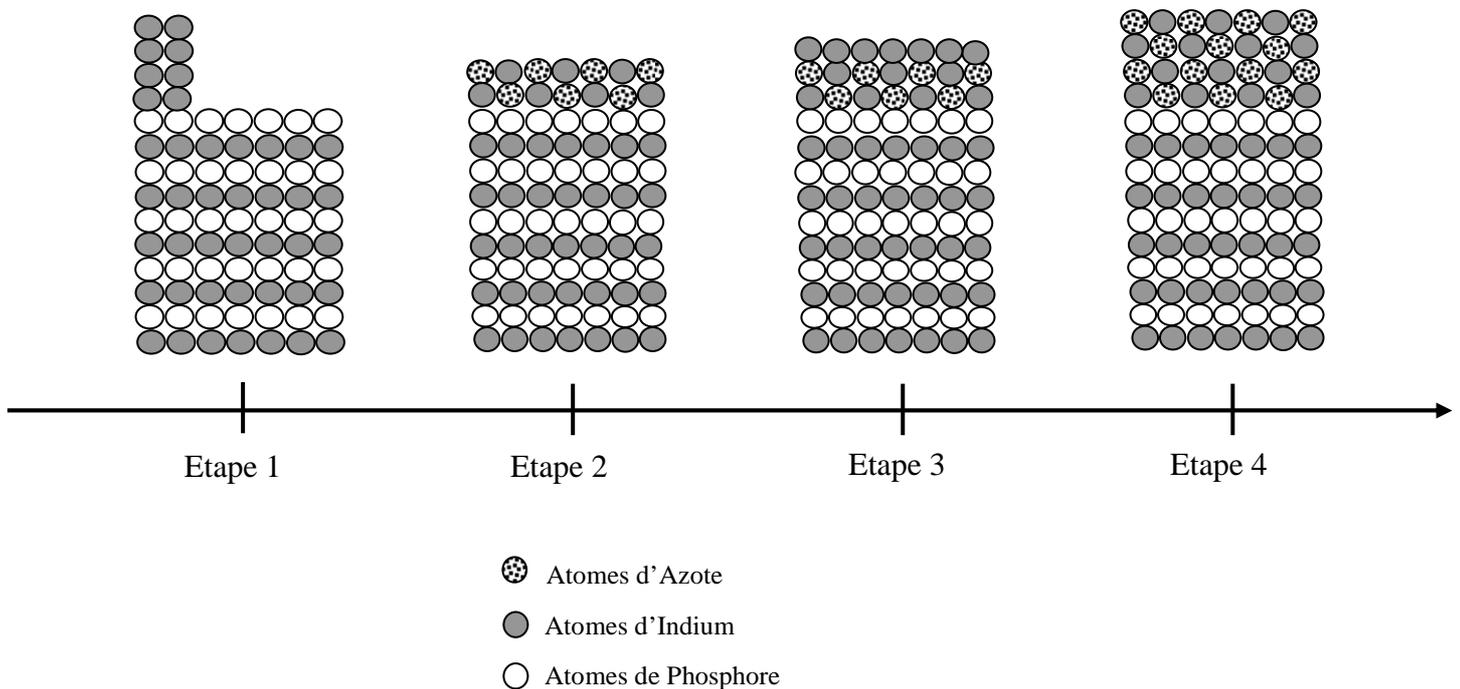


Figure 3.7 : Schématisation des différentes étapes du processus de la formation de la structure InN/InP(100)

3.4.1.3 Modélisation des résultats Auger de la transition d'indium In_{MNN}

Pour une meilleure analyse quantitative des résultats expérimentaux, nous avons utilisé une modélisation des intensités Auger des différentes transitions mises en jeu. Ces modélisations sont basées sur des modèles théoriques qui sont représentés sous forme de couches atomiques empilées. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux résultats issus de la modélisation.

Modèle après nettoyage ionique

Après nettoyage ionique, la surface d'InP (100) est schématisée sur la figure 3.8.

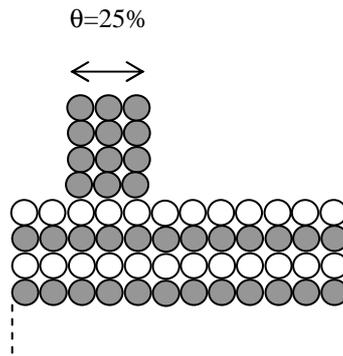


Figure 3. 8 : Représentation de la surface d'InP (100) après bombardement ionique (étape 1 du processus)

L'intensité du signal Auger de l'indium est alors définie comme suit :

$$I_1 = I_A + I_B$$

Contribution A : atomes d'indium présent à l'intérieur du substrat (I_A)

Contribution B : atomes d'indium présent dans les cristallites (I_B)

$$I_A = 0.25\alpha_{\text{In}}^4 \frac{\alpha_{\text{In}}}{1 - \alpha_{\text{In}}^2} i_{\text{In}} + 0.75 \frac{\alpha_{\text{In}}}{1 - \alpha_{\text{In}}^2} i_{\text{In}}$$

$$I_B = 0.25(1 + \alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 + \alpha_{\text{In}}^3) i_{\text{In}}$$

où i_{In} est l'intensité d'une monocouche atomique d'indium

et $\alpha_{\text{In}} = \alpha_{\text{In}/\text{In}} = \alpha_{\text{In}/\text{P}} = \exp\left(\frac{-d}{b\lambda_i}\right)$ le coefficient d'atténuation du signal d'indium par une monocouche atomique d'indium ou de phosphore.

On obtient donc :

$$I_1 = \left[0.25\alpha_{\text{In}}^4 \frac{\alpha_{\text{In}}}{1 - \alpha_{\text{In}}^2} + 0.75 \frac{\alpha_{\text{In}}}{1 - \alpha_{\text{In}}^2} + 0.25(1 + \alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 + \alpha_{\text{In}}^3) \right] i_{\text{In}}$$

Remarque : Pour un R.F.A., la constante spécifique b de l'analyseur, résultant d'une intégration sur les directions possibles d'émission des électrons Auger, est de 0.85 [12]. On en déduit la formule générale du coefficient d'atténuation :

$$\alpha_{\text{In}} = \exp\left(\frac{-d}{0.85\lambda_i}\right)$$

d : épaisseur d'une monocouche traversée par le signal.

λ_i : libre parcours moyen inélastique des électrons Auger calculé avec la formule TPP-2M [13].

Les données nécessaires aux calculs des signaux théoriques sont regroupées dans le tableau suivant :

| | Indium |
|------------------|--------|
| d (nm) | 0.3 |
| λ_i (nm) | 1.2 |
| α_{In} | 0.71 |

Tableau 3.1 : Valeurs utilisées pour les calculs de modélisation de nos structures.

Modèle après nitruration (2InN)

Après la première nitruration, et en faisant l'hypothèse que deux monocouches d'InN stœchiométriques recouvrent toute la surface du substrat d'InP (100), la nouvelle structure peut être schématisée selon figure 3.7 (étape 2).

À partir de la figure 3.7, différentes contributions peuvent être trouvées dans un InP nitruré : la contribution In-N et celles des atomes d'indium présents dans le substrat (In-P).

L'intensité des atomes d'indium venant de la contribution In-N est donnée par l'expression suivante :

$$I_D = 0.5 i_{In} + 0.5 \alpha_{In} i_{In}$$

L'intensité théorique venant des atomes d'indium présents dans le volume du substrat (In-P) est écrite :

$$I_E = \frac{\alpha_{In}^3}{1 - \alpha_{In}^2} i_{In}$$

Ainsi l'intensité théorique du signal d'Auger d'indium après la première nitruration I_2 est égale à $I_E + I_D$, d'où :

$$I_2 = \left[0.5 (\alpha_{In} + 1) + \frac{\alpha_{In}^3}{1 - \alpha_{In}^2} \right] i_{In}$$

Nous avons comparé le rapport expérimental $\frac{I_2}{I_1}$ avec le rapport théorique.

Le rapport expérimental est égal **0.82** et la valeur théorique du rapport $\frac{I_2}{I_1}$ donne **0.8**.

Cela confirme que toutes les cristallites d'indium ont été consommées et que l'on a bien deux monocouches d'InN/InP.

Modèle après dépôt d'indium

Afin de vérifier si une couche d'indium a bien été évaporée sur l'InN/InP (100), nous avons comparé les rapports des signaux Auger expérimentaux de l'indium aux variations théoriques issues d'un modèle de condensation de l'indium en couche (figure 3.7 - étape 3).

D'après cette schématisation, l'intensité théorique du signal d'Auger de l'indium peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$I_3 = \alpha_{In} I_2 + i_{In}$$

I_2 est l'intensité théorique du signal Auger de l'indium après la première nitruration,

$$\text{d'où } I_3 = \left[1 + 0.5 \alpha_{In} (\alpha_{In} + 1) + \frac{\alpha_{In}^4}{1 - \alpha_{In}^2} \right] i_{In}$$

En comparant le rapport expérimental $\frac{I_3(In)}{I_2(In)}$ qui est égal à **1,27** avec le rapport théorique qui

est égal à 1,3, nous confirmons donc que l'indium est déposé sous forme d'une monocouche d'indium sur l'InN/InP et non pas sous forme d'îlots qui n'auraient pratiquement pas pu être calibrés au signal d'indium.

Modèle après une deuxième nitruration

Après la seconde nitruration (étape 4 de la figure 3.7) la surface est en toute logique couverte par quatre couches de nitrure. Un raisonnement semblable aux précédents a été appliqué, pour quatre monocouches d'InN/InP, permettant d'obtenir les équations suivantes.

L'intensité de l'indium venant de la contribution InN s'écrit :

$$I_F = 0.5 (1 + \alpha_{In} + \alpha_{In}^2 + \alpha_{In}^3) i_{In}$$

L'intensité venant de l'indium présent dans le volume du substrat (In-P) est donnée par :

$$I_G = \frac{\alpha_{In}^5}{1 - \alpha_{In}^2} i_{In}$$

Ainsi $I_4 = \left[0.5 \frac{1 - \alpha_{In}^4}{1 - \alpha_{In}} + \frac{\alpha_{In}^5}{1 - \alpha_{In}^2} \right] i_{In}$ est l'intensité théorique de signal d'Auger d'indium après

la seconde nitruration.

La valeur expérimentale du rapport $\frac{I_4}{I_2}$ est **1**. La valeur théorique vaut 1.04.

Les rapports expérimentaux concordent avec les rapports théoriques, ce qui valide les modèles et confirme que quatre monocouches sont présentes sur la surface (100) de l'InP.

3.4.1.4 Déplacement de la transition Auger $In_{M_V N_{45} N_{45}}$

La figure ci-après (figure 3.9) présente le décalage en énergie de la transition Auger de l'indium au cours des différentes étapes d'élaboration des quatre couches d'InN/InP (100).

Ce déplacement en énergie de la transition Auger $In_{M_V N_{45} N_{45}}$ peut être expliqué par un changement de l'environnement chimique des atomes d'indium sur la surface. En effet, la

transition In_{MNN} concerne les niveaux de valence de l'atome d'indium, c'est-à-dire les niveaux qui vont être affectés par l'environnement chimique de l'atome.

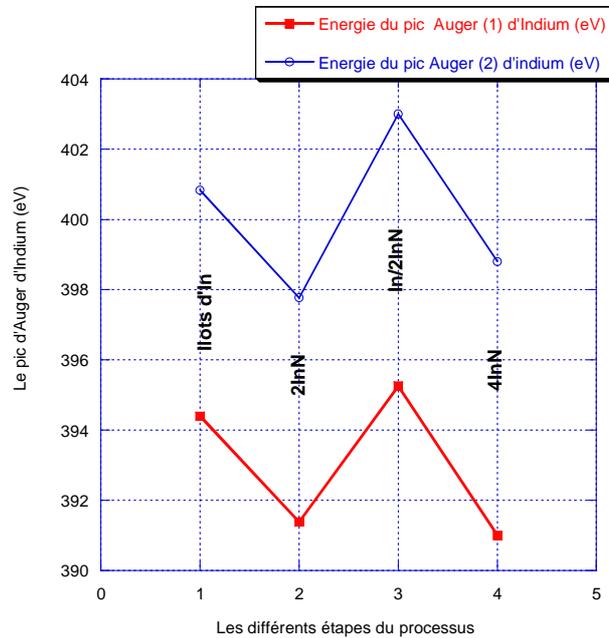


Figure 3.9 : Evolution de l'énergie du pic Auger de l'indium en fonction des différentes étapes du processus

Après bombardement ionique, la surface est riche en indium. Lors de la nitruration, des atomes d'azote vont se lier avec les atomes d'indium provenant des cristallites d'indium métallique, consommant les liaisons In-In. Un nouvel environnement chimique apparaît donc pour les atomes d'indium. La formation des liaisons In-N est responsable du décalage observé vers les énergies cinétiques inférieures (étapes 1 et 2). Ce décalage peut être expliqué par la différence d'électronégativité entre les espèces présentes autour des atomes d'indium. Ce décalage a également été observé lors de la nitruration du GaAs par Aksenov et al. [14].

Après le dépôt d'indium (étape 3), nous notons un décalage prononcé de l'énergie Auger de l'indium vers des énergies cinétiques plus élevées qui indique un environnement riche en indium. Enfin, après la deuxième nitruration, un décalage est observé vers les énergies cinétiques inférieures, ce qui montre à nouveau la création de liaisons In-N à la surface.

| Élément | Electronégativité |
|-----------|-------------------|
| Azote | 3.04 |
| Phosphore | 2.19 |
| Indium | 1.78 |

Tableau 3.2 : Electronégativité de l'azote, du phosphore et de l'indium

L'atome d'azote est plus électronégatif que l'atome de phosphore qui est plus électronégatif que l'indium. Le tableau 3.2 résume sur l'échelle de Pauling l'électronégativité des différents atomes.

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

$$E_C \approx E_M(Z) - E_N(Z) - E_N(Z)$$

M est un niveau énergétique plus profond donc moins affecté par un changement de l'environnement atomique et E_M reste constante lors de l'échange phosphore/indium/azote.

$$E_C = E_M - 2 E_N.$$

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

$$\left. \begin{aligned} E_C^{In-In} &= E_M - 2 E_N^{In-In} \\ E_C^{In-P} &= E_M - 2 E_N^{In-P} \\ E_C^{In-N} &= E_M - 2 E_N^{In-N} \end{aligned} \right\} E_C^{In-N} < E_C^{In-P} < E_C^{In-In}$$

ce qui explique les variations de l'énergie Auger de l'In au cours des différentes étapes du processus de nitruration.

Nous pouvons remarquer aussi que le décalage entre les étapes 1 et 2 est presque le même que celui observé entre les étapes 3 et 4, et sa valeur est de 2 eV. Ceci peut être expliqué par la nitruration d'une quantité équivalente à celle d'une couche d'indium, d'où la formation de deux nouvelles couches d'InN.

3.4.2 Etude du pic Auger du phosphore : transition P_{LMM}

3.4.2.1 La transition PLMM : évolution du rapport du phosphore (P-N)/(P-In)

La figure 3.10 présente respectivement les spectres Auger obtenus en mode direct des transitions LMM du phosphore tout au long du processus de nitruration. La figure 3.10 (a) présente le spectre Auger du phosphore après le nettoyage ionique de la surface d'InP (100). Le pic peut être décomposé en trois gaussiennes, représentatives des trois transitions LMM du Phosphore.

| Transitions | Energie cinétique (eV) |
|------------------------|------------------------|
| C | |
| $L_{III}M_I M_I$ | 99 |
| $L_{II}M_I M_I$ | 100 |
| B | |
| $L_{III}M_I M_{23}$ | 105 |
| $L_{II}M_I M_{23}$ | 106 |
| A | |
| $L_{III}M_{23} M_{23}$ | 117 |
| $L_{II}M_{23} M_{23}$ | 118 |

Tableau 3.3 : Récapitulatif des transitions Auger du pic de phosphore

Le tableau 3.3 résume les caractéristiques des transitions. Ces transitions font intervenir le niveau de valence L et sont donc sensibles à l'environnement chimique. Elles vont être associées à la liaison que forme le phosphore avec les espèces chimiques qui l'entourent.

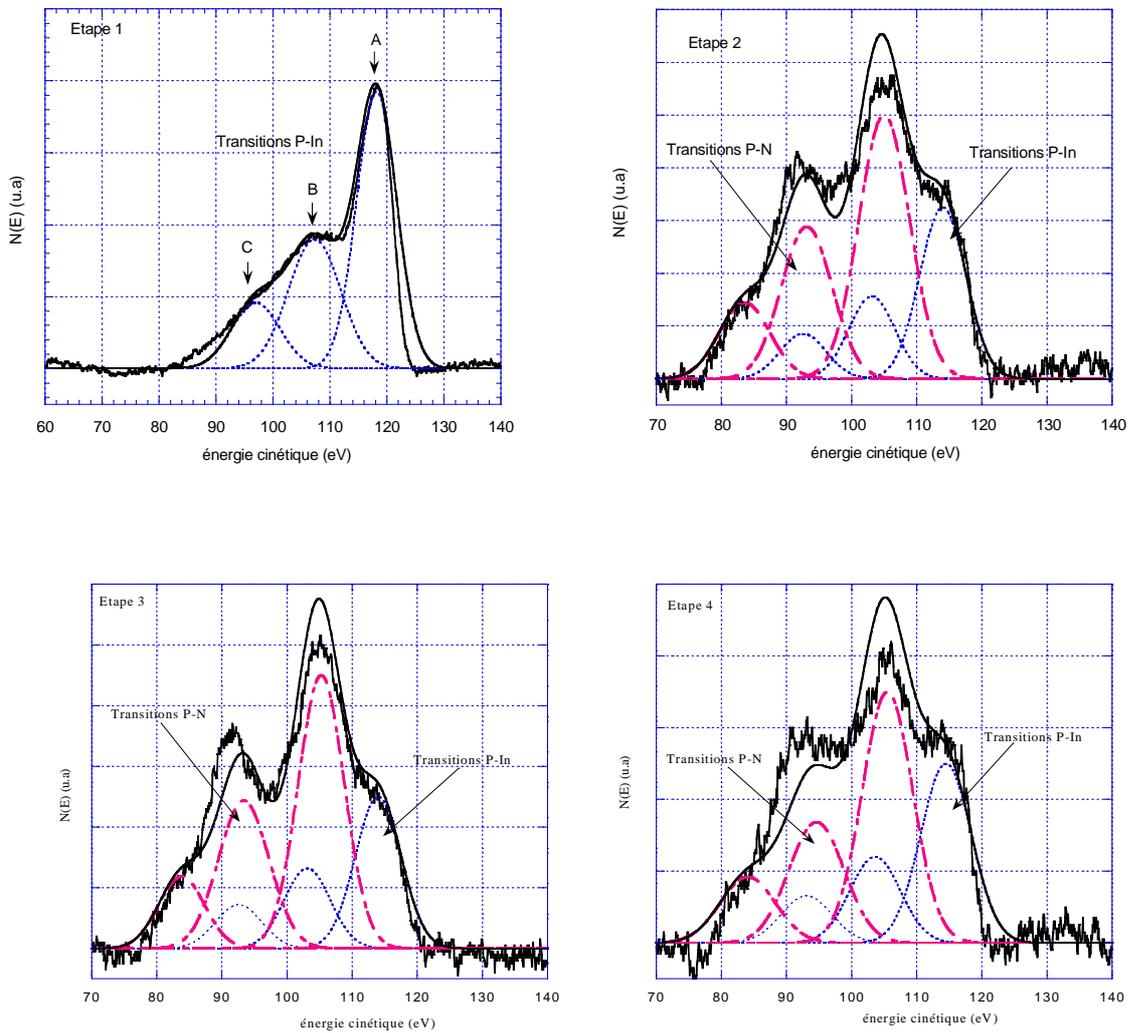


Figure 3. 10 : Décomposition du pic Auger du phosphore au cours des quatre étapes.

Après la première nitruration, on observe une forte évolution de la forme du pic Auger du phosphore : le pic n'est plus décomposable en une somme de trois gaussiennes mais en deux séries de trois gaussiennes. Ce deuxième groupe de trois gaussiennes qui apparaît est décalé de 9 eV vers les plus basses énergies cinétiques. L'apparition de cette nouvelle série de gaussienne est due à l'incorporation d'atomes d'azote en surface de l'échantillon.

De façon à suivre le processus, nous avons défini le rapport $R_{P-N/P-In}$ qui renseigne sur la proportion de liaisons P-N formées par rapport aux liaisons P-In :

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

Les variations de $R_{P-N/P-In}$ sont présentées sur la figure 3.11 :

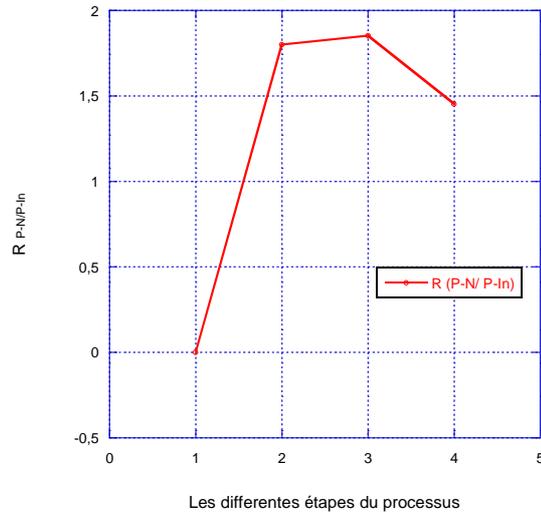


Figure 3.11 : Variation du rapport $R_{P-N/P-In}$ en fonction des étapes du processus de l'élaboration de 4 InN/InP(100).

A partir de cette courbe, nous pouvons remarquer $R_{P-N/P-In}$ a augmenté après la 1^{ère} nitruration, puis il est quasiment constant entre l'étape 2 (première nitruration) et l'étape 3 (dépôt d'indium) puis nous remarquons une faible atténuation après la deuxième nitruration. à partir de cette évolution nous pouvons conclure qu'il n'y a pas diffusion de phosphore dans les couches d'InN, cette courbe nous montre un phénomène d'interface de P-N

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

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

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

La figure 3.12 présente l'évolution de ces deux rapports lors de la nitruration.

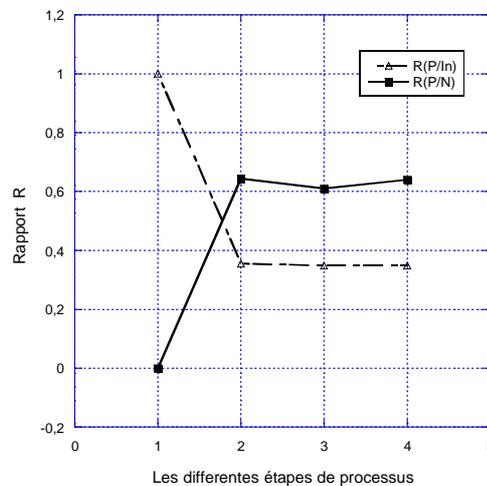


Figure 3.12 : Evolution de rapport Phosphore/Indium et Phosphore azote tout au long de la procédure des quatre monocouches d'InN

Nous pouvons distinguer sur la figure 3.12 que :

- R_{P-In} décroît rapidement après la première nitruration, puis reste presque constant entre l'étape 2 et l'étape 4.
- R_{P-N} augmente après la 1^{ère} nitruration, puis le rapport reste presque constant le long de processus. À partir de l'étape 2, on a toujours $R_{P/N} > R_{P/In}$

3.4.2.2 Modèle couche par couche pour le pic de phosphore :

Pour faire une comparaison avec nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé une modélisation des intensités Auger des transitions de phosphore. Ces modélisations sont basées sur les mêmes modèles structuraux du matériau (couche atomique par couche atomique).

Modèle après nettoyage ionique

Après nettoyage ionique, la surface de l'InP (100) est schématisée sur la figure 3.8.

L'intensité du signal Auger de phosphore est définie comme suit :

$$I_1 = I_A + I_B$$

Contribution A : atomes de phosphore présents sous les cristallites d'indium.

Contribution B : atomes de phosphore provenant de la surface libre.

$$I_A = 0.25 \alpha_p^4 \frac{1}{1 - \alpha_p^2} i_P$$

$$I_B = 0.75 \frac{1}{1 - \alpha_p^2} i_P$$

où i_P est l'intensité d'une monocouche atomique de phosphore.

$\alpha_p = \alpha_{P/In} = \exp\left(\frac{-d}{b\lambda_i}\right)$ le coefficient d'atténuation du signal du phosphore par une monocouche atomique d'indium.

d : épaisseur d'une monocouche traversée par le signal.

λ_i : libre parcours moyen inélastique des électrons Auger calculé avec la formule TPP-2M [13].

On obtient donc :

$$I_1 = \left(0.25 \alpha_p^4 \frac{1}{1 - \alpha_p^2} + 0.75 \frac{1}{1 - \alpha_p^2}\right) i_P$$

Les données nécessaires aux calculs des signaux théoriques sont regroupées dans le tableau suivant :

| | Phosphore |
|------------------|-----------|
| d (nm) | 0.3 |
| λ_i (nm) | 0.6 |
| α_p | 0.55 |

Tableau 3.4 : Valeurs utilisées pour les calculs de modélisation de nos structures.

D'où $I_1 = 1.1 i_P$

Modèle après nitruration (2InN)

Deux différentes contributions peuvent être trouvées dans une structure 2InN/InP : la contribution P-N provenant des atomes de phosphore à l'interface entre le substrat et les deux couches d'InN et les atomes de phosphore présents dans le substrat (P-In).

L'intensité des atomes de phosphore venant de la contribution P-N est donnée par l'expression suivante :

$$I_D = \alpha_p^2 i_p = 0.3 i_p$$

L'intensité théorique provenant des atomes de phosphore du substrat (P-In) est écrite :

$$I_E = \frac{\alpha_p^4}{1 - \alpha_p^2} i_p = 0.13 i_p$$

Ainsi, l'intensité théorique du signal d'Auger de phosphore après la première nitruration I_2 est égale à $I_E + I_D$:

$$I_2 = \frac{\alpha_p^2}{1 - \alpha_p^2} i_p$$

Ce qui nous donne $I_2 = 0.43 i_p$

Modèle après dépôt d'indium

Après le dépôt d'indium, la nouvelle structure est schématisée selon l'étape 3 de la figure 3.7. A partir de cette schématisation, l'intensité théorique du signal d'Auger du phosphore après le dépôt peut être calculée à partir de la formule suivante: $I_3 = \alpha_p I_2$ avec I_2 l'intensité théorique du signal Auger de Phosphore après la première nitruration

$$\text{d'où } I_3 = \frac{\alpha_p^3}{1 - \alpha_p^2} i_p = 0.23 i_p$$

Modèle après la deuxième nitruration

Après la seconde nitruration étape 4 de la figure 3.7, nous obtenons les équations suivantes :

L'intensité de phosphore venant de la contribution P-N s'écrit :

$$I_F = \alpha_p^4 i_p = 0.092 i_p$$

L'intensité venant du phosphore présent dans le volume du substrat (P-In) est donnée par:

$$I_G = \frac{\alpha_p^6}{1 - \alpha_p^2} i_p = 0.0393 i_p$$

Ainsi, $I_4 = \frac{\alpha_p^4}{1 - \alpha_p^2} i_p$ est l'intensité théorique de signal d'Auger de phosphore après la seconde nitruration ce qui nous donne $I_4 = 0.13 i_p$

L'évolution de tous les rapports théoriques sont présentés sur la figure 3.13.

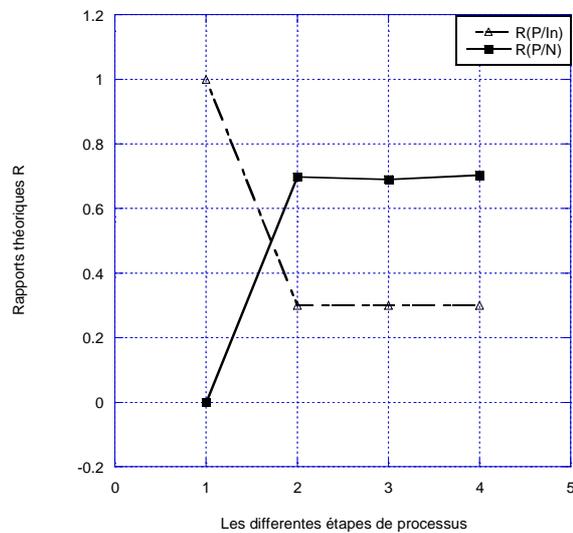


Figure 3.13 : Evolution de rapport théorique Phosphore/Indium et Phosphore azote tout au long de la procédure des 4 monocouches d'InN

A partir de la figure 3.13, nous pouvons remarquer que l'allure de l'évolution de rapports théorique correspond à l'allure de l'évolution des rapports expérimentaux. Nous pouvons distinguer que :

- R_{P-In} décroît après la première nitruration, puis il est constant entre l'étape 2 et l'étape 4.
- R_{P-N} augmente après la 1^{ère} nitruration, puis il reste constant entre étape 2 et 4. Nous notons bien qu'à partir de l'étape 2, on a toujours $R_{P/N} > R_{P/In}$

Ces résultats sont cohérents avec les résultats expérimentaux.

3.4.3 Etude par spectroscopie XPS-UPS

Des échantillons d'InP (100) bombardés ioniquement et des structures 2InN/InP et 4InN/InP recuites ont été étudiés au synchrotron Elletra à Trieste (Italie) sur la ligne MSB (chapitre 1). Les bandes de valences et les niveaux de cœur P2p, In3d ont été enregistrés pour des énergies de photons de 48 et 660 eV pour les bandes de valence et l'indium et de 191 eV pour le phosphore. La valeur de ces énergies a été choisie en fonction de la section efficace d'ionisation des éléments [15] : elle est maximale aux environs de 50 eV pour le niveau de cœur In4d et aux environs de 190 eV pour le niveau de cœur P2p.

Influence du bombardement ionique sur les surfaces d'InP (100)

La figure 3.14 montre les régions de bande de valence d'un InP (100) après 30 minutes de bombardement.

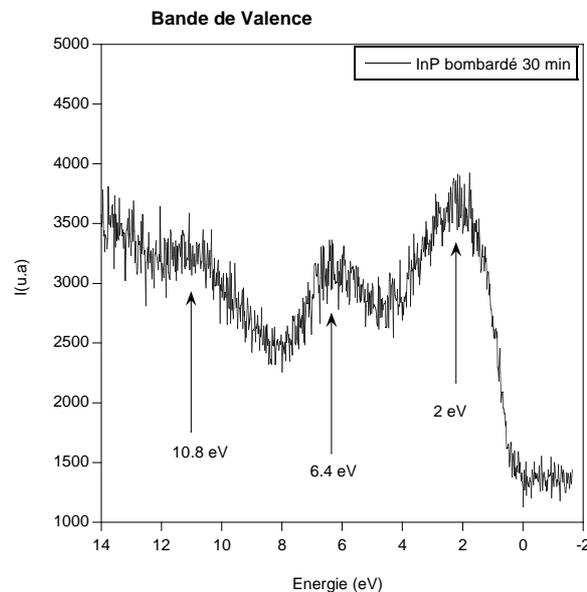


Figure 3.14 : Spectre de la bande de valence après 30 mn de bombardement ionique

Comme le montre la figure 3.14, le spectre de la bande de valence d'un InP bombardé présente trois pics caractéristiques correspondant aux trois types d'électrons de la bande de valence d'un semi-conducteur III-V [16]:

- à 10.8 eV, le premier pic représente l'électron de type s.
- à 6.4 eV, le second pic correspond à l'électron orbital sp.
- le troisième pic à 2 eV représente l'électron de type p.

Etude des structures 2InN/InP et 4InN/InP

Structure 2InN/InP

Dans cette partie, nous avons observé l'évolution des spectres de bandes de valence d'un InP (100) qui a subi le traitement suivant :

- bombardement ionique Ar^+ , $E = 200 \text{ eV}$, $I = 2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ min}$.
- nitruration $t = 40 \text{ min}$ (2 monocouches d'InN/InP (100)).
- recuit de la structure 2InN/InP (100) pendant 20 mn à $T = 450^\circ\text{C}$.

Ceux-ci sont présentés sur la figure 3.15 ci-dessous.

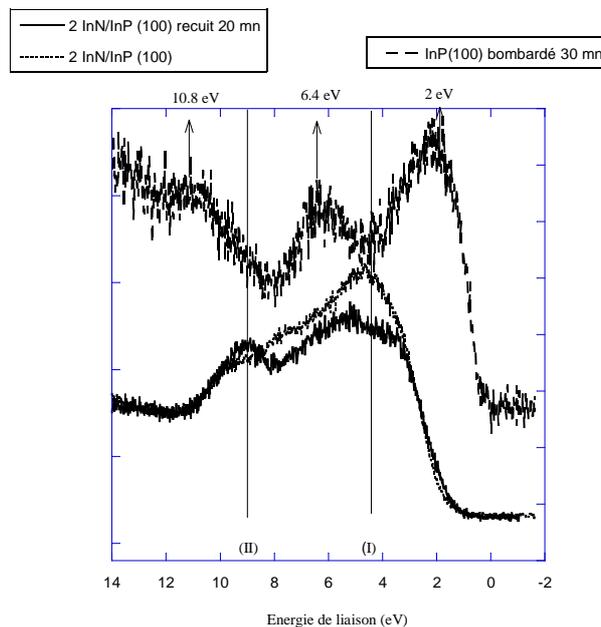


Figure 3.15 : Evolution de la bande de valence d'un InP (100) après bombardement ionique, après une nitruration et après recuit.

Le spectre de bande de valence pour l'InN est conforme aux résultats expérimentaux rapportés dans la littérature [17]. Il y a deux transitions principales, marquées I et II sur la figure 3.15. Ces deux transitions deviennent plus marquées après le recuit. Une comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les calculs théoriques de l'InN DOS qui prévoient deux états prononcés dans la bande de valence de l'InN [18, 19] montre une très bonne concordance dans les caractéristiques, principalement liées aux états 2p de l'azote, ainsi qu'une petite contribution des électrons d'In5s [20].

Après le bombardement ionique, le VBM (Valence Band Maximum) est à une énergie cinétique plus élevée par rapport au VBM après nitruration et après recuit. Ceci est expliqué par la richesse de la surface d'InP en indium métallique, ces cristallites d'indium métalliques qui sont ensuite consommées par les atomes d'azote pendant la nitruration.

Sur le spectre de la bande de valence d'un InP bombardé, nous avons noté trois transitions. Par contre, pour ce même InP nitruré, nous avons notés deux transitions principales. Si nous

voulons voir les étapes (bombardement, nitruration et recuit) en sens inverse, c'est-à-dire que l'on niture, on recuit puis enfin on bombarde, c'est comme si la transition II était divisée en deux pics après le bombardement. Ce dédoublement a été observé dans un InN bombardé [21].

Structure 4 InN/InP

Sur la figure 3.16, nous observons l'évolution de la bande de valence (figure 3.16 (a)) et le spectre O1s (figure 3.16 (b)) d'un 4InN/InP (100) avant et après deux temps de recuit (20 minutes et 40 minutes).

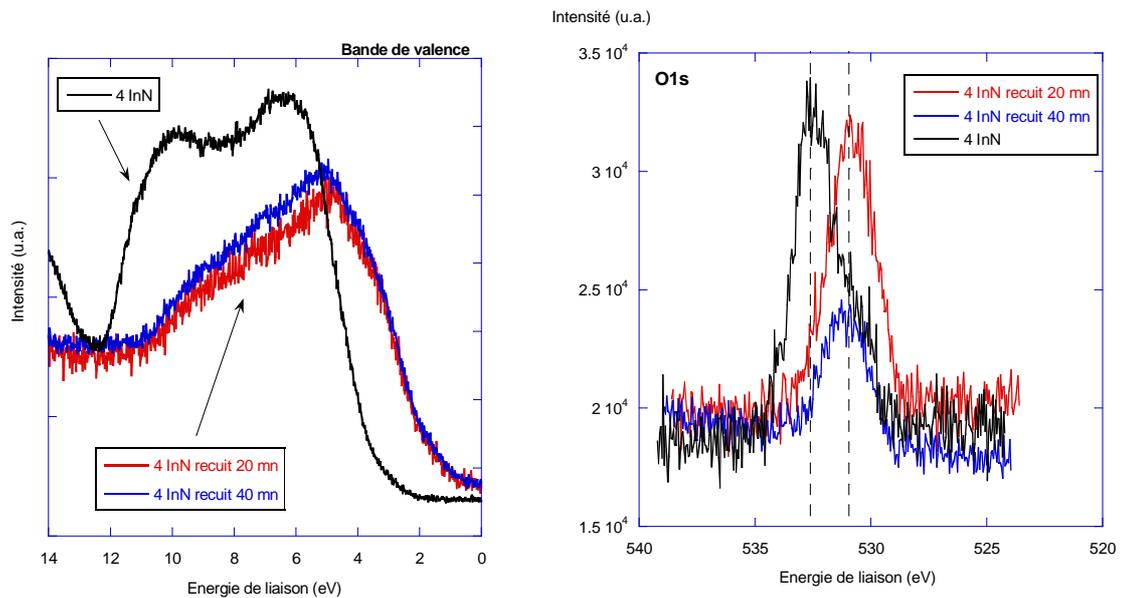


Figure 3.16 : Evolution de la bande de valence (a) et de niveau de cœur d'O1s (b) avant et après deux temps de recuit

Les quatre couches d'InN ont été élaborées à Clermont-Ferrand puis étudiées au synchrotron de Trieste (Italie), ce qui explique la présence du pic O_{1s} (Figure 3.16 (b)). En observant l'évolution du pic O_{1s}, nous pouvons noter que le recuit a pour effet de réduire la quantité d'oxygène en surface (Figure 3.16 (b)), ce qui est caractéristique d'un composant adsorbé [22].

A partir de la figure 3.16 (a), la première chose que nous pouvons remarquer est le décalage de la bande de valence vers les basses énergies après recuit, ce qui peut être expliqué par l'élimination de l'oxygène en surface.

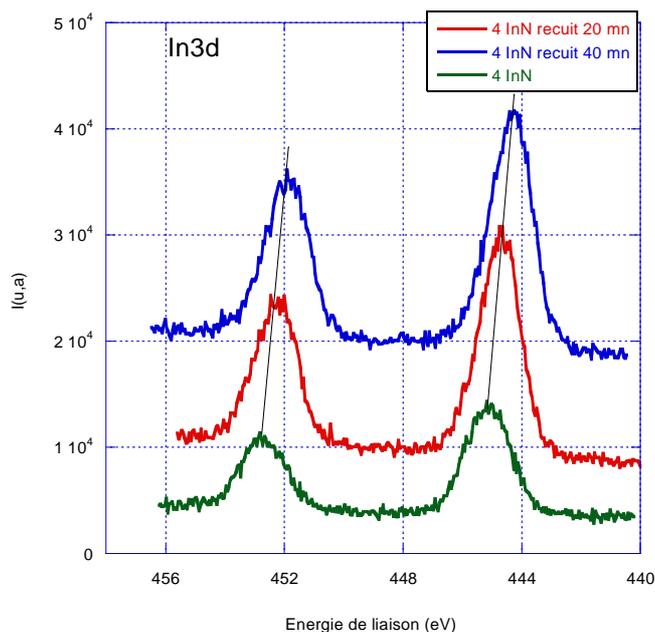


Figure 3.17 : Evolution du pic d'In3d avant et après deux temps de recuit

Pour le niveau de coeur In3d (figure 3.17), on remarque un décalage vers les basses énergies de liaison après le recuit, ce qui peut être expliqué par l'atténuation de l'oxygène sur la surface [23].

La figure suivante (figure 3.18) présente le niveau de cœur P2p de la structure quatre monocouches d'InN/InP après deux temps de recuit (20 minutes et 40 minutes).

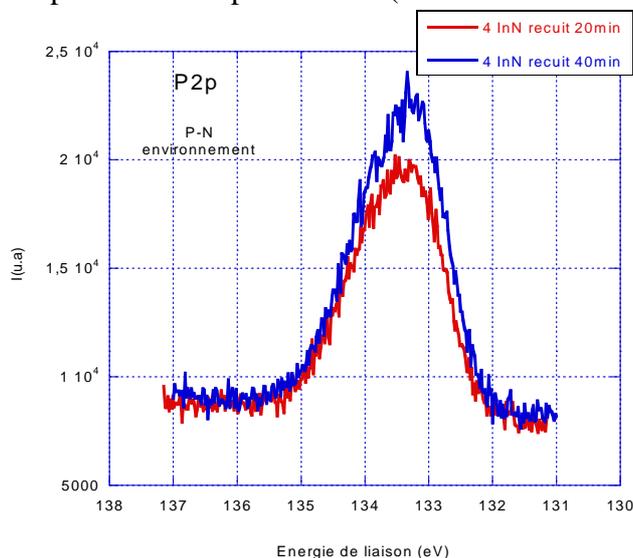


Figure 3.18 : Evolution de pic de phosphore après deux temps de recuit

Nous remarquons l'augmentation du signal de l'environnement P-N après recuit 40 minutes par rapport au signal après recuit de 20 minutes. Cette augmentation a été accompagnée par l'augmentation du signal N1s après recuit, ce qui peut être expliqué par le réarrangement des P-N.

3.5 Caractérisations par photoluminescence des structures nitrurées

Les résultats présentés dans ce paragraphe proviennent de l'étude en photoluminescence (PL) des deux structures simples constituée d'empilements de couches d'InN/InP (100). La schématisation de deux structures étudiées est présentée sur la figure 3.19.

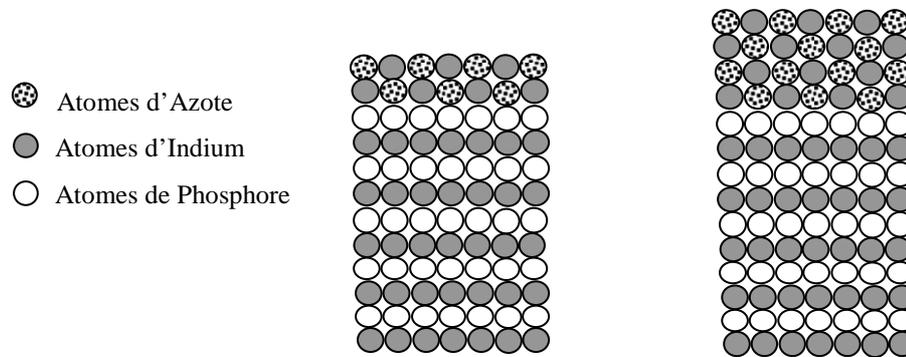


Figure 3.19 : Schématisation de deux structures étudiées

Les deux structures étudiées sont : une structure de deux couches d'InN/InP (100) et une autre de quatre couches d'InN/InP (100). Le montage de PL est décrit au chapitre 2. Nous avons étudié en particulier la recombinaison radiative qui a lieu autour de l'interface « directe » (InN sur InP).

3.5.1 Photoluminescence de la bande d'InN

Sur la figure 3.20, nous présentons le spectre de photoluminescence (PL) à basse température (10K) et à une puissance d'excitation de 200 mW des deux structures étudiées. Nous détectons très clairement les pics d'émission de l'InP de bande à bande à 1.41 eV, de bande de conduction de l'InP à l'accepteur à 1.383 eV, et une large bande avec trois transitions optiques de PL allant de 0.9 eV à 1.15 eV. La transition la plus intense est à 1.05 eV, et elle est attribuée à l'émission d'InN, la largeur à mi-hauteur de cette bande de PL est environ de 100 meV. Nous avons vérifié qu'aucun pic n'est présent autour de 1.9 eV. Ces résultats sont cohérents avec les résultats publiés dans la littérature. En effet, les progrès réalisés dans les techniques de croissance épitaxiale ont permis de fabriquer des films d'InN de bonne qualité. Ces films présentent une forte photoluminescence à des énergies situées aux alentours de 1 eV. Ils ont été épitaxiés sur des substrats de saphir sur lesquels avait été au préalable déposé une couche tampon d'AlN d'épaisseur comprise entre 70 et 200 nm, l'épaisseur des films d'InN obtenus variant entre 120 et 1000 nm [28, 52]. Ces résultats ont mis en évidence que le gap d'InN est à basse énergie, et ils ont confirmé les études présentées par *T. Inushima et al.* sur les propriétés optiques d'InN élaborés par MBE où il est rapporté que ces couches d'InN ont une énergie de gap de 1.1 eV [24].

Cependant, d'autres équipes ont montré une photoluminescence importante des couches d'InN élaborées sur un substrat de saphir, légèrement inférieur à 1 eV [25-27, 30]. En effet, *Davydov et al.* ont étudié en détail différents films d'InN élaborés avec différentes méthodes d'épitaxie. L'étude a été faite par photoluminescence et par absorption

optique, et elle a abouti à une énergie de gap allant de 0.75 eV et 0.9 eV [27, 52,53]. Cette gamme d'énergie trouve aussi un appui dans les calculs de structure de bande [31,32].

Davydov *et al.* ont montré par des contrôles de diffraction X que leurs couches d'InN épitaxiées sont monocristallines, de structure Wurtzite, et de très bonne qualité. Ces films d'InN monocristallins ont été ensuite caractérisés par absorption optique, par photoluminescence et par photoreflectance. Les analyses ont abouti à une énergie de gap égale à 0.8 eV à 77 K. [27,53]. Ces résultats ont été validés aussi par l'équipe de *T. Matsuoka et al.* qui ont confirmé que dans le cas d'un InN monocristallin, l'énergie de gap varie de 0.7 à 1 eV [29]. Ces résultats nous permettent de conclure que l'InN a une énergie de gap inférieure à 1 eV lorsqu'il s'agit d'un InN monocristallin, il a été montré que cette valeur shift vers les hautes energies dans le cas de l'InN polycristallin [54].

Plusieurs raisons sont avancées pour expliquer d'avantage pourquoi le gap mesuré de l'InN se décale vers les hautes énergies : soit c'est lié à la qualité cristallographique des couches d'InN [52] soit lié à la contrainte dans les couches d'InN [33]. Mais l'émission d'un niveau profond ne peut être exclu. Jenkins et Dow prédisent en effet que des niveaux profonds au milieu de la bande interdite de l'InN sont responsables de l'absorption optique proche de 1 eV [55]. Il convient de ne pas oublier non plus que la présence d'oxydes In_2O_3 à la surface des films peut aussi expliquer le décalage vers le bleu ($E_{g(\text{In}_2\text{O}_3)} = 3.1 \text{ eV}$) [54].

Pour nos couches d'InN, nous savons que nous ne sommes pas dans le cas d'un InN monocristallin car nous ne pouvons aboutir à un InN monocristallin que dans le cas d'un recuit des couches d'InN, ce que n'a pas été fait pour cette étude. Cela explique pourquoi il y a ce décalage et pourquoi nous n'avons pas obtenu des pic de photoluminescence à 0.8 eV. Pour répondre à cette question d'une façon définitive l'idéal est de mettre en œuvre une expérience de spectroscopie Raman ou une expérience de diffraction des rayons X pour avoir une idée sur la cristallinité des ces couches de nitrures. Nous ne devons pas oublier qu'une couche épitaxiée sur un substrat de paramètre de maille différent était soumise à une contrainte qui engendre la déformation de la maille de cette couche qui se relaxera en générant des défauts. Ceci est tout à fait le cas de désaccord de maille entre le substrat InP et l'InN. En fait, le paramètre de maille de l'InP est d'environ 5.87 Å et les paramètres de maille de l'InN en phase hexagonale (WZ) sont ($a=3.54 \text{ Å}$ et $c=5.76 \text{ Å}$) ce qui fait un désaccord de maille important (39%). Ces effets de contraintes dans les couches sont à prendre en compte car ils modifient de façon non négligeable les propriétés optiques des couches de nitrures d'indium et la conséquence immédiate sur les propriétés optiques est un décalage de l'émission ainsi qu'un élargissement de la raie émise. Ceci explique aussi le shift de l'énergie de pic de PL de la bande d'InN vers le bleu.

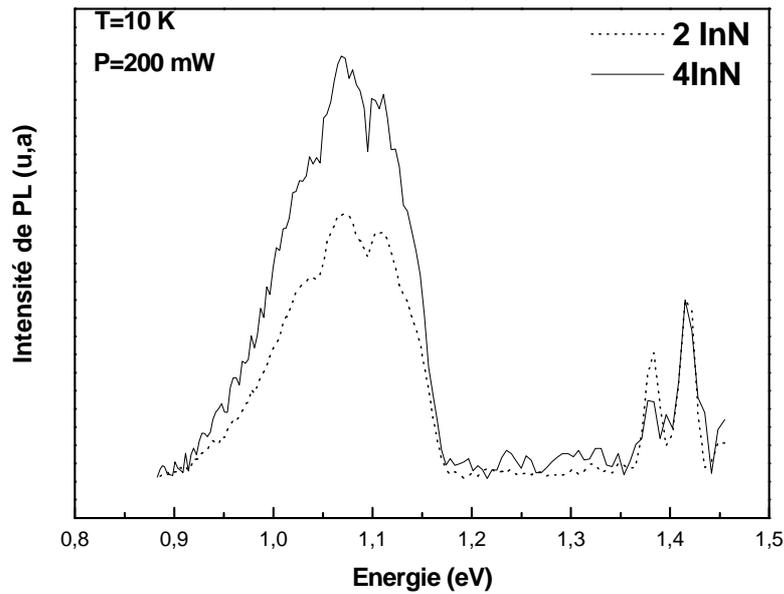


Figure 3.20 : Spectres de PL obtenus à 10K sur les échantillons étudiés.

Nous notons aussi à partir de la figure 3.20, l'augmentation de l'intensité de PL de 4 InN par rapport à 2 InN, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur des couches d'InN en passant de deux couches à 4 couches d'InN.

3.5.2 Evolution de l'énergie du pic de PL en fonction de la température

La figure 3.21 montre les spectres de PL obtenus sur les échantillons de 2 InN/InP (100) et de 4 InN/InP (100) (décrits en figure 3.19). Ces spectres sont obtenus dans la gamme de température 10K-300K.

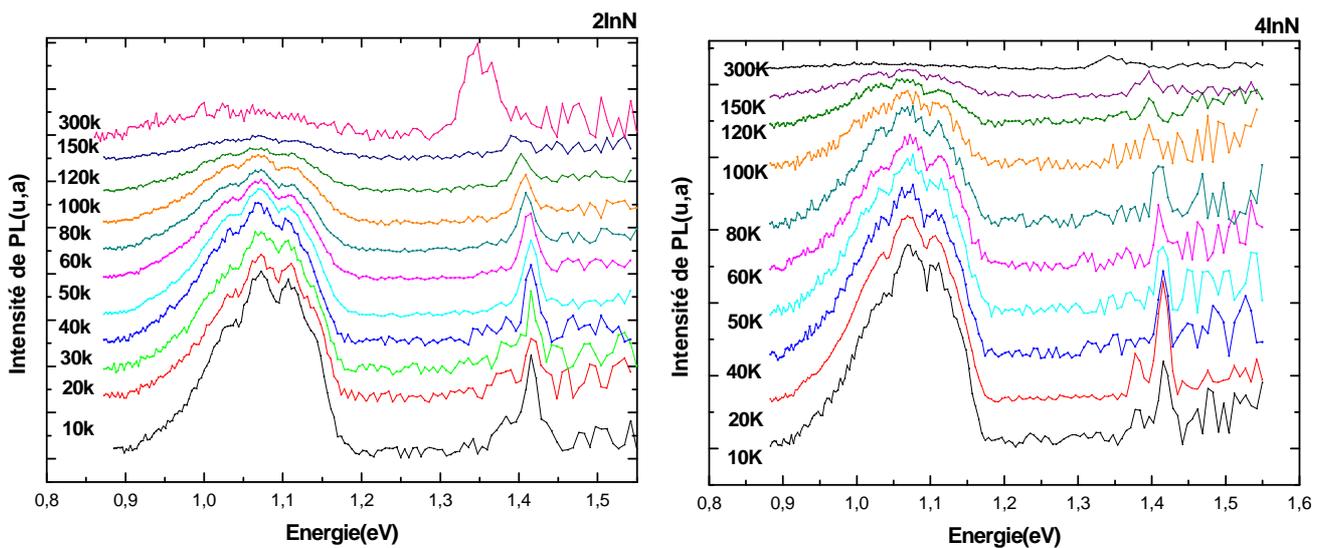


Figure 3.21 : Spectres de PL obtenus sur les échantillons 2InN et 4InN dans la gamme de température 10K-300K

L'évolution de l'énergie du pic de PL pour les deux structures 2 InN et 4 InN étudiés en fonction de la température est présentée sur la figure 3.22. L'allure des courbes est similaire, le même phénomène est observé pour les deux et les quatre couches.

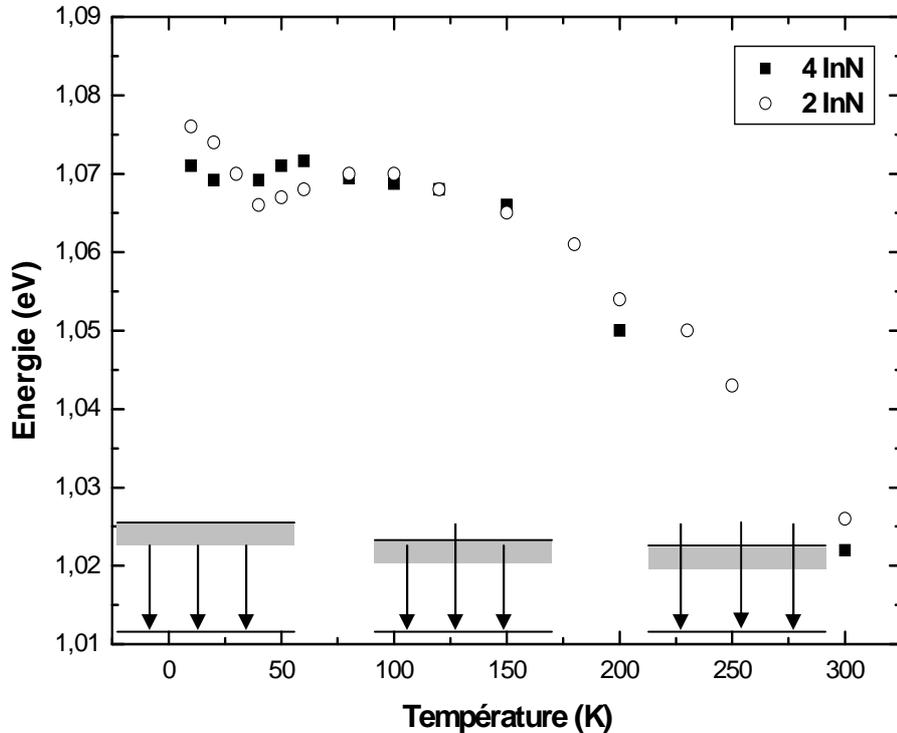


Figure 3.22 : Schéma explicatif du type de recombinaisons radiatives à différentes températures induisant le phénomène de 'S-Inversé' sur les échantillons de 2InN et de 4InN.

L'évolution de l'énergie du pic de PL en fonction de la température est atypique dans le sens où elle commence à croître quand la température T augmente (à partir de 40 K) avant de décroître à plus haute température (à partir de 80 K). Ce comportement, dit en S inversé, est caractéristique d'effets de localisation. Il a déjà été observé dans des alliages AlInAs sur l'InP [34-36] et pour des alliages de GaAs nitrurés [37, 38].

Ce terme « S-inversé » désigne le décalage successif vers les basses-hautes-basses énergies subi par le pic lorsque la température augmente de 10 K à 300 K. En effet, ce comportement en fonction de température est le résultat d'une compétition entre les excitons localisés et les excitons délocalisés. A basse température, les excitons sont supposés localisés dans les niveaux dont la distribution s'étend dans la bande interdite du matériau, c'est ce qu'on appelle « des queues de bande ». A 10 K, nous observons l'émission de PL vers 1.075 eV. Lorsque la température augmente de 40 K à 80 K, le spectre de PL se déplace vers les hautes énergies de 0.004 eV. En fait, l'énergie thermique devient alors suffisante pour que les excitons localisés dans les queues de bande accèdent aux bords de bande, où ils sont délocalisés dans le continuum. C'est ce passage de recombinaisons d'excitons localisés dans la bande interdite à des recombinaisons d'excitons délocalisés dans la bande de conduction qui induit le décalage vers le bleu, puis à partir de la température 80K, l'évolution suit la loi classique de Varshni [39].

3.5.3 Etude en fonction de la puissance

Nous avons mené sur les mêmes échantillons deux couches d'InN/InP (100) et quatre couches d'InN/InP (100) une étude de PL en fonction de la puissance d'excitation du laser Ar afin d'étudier les effets de la variation de l'excitation sur les propriétés de luminescence des structures d'InN/InP(100). La figure 3.23 montre l'évolution des spectres de PL des deux types d'échantillons en fonction de la puissance. Nous avons choisi 200 mW comme puissance d'excitation du laser, et l'interposition de filtres neutres permet de diminuer la puissance. L'étude en puissance est faite sur l'échantillon à basse température pour les puissances suivantes : 200 mW, 100 mW, 50 mW, et 20 mW. Les spectres obtenus sont montrés sur la figure 3.23.

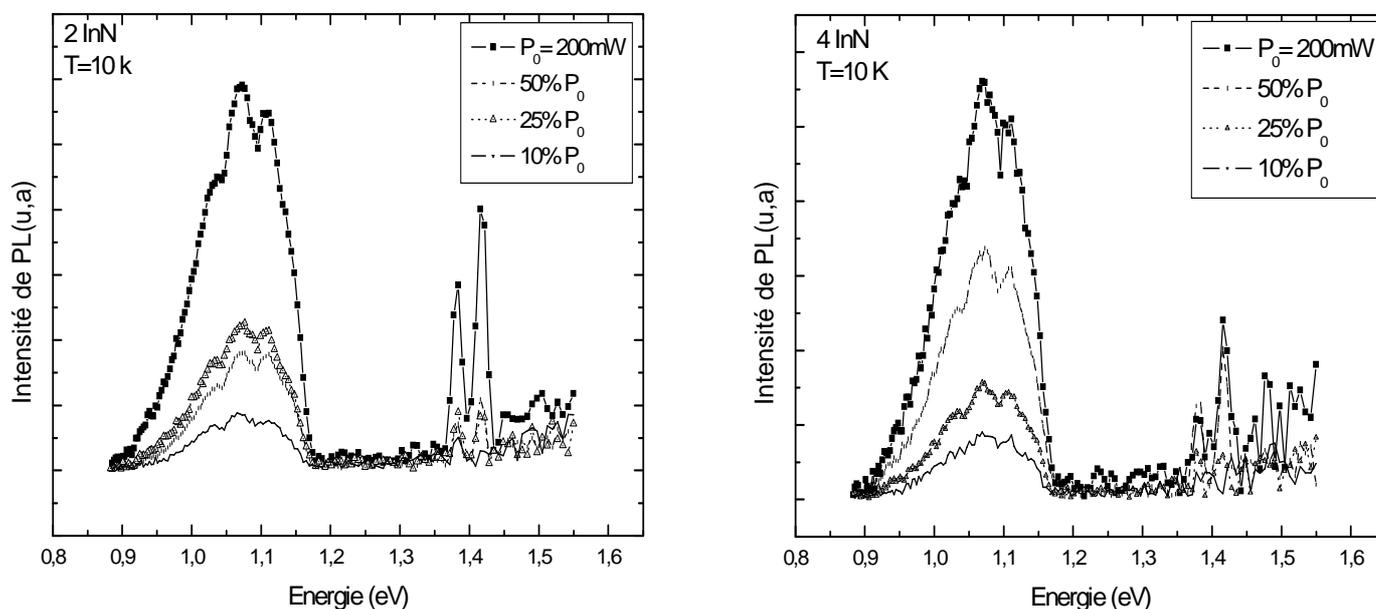


Figure 3.23 : Spectres de PL obtenus à 10K pour différentes puissances d'excitation sur les structures de 2InN et 4InN.

A partir de la figure 3.23, comme nous l'observons, aucun décalage de l'énergie de pic de PL d'InN n'est observé en faisant varier la puissance d'excitation. La transition de PL ne peut donc pas être attribuée à une transition donneur-accepteur parce que l'interaction coulombienne de donneur-accepteur mène à un décalage en énergie en fonction de la variation de l'excitation [40].

Sur la figure 3.23, nous notons l'augmentation de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance de l'excitation, mais nous n'observons aucun comportement de saturation de l'intensité de PL. Ces propriétés indiquent que la luminescence résulte de recombinaison entre paires électrons-trous et que c'est une transition bande à bande de l'InN.

3.6 Caractérisations électriques

Pour étudier la qualité de l'interface InN/InP, nous avons testé électriquement nos structures. Pour les caractériser électriquement, nous avons effectué des mesures de courant et de capacité à haute fréquence (1 MHz). Les mesures ont été réalisées sur nos structures au Laboratoire AMEL (Applied MicroElectronic Laboratory) de l'Université de Sidi Bel Abbès, Algérie. A partir des courbes I(V) et C(V) obtenues sur des structures de quatre couches d'InN/InP (100), nous avons déterminé le facteur d'idéalité, la résistance série, la tension de seuil, le dopage. Les substrats d'InP sont de type n avec une concentration de dopants de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} pour la structure A et de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour la structure B.

3.6.1 Etude des caractéristiques courant-tension I (V) :

Les caractéristiques I (V) obtenues sur deux structures de quatre couches d'InN/InP (100) sont représentées dans les figures 3.24. Ces figures montrent bien l'allure exponentielle des caractéristiques Courant-Tension en mode direct (pour les tensions positives).

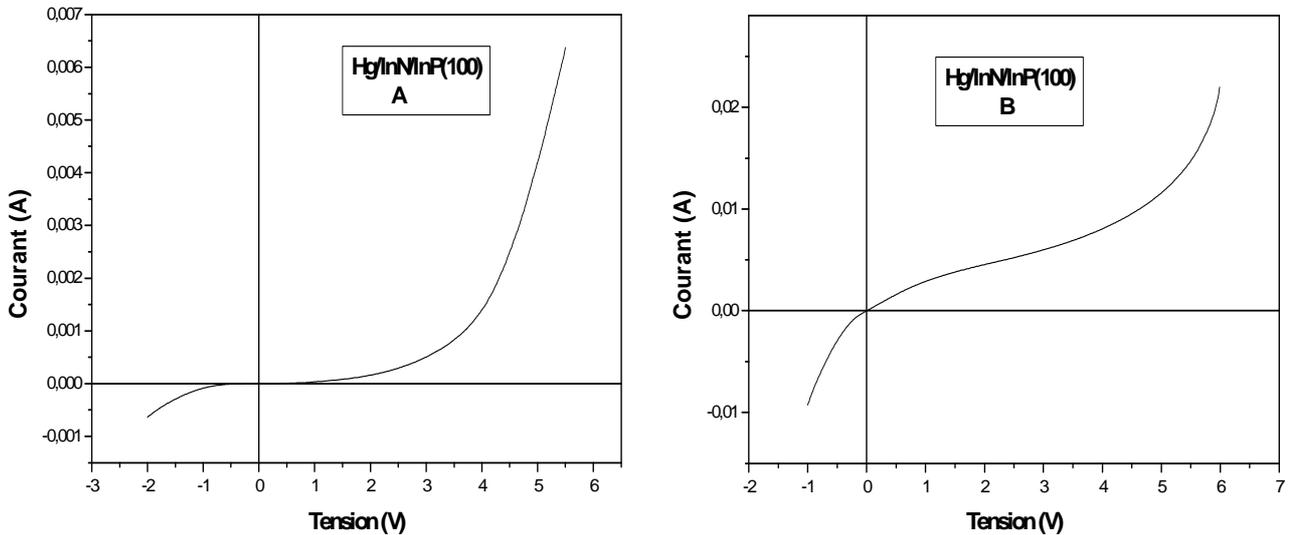


Figure 3.24 : Caractéristiques Courant-Tension des structures Hg/4InN/InP (100) A et B.

A partir de ces courbes, nous observons un effet de redressement qui s'effectue à des tensions de seuil très élevées (4,13V et 4,74V pour les échantillons A et B respectivement).

Plusieurs paramètres électriques essentiels peuvent être extraits à partir de la caractéristique Courant-Tension des structures étudiées : il s'agit de courant de saturation I_s , du facteur d'idéalité n , de la résistance série R_s . Pour la détermination de ces paramètres électriques, nous utilisons la formule caractéristique du courant traversant une diode Schottky donnée par [41,42] :

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

Extraction des différents paramètres des structures étudiées :

- Nous pouvons déterminer le courant de saturation I_s d'après les résultats présentés précédemment, et à partir de la caractéristique suivante :

$$\text{Ln} \left[\frac{I}{1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)} \right] = f(V)$$

- Le facteur d'idéalité n , traduit l'écart entre le comportement d'une structure idéale et le comportement réel de celle-ci, perturbée par l'effet de la présence d'états d'interface [42, 43].

L'intersection de la droite d'interpolation de la première région linéaire de la courbe

$\text{Ln} [I / (1 - \exp(-eV/kT))] = f(V)$ avec l'axe des courants permet de déterminer le courant de saturation I_s et le facteur d'idéalité de la structure (figure 3.25).

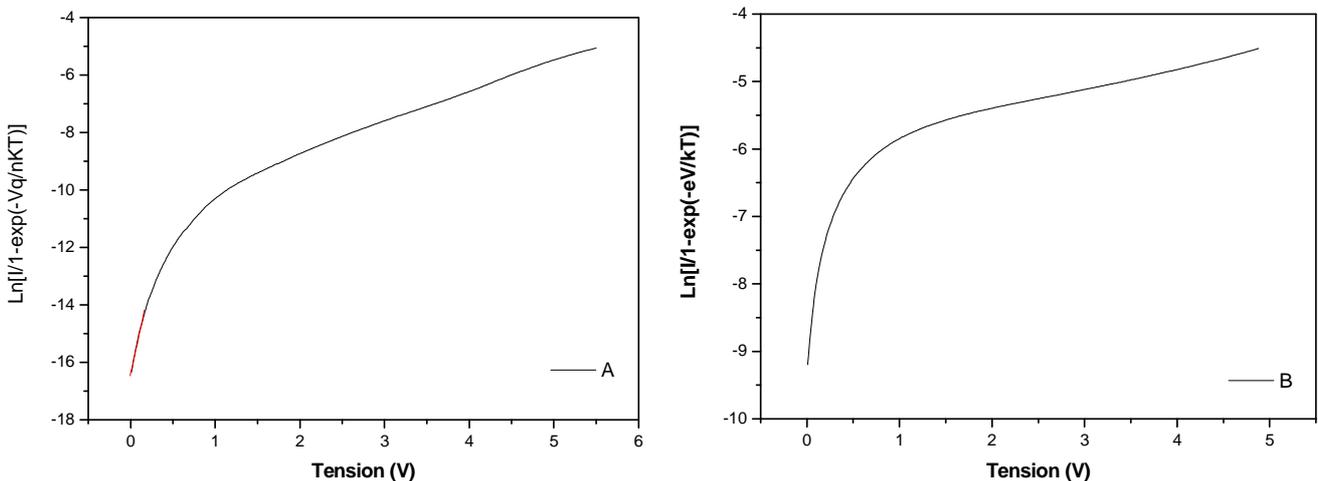


Figure 3.25 : Variation de $\ln [I / (1 - \exp(\frac{-qV}{kT}))]$ en fonction de la tension de polarisation des structures Hg/4InN/InP (100) A et B.

- Notons que pour des faibles courants, la tension de polarisation V peut être considérée comme égale à la tension appliquée aux bornes de la couche de déplétion du semi-conducteur. Lorsque le courant devient relativement élevé, cette considération n'est plus valable et il faudrait tenir compte de la tension aux bornes de la résistance série R_s . Ainsi, nous avons calculé la résistance R_s au moyen de :

$$R_s = \frac{\Delta V}{I} \quad [44]$$

Tous les paramètres que nous avons extraits sont rassemblés dans le tableau suivant :

| | n | I_s (A) | R_s (Ω) | V_s (V) |
|----------------------|------|-----------------------|--------------------|-----------|
| Hg/InN/InP (100) (A) | 2.38 | 6.43×10^{-8} | 10^3 | 4.13 |
| Hg/InN/InP (100) (B) | 2.37 | 8.7×10^{-5} | 411 | 4.47 |

Tableau 3.5 : Tableau récapitulatif des paramètres électriques déterminés à partir des mesures I (V).

Nous pouvons observer que :

- le facteur d'idéalité est supérieur à 2, ce qui peut être expliqué par la présence d'une densité d'état de volume et d'interface importante.
- nous remarquons que l'échantillon A présente un courant de saturation relativement faible comparé à l'échantillon B et une résistance série plus grande que celle de l'échantillon B. Ces observations peuvent être expliquées par la différence de dopage entre les substrats ainsi que les conditions d'élaboration de la couche d'InN. En effet, le temps de dépôt d'indium et la durée de la nitruration sont de 5 minutes et 37 minutes pour l'échantillon A, alors qu'ils sont de 2 minutes et 30 minutes pour l'échantillon B.

3.6.2 Etude des caractéristiques capacité-tension C (V)

Pour compléter cette étude, nous avons effectué des mesures de capacité en fonction de la tension C (V). Les caractéristiques obtenues sur deux échantillons Hg/InN/InP différents sont représentées sur la figure 3.26.

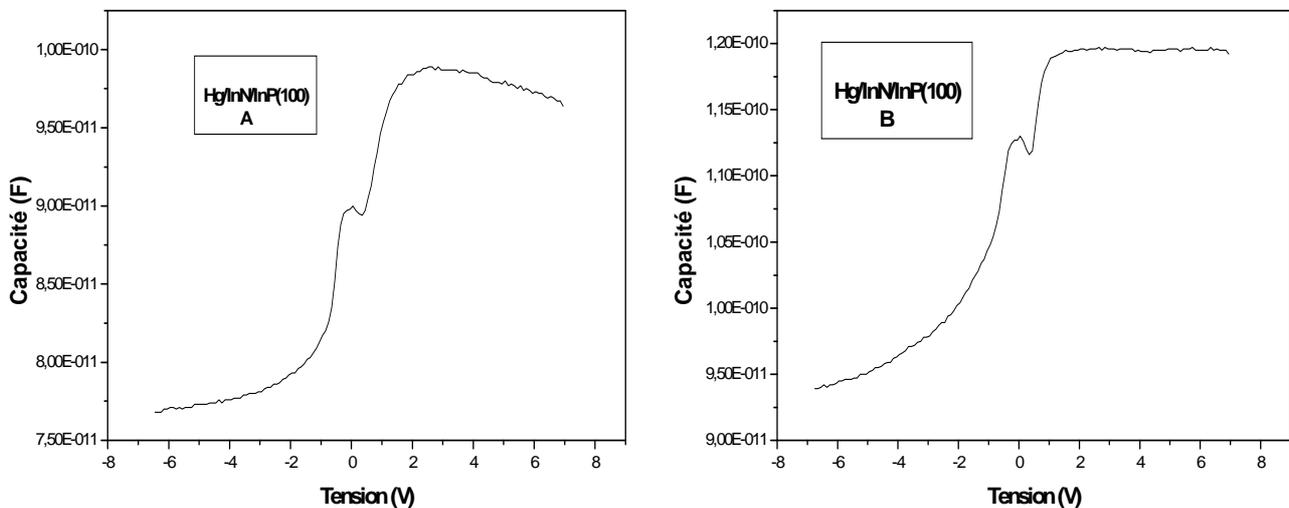


Figure 3.26 : Caractéristique capacité-tension C (V) de deux structures de 4 InN/InP

Les mesures C (V) effectuées sur les deux échantillons A et B montrent que les courbes obtenues présentent une allure de diode Schottky lorsqu'elles sont polarisées négativement. Mais à partir d'une tension proche du zéro, un autre aspect a été révélé. En effet, nos échantillons changent de comportement pour se comporter comme une structure MIS quand elles sont polarisées positivement (>1 Volt). Ce comportement peut être dû aux couches d'InN qui sont non intentionnellement dopées.

Pour l'exploitation de ces courbes et pour extraire les valeurs du dopage N_d et la tension V_d , nous avons tracé le $1/C^2$ en fonction de la tension de polarisation (voir figure 3.27).

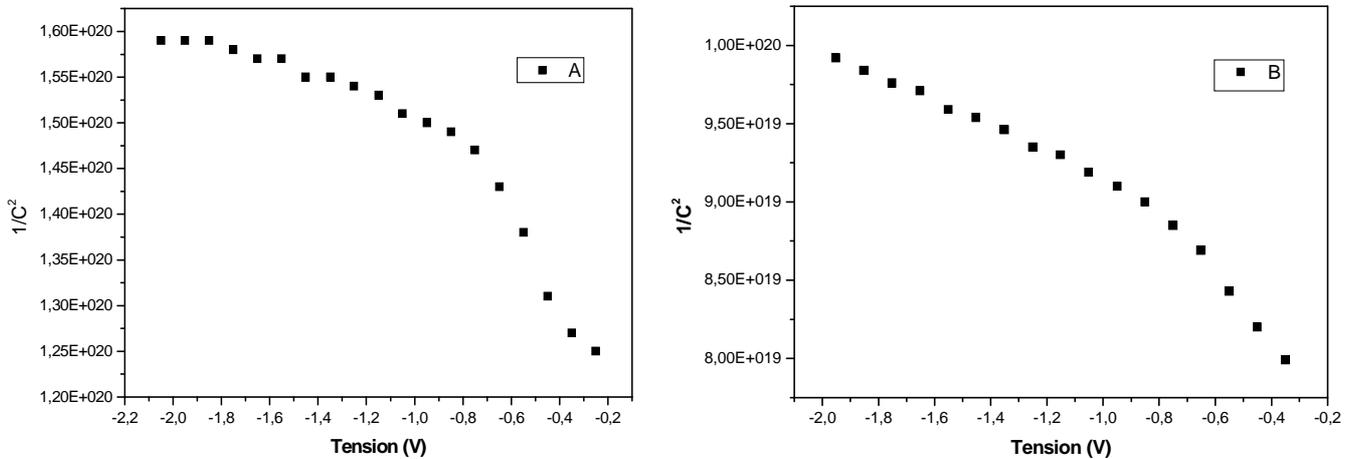


Figure 3. 27 : Courbe $1/C^2$ en fonction de la tension de polarisation de deux structures Hg/4InN/InP(100).

Nous distinguons alors deux régions linéaires correspondant à deux niveaux de dopants [45, 46].

Pour calculer le dopage, nous exploiterons la caractéristique $C^{-2}(V)$ dont l'équation est la suivante :

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

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus pour les deux échantillons étudiés.

| | Tension de diffusion eV | Dopage calculé (cm^{-3}) | Dopage donné par le fournisseur du substrat InP (cm^{-3}) |
|----------------------|-------------------------|-------------------------------------|--|
| Hg/InN/InP (100) (A) | 2 | 1.35×10^{16} | 1.2×10^{17} |
| Hg/InN/InP (100) (B) | 3.28 | 9×10^{15} | 5×10^{15} |

Tableau 3.6 : Valeurs de N_d extraites des caractéristiques $C(V)$.

Les valeurs des dopages N_d estimées sont moins importantes que celles données par le fournisseur. Ceci peut être expliqué par la migration des porteurs de l'InP vers les couches d'InN qui sont à l'origine des couches non intentionnellement dopées, et inversement lorsque le dopage du substrat d'InP est faible.

3.7 Application des structures à quatre couches d'InN/InP réalisées : interaction de l'hydrogène avec les couches d'InN élaborées sur InP (100)[51]

L'interaction de l'hydrogène avec les surfaces des semi-conducteurs III-V est un aspect essentiel dans un certain nombre de procédés technologiques (la croissance des cristaux, la passivation des défauts de cristal et les impuretés de substrats, les procédures de nettoyage et de décapage de surface) [47].

L'hydrogène affecte fortement les propriétés des matériaux semi-conducteurs : il est toujours actif électriquement et s'oppose à la conductivité du semi-conducteur. Dans certains matériaux, notamment dans le nitrure d'indium (InN), l'hydrogène agit comme une source de dopage [48].

Dans ce paragraphe, nous rapportons les résultats des études en XPS de l'interaction entre les molécules d'hydrogène et la structure 4 InN/InP(100). Ici, nous nous concentrons sur la composition chimique des différentes surfaces d'InN/InP(100) préparées.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Physique-Chimie de l'Université de Varsovie (Pologne). Le bâti ultravide est équipé d'un spectromètre ESCALAB-210. Les spectres XPS ont été recueillis au moyen d'une source Al K α (300 W, 15 kV, 20 mA). Les spectres In3d, In4d et P2p ont été enregistrés à une énergie de passage de 50 eV.

Dans la chambre de préparation, l'exposition sous l'hydrogène a été effectuée à une température variant de 25°C jusqu'à 350°C. L'hydrogène moléculaire est introduit dans la chambre de préparation. Trois expositions successives ont été effectuées (en Langmuirs, 1 L = 10⁻⁴ Pa s) :

- 4.50x10⁹ L (p = 5.0 10² Pa, t = 20 mn, T = 100°C),
- 5.17x10⁹ L (p = 4.6 10² Pa, t = 25 mn, T = 250°C),
- et 3.37x10⁹ L (p = 3.0 10² Pa, t = 25 mn, T = 350°C).

L'exposition totale à l'hydrogène moléculaire H₂ est évaluée à 13.04x10⁹ L.

A l'aide d'un filament de Tungstène chauffé à environ 2000 K, nous avons généré de l'hydrogène atomique H et nous avons alors réalisé trois expositions successives :

- 1.35x10⁹ L (P = 3.0 mbar, t = 10 min, T = 100°C),
- 0.67x10⁹ L (P = 0.5 mbar, t = 30 min, T = 250°C),
- et 0.81x10⁹ L (P = 0.6 mbar, t = 30 min, T = 350°C) en présence d'un filament.

L'exposition totale de H est estimée à 2.83x10⁹ L.

Après ces différentes expositions, les structures d'InN/InP (100) sont analysées par XPS. La figure 3.28 présente les spectres XPS de l'In3d (a) et du P2p (b) pour une surface d'InN/InP non-hydrogénée (signal 1) et après une exposition en hydrogène à 250 et 350°C (signal 2 et signal 3).

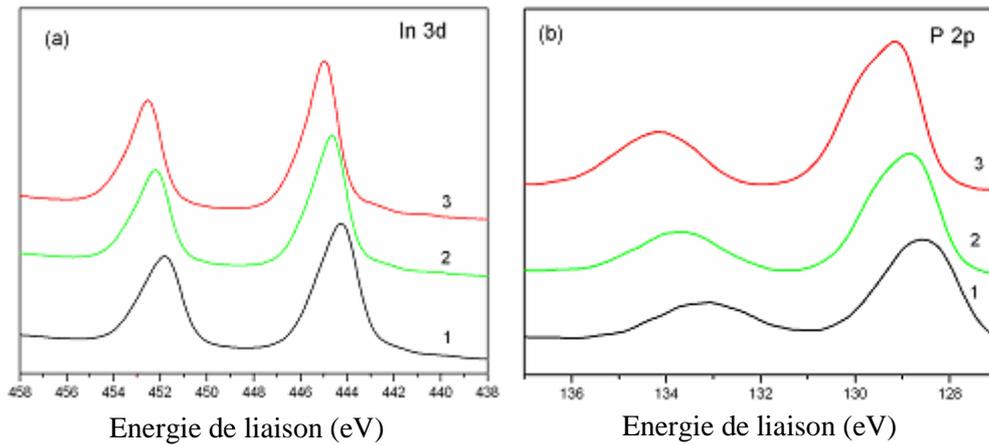


Figure 3.28 : Spectres XPS In3d et P2p enregistrés sur les structures 4InN/InP (100) ayant été exposées sous hydrogène atomique (signal 1 : non-hydrogéné, signal 2 : 2.02×10^9 L à 250 °C, signal 3 : 2.83×10^9 L à 350 °C).

Comme nous pouvons le constater sur la figure 3.28 (a et b), nous observons une différence entre les doublets d'In3d et de P2p enregistrés sur une surface d'InN traitée (signaux 2 et 3) par rapport à ceux enregistrés avant le traitement à l'hydrogène (signal 1). Nous observons un décalage vers les plus hautes énergies de de 0,8 et 1,2 eV pour l'In3d et le P2p respectivement. En plus d'un décalage en énergie, le changement d'allure et l'augmentation de l'intensité de P2p sont observés sur la figure 3.28 (b).

La figure 3.29 présente le rapport des intensités P2p et In3d_{3/2} pour les deux traitements H₂ (molécules) et H (atomes). Nous observons deux allures très différentes.

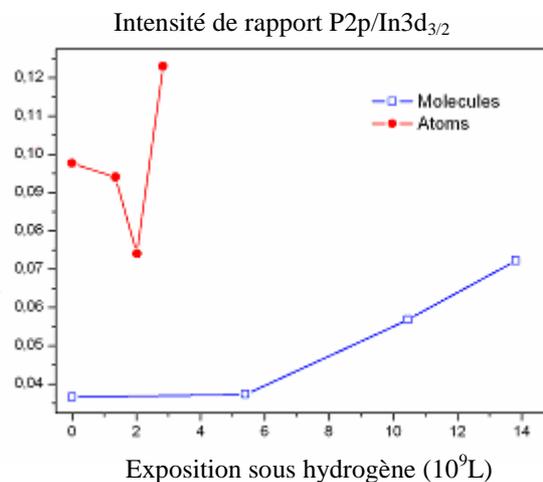


Figure 3.29 : Evolution du rapport P2p/In3d pendant l'exposition sous hydrogène moléculaire H₂ (en bleu) et atomique H (en rouge).

Jusqu'à 5×10^9 L de H₂ (molécules), nous remarquons que le rapport reste constant de l'ordre de 0.037, puis il y a une augmentation brusque jusqu'à 0.072. Dans le cas de l'exposition à des atomes d'hydrogène H, ce rapport diminue au départ de 0,097 à 0,074. Après une exposition de 2×10^9 L, une augmentation rapide du rapport est alors observée.

L'augmentation du rapport P2p/In3d est liée à l'augmentation de l'intensité du signal de P2p, ce qui révèle la formation d'une surface riche en phosphore [49]. Ce résultat peut être lié à la présence d'un désordre à la surface de la structure 4 InN/InP (100) induit par le recuit dans un environnement d'hydrogène, contenant de faibles liaisons In-P ou des atomes de phosphore interstitiel qui sont plus réactifs avec les atomes d'hydrogène produisant des espèces PH_x (x=1-3) à la surface.

La figure 3.30 présente l'évolution de pic In4d pendant une exposition prolongée sous hydrogène atomique (H) allant de 0 L (spectre 1) à 2.83x10⁹ L (spectre 3).

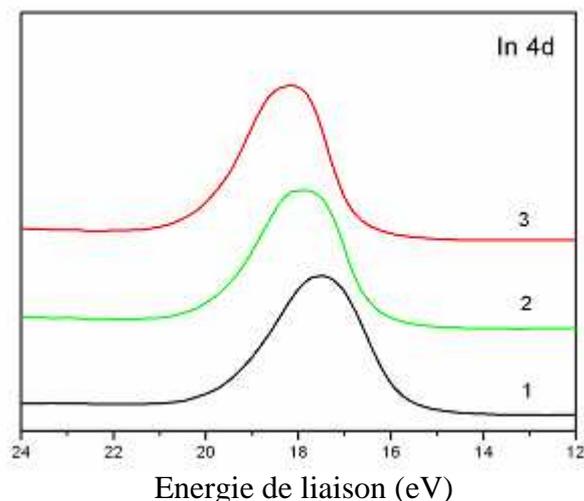


Figure 3. 30 : Evolution du spectre XPS de l'In4d de la structure 4InN/InP (100) exposée à de l'hydrogène atomique : (1) non-hydrogénée; (2) 2.02x10⁹ L à 250 °C; (3) 2.83x10⁹ L à 350 °C.

Avec l'accroissement de l'exposition à l'hydrogène, le pic d'In4d se déplace vers les plus hautes énergies de liaison d'environ 0,8 eV. C'est sensiblement plus élevé que le déplacement de 0,45 eV observé dans le cas d'un InP (110) exposé sous hydrogène jusqu'à 10⁴ L [50]. Les détails de l'exposition sous hydrogène et l'identification des différents composants sont présentés dans le tableau 1.

| Exposition H (10 ⁹ L) | In-X (X=In, P, N) contribution (%) | | | | | |
|----------------------------------|------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | In-In | | In-P | | In-N | |
| 0 | 16.1(7) | 16.8(5) | 17.0(34) | 17.7(22) | 18.2(19) | 18.9(13) |
| 1.35 | 15.8(3) | 17.1(2) | 17.4(36) | 18.2(24) | 18.3(21) | 19.3(14) |
| 2.02 | 15.8(3) | 17.2(2) | 17.4(36) | 18.1(24) | 18.3(21) | 19.2(14) |
| 2.83 | 16.0 (3) | 17.3(2) | 17.8(37) | 18.4(25) | 18.7(19) | 19.5(14) |

Tableau 3.7 : Identification et proportions relatives des différentes contributions de spectre de l'In4d de la structure 4InN/InP(100) exposée à l'hydrogène atomique.

Les données XPS démontrent clairement que les couches de nitrure semblent être assez stables au cours de l'exposition sous hydrogène puisque aucun changement significatif n'est observé [51].

3.8 Conclusions et perspectives

Nous avons pu faire, grâce aux spectroscopies Auger et de photoélectrons, le suivi de l'élaboration de quatre monocouches d'InN/InP(100). A l'aide de modèles structuraux couche par couche, nous avons démontré que nous avons bien quatre monocouches d'InN/InP(100).

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques des structures d'InN en utilisant la photoluminescence. Nous avons mené une étude complète de PL en fonction de la température. L'évolution de l'énergie du pic de PL en fonction de la température suit la forme en S-inversé, ce qui est caractéristique des effets de localisation. Cette étude montre tout l'intérêt de PL pour caractériser finement les propriétés physiques de ces structures.

Les caractéristiques électriques effectuées sur les structures nitrurées Hg/InN/InP nous ont permis de déterminer les différents paramètres spécifiant ces dernières, tel que le courant de saturation I_s , le facteur d'idéalité n , la résistance série R_s , la tension de seuil ainsi que le dopage N_d . Les caractéristiques électriques courant-tension des structures obtenues en utilisant un contact temporaire de mercure présentent des allures exponentielles, et les caractéristiques capacité-tension montrent qu'elle se comporte comme une Schottky lorsqu'on polarise négativement et comme une structure MIS quand on polarise positivement.

Références du chapitre 3

- [1] Y. Ould-Metidji,
Thèse de docteur d'université, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, N° d'ordre : 1382
- [2] M. Petit,
Thèse de docteur d'université, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, N° d'ordre : 1534
- [3] G. Beuchet, M. Bonnet, P. Thébault, J.P. Duchemin,
J. Crystal Growth, 57 (1982) 379.
- [4] B. Achard, B. Gruzza, C. Pariset,
Surf. Sci. 160 (1985) L519
- [5] B. Gruzza, B. Achard, C. Pariset,
Surf. Sci. 162 (1985) 202
- [6] C. Jardin, D. Robert, B. Achard, B. Gruzza, C. Pariset,
Surf. Interface Anal. 10 (1987) 301
- [7] L. Bideux,
Thèse d'Université, Université Blaise-Pascal, Clermont-ferrand (1994), N°609.
- [8] B. Pecz, I. Mojzes, R. Veresegyhazy, A. Barna, G. Radnoczi ,
8th International Conference on thin Solid Films 1-6 avril 1990
- [9] B. Pecz, R. Veresegyhazy, G. Radnoczi, A. Barna, I. Mojzes, O. Gezsti, Gy. Vincze
J. Appl. Phys. 70 (1991) 332
- [10] L. Bideux, B.Gruzza, A.Porte, H.Robert,
Surf. Interface Anal. 20 (1993) 803
- [11] J.-D Hecht, F. Frost, A. Sidorenko, D. Hirsch, H. Neumann, A. Schindler, S. Krasnikow,
L. Zhang, T. chassé,
Solid-State Electron. 47 (2003) 413
- [12] B. Gruzza,
Thèse de troisième cycle, Université Aix-Marseille III (1979).
- [13] S. Tougaard,
*Quases IMFP-TPP2M: Calculation of Inelastic mean free path by TPP2M, ver 2.1,
Copyright © 1998-2000*

- [14] I. Aksenov, Y. Nakada, H. Okumura,
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.4 (1999)
- [15] <http://ulisse.elettra.trieste.it/elements/Webelements.html>
- [16] C.J. Vesely, D.L. Kingston,
Phys. Rev. B, 8 (1973) 2685
- [17] Q.X. Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Wakahara, A. Yoshida,
Phys. Rev. B, 58 (1998) 15304
- [18] F. Bechstedt, J. Furthmüller, P.H. Hahn, F. Fuchs,
J. Crystal Growth, 288 (2006) 294
- [19] C.P. Foley, T.L. Tansley,
Phys. Rev. B, 33 (1986) 1430
- [20] F. Litimein, B. Bouhafs, P. Ruterana,
Phys. Status Solidi. A, 203 (2006) 35
- [22] S. Krischok, V. Yanev, O. Balykov, M. Himmerlich, J.A. Schaefer, R. Kosiba, G. Ecke, I. Cimalla, V. Cimalla, O. Ambacher, H. Lu, W.J. Schaff, L.F. Eastman,
Surf. Sci. 566-568 (2004) 849
- [23] V. Lebedev, V. Cimalla, J. Pezoldt, M. Himmerlich, S. Krischok, J.A. Schaefer, O. Ambacher, F.M. Morales, J.G. Lozano, D. Gonzalez,
J. Appl. Phys. 100 (2006) 094902
- [24] T. Inushima, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, S. Ohoya,
J. Crystal Growth, 481 (2001) 227-228
- [25] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto,
J. Appl. Phys. 94 (2003) 2779
- [26] Y. Nanishi, Y. Sato, T. Yamaguchi,
Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 42 (2003) 2549
- [27] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emstev, S.V. Ivanov, V.V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Adrhold, J. Graul, E. E. Haller,
Phys. Stat. Sol.(b) 230, R4 (2002)
- [28] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi,
Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3967

- [29] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto,
Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1246
- [30] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, D.D. Solnyshkov, V.A. Vekshin, P.S. Kop'ev,
A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic and B.
Monemar,
Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 117407
- [31] F. Bechstedt, J. Furthmuller, M. Ferhat, L.K Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V.Y.
Davydov, O. Ambacher, R. Golhahn,
Phys. Status. Solidi a. 195 (2003) 628
- [32] P. Carrier, Su-Huai. Wei,
J. Appl. Phys. 97 (2005) 033707
- [33] A. Kadir, T. Ganguli, R. Kumar, M.R. Gokhale, A.P. Shah, S. Ghosh, B.M. Arora, A.
Bhattacharya,
Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 111913
- [34] I. Ferguson, T. Cheng, C. Sotomayor Torres, R. Murray,
J. Vac. Sci. Technol. B, 12 (1994) 1319
- [35] S. Olsthoorn, F. Driessen, A. Eijkelenboom, L. Gili,g,
Appl. Phys. Lett. 73 (1993) 7798
- [36] S. Yoon, Y. Miao, K. Radhakrishn, H. Duan,
J. Appl. Phys. 78 (1995) 1812
- [37] L. Grenouillet,
*Spectroscopie optique de nouveaux matériaux à base de (Ga,In)(N,As) pour la
réalisation de composants à cavité verticale émettant à 1.3µm sur substrat GaAs,
Thèse, INSA de Lyon, (2001), N° d'ordre : 01 ISAL 0055*
- [38] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, A. Vannuffel, A.
Million, A. Chenevas-Paule,
Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2241
- [39] Y.P. Varshni,
Physica. 34 (1967) 149
- [40] E. Zacks, A. Halperin,
Phys. Rev. B, 6 (1972) 3072
- [41] A. Singh,
Solid-State Electron, 26 (1983) 815.

- [42] Z. Benamara, B. Akkal, A. Talbi, B. Gruzza, L. Bideux,
Mater. Sci. Eng. C 21 (2002) 287
- [43] B. Akkal,
Simulation, caractérisation électrique et structurale des diodes Schottky Au/InP(100) et Au/InSb/InP(100)
Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel Abbes, Algérie, Mai 2002.
- [44] A. Jelenski, E. Kollberg, M.V. Schenerder, H. Zirath,
Proceedings of 15th European Microwave Conference, 1985, p. 279.
- [45] P. Cova, A. Singh,
Solid-State. Electron, 33 (1990) 11
- [46] I. Balberg,
J. Appl. Phys. 58 (1985)2603
- [47] S. Nannarone, M. Pedio,
Surf. Sci. Rep. 51 (2003) 1
- [48] Ch.G. Van de Walle,
Physica B 376-377 (2006) 1.
- [49] H. Ninomiya, T. Sugino, K. Matsuda, J. Shirafuji,
Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L12.
- [50] F. Proix, C.A. Sébenne, B. El Hafsi, K. Hricovini, R. Pinchaux, J.E. Bonnet,
Phys. Rev. B 43 (1991) 14581
- [51] M. Krawczyk, A. Biliński, J.W. Sobczak, S. Ben Khalifa, C. Robert-Goumet, L. Bideux,
B. Gruzza, G. Monier,
Surface science 601 (2007) 3722
- [52] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F.
Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J.
Graul,
Phys. Status Solidi B 229 (2002) R1
- [53] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, D.A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V.A.
Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima,
A. Hashimoto, A. Yamamoto, E.E. Haller
Phys. Status Solidi B 234 (2002) 787
- [54] Motlan, E. M. Goldys, T. L. Tansley,
J. Cryst. Growth 241(2002) 165

[55] D. W. Jenkins, J. D. Dow,
Phys. Rev. B 39, (1989) 3317

Chapitre 4:

Semi-conducteurs III-V poreux : état de l'art, élaboration, propriétés physico-chimiques et optiques

Dans ce chapitre, nous allons décrire brièvement l'état de l'art de la recherche sur les semi-conducteurs poreux. Nous présenterons ensuite assez succinctement les conditions techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail pour élaborer les semi-conducteurs III-V poreux. Les résultats d'analyses physico-chimiques et optiques obtenus pour ces échantillons seront présentés à la fin de ce chapitre.

4.1 Introduction :

La découverte du silicium poreux en 1956 par Uhlir [1] et la découverte en 1990 par L.T. Canham de la luminescence visible de ce matériau a suscité un regain d'intérêt considérable du milieu scientifique pour l'étude de ce matériau [2,3,4]. En effet, Canham a observé cet effet dans le cas de silicium poreux résultant d'une attaque électrochimique du silicium. Des cristallites de silicium se forment à la surface, et ces cristallites sont responsables de la luminescence. Cette propriété remarquable a fait l'objet de nombreux projets de recherches. Plusieurs hypothèses ont été proposées, la plus fréquente attribuant l'augmentation de la bande interdite du silicium poreux à un effet de confinement quantique dans les nanocristallites de silicium constituant la couche poreuse [4,5]. Cette importante découverte, liée à la facilité de fabrication, ont attiré beaucoup d'attention et ont déclenché un vif intérêt pour le silicium poreux en raison de ses diverses possibilités d'application telles que l'optoélectronique, les commutateurs, les portes de logique et la fabrication de dispositifs électroniques [6,7].

Les semi-conducteurs poreux autres que le silicium poreux ont néanmoins reçu eux aussi de l'intérêt, notamment les semi-conducteurs III-V [8,9]. Ils présentent également de nouvelles propriétés [10] offrant la possibilité d'avoir plus d'applications au delà des systèmes optiques non-linéaires, car il y a des structures possibles à base de poreux qui ne peuvent pas être produites avec du silicium [11]. Des composés tels que le GaAs poreux [12-18] et l'InP poreux [19-21] ont été également étudiés en raison de la facilité de fabrication des couches poreuses et beaucoup de propriétés par rapport aux substrats ont été indiqués [12,22].

Dans ce chapitre, nous allons nous limiter à présenter l'attaque électrochimique (anodisation) produisant des couches surfaciques poreuses, méthode que nous avons utilisée. Notre chapitre se compose de deux parties : une première partie sur l'état de l'art des semi-conducteurs poreux, où la connaissance et le savoir faire des pores vont être récapitulés. Cette première partie nous permettra aussi d'aborder les applications possibles, ainsi qu'une approche théorique du phénomène qui est bien plus développée pour le silicium que pour les autres semi-conducteurs. Puis dans une deuxième partie, nous aborderons la réalisation des échantillons d'InP poreux (p-InP) et de GaAs poreux (p-GaAs), puis nous présenterons nos résultats.

4.2 Semi-conducteurs poreux : état de l'art

A la suite de la découverte des propriétés nouvelles du silicium poreux, certains groupes de recherche se sont intéressés à la réalisation de pores dans les semi-conducteurs de type III - V. Bien que déjà observés dans les années 1970 [23,24], l'étude de la formation de pores et des propriétés de ces matériaux (III-V poreux) n'a commencé qu'il y a à peine une dizaine d'années.

Par la désignation III-V, nous entendons les semi-conducteurs composés d'un élément de la colonne III et de la colonne V de la classification périodique de Mendeleïev. Il s'agit principalement de l'arséniure de gallium (GaAs), des phosphures de gallium (GaP) ou d'indium (InP) et des nitrures de gallium (GaN) et de l'indium (InN). Dans ce chapitre, nous nous intéressons au GaAs et à l'InP.

4.2.1 Généralités

Les matériaux III-V offrent de multiples possibilités, aussi bien pour la microélectronique rapide que pour l'optoélectronique, de par la grande variété des composés réalisables et l'ouverture qu'ils donnent sur la conception de dispositifs totalement nouveaux par l'ajustement des structures de bandes (« band gap engineering »). Les composés III-V possèdent, en général, une structure cristalline cubique de type Zinc Blende, analogue à la structure diamant du silicium. La structure hexagonale (wurzite) se rencontre surtout pour les nitrides (GaN, InN). Un intérêt majeur des semi-conducteurs III-V est qu'ils présentent une structure à bande interdite directe, contrairement au silicium et au germanium (figure 4.1).

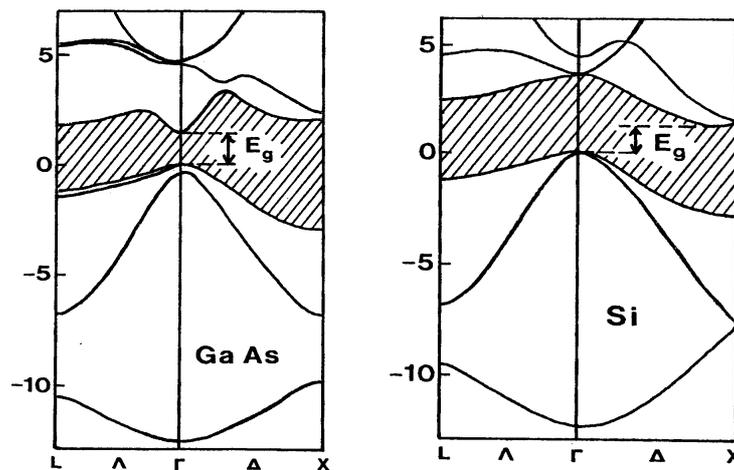


Figure 4.1 : Structure de bande directe et indirecte du GaAs et du Si

En effet, dans une structure à gap direct, le maximum de la bande de valence (E_v) et le minimum de la bande de conduction (E_c) se trouvent au même point de la zone de Brillouin (point Γ). La détection et l'émission de lumière (transition radiative) sont alors possibles, avec un rendement élevé. D'où la possibilité d'élaborer des dispositifs optoélectroniques comme des diodes lasers ou des diodes électroluminescentes. Par contre, pour une structure à bande interdite indirecte, les extrema E_c et E_v ne sont pas au même point de la zone de Brillouin. Une transition électronique donne lieu à l'émission d'un phonon. Dans ces conditions, la probabilité d'émission de photon est faible, interdisant la fabrication de laser et de photo détecteurs à haut rendement quantique.

4.2.2 Formation des pores

Il existe plusieurs techniques pour produire des matériaux poreux, mais dans ce chapitre nous allons nous limiter à la présentation de l'anodisation (attaque électrochimique). L'anodisation électrochimique est une méthode simple et efficace pour nanostructurer les semi-conducteurs. Elle est réalisée dans une cellule d'anodisation contenant l'électrolyte. Les cellules d'anodisation sont généralement usinées en Téflon [25], matériau inerte face à l'acide fluorhydrique. Parmi les cellules d'anodisation permettant d'obtenir des couches poreuses homogènes grâce à l'uniformité du champ électrique à la surface, deux types de cellules sont le plus souvent utilisés : une cellule avec un contact métallique en face arrière du substrat et

une cellule à deux contacts liquides. Les échantillons sont placés dans un bain d'électrolyte. On établit un courant entre une électrode de platine et l'échantillon qui doit être attaqué. La polarisation est appliquée entre l'électrode du substrat (anode) et la contre électrode inattaquable (cathode). L'anodisation nécessite un contrôle des paramètres électriques et chimiques. Le potentiostat est utilisé comme source de courant ou de tension. La dissolution peut se faire, soit à tension constante (potentiostatique), soit à courant constant (intensivostatique). L'anodisation à courant constant est souvent préférée car elle permet de mieux contrôler la porosité et l'épaisseur de la couche et elle assure une meilleure reproductibilité de la morphologie des couches formées.

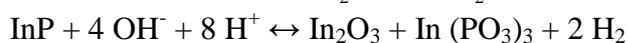
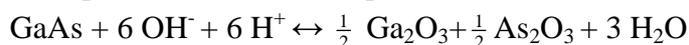
Par dissolution électrochimique du semiconducteur dans une solution à base d'acide, on obtient des couches de semi-conducteurs poreux dont les nanostructures solides et les nanopores sont interconnectés. Des résultats obtenus peuvent prendre les formes les plus diverses. Cela provient des nombreux paramètres expérimentaux comme le choix de l'électrolyte, et le dopage du matériau.

La nature de l'électrolyte est très variable, mais il doit être capable de briser les liaisons pour effectuer l'attaque électrochimique. Des acides ou des mélanges d'acides à des concentrations élevées sont généralement utilisés. On choisit couramment des acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide bromhydrique (HBr) ou fluorhydrique (HF) et plus rarement l'acide nitrique (HNO₃).

Les conditions concernant le courant et la différence de potentiel peuvent être très changeantes, mais dans la plupart des cas, l'intensité du courant varie entre 10 et 100 mA et la différence de potentiel entre les électrodes est comprise entre 1 et 10 V.

Enfin, l'autre paramètre à prendre en compte est le dopage du substrat. On utilise généralement des matériaux de dopage de 10^{16} à 10^{18} cm⁻³.

L'attaque électrochimique réalise une dissolution d'une paire d'atome III-V. Les équations bilan pour le GaAs et l'InP peuvent s'écrire [26]:



L'attaque chimique nécessite l'apport de trous (porteurs de charges positives). Ils peuvent être apportés de différentes manières. Soit l'électrolyte est assez oxydant pour arracher un électron de la bande de valence, ce qui équivaut à créer un trou ; soit le courant du circuit fournit les trous nécessaires. Généralement, il s'agit d'une combinaison des deux phénomènes. Au final, la formation des pores reste complexe et on ne dispose actuellement d'aucun modèle théorique satisfaisant.

4.2.2.1 Caractéristique courant-tension :

Pour suivre la formation des pores, il est intéressant d'étudier la caractéristique représentant la densité de courant en fonction de la différence de potentiel. Sur la figure 4.2, on observe la caractéristique de densité de courant-tension au cours de la formation du GaAs poreux et de l'InP poreux.

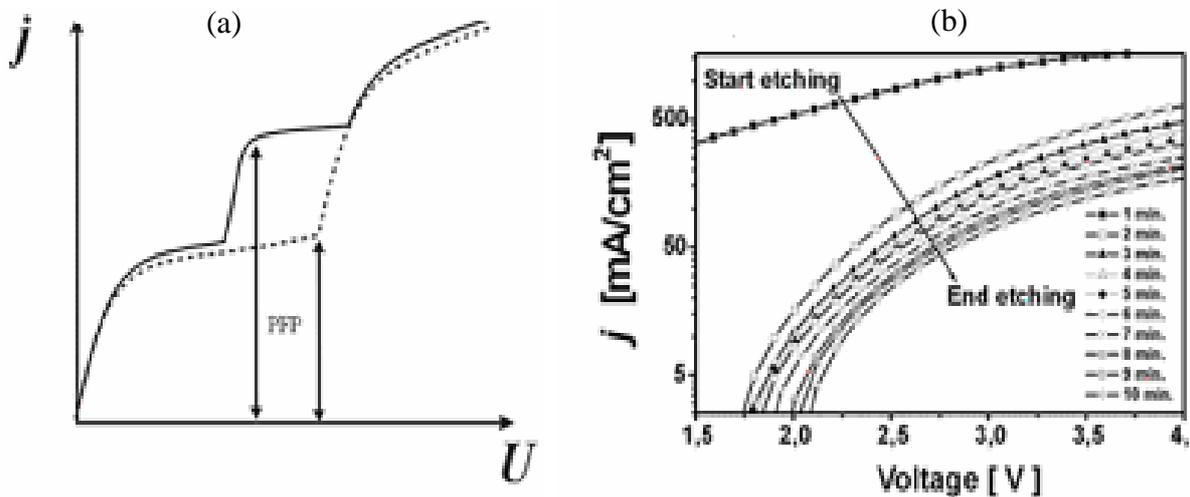


Figure 4.2 : Caractéristique j (V) pour le GaAs (a), et l'InP (b).
(Extrait de « Pores in III-V semiconductors » [26,27])

On remarque que pour le GaAs, il existe un potentiel limite (PFP : Pores Formation Potential) à partir duquel débute la formation des pores. Le Potentiel PFP dépend du nombre de défauts à la surface de l'échantillon et il décroît lorsque le nombre de défauts croît [27-29]. Une représentation schématique de la courbe j - V d'une surface de GaAs intacte et d'une surface de GaAs rayée (plus de défauts) est donnée à la figure 4.2 (a).

La figure 4.2 (b) présente les spectres j - V obtenus durant la formation des pores dans l'InP. On remarque un décalage sur l'échelle de tension en fonction du temps d'attaque électrochimique tandis que l'échelle de courant reste inchangée.

4.2.2.2 Propriétés des pores :

En général, les propriétés structurales des semi-conducteurs poreux (épaisseur, porosité, taille des pores et taille des cristallites) sont contrôlées par le type et le niveau de dopage du substrat, son orientation cristalline, la densité de courant, la composition et la concentration de l'électrolyte et la durée d'anodisation.

L'estimation de la taille des nanocristallites peut être effectuée, par exemple, à partir de l'observation directe d'une couche en microscopie électronique (MET ou MEB) [30]. Cependant, cette approche paraît assez lourde à cause des difficultés liées à la préparation des échantillons pour l'observation au MET. Il existe des techniques non destructibles permettant d'étudier les propriétés structurales du Si poreux. Parmi ces techniques, la diffraction des rayons X [31,32] et l'AFM sont les plus répandues.

Les pores obtenus dans les semi-conducteurs de type III-V (principalement GaAs et InP) ont une morphologie très variée selon les conditions expérimentales. On peut trouver des pores orientés selon les directions cristallographiques. La nucléation homogène des pores est difficile, contrairement au silicium.

Direction de croissance et nucléation :

Lorsque l'on réalise une attaque électrochimique sans précaution particulière, on obtient des structures poreuses inhomogènes et on observe des domaines de nucléation : à partir d'un défaut, les pores se ramifient dans une direction.

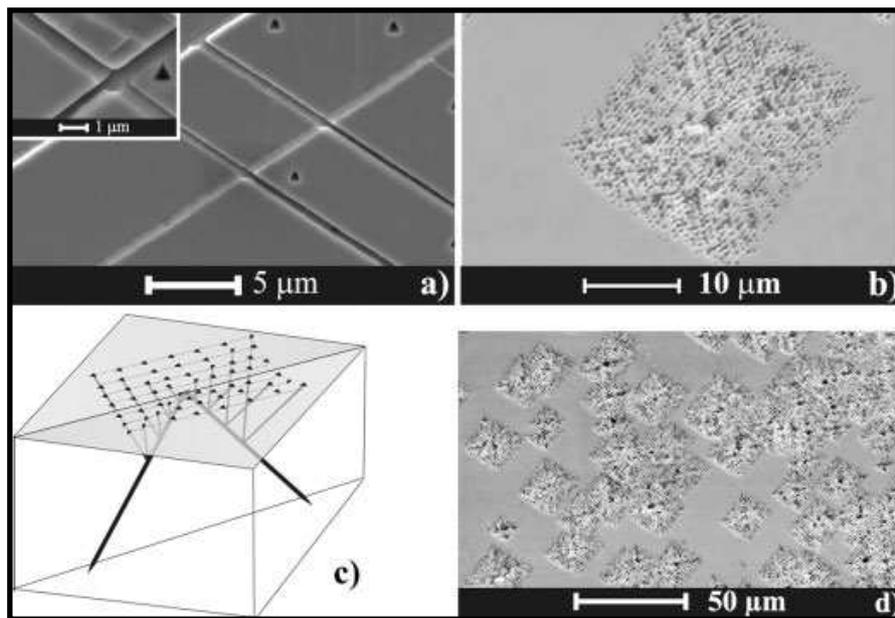


Figure 4.3 : Croissance des pores à partir de domaines de nucléation pour le GaAs.
(Extrait de « Pores in III-V semiconductors » [26])

Pour obtenir une nucléation plus homogène, il faut réaliser un traitement préalable par bombardement ionique, attaque chimique, ou par des oscillations de courant.

Le processus de nucléation homogène se fait donc en deux étapes. L'expérience nécessite l'interruption du courant, et il est avantageux d'utiliser de courtes impulsions de courant élevé [33]. Ceci semble bien fonctionner avec le GaAs : un exemple est présenté sur la figure 4.4. D'après cette figure, il est évident que la nucléation était bien uniforme.

Il est possible d'obtenir des pores orientés, ce phénomène est déjà observé dans l'InP. Il existe un alignement à longue distance et l'on peut parler de « cristaux d'InP poreux ». Le diamètre des pores peut aussi varier si on fait osciller le courant. On obtient ainsi des indices de réfraction différents.

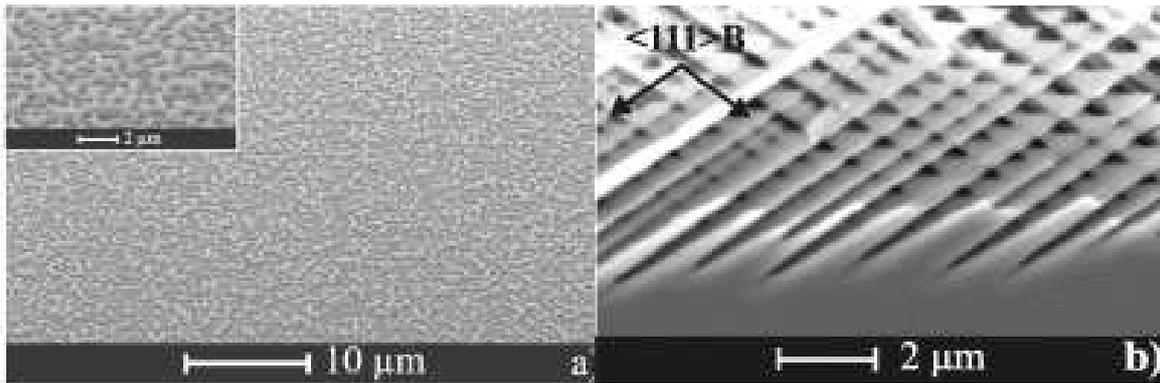


Figure 4.4 : Nucléation uniforme des pores sur la surface de GaAs (100) obtenue en appliquant de courts pulses de courants élevés. (Extrait de « Pores in III-V semiconductors »[26])

4.2.3 Exemples de nouvelles propriétés des III-V poreux :

Comme cela était attendu, les semi-conducteurs poreux de type III-V présentent des propriétés différentes des mêmes III-V non poreux [26]. Nous allons lister quelques unes de ces propriétés innovantes :

- Biréfringence de l'InP poreux à des longueurs d'ondes qui conviennent pour les systèmes de communications optiques ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) [34]. Le matériau a la propriété d'avoir deux indices de réfractions différents selon la direction, la propagation des ondes ne se fait donc pas à la même vitesse.
- Modification sur le spectre de phonon dans le cas du GaAs et de l'InP poreux [35-37].

4.2.3.1 Exemples d'applications du GaAs poreux:

Depuis quelques années, le GaAs poreux présente un substrat typique pour l'épitaxie, d'autant que le principal problème épitaxial est l'amélioration de la qualité de films. En effet, si certains films d'une épaisseur critique sont atteints, une sorte de stress se crée dans ces films. Ce processus donne lieu au développement de dislocations à l'interface de la couche de substrat. Pendant le refroidissement d'hétérostructures de la température de croissance à la température ambiante, les différences de facteur de l'expansion thermique des matériaux interfacés causent une déformation secondaire de l'hétérostructure, aboutissant à quelques défauts dans le film.

Par conséquent, le choix de la compatibilité entre le substrat et les couches est extrêmement limité, ce qui complique la croissance de parfaites hétérocompositions avec de grandes variations de la structure. L'influence des défauts sur les propriétés électriques des dispositifs est causée par des "Défauts d'impureté" (au lieu de "purs" défauts cristallographiques). Ces défauts d'impureté ont pour conséquence la diminution substantielle des propriétés électriques et optiques de la matière et des performances caractéristiques des dispositifs opto- et microélectroniques. L'augmentation de la perfection de l'hétérostructure a été réalisée jusqu'à récemment par la croissance de plusieurs multicouches ou des couches tampon. Après, il a été remarqué qu'il était possible d'améliorer la qualité de la couche hétéroépitaxiale en utilisant des substrats poreux. Des substrats de GaAs poreux ont été utilisés avec succès pour la production cristalline de films de GaAs, d'AlGaAs, et d'InGaAs.

L'une des raisons d'utiliser un substrat poreux pour l'hétéroépitaxie est que la structure poreuse nanostructurée latérale est favorable à la croissance, ce qui conduit à une réduction de la densité de défaut. Toutefois, réduire les tensions (stress) dans la couche aboutit à une meilleure qualité de l'hétérostructure ce qui ouvre un nouveau domaine dans la nanotechnologie quantique.

4.2.3.2 Une première application de l'InP poreux, les guides d'ondes :

A titre d'exemple, nous présentons une première application envisagée pour l'InP poreux [38]. En appliquant un masque en polymère sur certaines zones, il est possible d'obtenir une configuration particulière des pores en « éventail » (figure 4.5). L'indice de réfraction de l'InP poreux étant plus faible que celui de l'InP normal, il est possible de confiner une onde dans la partie poreuse et de réaliser un guide d'onde utilisable en optoélectronique.

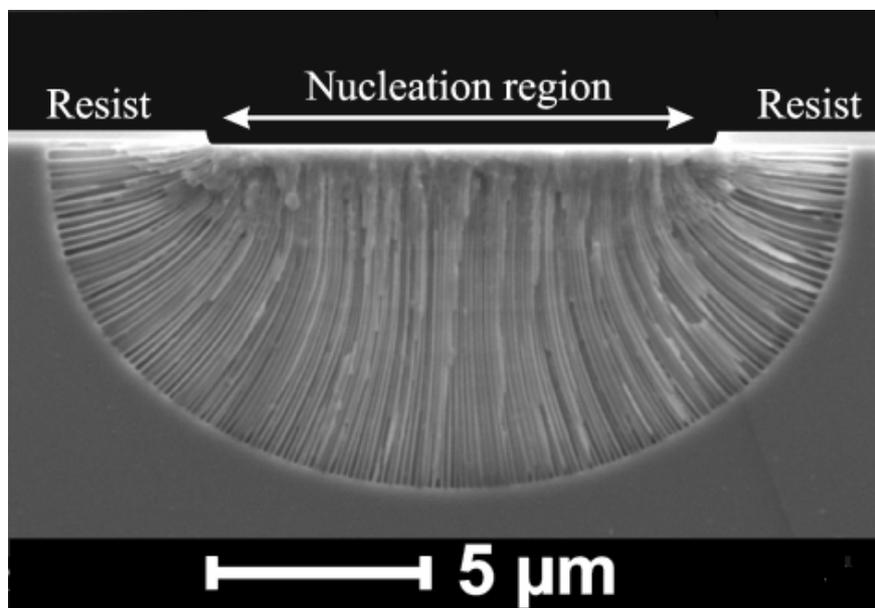


Figure 4.5 : Pores réalisés dans l'InP avec une morphologie de guide d'ondes. (Extrait de « Engineering the morphology of porous InP », S.Langa et al. [38])

Le semi-conducteur poreux présente un intérêt technologique. Son importante surface spécifique lui confère une forte réactivité chimique vis-à-vis de son environnement, et donc une facilité à s'oxyder, comme dans le cas du silicium poreux qui a permis en particulier de mettre au point en 1981 le procédé FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) [39]. Cette technique permet de réaliser des couches diélectriques isolantes par oxydation complète de la couche poreuse. Depuis, beaucoup d'efforts ont été faits pour obtenir des substrats SOI (Silicon-On-Insulator : silicium sur isolant) à partir d'une oxydation complète de la couche poreuse [40-43].

La luminescence du semiconducteur poreux offre la possibilité d'applications dans le domaine de l'optoélectronique qui sont interdites au substrat massif.

Le changement d'indice optique en fonction de la porosité peut rendre possible de la réalisation de guides d'onde et de miroirs de Bragg intégrés. Il est également possible de réaliser des cristaux photoniques.

D'autres propriétés des semi-conducteurs poreux sont à étudier pour des applications dans des domaines technologiques variés tels que les capteurs bio/chimiques et les capteurs de gaz.

4.2.4 Conclusion :

Cette partie a permis de dresser un bref aperçu sur l'état d'art les semi-conducteurs poreux. Nous avons pu constater que depuis la découverte des propriétés du silicium poreux, les équipes de recherche travaillant en physique des matériaux se sont intéressées aux semi-conducteurs III-V poreux. Au travers de ces découvertes, ils espèrent obtenir de nouvelles propriétés.

4.3 Semi-conducteurs III-V poreux : élaboration et caractérisation structurale, physico-chimique et optique

Dans cette partie, nous allons aborder rapidement la méthode de fabrication de nos échantillons de GaAs poreux et d'InP poreux respectivement. Nous présenterons ensuite l'analyse structurale des échantillons poreux préparés à partir de l'anodisation. Puis nous présenterons une étude de photoluminescence à température ambiante des échantillons poreux. Les premiers résultats de nitruration de l'InP poreux seront présentés à la fin de ce chapitre.

4.3.1 Présentation de la fabrication des échantillons poreux

Les couches poreuses résultent d'une attaque électrochimique du substrat monocristallin en milieu acide concentré. La polarisation est appliquée entre l'électrode de substrat (anode) et la contre électrode inattaquable (cathode). L'anodisation nécessite un contrôle des paramètres électriques. Le potentiostat est utilisé comme source de courant ou de tension. La dissolution peut se faire soit à tension constante soit à courant constant.

Nous avons utilisé la méthode intensiostatique (courant constant) qui assure un meilleur contrôle des paramètres de formation ainsi que de porosité, d'épaisseur et de reproduction des couches poreuses. Le potentiostat est relié à la cellule d'électrolyte (figure 4.6). Dans cette cellule, le substrat est en contact direct avec la solution d'acide. Une électrode de platine ou d'or (cathode) assure le contact électrique entre le liquide et le substrat (anode).

La cellule d'électrolyse (figure 4.6) est une cuve en PVC ou en téflon résistant aux solutions d'acides concentrées. Elle permet de recevoir les échantillons dans une position qui favorise le dégagement gazeux lors de la formation des couches poreuses. Cela évite d'éventuelles inhomogénéités sur la surface de l'échantillon. L'étanchéité au niveau de la plaquette de substrat est assurée par un joint torique en viton qui délimite la surface utile de l'échantillon. Le contact arrière est assuré par pression modérée sur un disque en acier inoxydable. La cellule est munie d'un couvercle assurant à la fois l'obscurité et une isolation chimique, la dissolution se faisant à température ambiante. Le contact électrique au niveau du substrat est

pris sur la face arrière de la plaquette. Nous avons utilisé un mélange eutectique de gallium/indium qui a été déposé sur la face arrière de l'échantillon. Après formation de la couche poreuse, un rinçage systématique d'au moins 5 minutes dans l'eau désionisée est effectué pour enlever toute trace d'acide, suivi par un séchage sous flux d'azote.

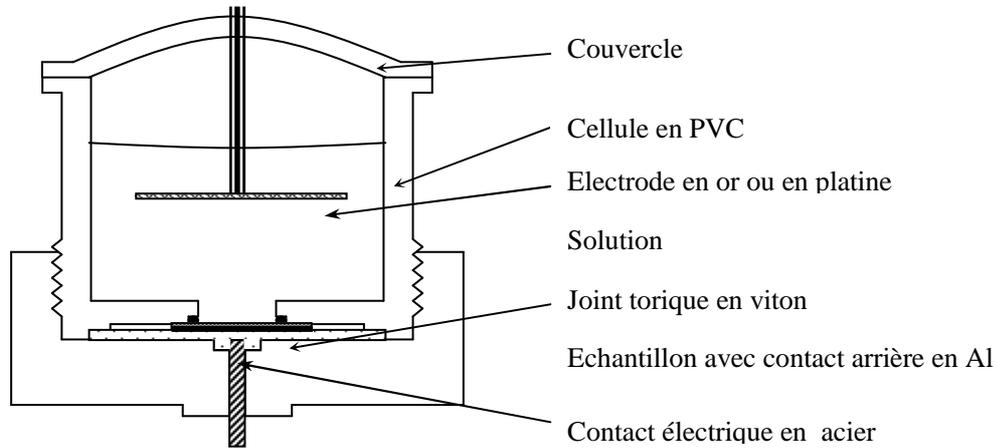


Figure 4.6 : Représentation schématique de la cellule d'électrolyse.

4.3.2 Le GaAs poreux:

Notre travail a porté sur l'analyse et la caractérisation d'échantillons de GaAs poreux réalisés par le Laboratoire de Physique des Semi-conducteurs et des Composants Electroniques de la Faculté des Sciences de Monastir en Tunisie. Le GaAs poreux est obtenu par attaque électrochimique d'un substrat de GaAs dopé de type p avec un dopage de 10^{18} cm^{-3} d'orientation (100) en jouant sur les temps d'anodisation du substrat dans la solution d'acide fluorhydrique. Les conditions expérimentales de formation du GaAs poreux sont citées dans le tableau 4.1 regroupant les différents paramètres.

| Echantillons | solution | densité de courant (mA/cm^2) | temps(s) |
|--------------|--|---|----------|
| A | HF/C ₂ H ₅ OH(1:1) | 0 | 24 |
| B | HF/C ₂ H ₅ OH(1:1) | 2 | 24 |
| C | HF/C ₂ H ₅ OH(1:1) | 6 | 24 |
| D | HF/C ₂ H ₅ OH(1:1) | 8 | 24 |
| E | HF/C ₂ H ₅ OH(1:1) | 14 | 24 |
| F | échantillon D bombardé avec 1 keV d'ions d'Ar ⁺ et un courant de $3 \mu\text{A/cm}^2$ | | |
| G | échantillon D nettoyé chimiquement (la solution de Na ₂ CO ₃ (1 M).) | | |
| H | GaAs substrat pur: Zn (p= 10^{18} cm^{-3}) | | |
| I | échantillon H bombardé avec 1 keV d'ions d'Ar ⁺ et un courant de $3 \mu\text{A/cm}^2$ | | |

Tableau 4.1 : Récapitulatif des différents échantillons de GaAs poreux étudiés.

Dans la partie suivante, nous présenterons des résultats d'analyses par microscopie à force atomique obtenus sur nos échantillons de GaAs poreux.

4.3.2.1 Analyse du GaAs poreux par microscope à force atomique (AFM)

Les analyses microscopiques sont d'un intérêt primordial pour la connaissance des propriétés structurales des couches poreuses. D'un point de vue pratique, la compréhension du processus de fabrication du matériau poreux nécessite un contrôle de la structure ou des mécanismes de formation de pores. D'un point de vue théorique, la compréhension de la physique nécessite aussi une connaissance de la nature et de la morphologie des nanostructures.

L'AFM (Microscopie à Force Atomique) est une technique de visualisation des surfaces. Les images AFM ont été réalisées à l'Institut des Nanotechnologies de l'INSA de Lyon, pour les échantillons élaborés par attaque électrochimique selon les conditions expérimentales décrites auparavant (tableau 4.1).

A ce stade de l'analyse, nous n'allons pas rentrer dans les détails d'exploitation des résultats et nous nous contenterons d'études comparatives de la morphologie des couches poreuses tout en prélevant des valeurs permettant d'estimer la taille des cristallites de substrat poreux.

La figure 4.7 montre la morphologie de la structure poreuse sur une surface de $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Nous avons visualisé cette grande surface pour vérifier l'homogénéité de la couche poreuse.

Les images AFM à 2D (droite) et 3D (gauche) des échantillons C, D et E sont présentées sur la figure 4.7. Nous notons que la surface poreuse est fortement développée, et que de nombreuses nanoparticules de GaAs poreux, situées de manière aléatoire, sont latéralement séparées. La taille moyenne des nanocristallites est de 8 nm pour l'échantillon C, 4 nm pour l'échantillon D, 12 nm pour l'échantillon E.

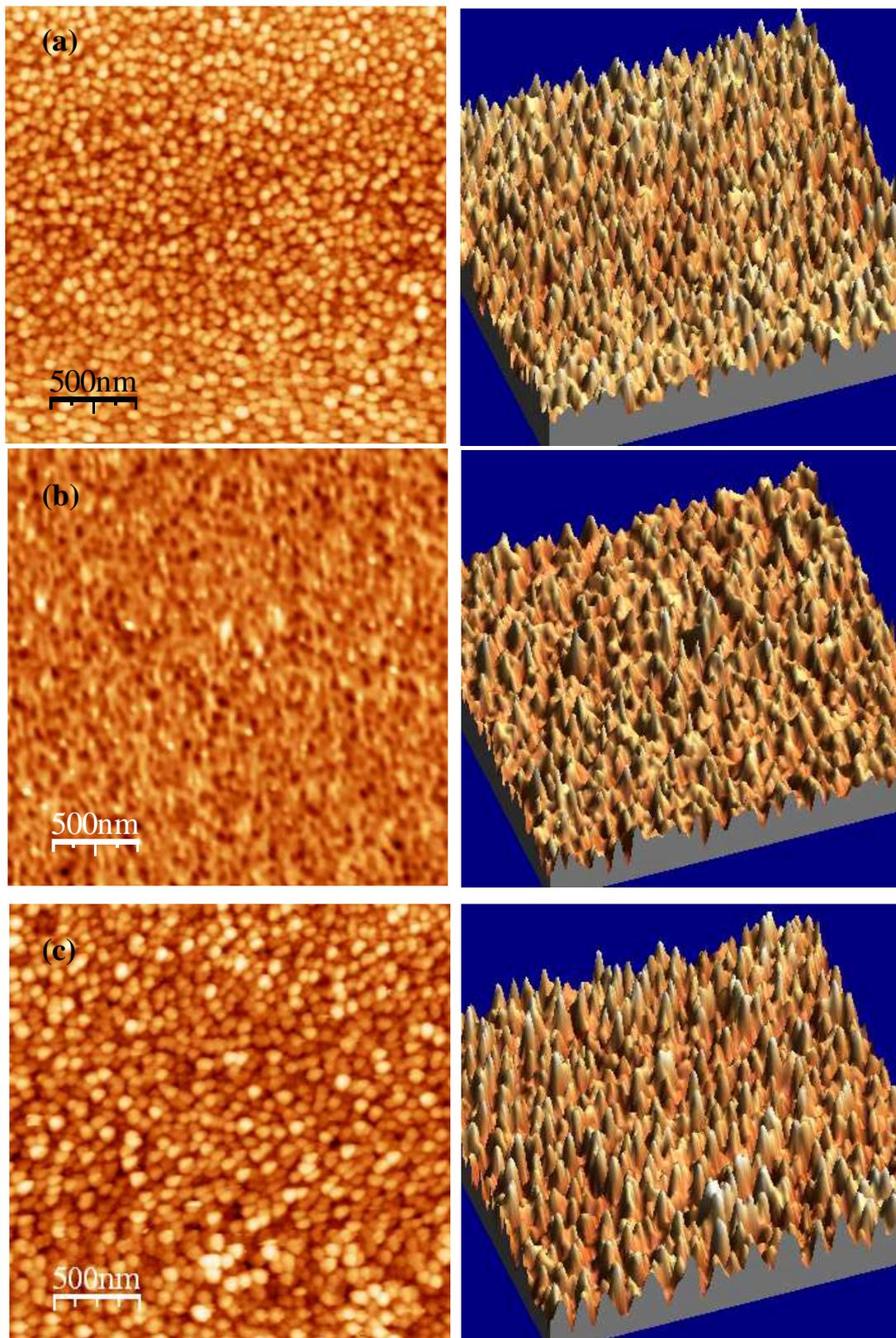


Figure 4.7 : Visualisation par AFM de la surface ($500*500 \text{ nm}^2$) de GaAs poreux :
 (gauche) image AFM 2D, (droite) image AFM 3D
 (a) échantillon C, (b) échantillon D, (c) échantillon E

4.3.2.2 Caractérisation par spectroscopie XPS du GaAs poreux

Pour cette étude, nous avons disposé de trois échantillons de GaAs poreux identiques (même conditions d'attaque chimique) : un qui est destiné seulement à la caractérisation, le deuxième destiné au nettoyage chimique et à la caractérisation, et le troisième destiné au bombardement ionique et à la caractérisation. Les raisons vont être éclaircies dans le paragraphe suivant.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) nous a permis de caractériser les surfaces poreuses. Pour déterminer la nature de l'espèce chimique présente sur la surface du GaAs poreux, des spectres de XPS des niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} ont été enregistrés. Les spectres de Ga_{3d} et As_{3d} obtenus à partir d'un GaAs poreux non traité (échantillon D), nettoyé chimiquement (échantillon G) et bombardé ioniquement (échantillon F) sont représentés dans les figures 4.8, 4.9, et 4.10 respectivement. Tous les paramètres déterminés par la décomposition des spectres XPS (position énergétique et largeur à mi-hauteur) avec l'identification de chaque contribution sont résumés dans le tableau ci-dessous.

| | GaAs Poreux "non traité" (échantillon D) | | GaAs Poreux nettoyé chimiquement (échantillon G) | GaAs Poreux bombardé Ar^+ (échantillon F) |
|--------------------------------|--|------------------------|--|---|
| | GaAs | Oxyde | | |
| Ga_{3d} BE (FWHM) (eV) | 19.3 (1.5) | 20.6 (1.7) | 19.1 (1.6) | 19.2 (1.6) |
| As_{3d} BE (FWHM) (eV) | 40.8 (1.6) 41.5 (1.6) | 44.9 (2.5) 45.6 (2) | 40.9 (1.5) 41.6 (1.6) | 41.1 (1.6) 41.7 (1.6) |

Tableau 4.2 : Paramètres déterminés par la décomposition des niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d}

Les résultats montrent que pour un GaAs poreux, avant tout traitement de nettoyage (chimique ou ionique), les deux contributions As-Ga de As_{3d} et Ga-As du pic Ga_{3d} sont détectées avec la présence d'oxyde.

Comme le montre la figure 4.8, la décomposition du niveau de cœur de Ga_{3d} d'un GaAs poreux non nettoyé (échantillon D) aboutit à deux pics situés à 19.3 ± 0.2 eV et 20.6 ± 0.2 eV en énergie de liaison. Le pic situé à la plus basse énergie de liaison correspond aux atomes de Ga dans le GaAs. Le pic situé à l'énergie de liaison la plus élevée est lié au Ga_{3d} dans les états oxydés. Le décalage chimique de ce pic est de 1.3 eV ce qui correspond au décalage chimique du Ga_{3d} dans le Ga_2O_3 (1.1-1.4 eV) [44, 45].

A partir de la décomposition du spectre de As_{3d} (figure 4.8), nous avons trouvé les contributions suivantes : deux pics à une énergie de liaison de 40.8 eV et 41.5 eV qui

proviennent des atomes de As dans le GaAs ($As3d_{3/2}$, $As3d_{5/2}$). Un autre doublet est aussi observé à des énergies de liaisons plus hautes qui correspondent à As_2O_3 (44.9 eV) et à As_2O_5 (45.6 eV) respectivement [44].

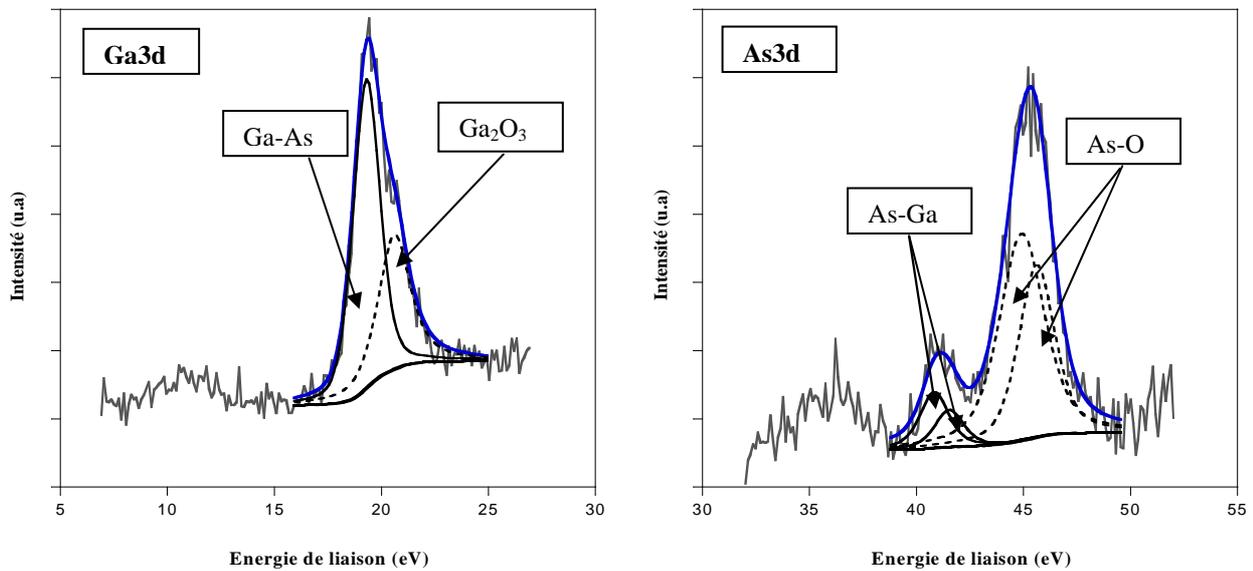


Figure 4.8 : Niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} d'un GaAs poreux non traité (échantillon D)

Afin d'éliminer les oxydes de la surface, deux méthodes ont été utilisées : un nettoyage chimique et un bombardement ionique sous UHV. Le spectre dans la figure 4.9 prouve que le nettoyage chimique (tableau 4.1) élimine l'oxyde au-dessus de la surface car seules les contributions As-Ga de As_{3d} et Ga-As de Ga_{3d} sont détectées, sans la présence des contributions As_2O_3 , As_2O_5 et Ga_2O_3 . Notons aussi des variations des positions énergétiques (tableau 4.2).

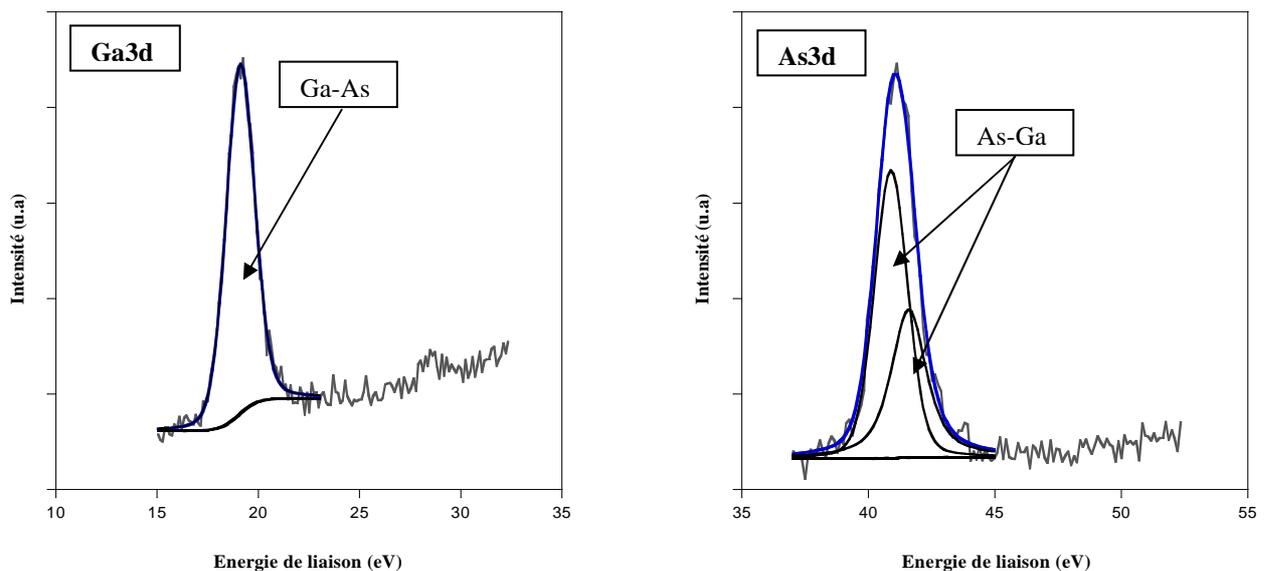


Figure 4.9 : Niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} d'un GaAs poreux nettoyé chimiquement (échantillon G)

Puis nous avons procédé au bombardement ionique du troisième échantillon de GaAs poreux. Trente minutes de bombardement ionique avec le gaz d'argon Ar^+ d'une énergie de 1 keV à un courant de $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se sont avérées suffisantes pour enlever les contaminations détectées, comme le montre la figure 4.10.

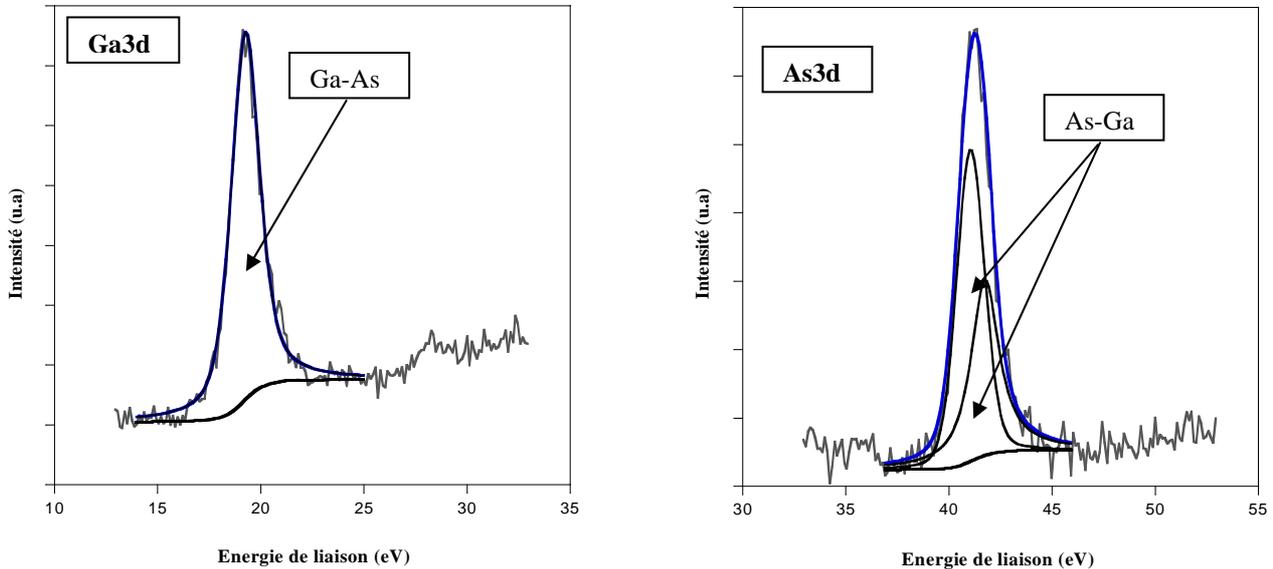


Figure 4.10 : Niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} d'un GaAs poreux nettoyé ioniquement (échantillon F)

Le spectre XPS (figure 4.10) montre qu'après bombardement ionique, le signal correspondant aux oxydes d'arsenic et de l'oxyde de gallium disparaît.

4.3.2.3 Propriétés optiques des poreux

Dans la partie précédente, nous avons effectué des analyses structurales et physico-chimiques des couches de GaAs poreuses. Nous retenons essentiellement que ces couches sont constituées de nanostructures interconnectées (taille de quelques nanomètres). Nous nous intéressons dans cette partie à la luminescence du GaAs poreux.

4.3.2.3.1 Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence du GaAs poreux sont acquis à température ambiante. Pour cette étude, nous avons utilisé du GaAs poreux de type p. La longueur d'onde d'excitation est de 514 nm.

Les résultats préliminaires de photoluminescence (PL) du GaAs poreux montrent une différence significative entre les spectres de PL du GaAs poreux et celui du substrat. À l'addition de pic du substrat de GaAs (1.42 eV), une nouvelle contribution à plus haute énergie (1.78 eV) apparaît dans les spectres du GaAs poreux. Un exemple typique est observé sur la figure 4.11. Nous pouvons voir clairement que le signal provenant du GaAs poreux est plus intense que celui du substrat.

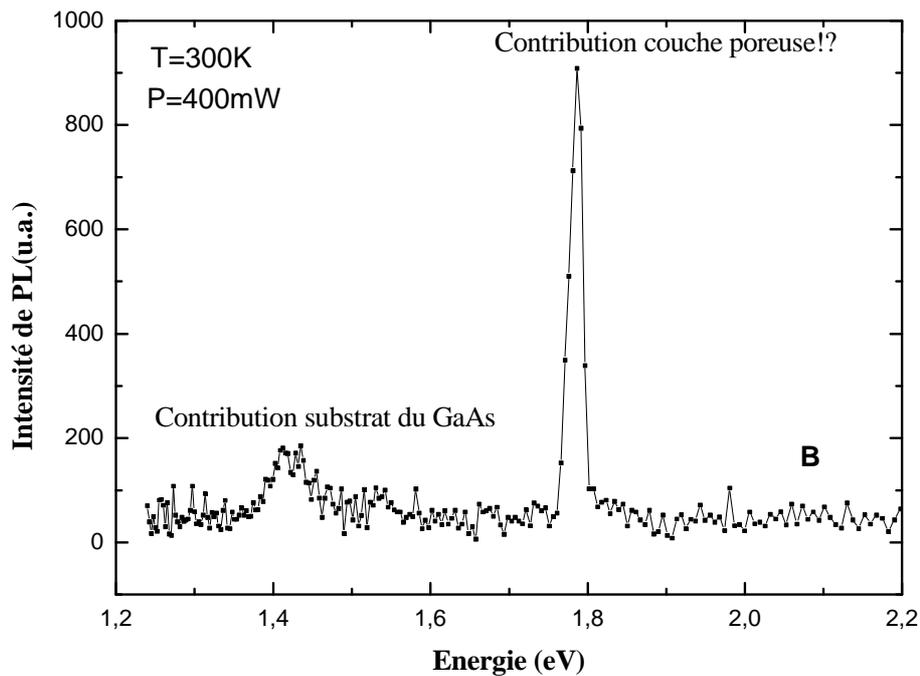


Figure 4.11 : Spectre de photoluminescence du GaAs poreux (échantillon B)

Dans le paragraphe suivant, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'énergie du pic de la surface poreuse qui apparaît à haute énergie en fonction du courant d'anodisation.

La figure 4.12 montre des spectres de PL obtenus sur quatre échantillons de GaAs poreux B, C, D et E.

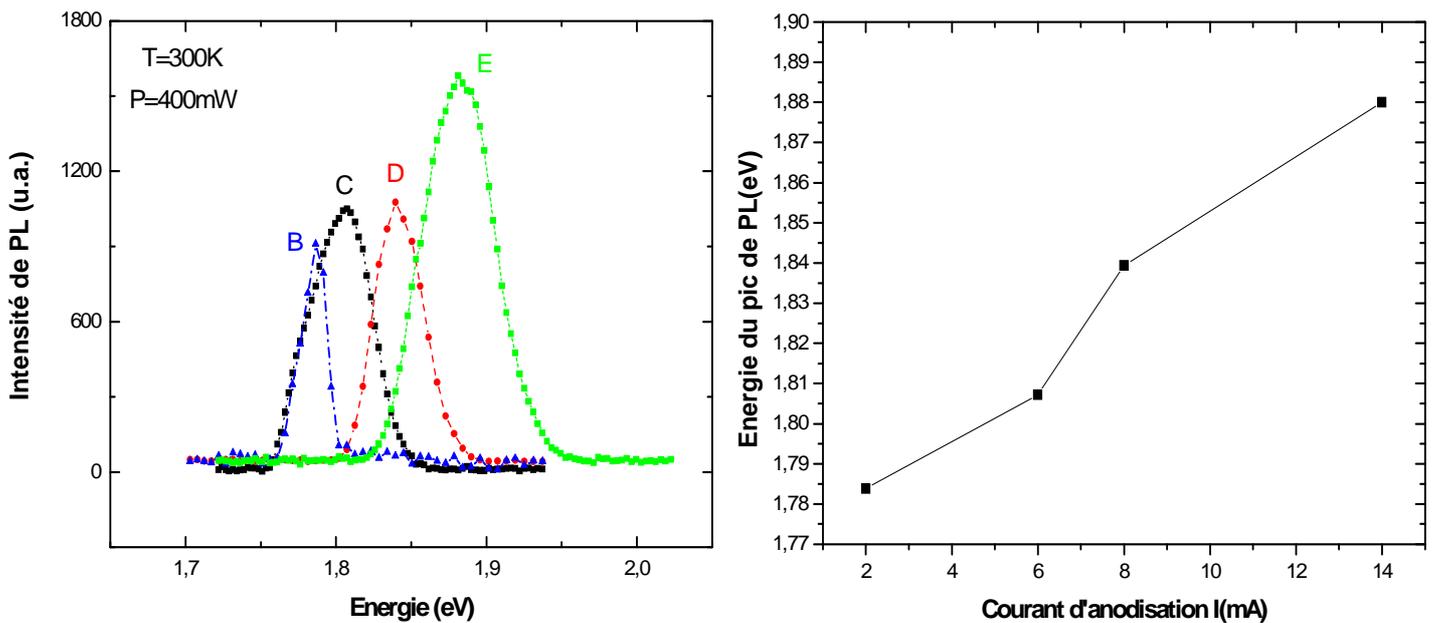


Figure 4.12 : Spectre de photoluminescence des échantillons de GaAs poreux non traités B, C, D et E.

Comme c'est indiqué dans le tableau 4.1, la seule différence entre ces échantillons est le courant d'anodisation utilisé. A partir de la figure 4.12 on voit très bien que le pic à haute énergie est à 1.78 eV (696 nm) pour l'échantillon B, 1.80 eV (688nm) pour l'échantillon C, à 1.83 eV (677 nm) pour l'échantillon D et à 1.88 eV (659 nm) pour l'échantillon E.

Nous nous sommes demandés quelle était l'origine physique de cette nouvelle contribution ? Pour répondre à cette question, deux hypothèses différentes ont été proposées dans la littérature : la première associe la luminescence aux oxydes de GaAs [46] ; la seconde attribue cette bande au confinement quantique dans les nanocristallites de GaAs poreux [12]. Mais on sait que l'absorption des oxydes de GaAs est environ à 5 eV [47]. Par conséquent, les oxydes de GaAs sont optiquement transparents entre 1.5 eV et 4 eV. Le confinement quantique dans les nanocristallites semble donc être l'explication la plus convaincante de l'origine d'émission de PL de la couche poreuse.

Pour démontrer d'une part que le pic de photoluminescence correspond au confinement quantique dans les nanocristallites de GaAs poreux et non à la luminescence de l'oxyde, et afin d'évaluer d'autre part les effets de l'élimination d'oxydes des échantillons poreux sur les spectres de PL pour confirmer cette hypothèse (celle du confinement quantique dans les nanocristallites) nous avons nettoyé nos échantillons de GaAs poreux par diverses méthodes de nettoyage : nettoyage chimique et ionique.

GaAs poreux nettoyé chimiquement (échantillon G)

D'après les spectres XPS (figure 4.9), le nettoyage chimique du GaAs poreux a bien abouti à l'élimination des oxydes de la surface du GaAs poreux. Par ailleurs, nous remarquons la persistance de la contribution à haute énergie avec un décalage de 62 meV puisque nous obtenons un pic à 1.90 eV (652 nm) comme le montre la figure 4.13.

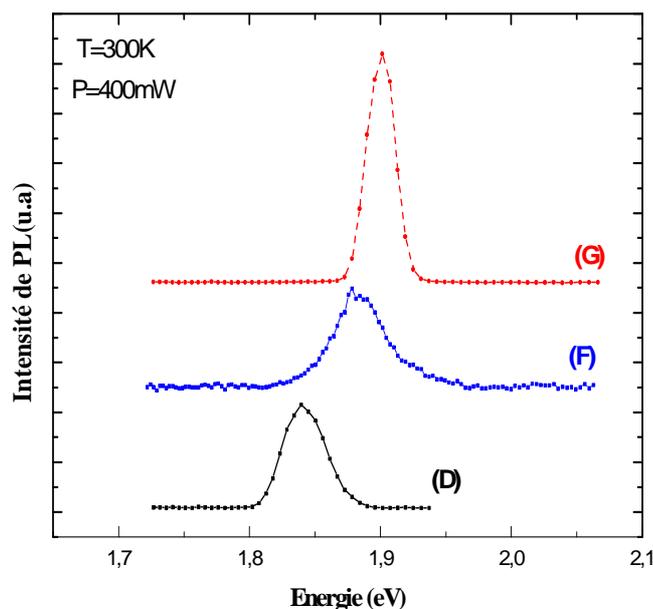


Figure 4.13 : Spectres de photoluminescence des échantillons D, F et G

GaAs poreux bombardé ioniquement (échantillon F)

Après le bombardement ionique du GaAs poreux, nous avons bien noté en XPS la disparition des oxydes de la surface du GaAs poreux (Figure 4.10), et en PL (figure 4.13) nous observons un décalage du pic de PL de 45 meV.

Analyse et discussions :

A ce stade, et avec l'aide de la spectroscopie XPS, nous pouvons pour commencer conclure que les oxydes de GaAs disparaissent après le nettoyage chimique et le bombardement ionique du GaAs poreux, ce qui est une autre raison d'éliminer toute relation des oxydes de GaAs avec le pic de PL observé à haute énergie. Par ailleurs, nous notons qu'après l'élimination des oxydes par le nettoyage chimique et ionique, la contribution à haute énergie persiste et se décale vers des énergies plus élevées. Toutes ces observations mènent à adopter l'hypothèse basée sur le confinement quantique dans les nanocristallites de GaAs.

Le décalage de ce pic après le processus de nettoyage peut être expliqué par la diminution de la taille des cristallites après le traitement, voir même par la création d'autres nanocristallites. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à deux expériences ; la première a consisté à attaquer chimiquement un substrat de GaAs de même type que nos échantillons poreux et dans les mêmes conditions, mais sans courant (échantillon A, tableau 4.1), et nous l'avons caractérisé par photoluminescence.

La figure 4.14 montre les deux bandes du spectre de PL de l'échantillon A : le pic à 1.424 eV (870 nm) et un autre à 1.81 eV (684 nm). Ceci confirme que les cristallites de GaAs de diverses tailles formées pendant l'attaque chimique sont à l'origine de ce deuxième pic dans le spectre de photoluminescence.

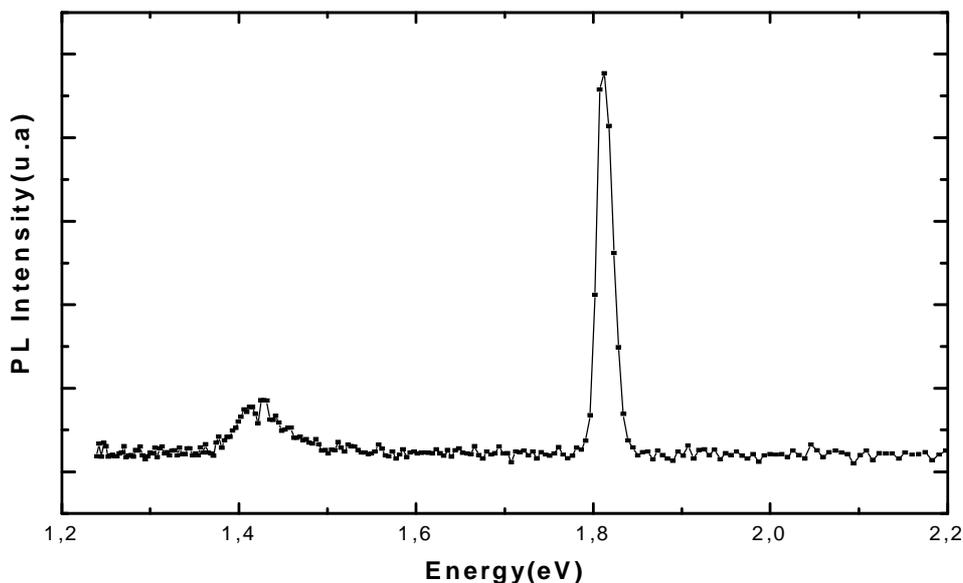


Figure 4.14 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon A

La deuxième expérience a consisté à bombarder ioniquement un substrat de GaAs, puis à le caractériser en photoluminescence. Dans ce cas aussi, nous avons remarqué l'apparition de la

deuxième contribution à 1,77 eV (700 nm) comme le montre la figure 4.15, expliquée par le fait que le bombardement ionique crée des cristallites à cause desquelles la deuxième contribution apparaît.

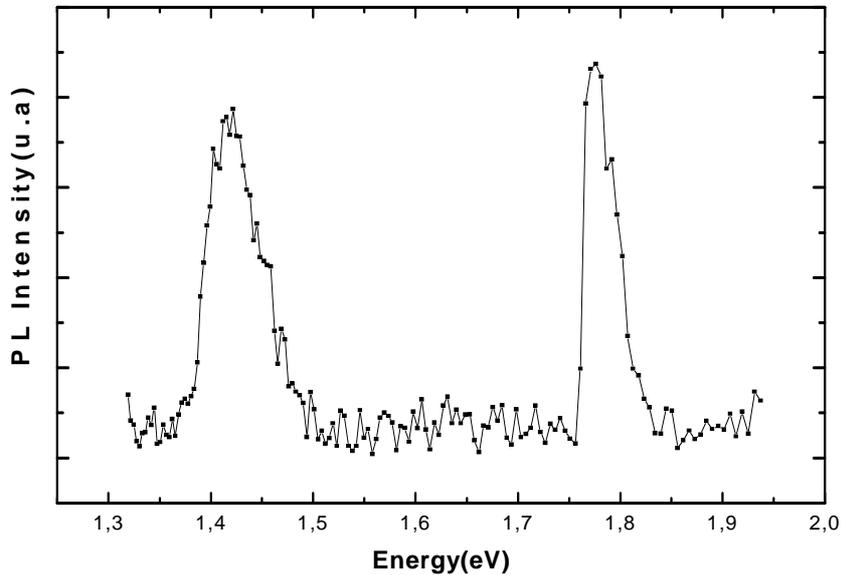


Figure 4.15 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon I

A partir de la théorie de la masse effective [59], nous pouvons estimer la taille de nanostructures de GaAs poreux qui sont responsables du pic à haute énergie décrit précédemment. L'énergie de gap E de GaAs varie selon :

$$E = E_g + \frac{h^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

où E_g est l'énergie de gap du substrat de GaAs, d est le diamètre (mesuré en nm) d'une particule sphérique, et m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou. A 300 K, $E_g=1.424$ eV, $m_e^*=0.063$ et $m_h^*=0.53$ [60]. Avec ces valeurs, nous obtenons :

$$E(eV) = 1.424 + \frac{26.8}{d^2} \quad [15].$$

En considérant que le pic de PL à haute énergie est à 688 nm (1.80 eV) pour l'échantillon C, et à 659 nm (1.88 eV) pour l'échantillon E, nous déduisons les valeurs de "d" égales à 8.39 nm, et 7.73 nm respectivement.

Les tailles de nanocristallites de GaAs poreux obtenus à partir des mesures de PL sont cohérentes avec les faibles valeurs obtenues à partir de l'AFM. Cette corrélation nous permet de dire que le pic de PL, qui est à haute énergie est dû aux cristallites de GaAs poreux de taille nanométrique, et confirme l'hypothèse de confinement quantique dans les nano-cristallites de GaAs poreux.

4.3.2.3.2 La photoreflectance (PR)

Afin de confirmer nos premières conclusions de photoluminescence, nous avons fait appel à une technique de caractérisation ex-situ non destructive : la photoreflectance. L'avantage de la photoreflectance par rapport aux autres techniques de caractérisation optiques et électriques est sa grande sensibilité aux paramètres de structures de bande des matériaux et aux propriétés intrinsèques des matériaux (gap, qualité de matériau, niveau de Fermi...).

Spectre de PR de l'échantillon B à température ambiante

La figure 4.16 montre les spectres de photoluminescence et de photoreflectivité obtenus, à 300 K, sur un échantillon de GaAs poreux.

Sur ce spectre de PR, nous distinguons trois régions. La première est située entre 1.3 eV et 1.6 eV, ce qui correspond au gap du GaAs. Le pic observé en PL à 1.78 eV est également constaté en PR dans la deuxième région (Figure 4.16). Cette corrélation permet de montrer sans ambiguïté que cette contribution est due au confinement quantique dans les cristallites et non à la présence de défauts radiatifs émettant à 1.78 eV. En effet, si la luminescence obtenue sur l'échantillon de GaAs poreux provenait des défauts, aucun signal de PR ne serait observé puisque cette technique est sensible aux propriétés intrinsèques (et non extrinsèques) du matériau. La transition aux alentours de 3 eV pourrait provenir de l'état excité de confinement.

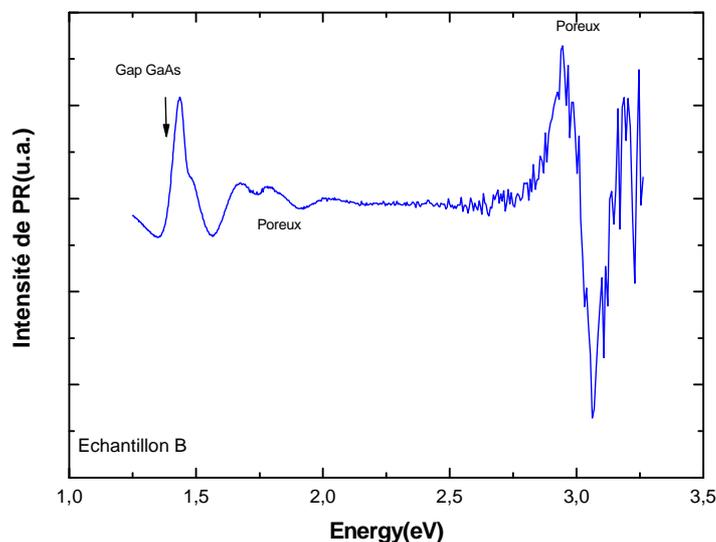


Figure 4.16 : Spectre de photoreflectivité obtenu, à 300 K, sur un GaAs poreux (échantillon B).

Spectre de PR de l'échantillon C à température ambiante

Dans ce spectre (figure 4.17), nous distinguons deux régions : la première située entre 1.2 eV et 1.5 eV, et la deuxième entre 1.5 eV et 2.2 eV.

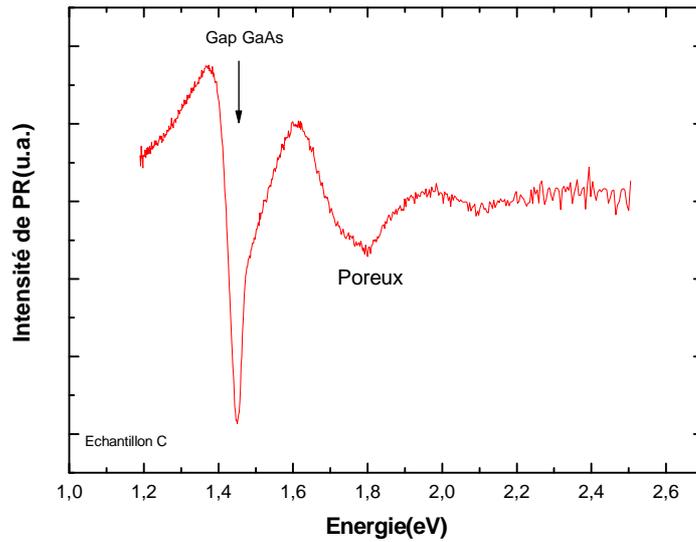


Figure 4.17 : Spectre de PR à 300K de l'échantillon C.

Sur ce spectre aussi nous pouvons constater la même corrélation indiquant que la deuxième contribution est due au confinement quantique dans les cristallites et non à la présence des défauts radiatifs émettant à 1.8 eV.

Spectre de PR de l'échantillon E à température ambiante

Sur la figure 4.18, nous distinguons deux régions : la première entre 1.2 eV et 1.7 eV, et la deuxième entre 1.7 eV et 2 eV. La PR confirme que les transitions vues en PL sont des transitions directes liées aux propriétés intrinsèques du matériau et non à des défauts ou autres choses. Elles sont dues au confinement quantique.

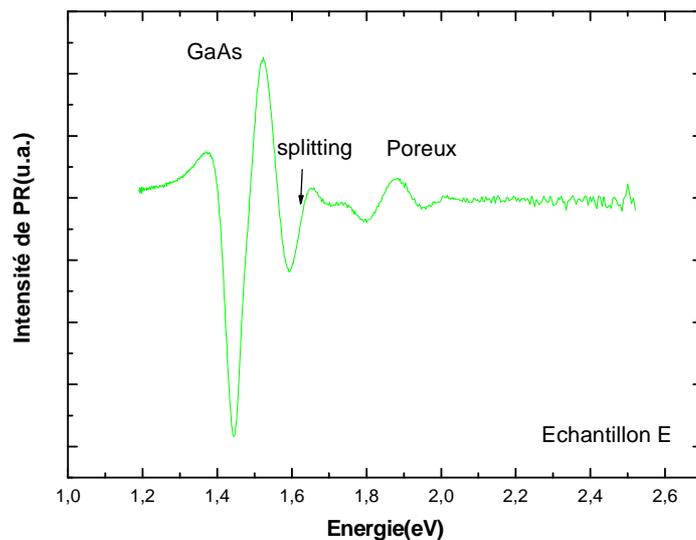


Figure 4.18 : Spectre de PR à 300K de l'échantillon E.

L'évolution de l'énergie de transition du GaAs poreux en PR en fonction de courant d'anodisation est présentée sur la figure 4.19. Toutes les valeurs de l'énergie de chaque transition de pR étudiée dans cette courbe ont été déterminées à l'aide d'un programme d'ajustement de courbes. Il s'agit d'une boîte à outils dans MATLAB : Ajustement de Courbes (The Curve Fitting Toolbox) [61].

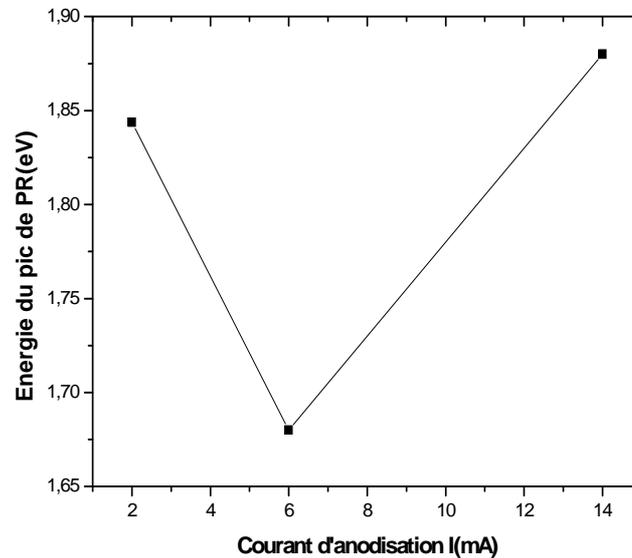


Figure 4.19 : Evolution de l'énergie de transition de PR en fonction de courant d'anodisation.

4.3.3 InP poreux :

L'InP poreux est obtenu par attaque électrochimique d'un substrat d'InP dopé de type n avec un dopage variant entre 10^{15} et 10^{16} cm^{-3} d'orientation (100). Les conditions expérimentales de formation des couches poreuses sont citées dans le tableau 4.3.

| Echantillon | MG 2 | Sa 1 | Sa 2 | Sa 3 | Sa 4 | Sa 5 | Sam 1 | Sam 2 | Sam 3 |
|-------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Dopage | type n 10^{16} | type n 10^{16} | type n 10^{16} | type n 10^{16} | type n 10^{16} | type n 10^{16} | type n $5 \cdot 10^{15}$ | type n $5 \cdot 10^{15}$ | type n $5 \cdot 10^{15}$ |
| Electrolyte | HF 1M | (1) HCl 1M (2) HF 1M | HCl 1M | (1) HCl 1M (2) HF 1M | (1) HCl 1M (2) HF 1M | HCl 1M | HCl 1M | HCl 1M | HCl 1M |
| Courant | 100 mA/cm ² | 100 mA/cm ² | 200 mA/cm ² | 200 mA/cm ² | 200 mA/cm ² | 200 mA/cm ² | 50 mA/cm ² | 100 mA/cm ² | 150 mA/cm ² |
| Eclairage | lumière naturelle | (1) obscurité (2) lumière | obscurité | (1) obscurité (2) lumière | (1) lumière (2) lumière | lumière naturelle | lumière naturelle | lumière naturelle | lumière naturelle |
| Durée | 2,4 s | (1) 1 s (2) 30 s | (1) 1 s (2) 14 s | 5 s | (1) 5 s (2) 30 s | 30 s | 5 s | 5 s | 5 s |

Tableau 4.3 : Conditions expérimentales pour la réalisation d'InP poreux.

Plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées à l'Université de Monastir en Tunisie :

- Un échantillon de forte porosité nommé MG 2 provient d'une série attaquée par de l'acide fluorhydrique concentré.
- Une autre série de 5 échantillons (Sa 1 à Sa 5) est obtenue dans des conditions mixtes avec un électrolyte d'acide chlorhydrique puis fluorhydrique ; la porosité est variable.
- Finalement, une série de faible porosité réalisée uniquement dans de l'acide chlorhydrique est notée Sam (Sam 1 à Sam 3).

4.3.3.1 Analyse de l'InP poreux par microscopie à force atomique (AFM)

Dans la partie suivante, nous allons présenter des résultats d'analyses par microscopie à force atomique obtenus sur les différents échantillons cités dans le tableau 4.3.

Un exemple d'image et de profil est présenté sur la figure 4.20. Les images ci-dessous ont été faites au Laboratoire de Physique des Semi-conducteurs et des Composants Electroniques (LPSCE) à la Faculté des Sciences de Monastir en Tunisie en mode contact.

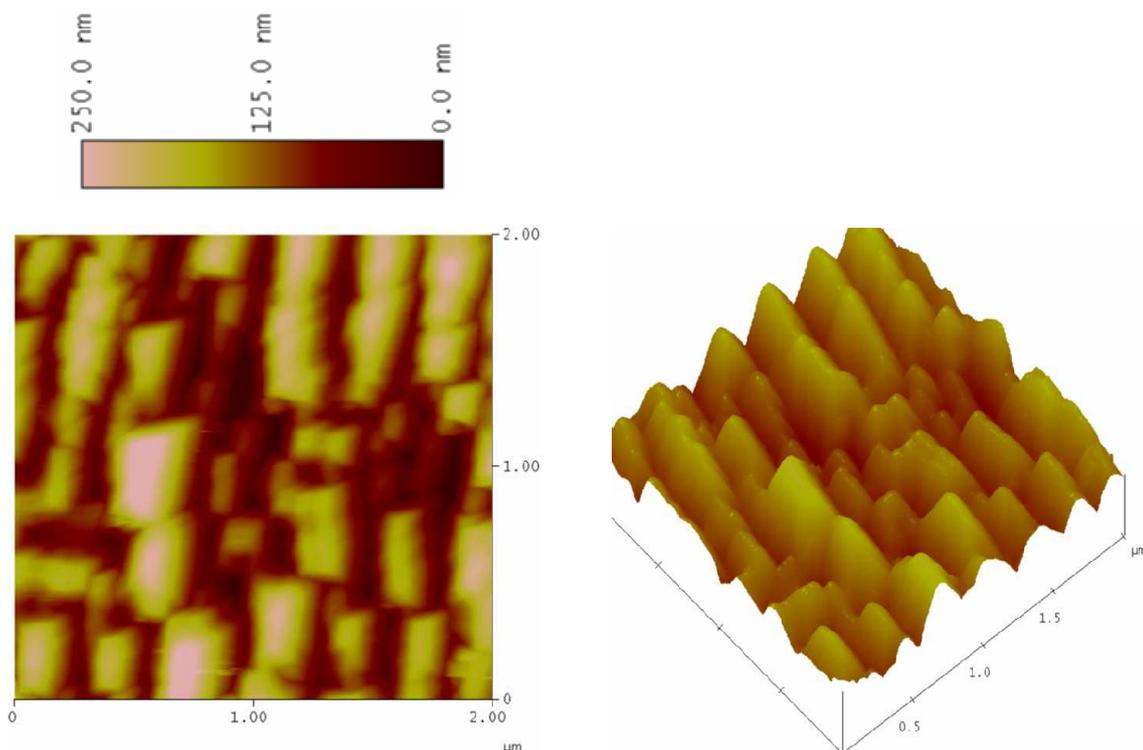


Figure 4.20 : Image AFM et profil de la surface de l'échantillon MG 2.

L'échantillon MG 2 a une surface uniforme et homogène et il présente une grande profondeur des pores. Nous découvrons même une certaine régularité dans l'organisation des pores. Pour une attaque avec des temps courts, nous observons la formation d'îlots de tailles nanométriques (MG 2).

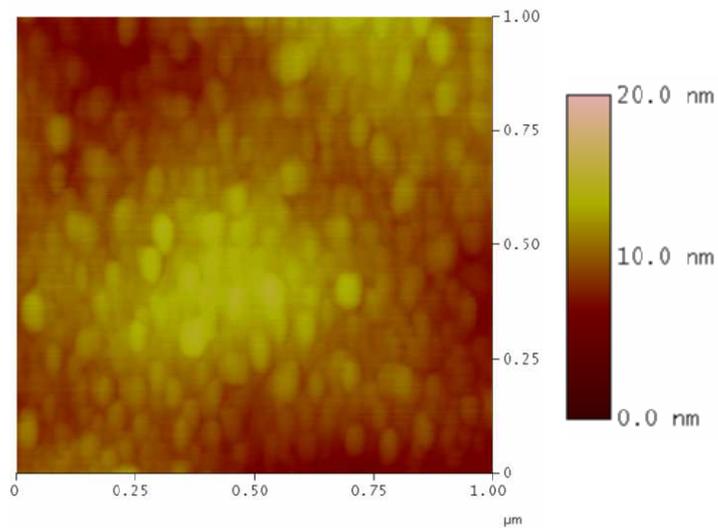


Figure 4.21 : Image AFM et profil de la surface de l'échantillon Sa 2.

Sur la cartographie de cet échantillon (Sa 2) (figure 4.21), on observe une formation de nanostructures assez homogènement réparties sur la surface. La hauteur de ces structures est en moyenne de 10 nm et les tailles forment une distribution presque gaussienne.

4.3.3.2 Caractérisation par spectroscopies de l'InP poreux

4.3.3.2.1 Suivi en XPS

Les résultats des analyses XPS réalisées sur les échantillons d'InP poreux sont présentés dans l'annexe 1. Le nom de chaque échantillon renvoie aux conditions exposées dans le tableau 4.3. Les résultats notés Réf 1 à 3 correspondent à des échantillons de référence d'InP non poreux ; le premier n'est pas nettoyé, donc il est contaminé par du carbone et de l'oxygène ; le second est plongé 5 secondes dans du HCl et le troisième est en plus bombardé ioniquement. Il nous a paru intéressant de trier les échantillons en fonction d'un rapport In/P décroissant, ce qui peut être expliqué par un accroissement de la porosité. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 4.22.

En considérant l'ensemble des données, nous remarquons que les courbes de tendances décroissent pour les rapports In/P et In/O tandis que celle représentant le rapport P/O croit. Ces résultats sont à prendre avec précautions car les conditions expérimentales sont très variables et nous notons que ces rapports fluctuent beaucoup. Néanmoins, la tendance est bien présente et nous l'utiliserons par la suite. D'après la littérature, l'augmentation de la porosité est liée à un enrichissement en phosphore et un dépôt d'oxydes qui se forme lors de l'attaque électrochimique. Nous pouvons donc expliquer l'augmentation du rapport P/O par un enrichissement en phosphore plus rapide que l'oxydation. A partir des résultats de l'XPS, nous constatons que le rapport In/P est faible même s'il est comparé avec un échantillon d'InP contaminé (Ref 1). De même, la proportion d'oxygène est plus grande. Par ailleurs on voit que les échantillons d'InP poreux sont très riches en phosphore et en oxygène. Cela paraît compatible avec une forte porosité puisque l'électrolyte utilisé est de l'acide fluorhydrique très puissant.

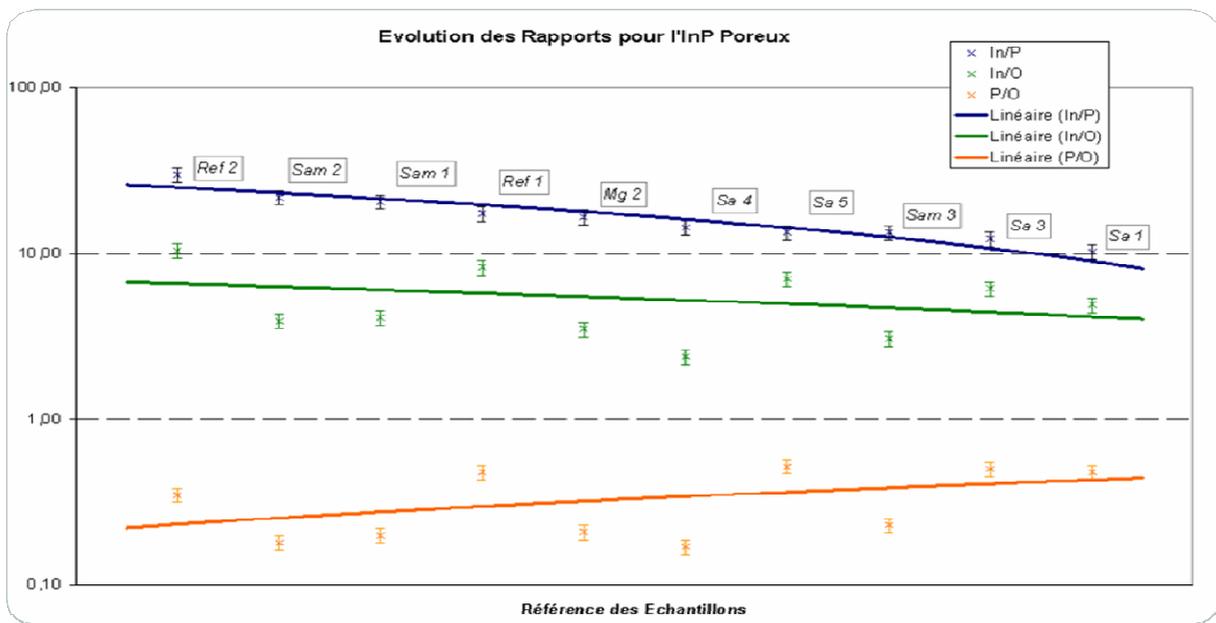


Figure 4.22 : Courbes de tendances des rapports In/P, In/O et P/O obtenues à partir des données expérimentales en fonction d'un rapport In/P décroissant.

Dans la suite, nous allons plutôt nous intéresser à la série Sam (1 à 3) car elle a été réalisée avec une certaine systématique. Nous constatons déjà au premier abord qu'il y a une brusque variation des rapports entre les échantillons Sam 2 et Sam 3, ce qui pourrait correspondre à un développement des pores à partir d'un certain seuil.

Simulation et réalisation d'un modèle :

Il semble possible de réaliser un modèle numérique permettant d'obtenir la porosité de l'échantillon en fonction des résultats obtenus en spectroscopie XPS.

En utilisant au départ un modèle de base réalisé pour des surfaces III-V non poreuses, nous avons construit un modèle valable pour l'InP poreux. Nous allons donc détailler les étapes et les améliorations apportées pour établir ce modèle.

Modèle de base :

Le modèle a été créé au départ pour un échantillon binaire ABAB recouvert de différents contaminants (oxydes, carbone) (figure 4.23). Il prend donc en compte la composition des différentes couches, à partir des paramètres de chaque élément (section efficace, libre parcours ...), et permet d'interpréter la surface des pics XPS.

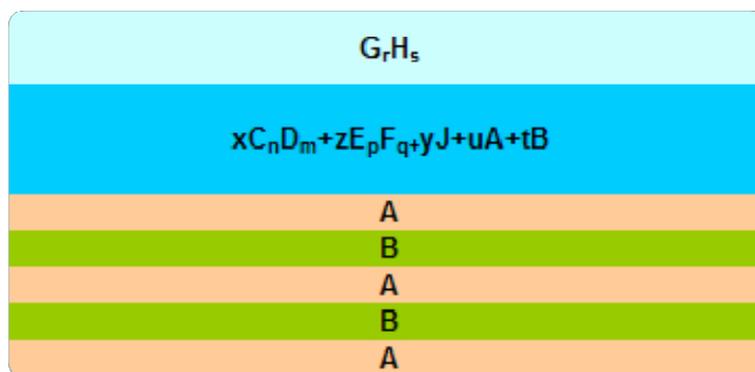


Figure 4.23 : Schématisation générale d'un substrat AB non poreux recouvert de contaminants

Nous avons modélisé le matériau InP (100) par une alternance de monocouches d'indium et de phosphore, Nous pouvons rajouter ensuite une certaine épaisseur « d » d'oxydes d'InP avec du carbone et une épaisseur « e » de monoxyde de carbone CO (figure 4.24), puis en confrontant les résultats de la simulation aux données des analyses, il est possible d'établir la composition de la couche d'oxyde et son épaisseur.



Figure 4.24 : Modélisation de la surface d'InP recouvert par de contamination.

C'est en modifiant ce modèle que nous avons essayé de retrouver les résultats des analyses XPS réalisées sur des échantillons d'InP poreux.

Modèle n°1 : Modèle avec une couche d'oxydes incomplète (contenant du vide) :

Pour notre étude, un premier modèle est obtenu à partir d'une schématisation simple de l'InP recouvert des contaminants en considérant que la couche d'oxydes représente la partie poreuse de l'échantillon InP (figure 4.25). On suppose simplement qu'en plus des différents éléments présents, la couche comporte une certaine quantité de « vide » correspondant aux pores.

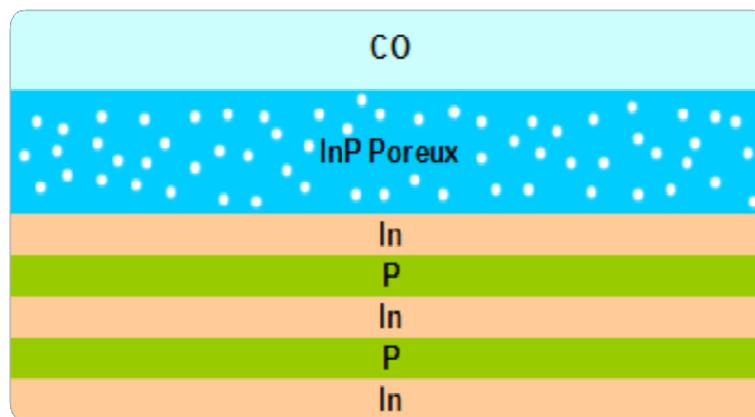


Figure 4.25 : Schématisation avec une couche d'oxyde incomplète.

En pratique, on se place dans le cas où la somme des coefficients stoechiométriques de chaque élément de la couche est inférieure à l'unité. La différence correspond au vide, c'est à dire à la porosité de l'échantillon.

Pour valider le modèle, nous avons utilisé les résultats XPS de la série des échantillons Sam1, Sam3 et Sa5 car ils présentent des conditions expérimentales semblables. Il ne reste simplement qu'à faire varier la porosité et la taille des pores.

Les résultats de la simulation sont résumés dans le tableau 4.4.

| <i>Echantillons</i> | <i>Taux de porosité</i> | <i>Taille des pores</i> | <i>Epaisseur de CO</i> |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| <i>Sam 1</i> | 20 % | 10 Å | 7 Å |
| <i>Sam 3</i> | 25 % | 45 Å | 5 Å |
| <i>Sa 5</i> | 25 % | 25 Å | 2 Å |

Tableau 4.4 : Résultats du premier modèle d' InP poreux : modèle avec une couche d'oxyde incomplète.

Ces résultats sont obtenus pour une composition de la couche d'oxyde suivante : 11.2% In, 21.6%P, 9.6 %O et 37.6 %C.

L'échantillon Sam 3 est plus poreux que l'échantillon Sam 1 et il a des pores plus développés, ce qui paraît logique puisque le courant est plus intense et qu'il s'agit d'un facteur déterminant. L'épaisseur de la couche de CO varie faiblement, mais une si légère différence n'est pas très importante.

Pour l'échantillon Sa 5, les résultats sont un peu plus surprenants puisque l'on s'attendait à une porosité encore plus importante que celle de l'échantillon Sam 3 (augmentation du courant et du temps).

Pour ces raisons, il est nécessaire d'envisager un second modèle qui se rapprocherait un peu plus des nos attentes.

Modèle n°2 : Modèle avec un recouvrement incomplet :

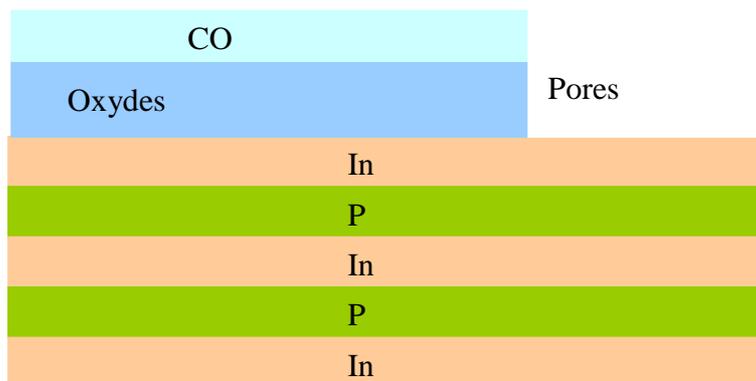


Figure 4.26 : Modèle d'un InP poreux dans le cas d'un recouvrement incomplet

Cette fois, il ne s'agit plus d'introduire du vide dans la composition de la couche d'oxyde mais simplement de réaliser un recouvrement incomplet du substrat. La partie non recouverte correspond aux pores. La couche représentant l'InP poreux est maintenant une couche de

largeur variable, de même que le CO. Pour la couche d'oxyde, nous sommes dans le cas où la somme des coefficients stoechiométriques de chaque élément de la couche est égale à l'unité. Le recouvrement du substrat d'InP n'est donc pas total et on modélise ainsi la présence des pores (figure 4.26).

Nous pouvons cependant présenter ce qui a été obtenu pour les échantillons Sam 1 et Sam 3. Les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau 4.5.

| <i>Echantillon</i> | <i>Sam 1</i> | <i>Sam 3</i> |
|-----------------------------|--------------|--------------|
| <i>Phosphore</i> | 22 % | 28 % |
| <i>Indium</i> | 12 % | 12 % |
| <i>Carbone</i> | 56 % | 48 % |
| <i>Oxygène</i> | 10 % | 12 % |
| <i>Épaisseur de CO</i> | 11 Å | 11,5 Å |
| <i>Porosité</i> | 22 % | 25 % |
| <i>Profondeur des Pores</i> | 10 Å | 100 Å |

Tableau 4.5 : Résultats du modèle n°2 d'InP poreux dans le cas d'un recouvrement incomplet.

Les résultats se rapprochent des données expérimentales. Voici les premières conclusions :

- La diminution du rapport In/P pour le Sam 3 est bien due à un enrichissement en phosphore et non à une augmentation de la taille des pores comme dans le premier modèle.
- Il en est de même pour le rapport In/O qui provient d'une augmentation du pourcentage d'oxygène.
- Il y a bien eu augmentation de la porosité et de la profondeur des pores entre les deux échantillons.
- Enfin, le rapport P/O augmente avec la profondeur des pores, ce qui correspond aux tendances entrevues sur l'ensemble des résultats.

Cependant, il reste encore beaucoup d'aspects négatifs :

- La profondeur des pores de l'échantillon Sam 3 paraît trop importante, même si le résultat est encore dans les limites imposées.
- Le taux de porosité semble avoir une trop grande influence sur le rapport In/P : pour des porosités encore faibles, il est très difficile d'atteindre une valeur du rapport assez faible qui correspond aux résultats expérimentaux.

Conclusion

La réalisation d'un modèle a permis d'effectuer une simulation numérique du résultat des analyses XPS. Nous voyons que l'évolution du modèle a conduit à des résultats plus satisfaisants, et si on est encore loin de l'aboutissement final, les données expérimentales sont mieux prises en compte.

De plus si l'on voulait obtenir des résultats plus probants, il serait utile de réaliser en parallèle aux analyses XPS des images AFM et MET qui permettraient de déterminer la profondeur des pores et de valider plus précisément les modèles. Enfin, il faudrait aussi disposer de plus d'échantillons comme par exemple poursuivre la série Sam, afin d'avoir un nombre de points expérimentaux plus satisfaisant.

4.3.3.2 Suivi en AES

Dans cette partie, les premiers résultats de la nitruration de l'InP poreux seront présentés. L'InP(100) poreux a été étudié in-situ en utilisant la spectroscopie d'électron Auger (AES) dans le bâti ultra vide équipé d'un analyseur RFA (l'énergie primaire des électrons étant égale à 2200 eV et les spectres ont été enregistrés en mode direct). Le signal des transitions d'Auger d'In-MNN (E=403 et 411 eV) a été étudié.

Une seule expérience de nitruration de l'InP poreux a été réalisée. La première étape a consisté à nettoyer, avant d'entamer le processus de nitruration la surface par un bombardement ionique (E = 300 eV, I = 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, t = 15min) [48]. Ensuite l'InP poreux est soumis à un flux d'azote actif (N, N⁺, N₂⁺) produit par une source à décharge (Glow Discharge Cell, GDS), la pression d'azote dans l'enceinte étant de 10⁻¹Pa. Le courant échantillon est mesuré pendant les expériences pour s'assurer de la stabilité du plasma dans la GDS. Ce courant est de l'ordre de 0.6 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Cette valeur indique une présence importante d'espèces ionisées N⁺ et N₂⁺ dans le flux d'azote. Pendant l'exposition au flux d'azote (t = 37 min), le substrat d'InP (100) est maintenu à une température de 250°C [49].



Figure 4.27 : Schématisation de processus de bombardement et de nitruration de l'InP poreux.

La figure 4.28 présente les transitions d'indium après le bombardement ionique de la surface et après la nitruration de l'échantillon.

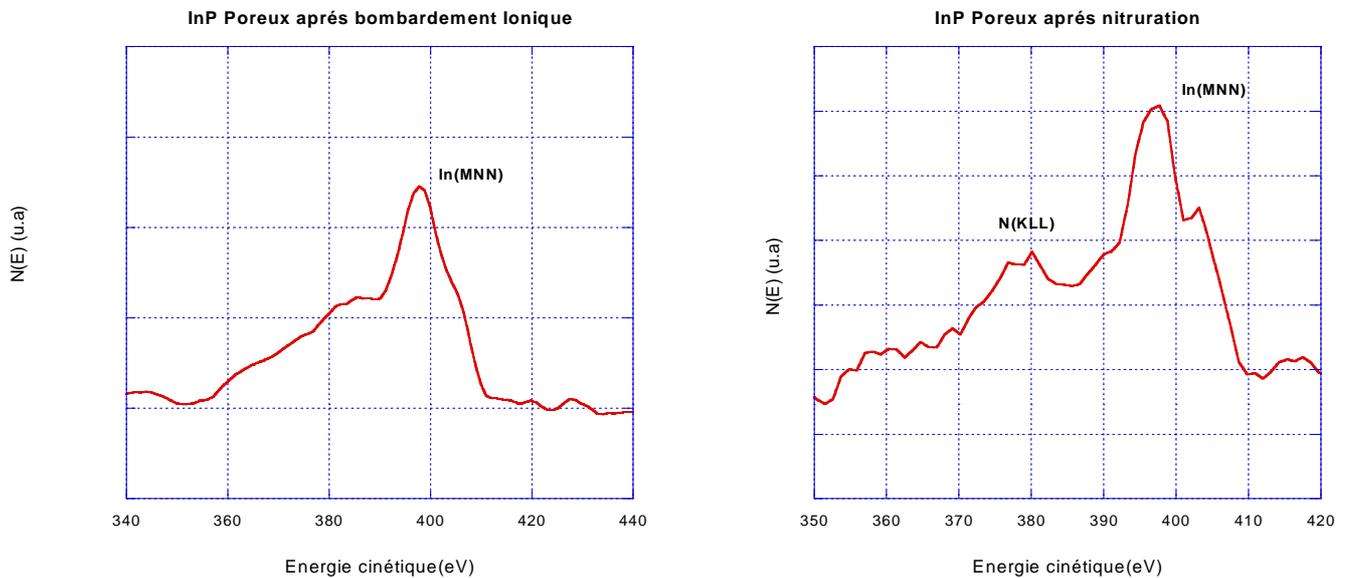


Figure 4.28 : Transition Auger de l'indium et de l'azote avant (a) et après (b) la nitruration de l'InP poreux.

La transition N_{KLL} à 383 eV apparaît après la nitruration, confirmant ainsi la présence de l'azote, donc la nitruration de l'InP poreux. L'apparition de ce pic d'azote est accompagnée par un décalage de pic de l'indium vers les basses énergies, ce qui est expliqué par le changement de l'environnement chimique des atomes d'Indium.

4.3.3.3 Caractérisation par photoluminescence de l'InP poreux

Dans la partie précédente, nous avons effectué des études structurales physico-chimiques des couches poreuses. Nous retenons essentiellement que ces couches sont constituées de nano structures interconnectées. Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés de luminescence des couches poreuses : luminescence de couches poreuses fraîches et de couches ayant subi au préalable des modifications de la composition chimique de la surface par bombardement ionique ou nitruration.

Le spectre de photoluminescence d'un substrat InP (100) et d'un échantillon d'InP poreux (échantillon Sa 5) est présenté à la figure 4.29.

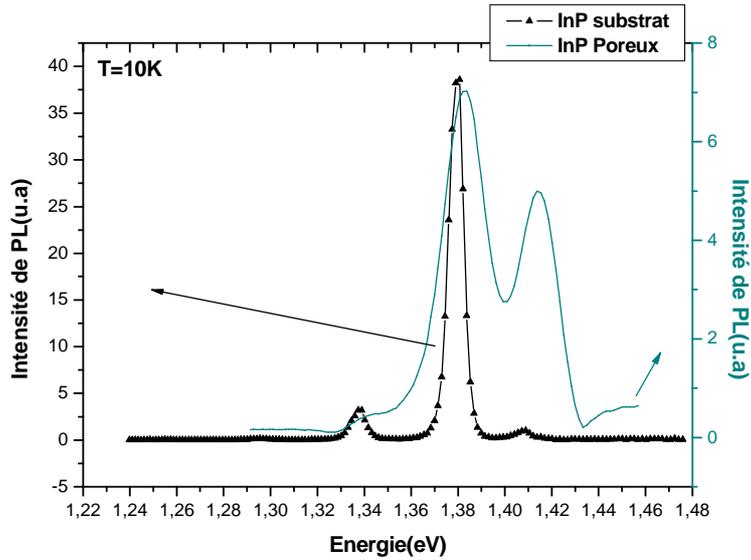


Figure 4.29 : Spectre de photoluminescence d'un substrat d'InP et d'un InP poreux (Sa5)

Les spectres de PL du substrat d'InP et de l'InP poreux montrent respectivement les pics d'émission de bande à bande à 1.408 eV (1.413 eV), de bande de conduction à l'accepteur à 1.379 eV (1.383 eV), et de sa réplique de phonon à 1.337 eV (1.338 eV) [50]. En comparant l'échantillon d'InP poreux avec le substrat d'InP, nous notons aussi un léger décalage des pics de PL après la formation des couches poreuses.

La figure 4.30 donne les spectres de PL en fonction de la température de l'échantillon Sa 5.

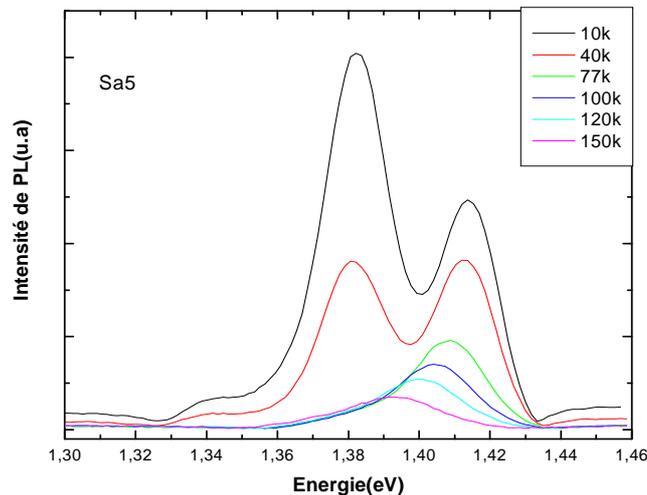


Figure 4.30 : Spectre de PL d'un InP poreux (Sa 5) à différentes températures

Nous remarquons que la forme des spectres enregistrés dans l'échantillon Sa 5 est modifiée quand la température augmente. Nous notons aussi que l'intensité de PL de l'InP poreux est plus faible que le substrat. Les valeurs de l'énergie du pic de PL sont tracées en fonction de la

température et reportées à la figure 4.31. E varie de façon classique avec la température, et nous l'avons ajusté avec la loi empirique de type Varshni [51]:

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T},$$

avec les paramètres d'ajustement suivants : $E_G(0) = 1.413$ eV, $\alpha = 8,6 \cdot 10^{-4}$ eV.K⁻¹, $\beta = 797$ K

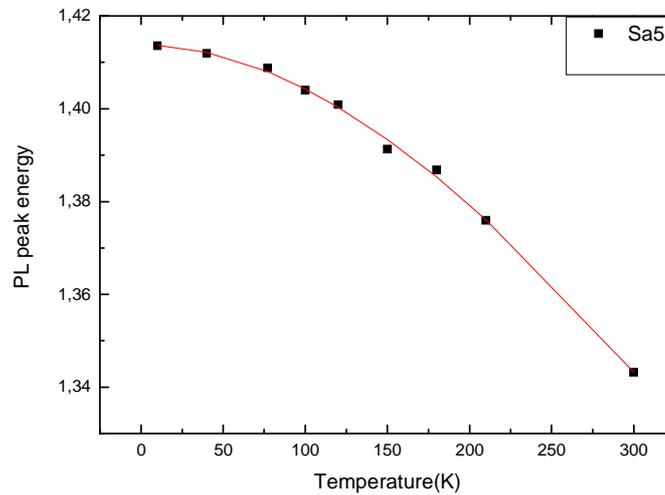


Figure 4.31 : Energie de pic de PL en fonction de la température ainsi que son ajustement suivant la loi de Varshni

4.3.3.3.1 Photoluminescence sur l'InP poreux bombardé

Nous avons ensuite entrepris d'étudier l'effet du bombardement ionique sur le spectre de PL de l'InP poreux. La figure 4.32 présente les spectres de PL obtenus sur un échantillon d'InP poreux (Sam 2) et sur un InP poreux bombardé ioniquement sous ultravide ($E = 300$ eV, $I = 2\mu$ A, $t = 30$ min).

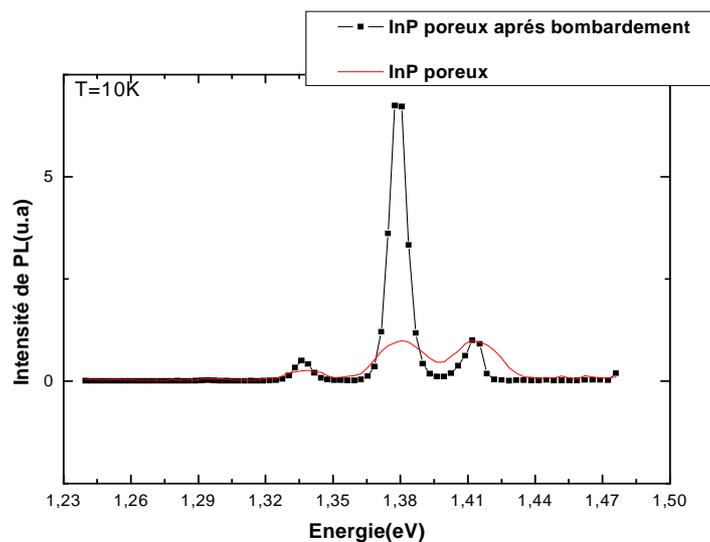


Figure 4.32 : Spectre de photoluminescence d'un InP poreux (Sam 2) avant et après bombardement ionique

Les pics de PL de l'InP poreux après bombardement à 1.37 eV et à 1.33 eV sont plus intenses et moins larges que ceux obtenus avant bombardement. Nous savons que le bombardement ionique cause le départ préférentiel du phosphore, ce qui rend possible le remplacement des atomes de phosphore par des accepteurs. D'où la possibilité de la création de défauts profonds interstitiels d'accepteur au cours du processus de bombardement ionique.

4.3.3.2 Photoluminescence sur l'InP poreux nitruré

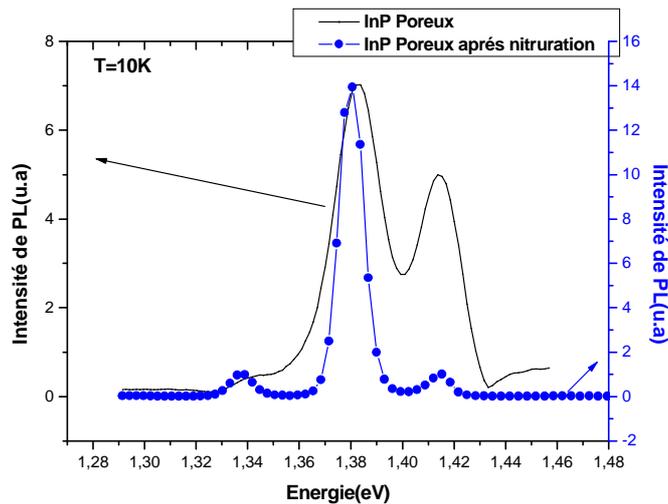


Figure 4.33 : Spectre de photoluminescence d'un InP poreux (Sa 5) avant et après nitruration

Sur la figure 4.33, nous montrons le spectre de PL d'un InP poreux et le spectre de PL du même échantillon après nitruration. Dans ce dernier spectre, nous avons noté que les pics à 1.37 eV et à 1.33 eV sont plus intenses. Nous avons par ailleurs observé un autre pic à 1.05 eV (Figure 4.34) qui est attribué à la bande de l'InN [52-58].

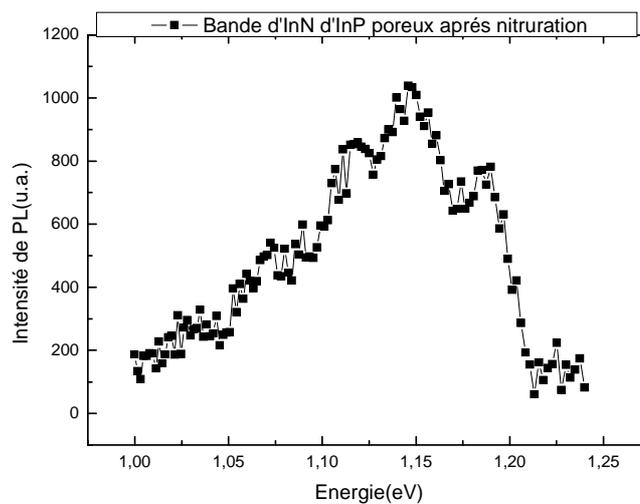


Figure 4.34 : Spectre de photoluminescence d'un InP poreux (Sa 5) après nitruration ; contribution d'InN

4.4 Conclusion et perspectives :

En corrélant les résultats de la spectroscopie XPS et les résultats de PL, nous avons pu confirmer l'hypothèse basée sur le confinement quantique dans les nanocristallites de GaAs poreux qui explique l'apparition d'un deuxième pic de PL à haute énergie à l'addition de pic de gap de substrat de GaAs. L'évolution de ce deuxième pic est lié à l'évolution de la taille des cristallites de GaAs poreux, mais peut-être également à l'apparition des nouveaux nanocristallites après un traitement du GaAs poreux.

La réalisation d'analyses XPS d'InP poreux a permis d'établir une série de données et ensuite d'établir un modèle nous permettant d'évaluer la porosité. Même si de nombreuses améliorations sont encore nécessaires, les premiers modèles arrivent déjà à approximer les résultats. La prochaine étape consistera à affiner ces simulations pour que le modèle suive les résultats expérimentaux. Le bilan est positif puisque les données obtenues par XPS ont permis l'élaboration d'un modèle physique. Il donne des résultats positifs puisqu'il permet de retrouver des données obtenues expérimentalement sur les InP poreux.

Références

- [1] A. Uhler,
Bell System. Tech. J. 35 (1956) 333
- [2] L.T. Canham,
Appl. Phys. Lett. 57 (199) 1046.
- [3] V. Lehmann, U. Gosele,
Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 856
- [4] L.T. Canham,
Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046
- [5] V. Lehmann, U. Gosele,
Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 856
- [6] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.G. Calcott,
J. Appl. Phys. 82 (1997) 909
- [7] P.M. Fauchet,
IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 4 (1998) 1020
- [8] O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele,
Thin Solid Films, 297 (1997) 224
- [9] J.S. Shor, I. Grimberg, B.-Z. Weiss, A.D. Kurtz,
Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 2836
- [10] *Pits and Pores : Formation, Properties and Significance for advanced luminescent materials (Eds: P. Schmuki, D.J. Lockwood, H.S. Isaacs, A. Bsiesy), the electrochemical society, (Montreal 1997) 97*
- [11] H. Foll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, I.M. Tiginyanu,
Adv. Mater. 15 (2003) 183
- [12] P. Schmuki, D.J. Lockwood. H.J. Labbe, J.W. Fraser,
Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1620
- [13] P. Schmuki, J. W.Fraser, C.M. Vitus, M.J. Graham, H.S. Issacs,
J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3316
- [14] P. Schmuki, L. E. Erickson, D. J. Lockwood., J. W. Fraser, G. Champion, H. J. Labbe,
Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1039
- [15] D.J. Lockwood, P. Schmuki, H J. Labbé, J.W. Fraser,

J. Physica. E 4 (1999) 102

- [16] V.N. Tondare, M. Naddaf, A.B. Bhise, S.V. Bhoraskar, D.S. Joag, A.B. Mandale, S.R. Sainkar,
Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1085
- [17] A.I. Belogorokhov, S.A. Gavrilov, I.A. Belogorokhov,
Phys. Stat. Sol.(c) 2 (2005) 3491
- [18] N. Dmitruk, S. Kutovyi, I. Dmitruk, I. Simkiene, J. Sabataityte, N. Berezovska,
Sens. Actuators B: Chem 126 (2007) 294
- [19] P. Schmuki, L. Santinacci, T. Djenizian, D. J. Lockwood,
Phys. Stat. Sol. (a) 182 (2000) 51
- [20] P. Schmuki, U. Schlierf, T. Herrmann, G. Champion,
Electrochim. Acta. 48 (2003) 1301
- [21] U. Schlierf, D.J. Lockwood, M.J. Graham, P. Schmuki,
Electrochim. Acta. 49 (2004) 1743
- [22] P. Schmuki, D.J. Lockwood, J.W. Fraser, M.J. Graham, H.S. Issacs,
Mate. Res. Soc. Proc. 431 (1996) 439
- [23] B.D. Chase, D.B. Holt,
J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 314
- [24] M.M. Faktor, D.G. Fiddymment, M.R. Taylor,
J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1566
- [25] A. Halimaoui,
Porous silicon: material processing, properties and applications, in: J.C. VIAL, J. DERRIEN. Eds, Porous silicon and technology, Winter School, Les Houches, 8-12 February 1994, Berlin : Springer-Verlag, 1995, Centre de Physique, Les Houches, 1, p.33-52
- [26] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, I.M. Tiginyanu,
Advanced Materials 15 (2003) 183
- [27] P. Schmuki, L.E. Erickson, D.J. Lockwood., J.W. Fraser, G. Champion, H.J. Labbe,
Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1039
- [28] P. Schmuki, L.E. Erikson, D.J. Lockwood, B.F. Mason, J.W. Fraser, G. Champion, H.J. Labbe,
J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 735
- [29] P. Schmuki, L. Santinacci, T. Djenizian, D.J. Lockwood,

Phys. Status. Solidi . A. 182 (2000) 51

- [30] D.B. Williams, C.B. Carter,
Transmission Electron Microscopy, Plenum Publishing, New York, (1996), 321
- [31] A. Nadoun, P. Goudeau, V. Vezin, In: edited by J.-C. Vial, J. Derrien,
Porous Silicon Science and Technology. Paris: Les editions de Physique (1995) 255
- [32] V. Lehmann, B. Jobst, T. Muschik, A. Kux, V. Petrova-Koch,
Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2095
- [33] S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Foll, I. M. Tiginyanu
Porous III-V Compound in Ordered Pore Systems (Ed:R.B. Wehrspohn) Springer, Berlin 2003.
- [34] E. Kikuno, M. Amiotti, T. Takizawa, S. Arai,
Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 177
- [35] I.M.Tiginyanu, G. Irmer, J. Moncke, H.L. Hartnagel,
Phys. Rev. B. 55 (1997) 6739
- [36] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, Y.S. Raptis, V. Stergiou, E. Anastassakis , H.L. Hartnagel,
A. Vogt, B. Prevot, C. Schwab,
Phys. Status Solidi B. 211 (1999) 281
- [37] A. Liu, C. Duan,
Physica. E 9 (2001) 723
- [38] S. Langa, S. Lölkes, J. Carstensen, M. Hermann, G. Böttger,
Phys. Stat. Sol. (c) 2 (2005) 3253
- [39] K. Imai,
Solid-State Electron, 24 (1981) 159
- [40] J.D. Benjamin, J.M. Keen, A.G. Cullis, B. Innes, G. Chew,
Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 716
- [41] T.L. Lint, K.L. Wang,
Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1104
- [42] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino,
Microelectr. Eng. 8 (1988) 293
- [43] S.S. Tsao,
IEEE Circuits and Devices Mag. 3 (1987) 3

- [44] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben,
Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy, edited by J.Chastain (Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Divisions), United States of America, 1992.
- [45] J.L. Sullivan, W. Yu, S.O. Saied,
Appl. Surf. Sci. 90 (1995) 309
- [46] C.M. Finnie, P.W. Bohn,
J. Appl. Phys. 74 (1999) 1096
- [47] D.E. Aspnes, B. Schwartz, A.A. Studna, L. Derik, L.A. Koszi,
J. Appl. Phys. 48 (1977) 3510
- [48] M. Petit, Y. Ould-Metijidi, C. Robert, L. Bideux, B. Gruzza, V. Matolin,
Appl. Surf. Sci. 212-213 (2003) 601
- [49] L. Bideux, Y. Ould-Metijidi, B. Gruzza, V. Matolin,
Surf. Interface Anal. 34 (1) (2002) 712
- [50] M. Bugajski and W. Lewandowski,
J. Appl. Phys. 57 (1985) 521
- [51] Y.P. Varshni,
Physica 34 (1967) 149
- [52] T. Inushima, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, S. Ohoya,
J. Crystal Growth 227-228 (2001) 481
- [53] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto,
J. Appl. Phys 94 (2003) 2779
- [54] Y. Nanishi, Y. Sato, T. Yamaguchi,
Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 2549
- [55] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emstev, S.V. Ivanov, V.V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Adrhold, J. Graul, and E.E. Haller,
Phys. Stat. Sol. (b) 230 (2002) R4
- [56] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi,
Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3967
- [57] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto,

Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1246

- [58] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, D.D. Solnyshkov, V.A. Vekshin, P.S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic and B. Monemar,
Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 117407
- [59] L. E. Brus,
J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403
- [60] O. Madelung,
Semiconductors: group IV Elements and III-V compounds, Springer, Berlin, 101 (1991)
- [61] H. Chouaib,
Spectroscopie de modulation optique pour la qualification d'hétérostructures GaAsSb/InP destinées à la réalisation de TBH ultra-rapides,
Thèse de docteur d'université, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005,
n°DU 2005 ISAL 0124

Le savant n'est pas l'homme qui fournit les vraies réponses ; c'est celui qui pose les vraies questions.

(Claude Lévi-Strauss)

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'élaborer des hétérostructures d'InN/InP et de semi-conducteurs III-V poreux, puis d'étudier les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques de ces structures. Plusieurs résultats obtenus ont fait l'objet de publications dans des revues internationales ou/et de présentations dans des conférences internationales (voir annexe III).

- Afin de traiter rapidement les spectres et d'obtenir un meilleur suivi de nos expériences, nous avons au préalable développé deux nouveaux logiciels appelés SPECTRO et CALCULUS.
- Dans une première partie, nous avons réussi à réaliser quatre couches d'InN/InP (100) en enrichissant en In la surface nitrurée à l'aide d'une cellule d'évaporation calibrée avec un échantillon de silicium (afin de déposer une quantité d'indium contrôlée) puis en effectuant la nitruration de ces couches. Cette élaboration a été suivie par des mesures en AES[1] et en XPS-UPS in situ afin de réaliser une étude des propriétés physiques de ces structures.

Dans le but de connaître la surface de départ pour chaque expérience, nous avons réalisé une courbe de calibration de façon à estimer le temps de bombardement d'Ar⁺ pour chaque échantillon. Elle nous a permis d'apprécier le temps de bombardement nécessaire pour éliminer toutes les couches de contaminations avec un bon rapport phosphore/indium. Cette étape est cruciale car elle permet d'obtenir la quantité d'indium métallique nécessaire pour le processus de nitruration.

Une modélisation des intensités Auger des différentes transitions d'indium et de phosphore a été établie[1,2]. Cette modélisation est basée sur des modèles théoriques qui sont représentés sous forme de couches atomiques empilées. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux résultats issus de la modélisation. Les rapports expérimentaux concordent avec les rapports théoriques, ce qui valide les modèles et confirme que quatre monocouches sont présentes sur la surface (100) de l'InP.

Nous avons remarqué un décalage en énergie de la transition Auger de l'indium au cours des différentes étapes d'élaborations des quatre couches d'InN/InP(100)[1]. Ce déplacement en énergie de la transition Auger $In_{M_V}N_{45}N_{45}$ peut être expliqué par un changement de l'environnement chimique des atomes d'indium sur la surface. En effet, la transition $In_{M_{NN}}$ concerne les niveaux de valence de l'atome d'indium, c'est-à-dire les niveaux qui vont être affectés par l'environnement chimique de l'atome.

Les mesures XPS-UPS ont montré qu'après le bombardement ionique, le VBM (Valence Band Maximum) est à une énergie cinétique plus élevée que celle du VBM après nitruration et après recuit. Ceci est expliqué par la richesse de la surface d'InP en indium métallique, ces cristallites d'indium métalliques qui sont ensuite consommés par les atomes d'azote pendant la nitruration. Nous avons remarqué aussi l'augmentation du signal de l'environnement P-N après un recuit de 40 minutes par rapport au signal après un recuit de 20 minutes. Cette augmentation a été accompagnée par l'augmentation du signal N1s après recuit, ce qui peut être expliqué par le réarrangement des P-N.

- Nous avons ensuite étudié les propriétés optiques des structures d'InN en analysant leur spectre de photoluminescence[1]. Nous n'avons pas noté de décalage d'énergie en faisant varier la puissance d'excitation. Nous avons également mené une étude de PL en fonction de la température. L'évolution de l'énergie du pic de PL obtenu en fonction de la température suivait la forme en S-inversé caractéristique des effets de localisation. Elle peut dans notre cas être due à l'effet d'alliage dans les structures d'InN. Cette étude a montré tout l'intérêt de la PL pour caractériser finement les propriétés physiques de ces structures.
- Des mesures électriques courant-tension et capacité-tension ont été réalisées par la suite sur des structures nitrurées en utilisant un contact temporaire de mercure. Elles nous ont permis d'extraire certains paramètres électriques spécifiques de ces dernières, tels que le courant de saturation I_s , le facteur d'idéalité n , la résistance série R_s , la tension de seuil et le dopage N_d .

Les caractéristiques électriques courant-tension des structures Hg/InN/InP présentent des allures exponentielles et montrent qu'elles forment un contact Schottky. Les caractéristiques capacité-tension montrent qu'elles se comportent comme une structure Schottky lorsqu'on polarise négativement et comme une structure MIS quand on polarise positivement.

L'exploitation de la caractéristique $C^{-2}(V)$ nous a permis d'estimer la concentration en dopants N_d et la tension de diffusion V_d . Les valeurs de dopage calculées sont moins importantes que celles données par le fournisseur. Ceci s'explique par la migration des porteurs du substrat vers les couches d'InN qui sont à l'origine des couches non intentionnellement dopées.

- Nous avons rapporté les résultats des études en XPS de l'interaction entre les molécules d'hydrogène et la structure 4 InN/InP(100).[3]
- La deuxième partie de ce travail consistait à étudier les propriétés physico-chimiques et optiques de semi-conducteurs poreux : le GaAs et l'InP [4]. Avec l'aide de l'AFM, nous avons pu observer les nanostructures du GaAs poreux avec des tailles nanométriques. Grâce à la spectroscopie XPS, nous avons pu éliminer la relation des oxydes de GaAs avec le pic de PL observé à haute énergie [5]. Nous avons constaté qu'après l'élimination des oxydes par le nettoyage chimique et ionique, la contribution à haute énergie persiste et se décale vers des énergies plus élevées [5]. Toutes les observations faites en PL et en PR nous ont conduits à adopter l'hypothèse du confinement quantique dans les nanocristallites de GaAs poreux [5].
- La réalisation d'analyses en XPS de l'InP poreux a permis d'obtenir une série de données puis d'établir un modèle nous permettant d'évaluer la porosité. Ce modèle nous a donné des résultats satisfaisants puisqu'il nous a permis de retrouver une partie des données obtenues expérimentalement.

Références de la conclusion générale

- [1] S. Ben Khalifa, F. Saidi, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, H. Maaref, L. Bideux, F. Hassen
Study of thin Indium Nitride layers onto InP (100) by electronic spectroscopy and photoluminescence. (*En cours de révision à Journal of Crystal Growth*)
- [2] S. Ben Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumet, L. Bideux,
Study of the evolution of P-LMM Auger transitions of thin Indium Nitride layers on InP (100).(*En cours de rédaction*)
- [3] M. Krawczyk, A. Biliński, J.W. Sobczak, S. Ben Khalifa, C. Robert-Goumet, L. Bideux, B. Gruzza, G. Monier,
Interaction of hydrogen with InN thin films elaborated on InP(100)
Surface science 601 (2007) 3722
- [4] S. Ben.Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumet, L. Bideux, G. Monier, F. Saidi, R.M' Ghaieth, M. Hjiri, R. Hamila, F. Hassen, H. Maaref, G. Bremond, L. Bèji,
Study of porous III-V semiconductors by electron spectroscopies (AES and XPS) and by photoluminescence measurements: Effect of ionic bombardment, and nitridation process
Surface Science 601 (2007) 4531
- [5] S. Ben Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumet, G. Bremond, M. Hjiri, F. Saidi, L. Bideux, L. Bèji, H. Maaref,
Morphology and optical properties of p-type porous GaAs(100) layers made by electrochemical etching
Journal of Luminescence, 10.1016/j.jlumin.2008.03.008

Annexes

ANNEXE 1 : Surfaces et rapports des surfaces pour chaque élément.

| <i>Echantillon</i> | <i>Ref 1</i> | <i>Ref 2</i> | <i>Ref 3</i> | <i>Mg 2</i> | <i>Sa 1</i> | <i>Sa 3</i> | <i>Sa 4</i> | <i>Sa 5</i> | <i>Sam 1</i> | <i>Sam 2</i> | <i>Sam 3</i> | <i>Sam 5</i> |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>Surface In 4d</i> | 0,10 | 0,10 | 0,11 | 0,20 | 0,25 | 0,31 | 0,06 | 0,37 | 0,06 | 0,05 | 0,06 | 0,07 |
| <i>Surface In 3d</i> | 0,94 | 0,92 | 1,04 | 1,83 | 2,16 | 2,83 | 0,51 | 3,37 | 0,56 | 0,49 | 0,54 | 0,59 |
| <i>Surface P 2p</i> | 0,05 | 0,03 | 0,04 | 0,11 | 0,21 | 0,23 | 0,04 | 0,25 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,04 |
| <i>Surface O 1s</i> | 0,11 | 0,09 | 0,04 | 0,52 | 0,44 | 0,46 | 0,22 | 0,48 | 0,14 | 0,13 | 0,17 | 0,08 |
| <i>Surface C 1s</i> | 0,02 | 0,04 | 0,01 | 0,19 | 0,15 | 0,23 | 0,06 | 0,21 | 0,04 | 0,07 | 0,05 | 0,09 |
| | | | | | | | | | | | | |
| <i>In 4d / P</i> | 1,89 | 3,29 | 2,82 | 1,82 | 1,19 | 1,35 | 1,64 | 1,48 | 2,29 | 2,37 | 1,45 | 1,93 |
| <i>In 3d / P</i> | 17,47 | 30,07 | 27,13 | 16,64 | 10,29 | 12,30 | 14,43 | 13,48 | 20,61 | 21,84 | 13,45 | 16,14 |
| <i>In 3d / O</i> | 8,31 | 10,44 | 23,95 | 3,52 | 4,91 | 6,15 | 2,39 | 7,02 | 4,12 | 3,91 | 3,08 | 7,25 |
| <i>P / O</i> | 0,48 | 0,35 | 0,88 | 0,21 | 0,48 | 0,50 | 0,17 | 0,52 | 0,20 | 0,18 | 0,23 | 0,45 |
| <i>In 3d / C</i> | 37,92 | 22,95 | 123,08 | 9,63 | 14,40 | 12,30 | 8,01 | 16,05 | 13,42 | 7,15 | 9,92 | 6,76 |

ANNEXE 2 : Simulation numérique pour calculer la porosité

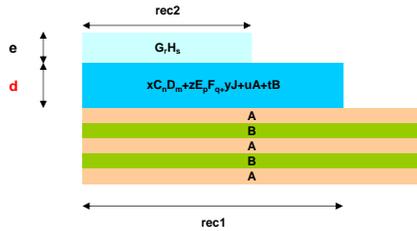


TABLEAU DES VALEURS A RENTRER

| InP | A | | | | | | | | Paramètre de InP | | |
|-------|-------|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| | nom A | σ A | λ_i A/AB(Ang) | λ_i A/CD(Ang) | λ_i A/EF(Ang) | λ_i A/GH(Ang) | λ_i A/J(Ang) | KE(A)(eV) | | | |
| | In | 22,53 | 19,5 | 15,1 | 20,42 | 23,66 | 24,2 | 790 | 3 | | |
| In0O1 | B | | | | | | | | | | |
| | nom B | σ B | λ_i B/AB(Ang) | λ_i B/CD(Ang) | λ_i B/EF(Ang) | λ_i B/GH(Ang) | λ_i B/J(Ang) | KE(B)(eV) | | | |
| | P | 1,192 | 25,96 | 19,98 | 27,3 | 30 | 29,7 | 1130 | | | |
| In0O1 | C | | | | | | | | | | |
| | x | n | nom C | σ C | λ_i C/CD(Ang) | λ_i C/EF(Ang) | λ_i C/J(Ang) | λ_i C/GH(Ang) | λ_i C/A(Ang) | λ_i C/B(Ang) | KE(C)(eV) |
| | 0,096 | 0 | In | 22,53 | 15,1 | 20,42 | 24,2 | 23,66 | 21,14 | 20,64 | 790 |
| P0O1 | D | | | | | | | | | | |
| | z | m | nom D | σ D | λ_i D/CD(Ang) | λ_i D/EF(Ang) | λ_i D/J(Ang) | λ_i D/GH(Ang) | λ_i D/A(Ang) | λ_i D/B(Ang) | KE(D)(eV) |
| | 0 | 1 | O | 2,93 | 14,11 | 19,04 | 22,38 | 21,2 | 19,75 | 19,22 | 720 |
| P0O1 | E | | | | | | | | | | |
| | z | p | nom E | σ E | λ_i E/CD(Ang) | λ_i E/EF(Ang) | λ_i E/J(Ang) | λ_i E/GH(Ang) | λ_i E/A(Ang) | λ_i E/B(Ang) | KE(E)(eV) |
| | 0 | 0 | P | 1,192 | 19,98 | 27,3 | 29,7 | 30 | 27,68 | 27,32 | 1130 |
| C1O1 | F | | | | | | | | | | |
| | z | q | nom F | σ F | λ_i F/CD(Ang) | λ_i F/EF(Ang) | λ_i F/J(Ang) | λ_i F/GH(Ang) | λ_i F/A(Ang) | λ_i F/B(Ang) | KE(F)(eV) |
| | 0 | 1 | O | 2,93 | 14,11 | 19,04 | 22,38 | 21,2 | 19,75 | 19,22 | 720 |
| C1O1 | G | | | | rec2 | épaisseur de CO | CONSTANTE ANGULAIRE DE L'ANALYSEUR | | | | |
| | r | nom G | σ G | λ_i G/GH(Ang) | | | KE(G)(eV) | 0,95 | | | |
| | 1 | C | 1 | 27 | 970 | | | | | | |
| yJ | H | | | | 1 | 7 | | | | | |
| | s | nom H | σ H | λ_i H/GH(Ang) | | | KE(H)(eV) | | | | |
| | 1 | O | 2,93 | 21,2 | 720 | | | | | | |
| yJ | y | nom J | σ J | λ_i J/CD(Ang) | λ_i J/EF(Ang) | λ_i J/GH(Ang) | λ_i J/J(Ang) | λ_i J/A(Ang) | λ_i J/B(Ang) | KE(H)(eV) | |
| | 0,376 | C | 1 | 15,1 | 20,42 | 15 | 28,01 | 24,65 | 24,22 | 970 | |
| uA | u | nom A | σ A | λ_i A/CD(Ang) | λ_i A/EF(Ang) | λ_i A/GH(Ang) | λ_i A/J(Ang) | λ_i A/A(Ang) | λ_i A/B(Ang) | KE(H)(eV) | |
| | 0,112 | In | 22,53 | 15,1 | 20,42 | 23,66 | 24,2 | 21,14 | 20,64 | 790 | |
| tB | t | nom B | σ B | λ_i B/CD(Ang) | λ_i B/EF(Ang) | λ_i B/GH(Ang) | λ_i B/J(Ang) | λ_i B/A(Ang) | λ_i B/B(Ang) | KE(H)(eV) | |
| | 0,216 | P | 1,192 | 19,98 | 27,3 | 23,66 | 29,7 | 27,68 | 27,32 | 1130 | |

| |
|-------------|
| $x+y+z+t+u$ |
| 0,8 |

| CALCUL DES TRANSMISSIONS | | | | |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| In | P | In | O | C |
| 4,5036E-05 | 2,63258E-05 | 4,5036E-05 | 5,17608E-05 | 3,31011E-05 |
| P | O | C | O | |
| 2,63258E-05 | 5,17608E-05 | 3,31011E-05 | 5,17608E-05 | |

| CALCUL DES IMFP | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|
| In dans InP | P dans InP | In dans In0O1P0O1C | P dans In0O1P0O1C |
| 19,5 | 25,96 | 17,37472 | 22,08656 |
| In dans C1O1 | P dans C1O1 | In dans In0O1P0O1C | O dans In0O1P0O1C |
| 23,66 | 30 | 17,37472 | 16,13296 |
| P dans In0O1P0O1C | O dans In0O1P0O1C | In dans C1O1 | O dans C1O1 |
| 22,08656 | 16,13296 | 23,66 | 21,2 |
| P dans C1O1 | O dans C1O1 | C dans C1O1 | O dans C1O1 |
| 30 | 21,2 | 27 | 21,2 |
| C dans In0O1P0O1C | C dans CO | α de In dans InP | α de P dans InP |
| 11,98136 | 15 | 0,850489409 | 0,885462975 |

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale..... | 13 |
| Références du l'introduction générale..... | 16 |
| Chapitre 1 : Montages expérimentaux et techniques d'analyses in-situ | 17 |
| 1.1 Introduction..... | 18 |
| 1.2 Dispositif expérimental d'élaboration et de caractérisation in situ..... | 18 |
| 1.2.1 Bâtis ultravides | 18 |
| 1.2.1.1 Aspects généraux des deux bâtis | 19 |
| 1.2.1.2 Système de pompage et contrôle du vide | 19 |
| 1.2.2 Le canon à ions..... | 22 |
| 1.2.3 Le canon à électrons | 22 |
| 1.2.4 La source à rayons X :..... | 23 |
| 1.2.5 Le porte échantillon..... | 23 |
| 1.2.6 La cellule d'évaporation..... | 25 |
| 1.2.7 La source de production d'azote | 27 |
| 1.2.8 Les systèmes d'analyses..... | 28 |
| 1.2.8.1 L'analyseur à champ retardateur (RFA)..... | 28 |
| 1.2.8.2 L'analyseur hémisphérique (HSA)..... | 30 |
| 1.2.8.3 Le détecteur d'électrons (channeltron)..... | 31 |
| 1.3 Techniques d'analyses-in situ..... | 33 |
| 1.3.1 L'interaction élastique :..... | 33 |
| 1.3.2 Le libre parcours moyen inélastique : | 33 |
| 1.3.3 Réponse d'un substrat à une excitation électronique | 34 |
| 1.3.4 La spectroscopie des électrons Auger (A.E.S)..... | 36 |
| 1.3.5 Spectroscopie des photoélectrons sous excitation X : XPS [47]..... | 37 |
| 1.3.5.1 L'énergie cinétique d'un photoélectron [50-52]..... | 37 |
| 1.3.5.2 Analyse qualitative..... | 38 |
| 1.3.6 Le rayonnement synchrotron..... | 39 |
| 1.3.6.1 Principe | 39 |
| 1.3.6.2 Paramètres du synchrotron Elettra..... | 40 |
| 1.3.6.3 La ligne des sciences des matériaux au synchrotron Elettra (MSB)..... | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 1.3.7 Acquisition et traitement des données : | 41 |
| 1.3.7.1 Acquisition des spectres Auger : le logiciel SPECTRO | 41 |
| 1.3.7.2 Le programme CALCULUS | 44 |
| 1.3.7.3 Acquisition et traitement des spectres XPS : | 46 |
| 1.4 Conclusion | 49 |
| Références du chapitre 1..... | 50 |
| Chapitre 2 : Montages expérimentaux et techniques d'analyses ex-situ..... | 53 |
| 2.1 Microscopie à Force Atomique (AFM) | 54 |
| 2.1.1 Principe..... | 54 |
| 2.1.2 Dispositif expérimental | 55 |
| 2.2 Spectroscopie de Photoluminescence : | 56 |
| 2.2.1 Principe..... | 57 |
| 2.2.2 Dispositif expérimental | 59 |
| 2.3 Photoréfectivité | 60 |
| 2.3.1 Principe de la spectroscopie de modulation optique (photoréfectivité) | 61 |
| 2.3.2 Banc expérimental : macro-PR | 61 |
| 2.4 Mesures électriques..... | 62 |
| 2.4.1 Description du banc de mesures I (V) : | 63 |
| 2.4.2 Description du banc de mesures C (V) : | 63 |
| 2.5 Conclusion | 64 |
| Références du chapitre 2..... | 65 |
| Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation d'hétérostructures InN/InP | 67 |
| 3.1 Introduction..... | 68 |
| 3.2 Préparation des surfaces d'InP (100) avant nitruration | 68 |
| 3.2.1 Préparation chimique des substrats d'InP (100)..... | 68 |
| 3.2.2 Bombardement ionique des substrats d'InP (100) avec des ions Ar ⁺ | 69 |
| 3.2.2.1 Etude du nettoyage ionique par SR-XPS..... | 71 |
| 3.2.2.2 Etude et suivi du bombardement ionique par AES : | 72 |
| 3.3 Réalisations des quatre monocouches d'InN/InP | 73 |
| 3.3.1 Intérêt | 73 |
| 3.3.2 Réalisation de quatre monocouches d'InN/InP | 74 |
| 3.4 Analyses structurales..... | 74 |
| 3.4.1 Analyse AES du pic d'In..... | 75 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| 3.4.1.1 | La transition $\text{In}_{\text{M}_V\text{N}_{45}\text{N}_{45}}$: suivi en AES | 75 |
| 3.4.1.2 | Résumé du processus de nitruration : | 76 |
| 3.4.1.3 | Modélisation des résultats Auger de la transition d'indium | 77 |
| 3.4.1.4 | Déplacement de la transition Auger $\text{In}_{\text{M}_V\text{N}_{45}\text{N}_{45}}$ | 79 |
| 3.4.2 | Etude du pic Auger du phosphore : transition P_{LMM} | 81 |
| 3.4.2.1 | La transition P_{LMM} : évolution du rapport du phosphore (P-N)/(P-In) | 81 |
| 3.4.2.2 | Modèle couche par couche pour le pic de phosphore : | 84 |
| 3.4.3 | Etude par spectroscopie XPS-UPS | 87 |
| 3.5 | Caractérisations par photoluminescence des structures nitrurées..... | 91 |
| 3.5.1 | Photoluminescence de la bande d'InN | 91 |
| 3.5.2 | Evolution de l'énergie du pic de PL en fonction de la température | 93 |
| 3.5.3 | Etude en fonction de la puissance | 95 |
| 3.6 | Caractérisations électriques..... | 96 |
| 3.6.1 | Etude des caractéristiques courant-tension $I(V)$: | 96 |
| 3.6.2 | Etude des caractéristiques capacité-tension $C(V)$ | 98 |
| 3.7 | Application des structures 4 couches d'InN/InP réalisées : interaction de l'hydrogène avec les couches d'InN élaborées sur InP (100)..... | 100 |
| 3.8 | Conclusions et perspectives..... | 103 |
| | Références du chapitre 3..... | 104 |
| | | |
| Chapitre 4 | Semiconducteurs III-V poreux : état de l'art, élaboration, propriétés physico-chimiques et optiques..... | 109 |
| 4.1 | Introduction : | 110 |
| 4.2 | Semi-conducteurs poreux : état de l'art | 110 |
| 4.2.1 | Généralités..... | 111 |
| 4.2.2 | Formation des pores | 111 |
| 4.2.2.1 | Caractéristique courant-tension : | 113 |
| 4.2.2.2 | Propriétés des pores : | 113 |
| 4.2.3 | Exemples de nouvelles propriétés des III-V poreux : | 115 |
| 4.2.3.1 | Exemples d'applications du GaAs poreux: | 115 |
| 4.2.3.2 | Une première application de l'InP poreux, les guides d'ondes : | 116 |
| 4.2.4 | Conclusion : | 117 |
| 4.3 | Semi-conducteurs III-V poreux : élaboration et caractérisation structurale, physico-chimique et optique..... | 117 |
| 4.3.1 | Présentation de la fabrication des échantillons poreux | 117 |

| | |
|--|------------|
| 4.3.2 Le GaAs poreux: | 118 |
| 4.3.2.1 Analyse du GaAs poreux par microscope à force atomique (AFM) | 119 |
| 4.3.2.2 Caractérisation par spectroscopie XPS du GaAs poreux | 121 |
| 4.3.2.3 Propriétés optiques des poreux | 123 |
| 4.3.2.3.1 Photoluminescence | 123 |
| 4.3.2.3.2 La photoreflectance (PR) | 128 |
| 4.3.3 InP poreux: | 130 |
| 4.3.3.1 Analyse de l’InP poreux par microscope à force atomique (AFM)..... | 131 |
| 4.3.3.2 Caractérisation par spectroscopies de l’InP poreux | 132 |
| 4.3.3.3 Caractérisation par photoluminescence de l’InP poreux | 138 |
| 4.4 Conclusion et perspectives : | 142 |
| Références du chapitre 4..... | 143 |
| Conclusion générale | 149 |
| Annexe 1 : Surfaces et rapport des surfaces pour chaque élément | |
| Annexe 2 : Simulation numérique pour calculer la porosité | |
| Table des matières | |
| Table des figures | |
| Table des tableaux | |

Table des figures

Chapitre 1

| | | |
|---------------|--|----|
| Figure 1.1 : | Photographies des deux bâtis ultravides d'analyse | 18 |
| Figure 1.2: | Schématisation d'une pompe à palettes..... | 20 |
| Figure 1.3: | Schéma d'une pompe turbo-moléculaire..... | 21 |
| Figure 1.4: | Schéma simplifié du canon à électrons..... | 22 |
| Figure 1.5: | Schéma d'une source à rayons X..... | 23 |
| Figure 1.6: | Plate-forme recevant le porte échantillon..... | 24 |
| Figure 1.7: | Variations expérimentales du signal Auger du silicium lors du dépôt d'indium..... | 25 |
| Figure 1.8: | Schématisation général d'un substrat de silicium après dépôt d'une quantité d'indium..... | 26 |
| Figure 1.9: | Schématisation d'une couche d'indium sur un substrat de silicium..... | 26 |
| Figure 1.10 : | Schéma de la source d'azote de type à décharge plasma utilisée au cours de ce travail..... | 27 |
| Figure 1.11: | Schéma de principe de l'appareillage RFA..... | 28 |
| Figure 1.12: | Courbe de transmission T(E) pour un analyseur à champ retardateur (RFA)..... | 29 |
| Figure 1.13: | Schéma de l'analyseur hémisphérique..... | 30 |
| Figure 1.14: | Courbe de transmission T(E) pour un analyseur hémisphérique..... | 31 |
| Figure 1.15 : | Réponse du channeltron en fonction de la tension appliquée..... | 32 |
| Figure 1.16: | Schématisation d'une interaction élastique..... | 33 |
| Figure 1.17: | Valeur du libre parcours moyen en fonction de l'énergie..... | 34 |
| Figure 1.18: | Réponse spectrale d'un échantillon soumis à un faisceau électronique..... | 35 |
| Figure 1.19 : | Principe de l'émission Auger..... | 36 |
| Figure 1.20 : | Emission d'un photoélectron..... | 38 |
| Figure 1.21: | Schéma simplifié de l'émission de rayons X dans un synchrotron..... | 39 |
| Figure 1.22 : | Schéma de principe de la partie optique de la ligne (plan vertical) | 41 |
| Figure 1.23 : | Synoptique du système de spectroscopie électronique..... | 42 |
| Figure 1.24 : | Fenêtre des options possibles pour le calibrage..... | 42 |
| Figure 1.25 : | Fenêtre pour ajuster les paramètres d'acquisition..... | 43 |
| Figure 1.26 : | Fenêtre d'acquisition..... | 44 |
| Figure 1.27 : | Fenêtre de traitement des spectres, exemple d'un traitement d'un spectre de phosphore après nitruration..... | 45 |
| Figure 1.28 : | Niveau de cœur de l' In_{4d} obtenu sur un échantillon d' InP | 46 |
| Figure 1.29: | Calcul de la surface du pic avec XPS Peak Fit. | 47 |
| Figure 1.30: | Décomposition du Pic In_{4d} | 49 |

Chapitre 2

| | | |
|--------------|---|----|
| Figure 2.1 : | Description de la variation d'intensité des forces existantes entre la pointe et la surface en fonction de la distance pointe-surface et présentation des implications sur les modes topographiques de l'AFM..... | 54 |
|--------------|---|----|

| | | |
|--------------|--|----|
| Figure 2.2 : | Présentation du mode contact et des modes dynamiques AFM : a) Mode contact, la pointe est maintenue en « contact » avec la surface (distance pointe surface inférieur à 2 nm.) b) Mode dynamique, la pointe est maintenue en oscillation entretenue (non contact à sa fréquence de résonance)..... | 55 |
| Figure 2.3 : | Photo du microscope AFM D3100..... | 56 |
| Figure 2.4 : | Principe de photoluminescence..... | 58 |
| Figure 2.5 : | Dispositif expérimental de la photoluminescence..... | 59 |
| Figure 2.6 : | Montage expérimental de la photoréflexivité [9] | 62 |
| Figure 2.7 : | Banc de mesure électrique de la caractéristique I (V)..... | 63 |
| Figure 2.8 : | Banc de mesure électrique de la caractéristique C (V) | 63 |

Chapitre 3

| | | |
|---------------|--|----|
| Figure 3.1 : | Séquence de nettoyage chimique des substrats d'InP (100) | 69 |
| Figure 3.2 : | Représentation de la surface d'InP (100) propre juste après un nettoyage ionique. | 70 |
| Figure 3.3 : | Représentation de la surface d'InP (100) : a) surface juste avant le bombardement ionique, b) surface propre après le bombardement ionique c) surface après un bombardement ionique prolongé : présence de cristallites d'indium métallique..... | 71 |
| Figure 3.4 : | Evolution des différentes contributions de l'In pour 3 échantillons d'InP après bombardement ionique. | 72 |
| Figure 3.5 : | Evolution des signaux Auger du carbone, de l'indium, de l'oxygène et du phosphore en fonction de la durée de bombardement ionique..... | 73 |
| Figure 3.6 : | Evolution du pic d'indium au cours de processus pour la réalisation de 4 monocouches d'InN/InP (100) : (a) après bombardement ionique, (b) après la première nitruration, (c) après dépôt d'indium, (d) après la deuxième nitruration..... | 75 |
| Figure 3.7 : | Schématisation des différentes étapes du processus de la formation de la structure InN/InP(100) | 76 |
| Figure 3.8 : | Représentation de la surface d'InP (100) après bombardement ionique (étape 1 du processus) | 77 |
| Figure 3.9 : | Evolution de l'énergie du pic Auger de l'indium en fonction des différentes étapes du processus..... | 80 |
| Figure 3.10 : | Décomposition du pic Auger du phosphore au cours des 4 étapes..... | 82 |
| Figure 3.11 : | Variation du rapport $R_{P-N/P-In}$ en fonction des étapes du processus de l'élaboration de 4 InN/InP(100)..... | 83 |
| Figure 3.12 : | Evolution de rapport Phosphore/Indium et Phosphore azote tout au long de la procédure des 4 monocouches d'InN..... | 83 |
| Figure 3.13 : | Evolution de rapport théorique Phosphore/Indium et Phosphore azote tout au long de la procédure des 4 monocouches d'InN..... | 86 |
| Figure 3.14 : | Spectre de la bande de valence après 30 mn de bombardement ionique..... | 87 |
| Figure 3.15 : | Evolution de la bande de valence d'un InP(100) après bombardement ionique, après une nitruration et après recuit. | 88 |
| Figure 3.16 : | Evolution de la bande de valence (a) et de niveau de cœur d'O1s (b) avant et après deux temps de recuit..... | 89 |
| Figure 3.17 : | Evolution du pic d'In3d avant et après deux temps de recuit..... | 90 |
| Figure 3.18 : | Evolution de pic de phosphore après deux temps de recuit | 90 |
| Figure 3.19 : | Schématisation de deux structures étudiés..... | 91 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Figure 3.20 : | Spectres de PL obtenus sur les échantillons 2InN et 4InN dans la gamme de température 10K-300K..... | 93 |
| Figure 3.21 : | Schéma explicatif du type de recombinaisons radiatives à différentes températures induisant le phénomène d' 'Inversé' sur les échantillons de 2InN et de 4InN..... | 93 |
| Figure 3.22 : | Spectres de PL obtenus à 10K sur les échantillons étudiés | 94 |
| Figure 3.23 : | Spectres de PL obtenus à 10K pour différentes puissances d'excitation sur les structures de 2InN et 4InN. | 95 |
| Figure 3.24 : | Caractéristiques courant-tension des structures Hg/4InN/InP (100)..... | 96 |
| Figure 3.25 : | Variation de $\ln [I/(1-\exp(\frac{-qV}{kT}))]$ en fonction de la tension de polarisation des structures Hg/4InN/InP (100) A et B..... | 97 |
| Figure 3.26 : | Caractéristique capacité-tension C (V) de deux structures de 4 InN/InP..... | 98 |
| Figure 3.27 : | Courbe $1/C^2$ en fonction de la tension de polarisation de deux structures Hg/4InN/InP(100). | 99 |
| Figure 3.28 : | Spectres XPS In3d et P2p enregistrés sur les structures 4InN/InP (100) ayant été exposé sous hydrogène atomique (signal 1 : non-hydrogéné, signal 2 : 2.02x10 ⁹ L à 250°C, signal 3 : 2.83x10 ⁹ L à 350°C). | 101 |
| Figure 3.29 : | Evolution du rapport P2p/In3d pendant l'exposition sous hydrogène moléculaire H ₂ (en bleu) et atomique H (en rouge). | 101 |
| Figure 3.30 : | Evolution du spectre XPS de l'In4d de la structure 4InN/InP (100) exposée à de l'hydrogène atomique : (1) non-hydrogénée; (2) 2.02x10 ⁹ L à 250°C; (3) 2.83x10 ⁹ L à 350°C..... | 102 |

Chapitre 4

| | | |
|---------------|---|-----|
| Figure 4.1 : | Structure de bande directe et indirecte du GaAs et du Si..... | 111 |
| Figure 4.2 : | Caractéristique j (V) pour le GaAs (a), et l'InP (b) (Extrait de « Pores in III-V semiconductors » [47,48])..... | 113 |
| Figure 4.3 : | Croissance des pores à partir de domaines de nucléation pour le GaAs (Extrait de « Pores in III-V semiconductors » [47]). | 114 |
| Figure 4.4: | Uniforme nucléation des pores sur la surface de GaAs (100) obtenues en appliquant de courts pulses de courant élevés. (Extrait de « Pores in III-V semiconductors »[47]). | 115 |
| Figure 4.5 : | Pores réalisés dans l'InP avec une morphologie de guide d'ondes (Extrait de « Engineering the morphology of porous InP », S.Langa et al. [56])..... | 116 |
| Figure 4.6 : | Représentation schématique de la cellule d'électrolyse. | 118 |
| Figure 4.7 : | Visualisation par AFM de la surface (500*500 nm ²) de GaAs poreux : (gauche) image AFM 2D, (droite) image AFM 3D (a) échantillon C,(b) échantillon D,(c) échantillon E..... | 120 |
| Figure 4.8 : | Niveaux de cœur Ga _{3d} et As _{3d} d'un GaAs poreux non traité (échantillon D) | 122 |
| Figure 4.9 : | Niveaux de cœur Ga _{3d} et As _{3d} d'un GaAs poreux nettoyé chimiquement (échantillon G) | 122 |
| Figure 4.10 : | Niveaux de cœur Ga _{3d} et As _{3d} d'un GaAs poreux nettoyé ioniquement (échantillon F) | 123 |
| Figure 4.11: | Spectre de photoluminescence du GaAs poreux (échantillon B) | 124 |
| Figure 4.12 : | Spectre de photoluminescence des échantillons de GaAs poreux non traités B, C, D et E. | 124 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Figure 4.13 : | Spectres de photoluminescence des échantillons D, F et G..... | 125 |
| Figure 4.14 : | Spectre de photoluminescence de l'échantillon A..... | 126 |
| Figure 4.15 : | Spectre de photoluminescence de l'échantillon I..... | 127 |
| Figure 4.16 : | Spectre de photoréflectivité obtenu, à 300 K, sur un GaAs poreux (échantillon B).. | 128 |
| Figure 4.17 : | Spectre de PR à 300K de l'échantillon C. | 129 |
| Figure 4.18 : | Spectre de PR à 300K de l'échantillon E. | 129 |
| Figure 4.19 : | Evolution de l'énergie de transition de PR en fonction de courant d'anodisation.... | 130 |
| Figure 4.20 : | Image AFM et profil de la surface de l'échantillon MG 2. | 131 |
| Figure 4.21 : | Image AFM et profil de la surface de l'échantillon Sa2. | 132 |
| Figure 4.22 : | Courbes de tendance des rapports In/P, In/O et P/O obtenues à partir des données expérimentales en fonction d'un rapport In/P décroissant..... | 133 |
| Figure 4.23 : | Schématisation d'un substrat AB non poreux recouvert de contaminants..... | 133 |
| Figure 4.24 : | Modélisation de la surface d'InP recouvert par de contamination..... | 134 |
| Figure 4.25 : | Schématisation d'un InP poreux..... | 134 |
| Figure 4.26 : | Modèle d'un InP poreux dans le cas d'un recouvrement incomplet..... | 135 |
| Figure 4.27 : | Schématisation de processus de bombardement et de nitruration de l'InP poreux. | 137 |
| Figure 4.28 : | Transition Auger de l'indium et de l'azote avant (a) et après (b) la nitruration de l'InP poreux. | 138 |
| Figure 4.29 : | Spectre de photoluminescence d'un substrat d'InP et d'un InP poreux (Sa5) | 139 |
| Figure 4.30 : | Spectre de PL d'un InP poreux (Sa5) à différentes températures..... | 139 |
| Figure 4.31 : | Energie de pic de PL en fonction de la température ainsi que son ajustement suivant la loi de Varshni..... | 140 |
| Figure 4.32 : | Spectre de photoluminescence d'un InP poreux (Sam2) avant et après bombardement ionique..... | 140 |
| Figure 4.33 : | Spectre de photoluminescence d'un InP poreux (Sa5) avant et après nitruration..... | 141 |
| Figure 4.34 : | Spectre de photoluminescence d'un InP poreux (Sa5) après nitruration ; contribution d'InN..... | 141 |

Table des tableaux

Chapitre 1

| | | |
|---------------|--|----|
| Tableau 1.1 : | Tableau récapitulatif des éléments composants les bâtis ultravides présents au laboratoire LASMEA..... | 19 |
| Tableau 1.2 : | Tableau récapitulatif des pages d'utilisation des différentes pompes..... | 20 |
| Tableau 1.3 : | Paramètres du synchrotron Elletra..... | 40 |

Chapitre 3

| | | |
|---------------|---|-----|
| Tableau 3.1 : | Valeurs utilisées pour les calculs de modélisation de nos structures..... | 78 |
| Tableau 3.2 : | Electronégativité de l'azote, du phosphore et de l'indium..... | 80 |
| Tableau 3.3 : | Récapitulatif des transitions Auger du pic de phosphore..... | 81 |
| Tableau 3.4 : | Valeurs utilisées pour les calculs de modélisation de nos structures..... | 84 |
| Tableau 3.5 : | Tableau récapitulatif des paramètres électriques déterminés à partir des mesures I (V). | 98 |
| Tableau 3.6 : | Les valeurs de N_d extraites des caractéristiques C (V). | 99 |
| Tableau 3.7 : | Identification et proportions relative des différentes contributions de spectre de l'In4d de la structure 4InN/InP(100) exposée à l'hydrogène atomique..... | 102 |

Chapitre 4

| | | |
|---------------|---|-----|
| Tableau 4.1 : | Récapitulatif des différents échantillons de GaAs poreux étudiés..... | 118 |
| Tableau 4.2 : | Les paramètres déterminés par la décomposition des niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} | 121 |
| Tableau 4.3 : | Conditions expérimentales pour la réalisation d'InP poreux | 130 |
| Tableau 4.4 : | Résultats du premier modèle : modèle avec une couche d'oxyde incomplète..... | 135 |
| Tableau 4.5 : | Résultats du modèle n° 2 d'InP poreux dans le cas d'un recouvrement incomplet..... | 136 |

Résumé

Elaboration d'hétérostructures d'InN/InP et de semiconducteurs III-V poreux : Caractérisations physico-chimique, optique et électrique.

Nous avons élaboré des structures de quatre couches d'InN/InP (100) en enrichissant en In la surface nitrurée à l'aide d'une cellule d'évaporation calibrée. Les propriétés physiques de ces structures ont été étudiées in-situ à l'aide de spectroscopie, des électrons Auger (AES), des photoélectrons X (XPS) et UV (UPS) avant d'être analysées ex-situ par Photoluminescence (PL), et mesures électriques (I (V) et C (V)). Nous avons mené une étude de PL en fonction de la température et l'évolution de l'énergie du pic de PL obtenue en fonction de la température suivait la forme en S-inversé caractéristique des effets de localisation. Les caractéristiques électriques courant-tension des structures Hg/InN/InP montrent qu'elles forment un contact Schottky. Les caractéristiques capacité-tension montrent qu'elles se comportent comme une structure Schottky lorsqu'on polarise négativement et comme une structure MIS quand on polarise positivement. Dans la dernière partie de cette thèse, des résultats sont présentés sur l'étude des propriétés physico-chimiques et optiques de semiconducteurs poreux : le GaAs et l'InP poreux. L'effet de confinement quantique dans les cristallites de GaAs poreux a été confirmé après avoir caractérisé optiquement par photoréflectivité (PR) et photoluminescence (PL) des échantillons de GaAs poreux.

Mots clés : InN, spectroscopies électroniques (AES-XPS/UPS), photoluminescence (PL), mesures électriques I(V)-C(V), GaAs poreux, InP poreux, photoreflectivité (PR), microscopie à force atomique (AFM).

Abstract

Growth of thin Indium Nitride layers on InP (100) and study of porous semiconductors: physical, optical and electric properties

This work investigates the InN layer on InP (100) semiconductor surface made in ultra-high vacuum conditions. Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray electron spectroscopy were used to follow the different steps of the nitridation process. Quantitative Auger signals interpretation using a stacking layers model for structures confirms that four monolayers of indium nitride have been created on InP (100). The optical studies of InN layers have been achieved by photoluminescence spectroscopy (PL) versus the excitation power and the sample temperature (10 K-300 K). The results show broad spectral band energy close to the lowest InN band gap reported in the literature. The temperature dependence of the PL peak energy has shown a S-shaped behaviour. The results suggest that the InN light emission is significantly affected by the change in carrier dynamics when temperature is increasing. This can be due to the large exciton localization effects. Surface characterization has been performed on p-type GaAs samples using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Atomic Force Microscopy (AFM) and photoluminescence (PL) techniques, The short PL wavelength at 650-680 nm of the porous layers is attributed to quantum confinement effects in GaAs nano-crystallites. Electrical measurements are also reported in the thesis.

keywords : Nitridation –Indium nitride – Electron spectroscopies (AES –UPS/ XPS)- Photoluminescence (PL)- Photoreflectance (PR)- I(V)-C(V)-AFM-Porous GaAs-Porous InP