

MEMOIRE Master Recherche

Optoélectronique Microélectronique

Electromagnétisme

Année 2007 - 2008

Etude structuration des surfaces des semiconducteurs
GaAs(100) et InP(100) par spectroscopie XPS et par
microscopie à balayage (MEB)

Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique, et l'Automatique
(LASMEA, UMR CNRS 6602)

Mémoire soutenu le 29 juin 2006

Par :

Bienvenu ZEFACK

Encadrants de Stage :

Christine ROBERT-GOUMET

Luc BIDEUX

Jury :

BIDEUX Luc

GIL Evelyne

ROBERT GOUMET Christine

TRASSOUDAINÉ Laurent

INTRODUCTION GENERALE

Les recherches fondamentales et appliquées sur les semi-conducteurs d'arséniure de gallium GaAs et de phosphure d'indium InP connaissent un essor considérable. Elles ont conduit à réaliser de véritables bonds technologiques en microélectronique et en optoélectronique. L'intérêt pour ces matériaux réside d'une part sur leur mobilité électronique et d'autre part, ce sont de substrats adaptés pour la croissance des hétérostructures. La connaissance de l'état de surface du substrat nécessite sa caractérisation.

C'est dans ce contexte que nous situons notre travail. Ce dernier a un double objectif. Le premier consiste à caractériser les surfaces de GaAs (100) préalablement oxydées par plasma et celles d'InP (100). L'oxydation du GaAs (100) a été effectuée au Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes (LAAS) de Toulouse. Les techniques de caractérisation utilisées sont le bombardement aux ions argon des surfaces et le suivi de leurs évolutions par spectroscopie de photoélectrons (XPS). Le choix des ions argon est dû au fait qu'ils ne réagissent pas avec les atomes de la surface. La réalisation des pores sur l'InP (100) est le second objectif du travail.

Ce mémoire est réalisé dans l'équipe « Surfaces et Interface » du Laboratoire des Sciences de Matériaux pour l'Electronique et l'Automatique (LASMEA) qui, depuis plusieurs années travaille sur la passivation et la formation des interfaces des sémi-conducteurs InP et GaAs. Les travaux effectués par cette équipe indiquent que le bombardement ionique sous certaines conditions expérimentales induit dans le cas de l'InP (100) la formation de cristallites d'indium métallique par départ préférentiel du phosphore. Par contre dans le cas du GaAs (100), il n'entraîne pas la formation de gallium métallique mais un départ préférentiel de l'arsenic. Les cristallites d'indium créés sont des précurseurs à la réalisation des couches tampons pour la croissance des nitrures d'éléments III (InN par exemple). Les couches tampons servent de lien entre le substrat et le composé nitruré et diminuent les contraintes introduites par les différences de propriétés entre les deux. Par ailleurs, l'oxydation du GaAs (100) par plasma permet de réaliser des couches isolantes pour la fabrication des structures Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS).

Le traitement des substrats exige un environnement contrôlé. Plusieurs paramètres expérimentaux doivent également être contrôlés à savoir l'énergie des ions (1000 eV pour le GaAs et 300 eV pour InP), la pression de l'enceinte, la densité de courant ($3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et le temps de bombardement auquel est soumis le substrat. Ce dernier varie d'un substrat à l'autre et permet d'analyser l'évolution des surfaces. La source d'excitation X a une énergie de

1253,6eV. Ces paramètres jouent un rôle prépondérant dans l'étude des surfaces. Par ailleurs, plusieurs travaux sont publiés pour des bombardements ioniques de hautes énergies d'ions (0,5-2keV) et densités de courant (200-400 μ A/cm²) mais très sont publiés à faible densité de courant et énergie des ions.

Le masque d'oxyde d'aluminium (AAO) utilisé pour réaliser les pores sur l'InP (100) a été fabriqué à l'IUT de Clermont-Ferrand et l'observation à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) des nanostructures à la surface d'InP(100) a été effectué à CASIMIR TECHINO de Clermont-Ferrand.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres. Le premier chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de notre travail. L'étude par spectroscopie des photoélectrons (XPS) des séries de substrats GaAs (100) préalablement oxydés est présentée au deuxième chapitre. Le dernier chapitre, présente l'étude par XPS des substrats d'InP (100) et les images MEB des nanostructures réalisées suite au bombardement ionique.

CHAPITRE I

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I.1- INTRODUCTION

L'analyse des surfaces des matériaux exige un environnement propre et contrôlé. Les technologies du vide et de l'ultravide permettent d'atteindre ce but et de mener efficacement ces études. Le but de ce chapitre est de présenter d'une part ce matériel expérimental et d'autre part la méthode d'analyse utilisée à savoir la spectroscopie des photoélectrons X. Par ailleurs, le microscope électronique à balayage a également été utilisé pour l'observation des échantillons d'InP (100).

I.2- LE MATERIEL EXPERIMENTAL

I.2.1- Le bâti ultravide

L'analyse des échantillons InP (100) et GaAs (100) nécessite l'usage d'un environnement ultravide. Les photographies de la figure 1 présentent une vue générale du bâti ultravide et celle de l'intérieur de la chambre d'analyse où nos substrats ont été traités. Le bâti ultravide est subdivisé en trois parties principales à savoir la chambre d'introduction des échantillons, la chambre de préparation et la chambre d'analyse reliée à l'analyseur hémisphérique. Par ailleurs, les trois chambres sont séparées l'une de l'autre par des vannes et une canne de transfert permet de déplacer l'échantillon d'une chambre à l'autre.

I.2.1.1- La chambre d'introduction

Les échantillons sont introduits dans l'enceinte ultravide à partir de la chambre d'introduction. En effet, une fois le hublot de cette chambre ouvert, l'échantillon est introduit à l'aide d'un support du porte échantillon. Une vis soudée à l'extrémité de la canne de transfert permet de fixer le porte échantillon et de le séparer de son support ; le hublot est ensuite fermé. Le faible volume de cette chambre permet d'atteindre rapidement un vide poussé.

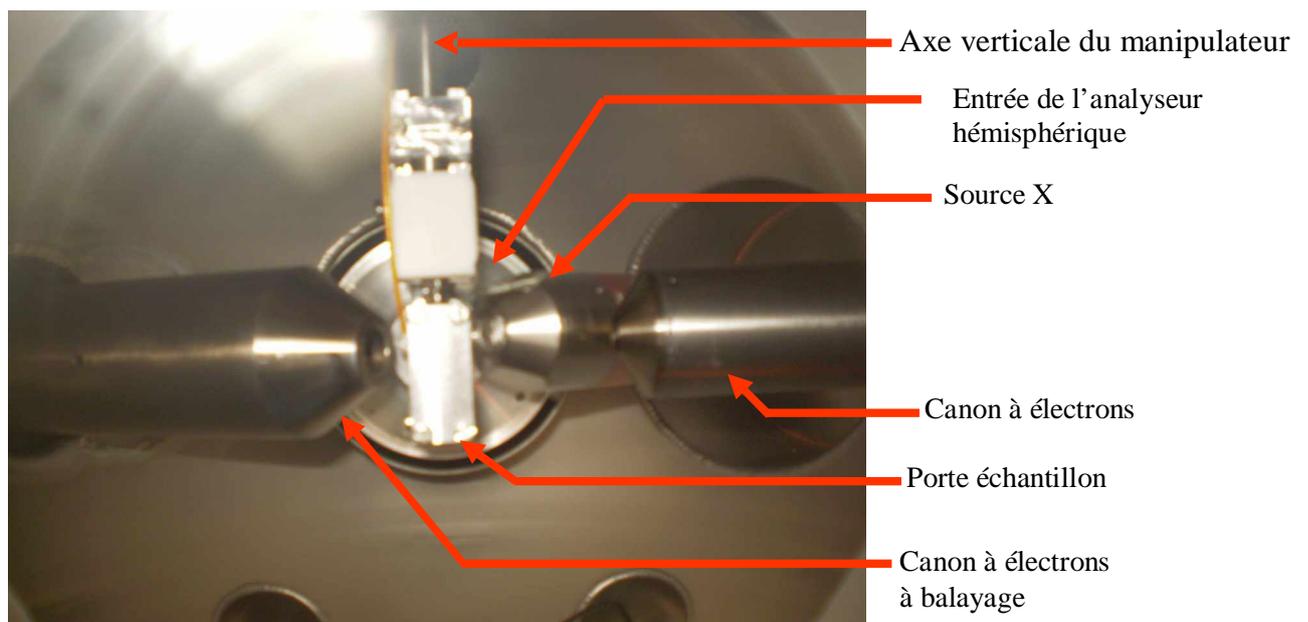
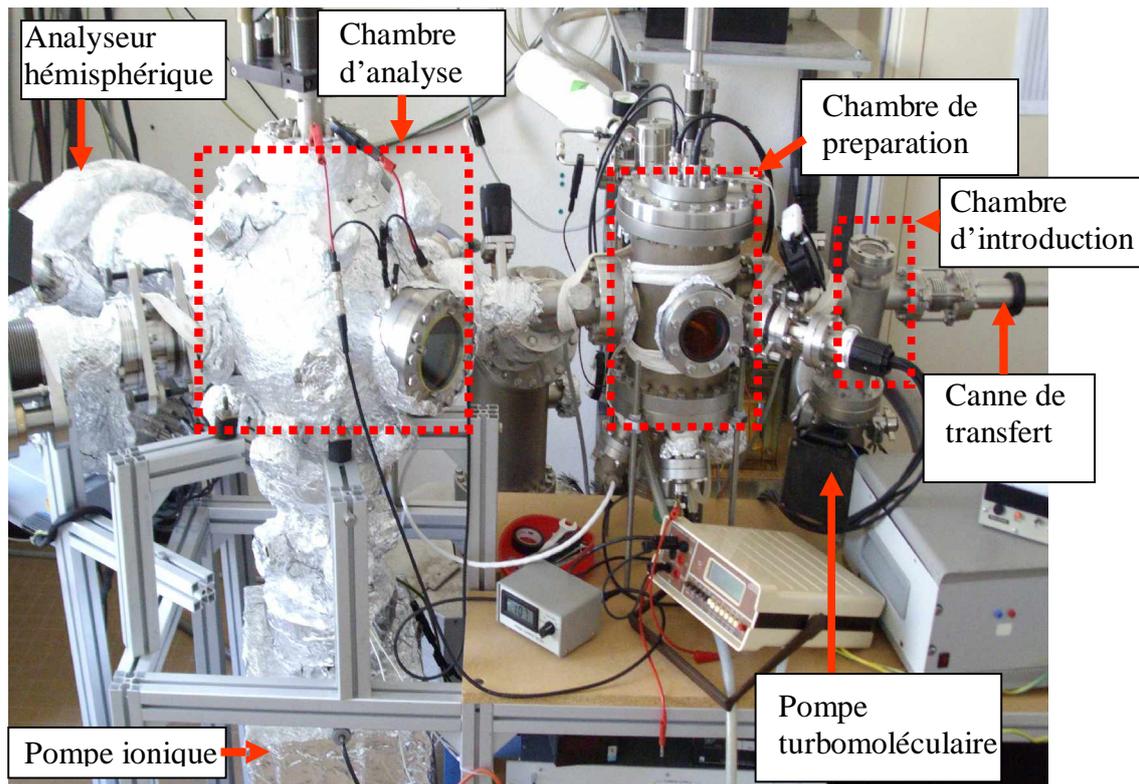


Figure 1 : Photographies du bâti ultravide et de l'intérieur de la chambre d'analyse.

I.2.1.2- La chambre de préparation

Dans cette chambre nous avons effectué le bombardement ionique des échantillons ainsi le recuit dans le cas des échantillons d'InP (100). Les différents éléments utilisés sont :

a- Le canon à ions

Ce canon est de type RIBER modèle CI 10 et permet le bombardement ionique des échantillons à partir de l'argon pur à 99,999%. Ce dernier est introduit dans la chambre par l'intermédiaire d'une micro-fuite jusqu'à une pression de $10^{-4} Pa$. Lors du bombardement ionique, plusieurs paramètres doivent être contrôlés à savoir : la pression de l'argon dans la chambre, l'énergie des ions Ar^+ et la densité du courant ionique.

b- Le porte échantillon

Il a la forme d'un parallélépipède rectangle et est fabriqué à base du matériau macor combiné à de la céramique. Le macor est un bon isolant pour les hautes températures (800°C-1000°C) ainsi qu'un excellent isolant électrique. L'une des faces du porte échantillon est constituée de rails sur lesquels vient se placer le porte substrat. Entre les rails se trouve une partie creuse où est logé le système de chauffage. Ce dernier est constitué d'un filament de tantale qui permet de chauffer par rayonnement la partie arrière du substrat. Ce système permet d'atteindre des températures de l'ordre de 400°C et est donc bien adapté à l'étude du recuit des substrats InP (100). Le porte substrat est en molybdène et l'un des côtés possède un filetage réservé à la vis de la canne de transfert. Il a pour dimension $15mm \times 20mm \times 5mm$. Une petite lame également en molybdène vissée sur le porte substrat permet de maintenir le substrat. Un thermocouple Chromel/Alumel de type K fixé sur l'une des extrémités du porte échantillon permet de mesurer la température.

I.2.1.3- La chambre d'analyse

L'une des photographies de la figure 1 présente la chambre d'analyse utilisée pour la réalisation des spectres XPS. Les principaux éléments utilisés sont le porte échantillon (décrit précédemment), la source de rayons X et l'analyseur hémisphérique. Nous allons décrire les deux derniers éléments dans le paragraphe I.3. La figure 2 présente une coupe simplifiée de la chambre d'analyse et quelques éléments que nous avons utilisés.

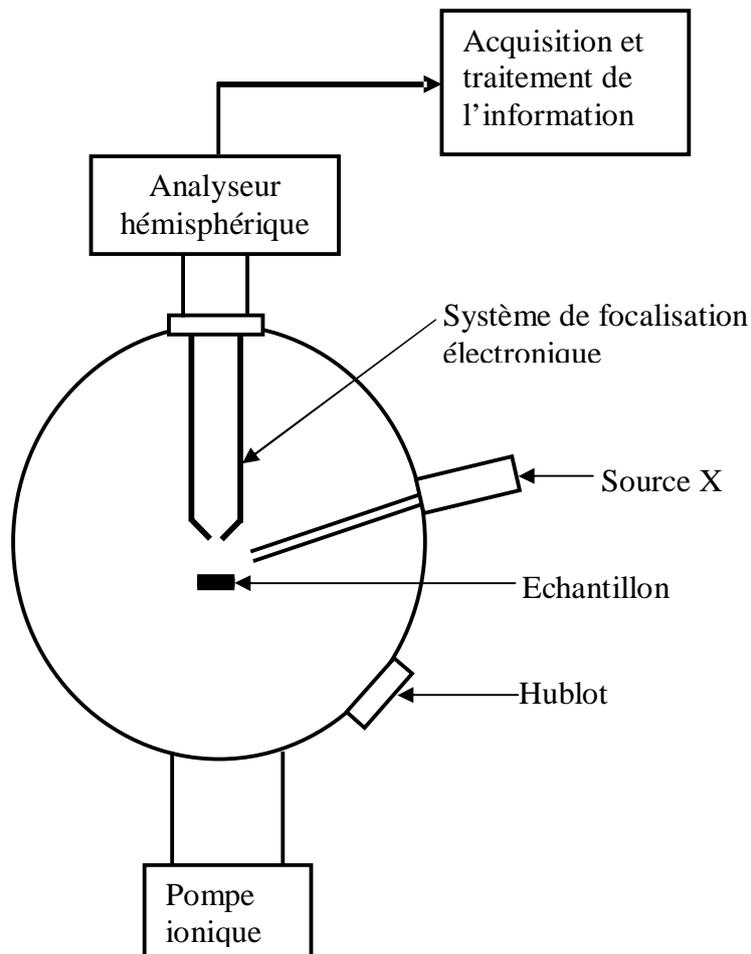


Figure 2 : Coupe simplifiée de la chambre d'analyse.

I.2.2- Technique d'obtention et de contrôle du vide

Les chambres de préparation et d'analyse sont des environnements qui exigent un vide poussé jusqu'à $10^{-8} Pa$. Une telle pression est atteinte par trois étages de pompes à savoir :

- Ø 1^{er} étage : la pompe à palettes pour le vide primaire ($10^{-1} Pa$) ;
- Ø 2^{ème} étage : la pompe turbo-moléculaire pour le vide secondaire ($10^{-5} Pa$) ;
- Ø 3^{ème} étage : la pompe ionique pour l'ultravide ($10^{-9} Pa$).

La figure 3 présente les différents étages de pompages (les unités des pressions sont en Pascal).

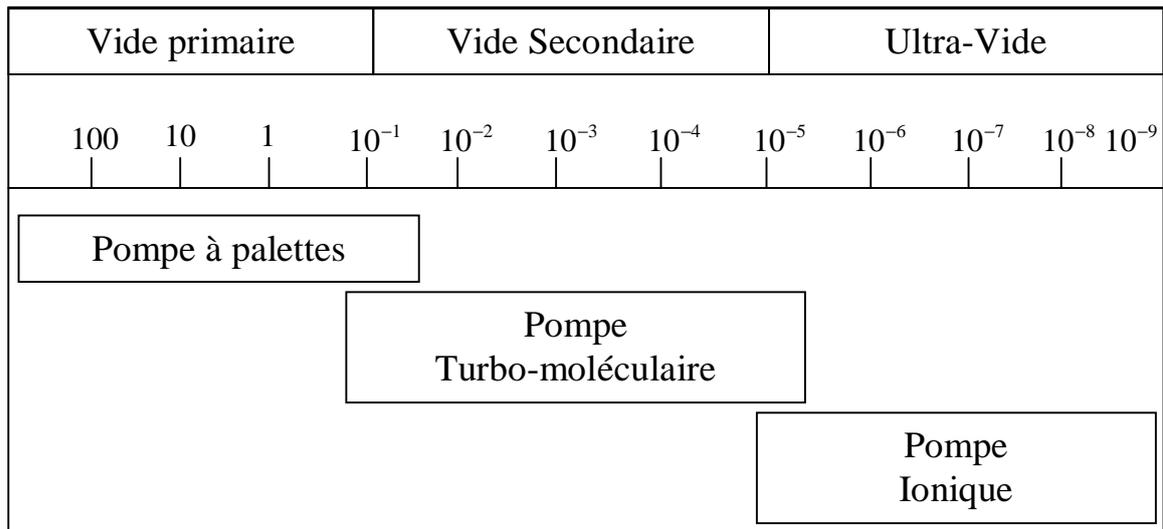


Figure 3 : Différents étages d'obtention du vide.

I.2.3- Contrôle du vide

Le contrôle du vide de chaque étage de pompage est réalisé par différents types de jauges :

Ø La jauge thermocouple permet de mesurer un vide allant de 100 à $10^{-1} Pa$. Elle mesure la variation de température d'équilibre d'un élément chauffant à l'aide d'un thermocouple.

Ø La jauge de Penning permet de mesurer le vide secondaire. Elle est constituée d'une anode placée entre deux cathodes et l'ensemble est plongé dans un champ magnétique. Sous l'action d'une haute tension (ordre de $2kV$), les électrons émis par la cathode sont déviés de leur trajectoire vers l'anode sous l'effet du champ magnétique. Ses électrons vont subir des chocs ionisants avec les particules gazeuses présentes et le courant résultant de la collecte des ions sur les cathodes est fonction de la pression de l'enceinte. Elle permet de mesurer une pression de l'ordre de $10^{-5} Pa$. Dans le cadre de notre travail, la jauge de Penning a permis de mesurer une large plage de pression jusqu'à $10^{-7} Pa$.

Ø La jauge de Bayard-Alpert permet enfin de mesurer l'ultravide. Elle permet également de contrôler le vide secondaire puisque sa plage de mesure s'étend de $10^{-2} Pa$ à $10^{-9} Pa$. Le principe de cette jauge consiste à chauffer un filament par effet joule. Une partie des électrons émis sont attirés par la grille polarisée positivement et l'autre partie ionise les molécules de gaz résiduels. Les ions formés sont repoussés par la grille et collectés par un filament central. Le courant résultant est fonction de la pression.

I.3- SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X

La technique d'analyse de surface que nous avons exploitée est la spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Cette méthode permet une analyse chimique de l'échantillon [1]. C'est pourquoi, elle est aussi appelée spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Pour notre étude, nous avons utilisé l'anode en magnésium de la source X à double anode. La valeur de l'énergie correspondante est de 1253,6eV

I.3.1- Principe de la spectroscopie ESCA

L'ESCA est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue et de l'ordre du keV. La figure 4 représente le diagramme énergétique du phénomène.

En effet, le photon lorsqu'il interagit avec un atome d'un élément donné de l'échantillon peut provoquer son ionisation en lui cédant la totalité de son énergie $h\nu$. Si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison E_L du niveau considéré (en prenant comme référence le niveau de Fermi), l'électron est éjecté de son niveau avec une énergie cinétique E_0 telle que $E_0 = h\nu - E_L$. L'électron qui atteint la surface extérieure de l'échantillon avec cette énergie cinétique E_0 est émis dans le vide.

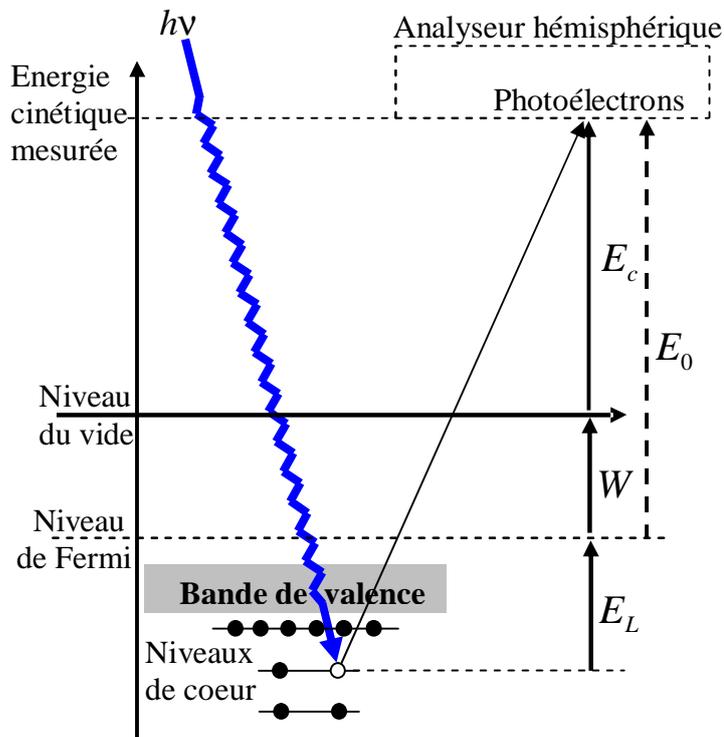


Figure 4 : Diagramme énergétique du processus de photoémission.

Le photoélectron atteindra l'analyseur avec une énergie cinétique $E_c = E_0 - W$ où W est le travail de sortie de l'analyseur. Ce travail est évalué par une différence de potentiel électrique entre l'échantillon et l'analyseur. C'est également la différence entre les niveaux de fermi et le vide. Le niveau du vide correspond à l'état d'un électron libre avec une énergie cinétique nulle ^[3]. L'énergie cinétique E_c mesurée par l'analyseur permet d'accéder à l'énergie de liaison E_L caractéristique du niveau électronique (couche et sous-couche) dont le photoélectron est issu : $E_L = h\nu - E_c - W$ et par conséquent à la nature de l'atome et à son environnement chimique.

I.3.2- L'analyseur hémisphérique

L'analyseur à électrons utilisé au laboratoire est un analyseur hémisphérique. Il permet de déterminer l'énergie cinétique du photoélectron et d'en déduire son énergie de liaison. La figure 5 présente son schéma de principe.

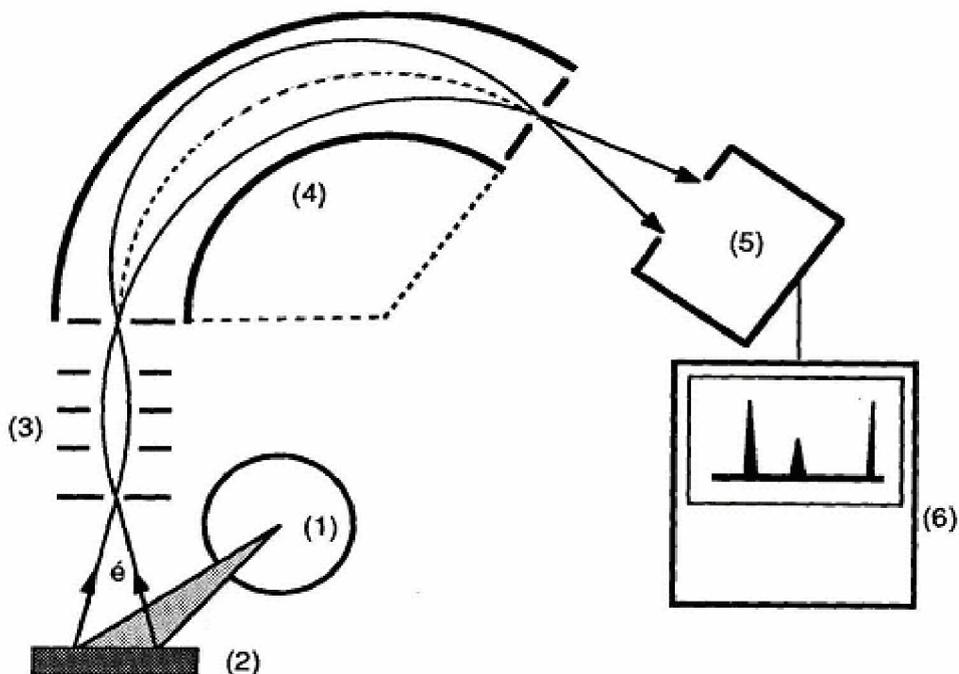


Figure 5 : Photographie de l'analyseur hémisphérique et son schéma de principe.

Le schéma de principe comporte les éléments suivants : (1) source X, (2) échantillon, (3) système de focalisation électronique, (4) analyseur, (5) détecteur à électrons (channeltrons) ; (6) système d'acquisition et de traitement des données. Le système de focalisation électronique est constitué de lentilles qui agissent comme un filtre passe-haut, seuls les électrons d'énergie supérieure à une énergie fixée peuvent passer, ils sont

ensuite focalisés. L'analyseur (4), qui permet une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seul les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. Cette partie agit comme un filtre passe bande. A la sortie de l'analyseur se trouve un détecteur multiplicateur d'électrons de type channeltron permet d'amplifier le courant d'électrons et d'utiliser un mode de comptage en impulsions ^[4].

I.3.3- Aspect général d'un spectre en XPS

Schématiquement, les photoélectrons émis par un atome donné de l'échantillon peuvent être classés en deux groupes ^[a] à savoir :

∅ Les électrons de type (I) émis par l'atome avec une énergie cinétique E_0 et atteignant surface avec la même énergie (cas I sur la figure 6b) ;

∅ Les électrons de type (II) émis par l'atome avec l'énergie cinétique E_0 mais qui atteignent la surface avec une énergie inférieure due aux multiples interactions avec les autres atomes sont les électrons secondaires (cas II sur la figure 6b). La figure 6 représente l'aspect général des spectres en XPS.

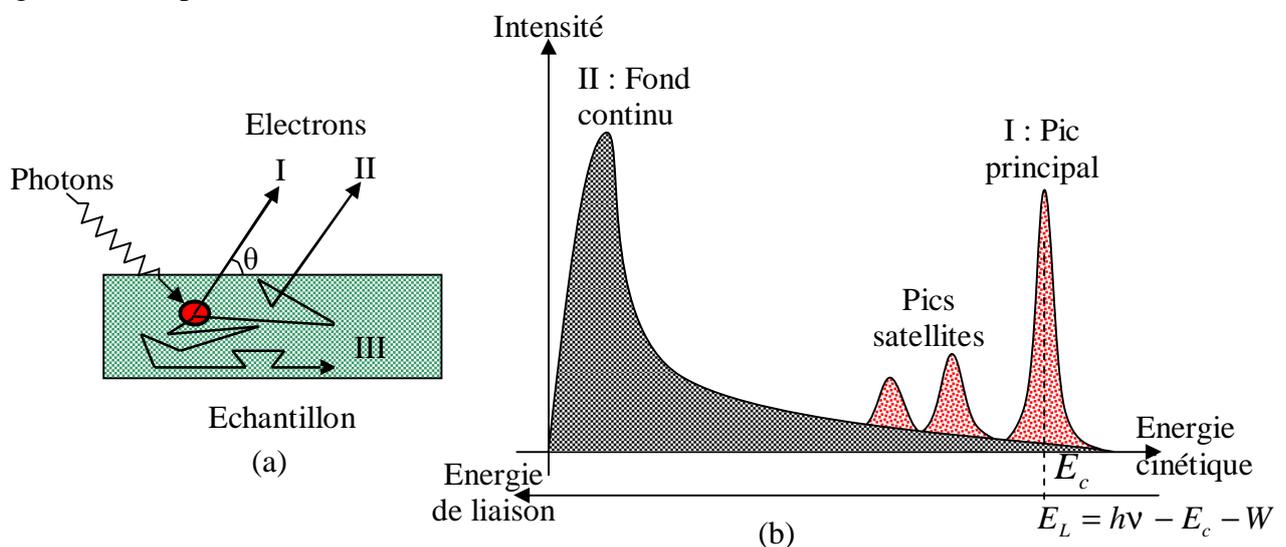


Figure 6 : Description générale des processus intervenant en XPS. (a) processus d'interaction photons-matière au voisinage de la surface ; (b) représentation schématique d'un spectre de photoélectrons

Les photoélectrons de type II et principalement les électrons secondaires contribuent au fond continu du spectre tandis que les photoélectrons de type I sont à l'origine des pics

spécifiques à la spectroscopie XPS. Notons tout de même que des électrons peuvent être absorbés par la matière et ne jamais ressortir (cas III sur la figure 7a). Pour notre travail, l'énergie de liaison sera utilisée comme échelle des énergies.

I.3.4- Interprétation du spectre de photoélectrons X

Les pics spécifiques à la spectroscopie XPS sont nommés à l'aide des nombres quantiques n , l et j caractéristiques des orbitales atomiques dont sont issus les photoélectrons. Sachant que n est le nombre quantique principal (ou numéro de la couche), l est le nombre quantique secondaire (ou de moment angulaire) et j est le nombre quantique de moment angulaire total (ou de spin-orbite) ^[1]. Par ailleurs, l indique les catégories des raies spectrales ou sous-couches ou encore niveaux notés s , p , d et f . Les niveaux d'énergie p , d et f sont dédoublés par une interaction avec un faisceau X (exemple du niveau 2p de la figure 7). La valeur de j est telle que : $l - s \leq j \leq l + s$ où $s = \pm \frac{1}{2}$ (spin de l'électron) et $0 \leq l \leq n - 1$. Le nombre d'électrons ou densité de peuplement par valeur demi-entière de j est $2j + 1$. Le remplissage des couches est valide jusqu'à $n = 4$.

Orbitale	l	j	Nombres quantiques $n \quad l \quad j$	Notation XPS	Nombre d'électrons $2j + 1$
s	0	1/2	1 0 1/2	1 s	2
p	1	1/2 et 3/2	2 0 1/2	2 s	2
d	2	3/2 et 5/2	2 1 1/2	2 $p_{\frac{1}{2}}$	2
f	3	5/2 et 7/2	2 1 3/2	2 $p_{\frac{3}{2}}$	4

Tableau 2 : Orbitales atomiques et valeurs de j jusqu'à $n=4$. Notation XPS et nombre d'électrons jusqu'à $n=2$.

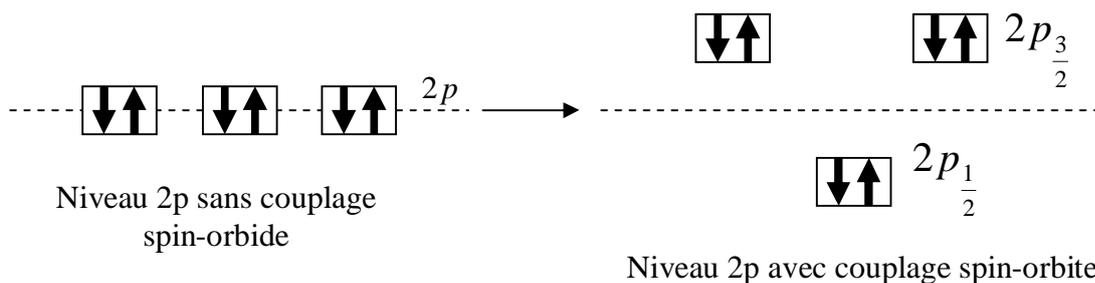


Figure 7 : Levée de la dégénérescence du niveau 2p par une interaction avec un faisceau X.

I.3.5- Logiciels de traitement informatique des spectres XPS

Nous avons utilisé le logiciel XPS Peak Fit version 4.1 pour le traitement informatique des spectres XPS. Ce logiciel a été mis au point par Raymund W.M. Kwok du Département de Chimie de l'université chinoise de Hong Kong. Il nous permettra de décomposer et de mesurer les aires des pics XPS des substrats étudiés. Pour la représentation des graphiques, nous avons utilisé le logiciel kaleidagraph version 4.0.

I.4- MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

I.4.1- Schéma du dispositif

La Figure 8 représente le schéma d'un microscope électronique à balayage. Il est principalement constitué :

Ø d'une source de rayonnement produit par une canon à électrons. Il en existe deux types selon le principe utilisé pour extraire les électrons : le canon à émission thermoélectronique à filaments de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB6) et le canon à émission par effet de champ (FEG en anglais Field Emission Gun) ^[b] ;

Ø d'un système optique constitué par trois lentilles électromagnétiques destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. La dernière lentille joue le rôle de l'objectif. Dans ce système se trouve des bobines défectrices qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons incidents ;

Ø d'une platine porte-objet qui permet le déplacement suivant trois directions, la rotation dans son plan et l'inclinaison (variation de l'angle d'incidence) ;

Ø de détecteurs d'électrons reliés à un écran de visualisation et un système de prise de vue. Le signal du détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Le canon à électrons du microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est un FEG. Il s'utilise à température ambiante (champ froid) avec une cathode métallique en forme de pointe et la tension appliquée est de l'ordre de 2 à 7kV entre la pointe et l'anode.

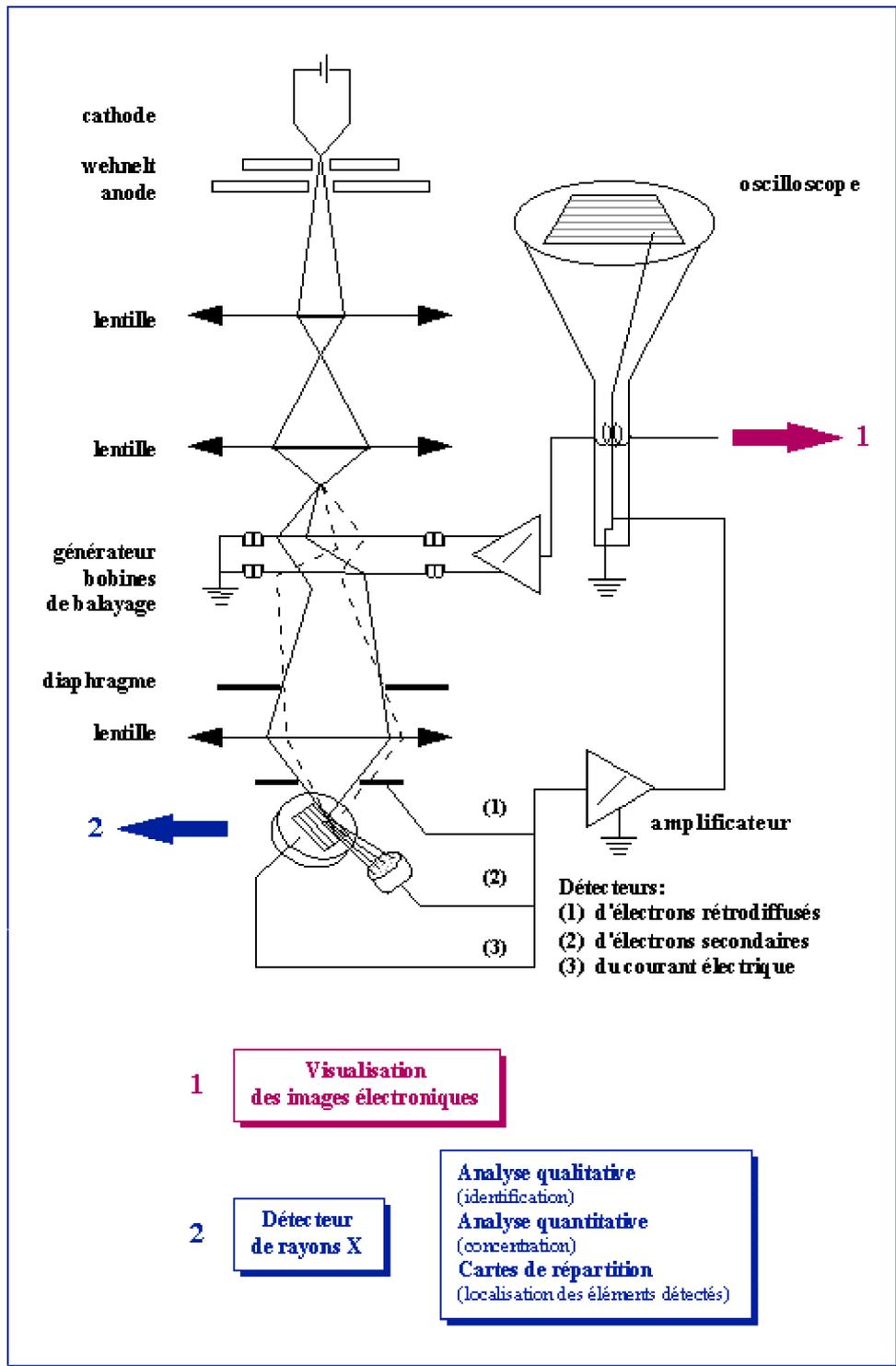


Figure 8 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

I.4.2- Principe du microscope électronique à balayage

Il est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons l'échantillon étudié. L'enceinte est sous vide secondaire. En effet, l'impact du faisceau d'électrons incident avec l'échantillon

génère plusieurs types de particules (figure 9) qui sont recueillis sélectivement par des détecteurs. En pénétrant dans la matière, le pinceau diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion : voir figure 10) dont la forme dépend de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

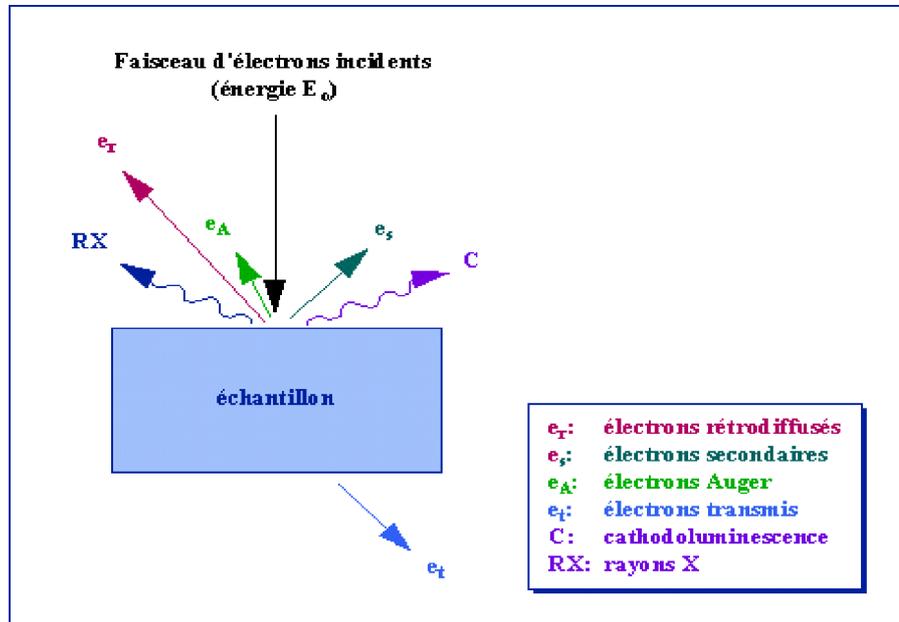


Figure 9 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.

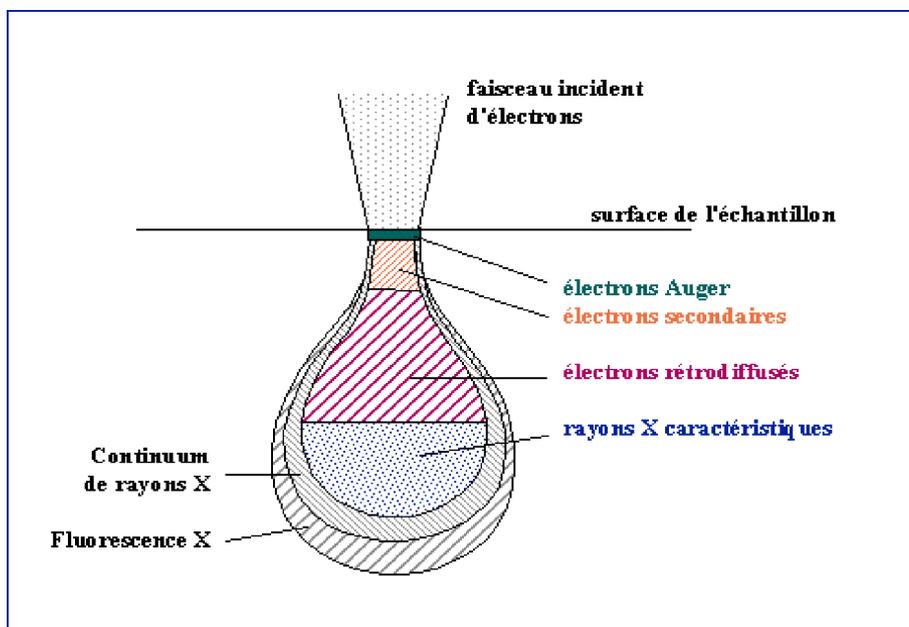


Figure 10 : Poire de diffusion

Dans la poire de diffusion, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images. Pour être détectés, ils doivent pouvoir atteindre

la surface de l'échantillon. La résolution spatiale (ou profondeur maximale de détection) dépend de l'énergie des rayonnements.

Le MEB a donc plusieurs modes de fonctionnement suivants les particules analysées. Les images des échantillons d'InP (100) que nous avons traitées ont été obtenues en mode électrons secondaires.

I.4.3- Imagerie en mode secondaire.

Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume très étroit (environ 10nm). Ainsi, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. Les électrons sont attirés par une grille polarisée positivement (200 à 400V) placée devant le détecteur. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit.

La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface. Ainsi, plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante. Ce qui abouti à un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus lumineuse qu'un plat). De plus cet effet est renforcé par le fait que le détecteur est situé sur le côté. La figure 11 représente le mode des électrons secondaires.

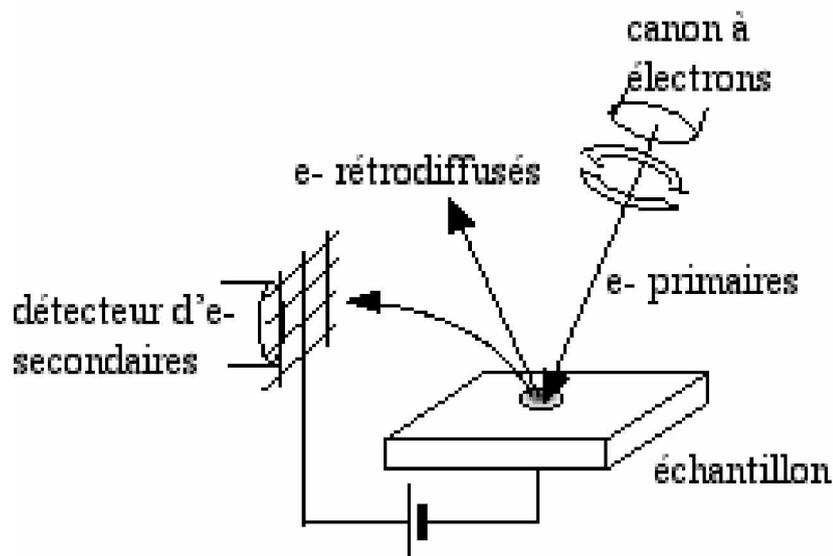


Figure 11 : Mode des électrons secondaires

Les électrons provenant des faces situées dos au détecteur sont réfléchis par la surface de l'échantillon et arrivent en très faible quantité au détecteur créant ainsi un effet d'ombre.

Le détecteur du microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est particulier et permet de résoudre les effets d'ombrage. C'est un détecteur d'électrons secondaires de type « InLens » qui s'utilise en basse tension et est situé face à l'échantillon, sur la verticale du faisceau d'électrons primaires.

I.5- CONCLUSION PARTIELLE

Nous avons présenté dans ce chapitre l'ensemble des dispositifs expérimentaux et d'analyses utilisés pour l'étude des échantillons d'arséniure de gallium et de phosphure d'indium.

Le chapitre suivant traitera de l'influence du plasma O_2/SF_6 sur les surfaces des substrats de GaAs (100) par bombardement aux ions argon.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

[1] : Nouria Agoudjil

Méthodes physiques d'analyse de surface SIMS-AES-ESCA. Application à l'étude et au contrôle de traitement de surface.

Edité par Office des Publications universitaires (06-1994), Codification 1 03 3937

[2] : Matthieu Petit

Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre D.U. 1534 (2004)

[3] : Luc Bideux

Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 609

[4] : Yamina Ould-Metidji

Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, N° d'ordre : DU 1382 (2002)

Site Internet :

[a] : <http://olympiades.briand44.free.fr/olymp98/Partie2.htm>

[b] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie>

CHAPITRE II

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE D'UNE SERIE
DE SUBSTRATS DE GaAs (100) PREALABLEMENT EXPOSEE
AU PLASMA O_2 / SF_6 .**

II.1- INTRODUCTION

L'un des axes principaux de l'équipe « Surface et Interface » du LASMEA est l'étude du semi-conducteur binaire III-V arséniure de gallium GaAs utilisé comme substrat dédié à la fabrication des structures Métal-Semi-conducteur (MS) ou Métal-Semi-conducteur-Isolant ou encore des hétérostructures. Nous avons étudié au cours de notre stage des échantillons de GaAs (100) fabriqués au Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes (LAAS) à Toulouse et dont les faces (100) ont été oxydées par plasma O_2 / SF_6 .

Notre travail consiste à étudier l'influence du plasma sur la composition chimique desdits échantillons. Ce chapitre est subdivisé en trois parties. La première partie présente l'étude par analyse XPS de la composition superficielle des substrats après bombardement ionique. La seconde partie ressort les influences de la composition, du temps d'exposition et de la puissance du plasma sur les substrats. La troisième partie enfin, présente le modèle de composition de la surface du substrat GaAs (100). Avant d'amorcer cette présentation, nous allons donner quelques propriétés physiques de l'arséniure de gallium.

II.2- QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ARSENIURE DE GALLIUM

La plupart des semi-conducteurs binaires des colonnes III et V du tableau de la classification périodiques des éléments chimiques cristallisent dans une structure de type zinc blende dont le réseau est représenté par deux mailles cubiques à faces centrées constituées chacune d'atomes de même espèce et décalées d'un vecteur de translation $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ où a est le paramètre de maille.

Ainsi, chaque atome d'une espèce se trouve placé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par quatre atomes de l'autre espèce chimique (figure 1b).

Parmi ces semi-conducteurs nous pouvons citer l'arséniure de gallium, composé chimique constitué de l'arsenic As et de gallium Ga. Le gallium (trivalent) a comme plus proches voisins 4 atomes d'arsenic (pentavalent) et réciproquement. Le cristal est un réseau d'ions Ga^- et As^+ qui ont tous quatre électrons périphériques. Les figure 1 et tableau 1 présentent respectivement la structure cristalline blende et les propriétés du GaAs à 300K.

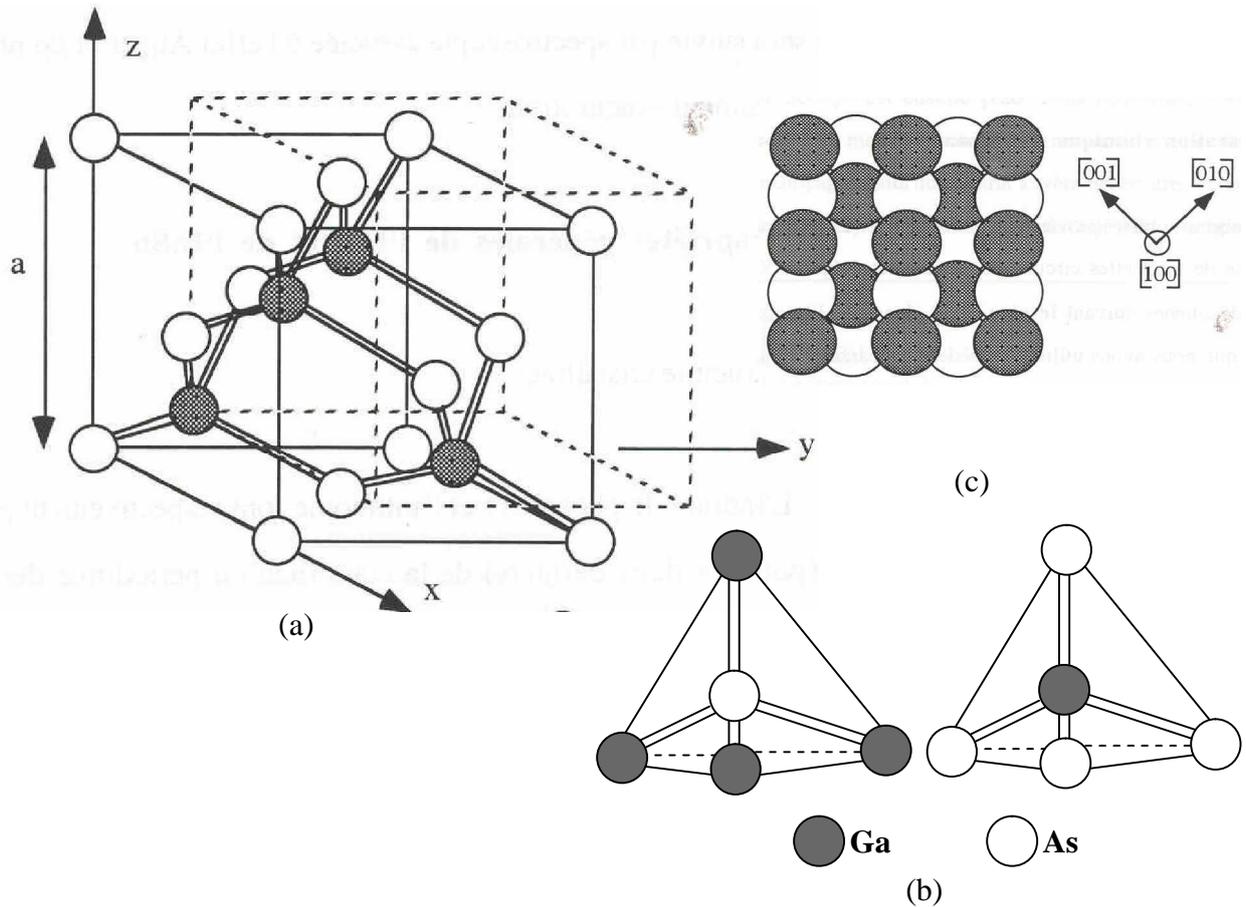


Figure 1 : Structure cristalline du GaAs (100). (a) Maille élémentaire du GaAs. (b) tétraèdre formé par chaque atome de gallium et d'arsenic. (c) face idéale GaAs (100).

Masse molaire (g.mol^{-1})	144,63
Energie du gap (eV)	1,43
Paramètre de maille (\AA)	5,653
Structure cristalline	Zinc blende
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1238
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	8500

Tableau 1 : Quelques propriétés physiques du GaAs.

II.3- ANALYSE XPS DE LA COMPOSITION SUPERFICIELLE DES SUBSTRATS APRES BOMBARDEMENT IONIQUE.

II.3.1- Présentation des substrats

Avant de présenter ses substrats, donnons une définition du plasma et le rôle du plasma O_2 / SF_6 .

Le plasma est un gaz ionisé électriquement neutre constitué d'électrons (charges négatives) et d'ions (charges positives). Le plasma O_2 / SF_6 est utilisé pour créer des couches d'oxyde à la surface des substrats.

Les substrats d'arséniure de gallium étudiés se présentent sous forme de plaquette de 1cm^2 et d'épaisseur très faible (1mm). Le tableau 2 présente les caractéristiques des différentes séries d'échantillons étudiées.

SERIE I : Puissance plasma O_2 / SF_6 : 800W		
N° échantillon	Rapport composition plasma O_2 / SF_6 (%)	Durée exposition au plasma (min)
1, référence	80/20	3
2	60/40	3
3	40/60	3
SERIE II : Puissance plasma O_2 / SF_6 : 800W		
N° échantillon	Rapport composition plasma O_2 / SF_6 (%)	Durée exposition au plasma (min)
1, référence	80/20	3
5	80/20	1
6	80/20	5
SERIE III : Rapport composition du plasma O_2 / SF_6 (%) : 80/20		
N° échantillon	Puissance plasma O_2 / SF_6 (W)	Durée exposition au plasma (min)
1, référence	800W	3
7	500W	3
8	200W	3

Tableau 2 : Séries d'échantillons et leurs caractéristiques.

II.3.2- Bombardement ionique des substrats

Le bombardement ionique des substrats s'effectue aux ions argon Ar^+ . Les paramètres de bombardement sont :

- Ø Pression dans la chambre de préparation : 10^{-4} Pa
- Ø Energie cinétique des ions : 1000eV ;

- Ø Densité de courant du faisceau : $3\mu A.cm^{-2}$;
- Ø Temps de bombardement : 5, 15, 30, 60 et 90 minutes.

II.3.3- Conditions d'analyse en XPS

Tous les spectres XPS présentés dans ce chapitre sont effectués à l'aide d'une source X dont les caractéristiques sont :

- Ø Courant d'émission : $16mA$;
- Ø Tension d'accélération des électrons : $15KV$;
- Ø Puissance d'accélération des électrons : $240W$;
- Ø Anode $MgK\alpha$ d'énergie : $h\nu = 1253,6eV$.

II.3.4- Analyse élémentaire des substrats.

Nous avons repéré les éléments chimiques présents à la surface de tous les substrats à l'aide de leurs pics photoélectroniques. Nous présentons ici ceux des substrats de référence.

Ainsi l'observation des spectres révèle :

Ø Avant bombardement ionique, la présence du fluor (F), du carbone (C), de l'oxygène (O), de l'arsenic (As) et du gallium (Ga). Le soufre n'est pas présent à la surface des substrats. Ceci peut être dû au fait que les électronégativités du fluor ($3,98 (eV)^{-1}$) et de l'oxygène ($3,44 (eV)^{-1}$) sont supérieures à celle du soufre ($2,58 (eV)^{-1}$) d'une part et d'autre part, les différences d'électronégativité sont significatives entre les éléments fluor, oxygène et ceux du substrat (arsenic $2,18 (eV)^{-1}$ et gallium $1,81 (eV)^{-1}$). Par conséquent les liaisons chimiques se formeront plus entre les éléments F, O, As et Ga. Par ailleurs, le dédoublement du pic Ga_{2p} est dû au couplage spin-orbite.

Ø Après 90 minutes de bombardement ionique, le carbone, l'oxygène et le fluor ont disparu à la surface des substrats.

Les figures 2 et 3 représentent, par exemple, les spectres XPS du substrat de référence de la série 1 respectivement avant le début du décapage ionique et après 90 minutes de bombardement aux ions argon. L'apparition d'un pic O_{1s} indique une oxydation en surface du substrat. Par ailleurs, tout au long de ce chapitre, seuls les niveaux de cœurs Ga_{3d} , As_{3d} , O_{1s} et F_{1s} seront concernés pour l'analyse de l'influence du plasma. Ces niveaux seront décomposés et la mesure des aires associées nous permettra de déterminer les rapports des pics O_{1s}/Ga_{3d} , Ga_{3d}/F_{1s} et Ga_{3d}/As_{3d} utiles à cette analyse.

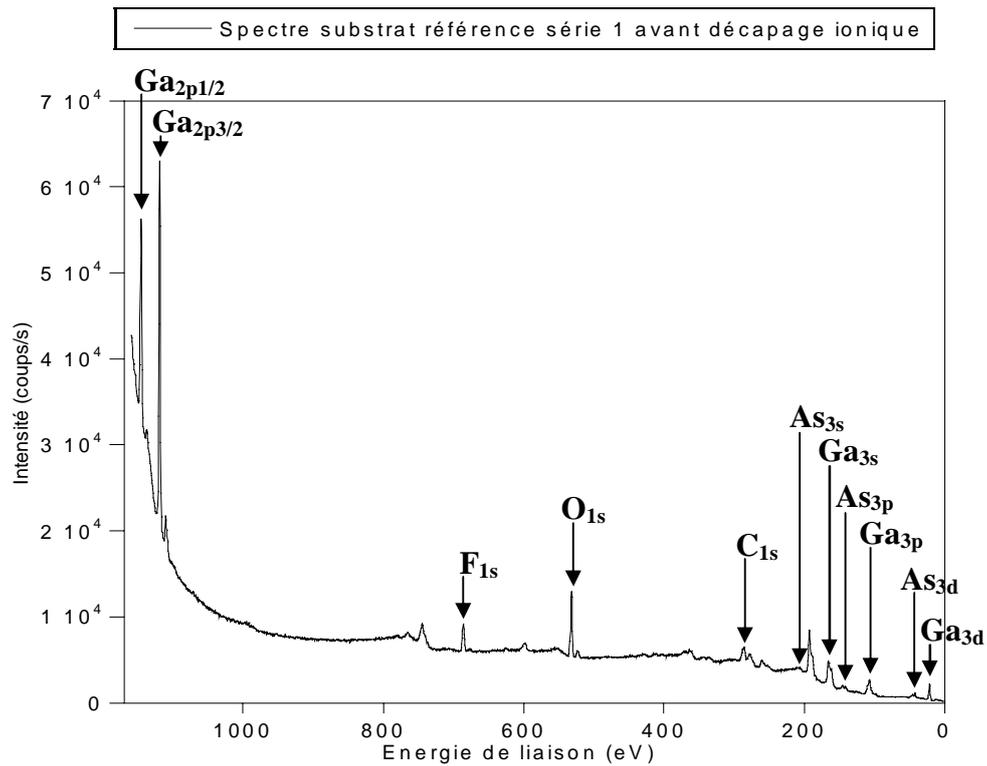


Figure 2 : Spectres XPS avant le décapage aux ions Ar^+ du substrat de référence de la série 1. Composition du plasma : 80% O_2 et 20% SF_6 , Puissance du plasma : 800W, temps d'exposition au plasma : 3 min.

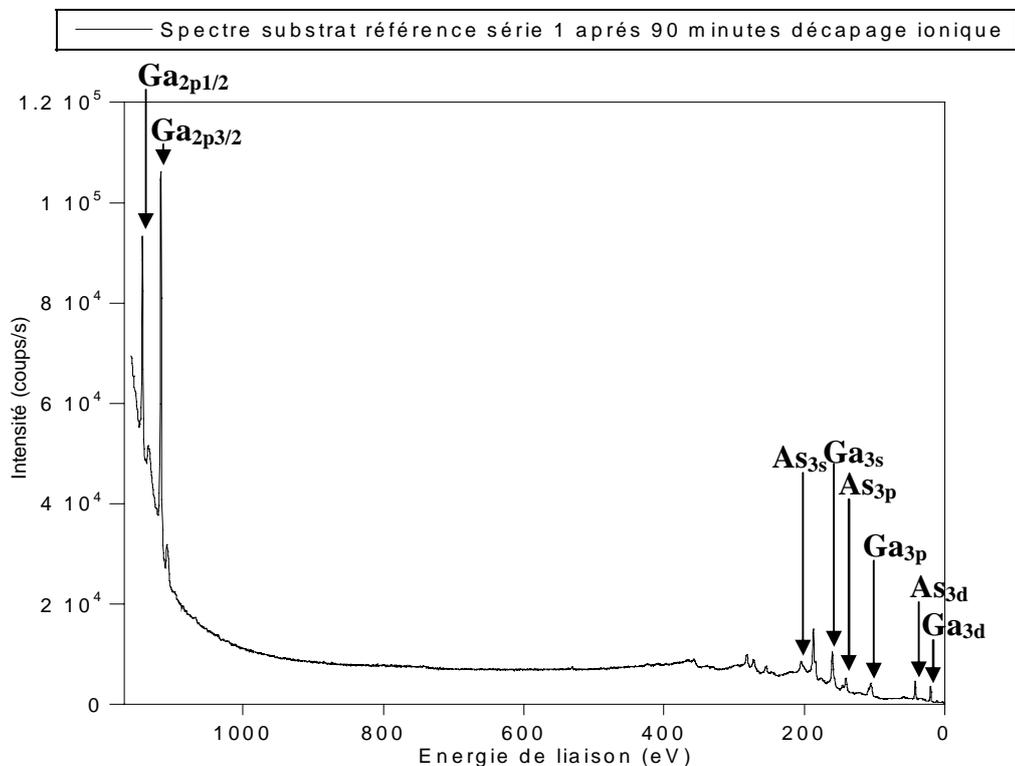


Figure 3 : Spectres XPS après 90 minutes t le décapage aux ions Ar^+ du substrat de référence de la série 1. Composition du plasma : 80% O_2 et 20% SF_6 , Puissance du plasma : 800W, temps d'exposition au plasma : 3 min.

Au cours du décapage ionique, nous avons constaté que les substrats de référence des séries 1 et 2 sont identiques et donnent les mêmes résultats. Dans suite de ce travail, nous avons utilisé le substrat de référence de la série 1.

II.3.5- Décomposition et analyse des niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d}

Paramètres de décomposition des niveaux de cœur

Les paramètres de décomposition de la forme du pic, et de la largeur à mi-hauteur d'un pic, dans un niveau de cœur donné sont déterminés à partir de la décomposition du pic dans le substrat issu du bombardement ionique. Ces paramètres dépendent des propriétés du système expérimental tels que le type de l'analyseur et la résolution et peuvent être difficilement comparés à ceux de la littérature. Les paramètres utilisés pour la décomposition des niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} de tous les échantillons sont dans le tableau 3.

Paramètres	Ga_{3d}	As_{3d}
Largeur à mi-hauteur (eV)	$1,3 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$
Forme du pic Gaussien/Lorentzien (%)	30/70	30/70
Couplage spin-orbite (eV)	0,45	0,66

Tableau 3 : paramètres décompositions des niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} .

L'étude d'un échantillon propre nous a permis de définir l'écart entre les énergies pics Ga-As et As-Ga. Nous avons obtenu la relation suivante : $pic(Ga - As) = pic(As - Ga) - 21,9 eV$. Les positions deux pics sont donc contraints tout au long des décompositions.

La figure 4 représente les niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} respectivement avant bombardement (4a) ionique et après 90 minutes de bombardement (4b) du substrat de référence de la série 1.

Ø Avant le bombardement ionique nous avons décomposé le pic Ga_{3d} en deux contributions, l'une attribuée à la liaison Ga-As située à $19,4 \pm 0,2 eV$ ^[1-2] et l'autre à $20,7 \pm 0,2 eV$ correspond aux liaisons Ga-O attribuées aux oxydes de gallium de type Ga_2O_3 ^[1-3]. Le niveau de cœur As_{3d} est situé à $41,6 \pm 0,2 eV$ ^[4] et comporte trois contributions : la première attribuée aux liaisons As-Ga et les deux autres correspondent aux liaisons As-O situées aux environs de $45 \pm 0,2 eV$ et $47 \pm 0,2 eV$ attribuées aux liaisons d'oxydes d'arsenic ^[4-5, 11].

Ø Au terme du processus de bombardement aux ions argon, seules les contributions

Ga-As et As-Ga respectivement de Ga_{3d} et sont As_{3d} détectées, ceci est en accord avec la littérature [6]. Elles sont situées à $19,1 \pm 0,2$ eV pour Ga_{3d} et $41 \pm 0,2$ eV pour As_{3d} .

Des travaux effectués par l'équipe « Surface et interface » du LASMEA ont montré que bombardement ionique n'induit pas la formation de gallium métallique [7-8] mais un départ préférentiel de l'arsenic. J.L. Sullivan et al. [9] ont montré à partir des études effectuées sur le bombardement ionique du GaAs (100) que ce départ préférentiel est causé par la différence d'énergie de sublimation entre les atomes d'arsenic et de gallium. L'énergie de sublimation qui représente généralement l'énergie de liaison de surface d'un atome et est de l'ordre de 29 kcal.mol⁻¹ et 64,9 kcal.mol⁻¹ respectivement pour As et Ga [9]. Ils concluent que la surface est de type riche en gallium. C.C Negrila et al. ont montré par calcul que la concentration de l'oxyde de gallium est plus grande que celle d'oxyde d'arsenic résultant du fait que la surface exposée à l'air est celle plus concentrée en gallium [10].

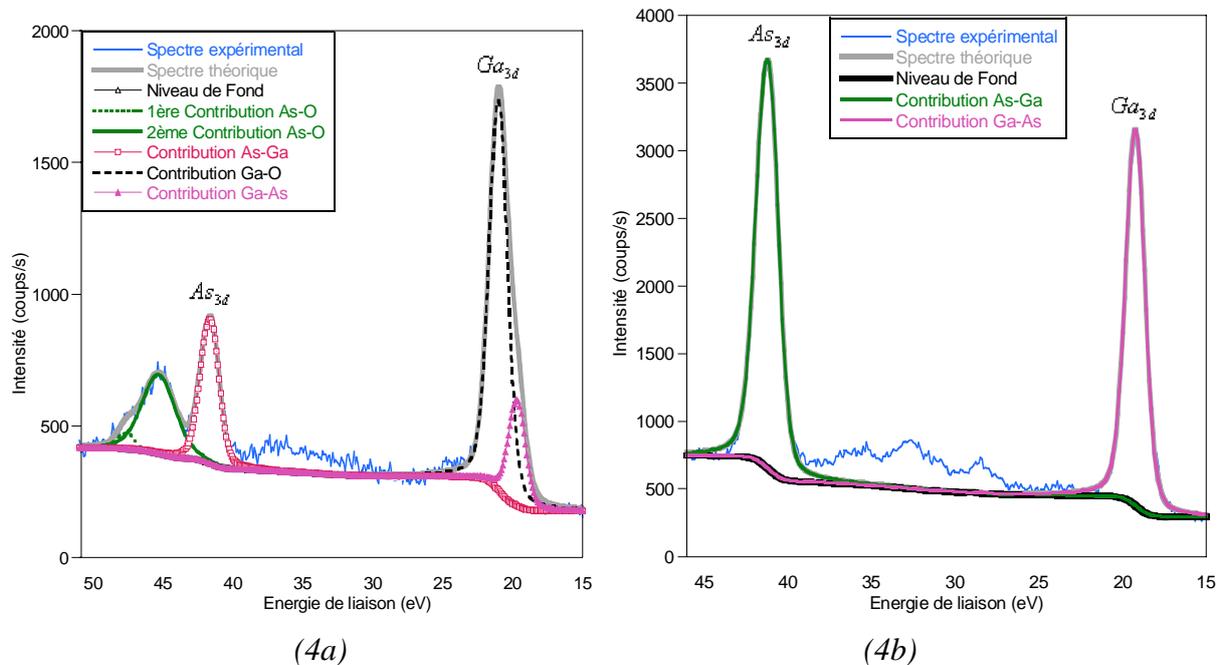


Figure 4 : Niveaux de cœur Ga_{3d} et As_{3d} du substrat de référence de la série 1 avant le décapage ionique (a) et après 90 minutes de bombardement ionique (b).

Nous allons donner le modèle de surface d'un GaAs (100) propre. Le résultat obtenu permettra lors de l'analyse de l'influence des caractéristiques du plasma de savoir à quel moment nous avons atteint le substrat.

II.4- DETERMINATION THEORIQUE DE LA COMPOSITION SURFACIQUE DU GaAs EN FIN DE BOMBARDEMENT IONIQUE

Les différentes hypothèses de représentation de la composition surfacique du GaAs sont données par la figure 5.

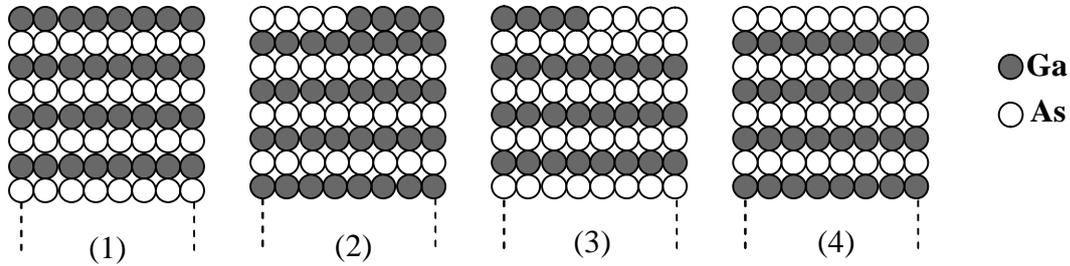


Figure 5 : Différentes hypothèses du modèle de composition de la surface de GaAs après décapage ionique.

II.4.1- Calcul du rapport théorique : $R_{theo} = I_{Ga-As} / I_{As-Ga} = I_{Ga}^{\infty} / I_{As}^{\infty}$

Les données du calcul sont les suivantes :

Ø Energie source d'excitation X avec la raie $MgK\alpha$: $h\nu = 1253,6eV$;

Ø Energies de liaison : $E_{L_{Ga}} = 18eV$, $E_{L_{As}} = 41eV$

Ø Energie cinétique des photoélectrons liés à l'atome i : $E_{C_i} = h\nu - E_{L_i}$

Ø Transmission de l'analyseur : $T_i = AE_{C_i}^{-1}$ où A est une constante réelle liée à

l'analyseur. On a approximativement : $T_{As} \cong T_{Ga} = T = 0,0008.A$;

Ø Section efficace de photoionisation : $\sigma_{Ga} = 1,193barn$, $\sigma_{As} = 1,972barn$ ^[11] ;

Ø Le flux des photons : Φ ;

Ø Approximation : pour un échantillon GaAs, la concentration des atomes As est égale à celle des atomes Ga : $N_{Ga} = N_{As} = N = 6,2.10^{14} \text{ atomes.cm}^{-2}$ ^[7] ;

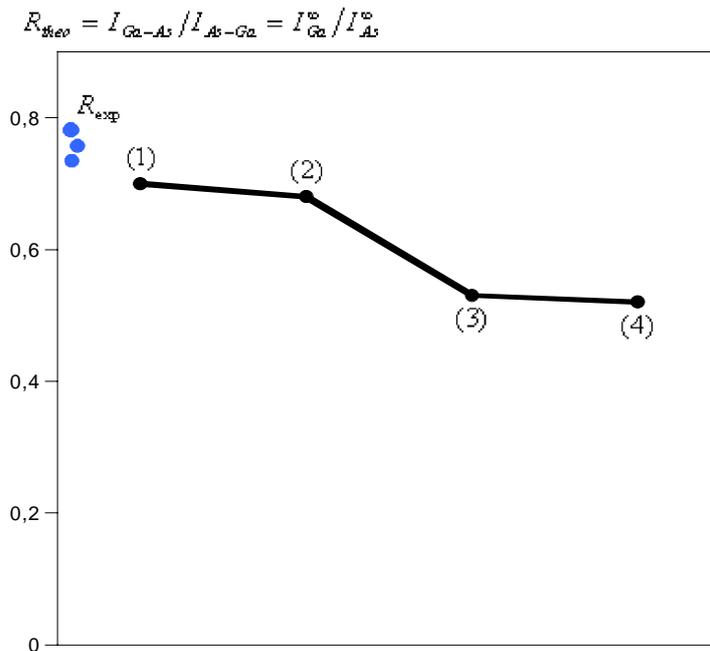
Ø Le facteur ou coefficient d'atténuation est donné par la relation

$\alpha = \exp(-d_{MC} / \lambda_i \cos\theta)$ où d_{MC} , λ_i et θ représentent respectivement l'épaisseur d'une monocouche, le libre parcours moyen inélastique et la position de l'analyseur par rapport à la surface de l'échantillon. Dans le cas de notre étude, l'analyseur est placé face à l'échantillon, d'où $\theta = 0 \Rightarrow \cos\theta = 1$. Par ailleurs, la transmission de l'analyseur est la même dans le cas des deux éléments As et Ga, les photoélectrons sont proches en énergie cinétique, par conséquent leurs coefficients d'atténuation sont quasiment identiques, d'où $\alpha_{Ga} = \alpha_{As} = \alpha = 0,89$, avec $d_{MC} = 2,93\text{\AA}$ et $\lambda_{Ga} = 2,6nm$; $\lambda_{As} = 2,64nm$ ^[a]. Les calculs des intensités sont données en

annexe 1 et le tableau 4 présente les expressions et valeurs du rapport théorique de chaque configuration. La figure 6 représente l'évolution du rapport théorique en fonction de la configuration de la surface.

R_{theo}	Expressions	Valeurs
(1)	$\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{As}}$	0,7
(2)	$\frac{1 + 2\alpha - \alpha^2}{1 + \alpha^2} \cdot \frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{As}}$	0,67
(3)	$\frac{1 + \alpha^2}{1 + 2\alpha - \alpha^2} \cdot \frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{As}}$	0,54
(4)	$\alpha \cdot \frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{As}}$	0,53

Tableau 4 : Expressions et valeurs théoriques de R_{theo} pour les quatre configurations.



La figure 6 : Représentation de l'évolution du rapport théorique en fonction de la configuration de la surface.

II.5- INFLUENCES DES CARACTERISTIQUES DU PLASMA

Nous avons déterminé les rapports expérimentaux Ga_{3d}/As_{3d} , O_{1s}/Ga_{3d} et F_{1s}/Ga_{3d} afin d'analyser les influences des paramètres d'oxydation des substrats à savoir la composition du plasma, le temps d'exposition au plasma et la puissance du plasma.

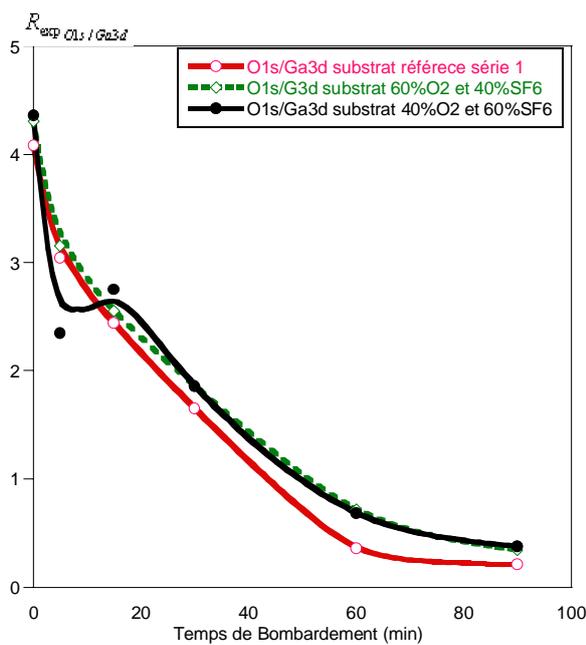
II.5.1- Influence de la composition du plasma

Le temps d'exposition et la puissance du plasma sont constants. Seule la composition du plasma varie. Les figures 7, et 8 représentent les courbes des rapports expérimentaux au cours du bombardement ionique. Nous constatons que :

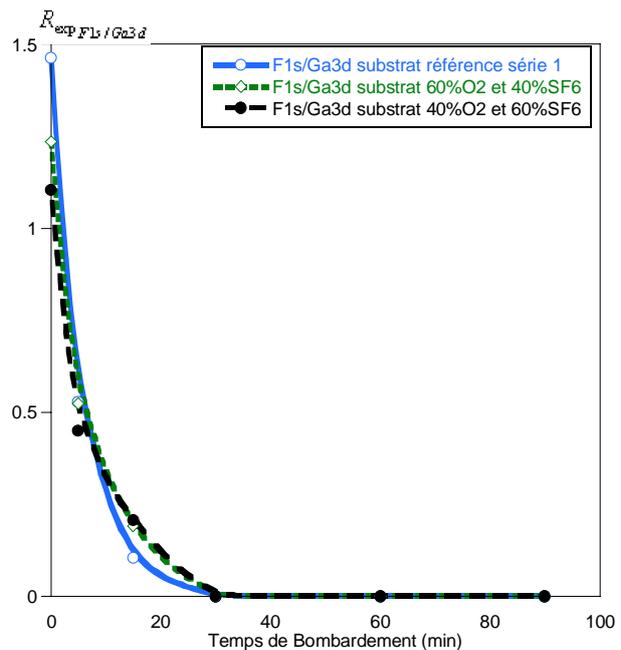
∅ Avant le bombardement ionique, le rapport O_{1s}/Ga_{3d} (figure 7a) est pratiquement identique pour tous les substrats. Il diminue au cours du bombardement ;

∅ Les courbes du rapport F_{1s}/Ga_{3d} sont identiques (figure 7b). Le rapport diminue et s'annule après 30 minutes de bombardement ;

∅ L'évolution du rapport Ga_{3d}/As_{3d} (figure 8) est également presque identique pour les substrats. Entre 60 et 90 minutes de bombardement ionique, le rapport n'évolue plus et prend la valeur moyenne 0,78. La valeur théorique la plus proche de cette valeur expérimentale est celle de la configuration (1) (figure 6). Nous avons donc atteint le substrat GaAs (100) propre dont la face la plus extérieure est celle constituée d'une monocouche de gallium.



(7a)



(7b)

Figure 7: Evolutions des rapports expérimentaux O_{1s}/Ga_{3d} (7a) et F_{1s}/Ga_{3d} (7b) au cours du bombardement ionique. La composition du plasma n'influence le phénomène d'oxydation des substrats.

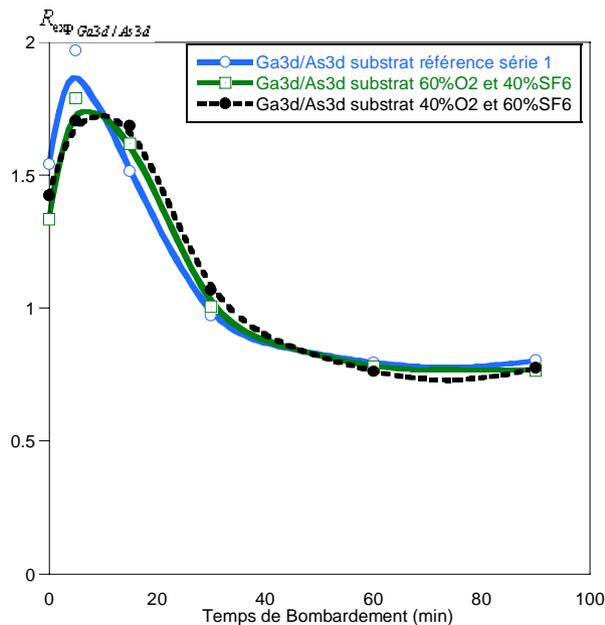


Figure 8 : Evolution du rapport expérimental Ga_{3d}/As_{3d} au cours du bombardement ionique. La composition du plasma n'influence pas le phénomène d'oxydation des substrats.

Nous pouvons donc dire que la composition du plasma pas d'effet sur les substrats car l'évolution des différents rapports expérimentaux est quasiment identique d'un substrat à l'autre.

II.5.2- Influence de la puissance du plasma

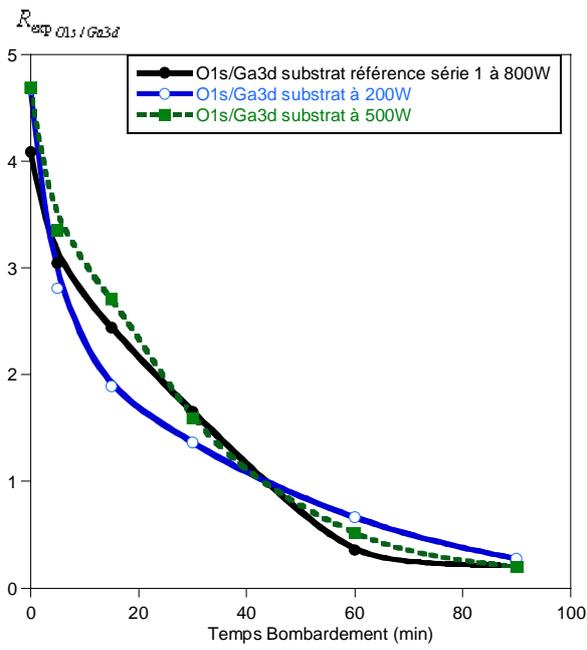
Le paramètre du plasma qui varie dans ce cas est sa puissance et les autres sont constants. Il ressort des résultats obtenus que :

Ø Le rapport O_{1s}/Ga_{3d} diminue au cours du bombardement ionique. Il est pratiquement identique pour tous les substrats (figure 9a);

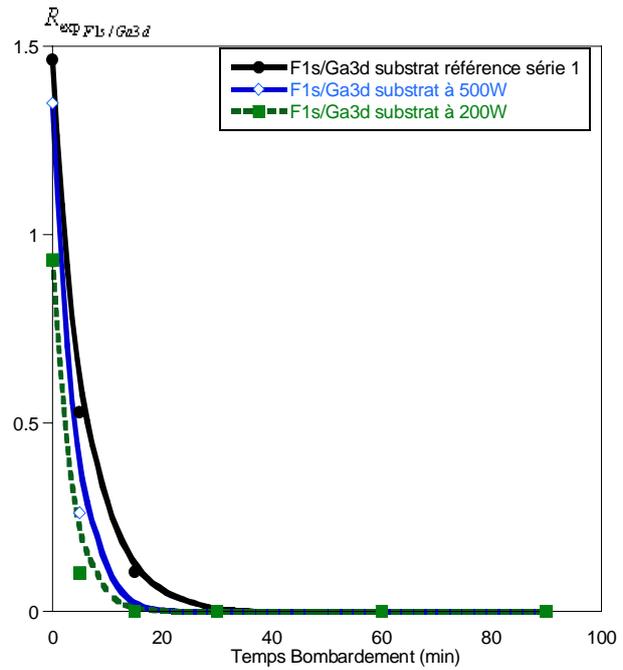
Ø le rapport F_{1s}/Ga_{3d} est nul après 15 et 30 minutes de bombardement ionique respectivement pour les puissances 200W, 500W et 800W. Le fluor n'est donc plus observé après ces instants (figure 9b);

Ø Le rapport Ga_{3d}/As_{3d} évolue de la même manière à la surface des échantillons et est presque identique quelque soit la puissance du plasma (figure 10). Après 60 minutes de décapage aux ions argon, le rapport pratiquement constant pour l'ensemble des substrats et a pour valeur 0,75. La configuration surfacique la plus proche de cette valeur est la configuration (1) (figure 6).

La puissance du plasma n'influence pas le phénomène d'oxydation. Par ailleurs, le bombardement ionique a permis d'atteindre au-delà de 90 minutes le substrat GaAs (100) propre.



(9a)



(9b)

Figure 9 : Evolutions des rapports expérimentaux O_{1s}/Ga_{3d} (9a) et F_{1s}/Ga_{3d} (9b) au cours du bombardement ionique. La puissance du plasma n'influence le phénomène d'oxydation des substrats.

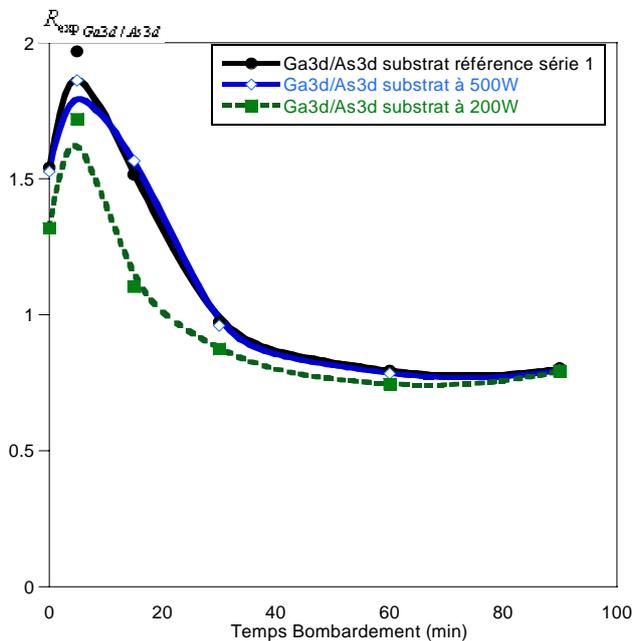


Figure 10: Evolution du rapport expérimental Ga_{3d}/As_{3d} au cours du bombardement ionique. La puissance du plasma n'influence le phénomène d'oxydation des substrats.

II.5.3- Influence du temps d'exposition au plasma

Le troisième paramètre du plasma qui varie est le temps, les autres sont constants.

Nous avons constaté que :

∅ Le rapport expérimental O_{1s}/Ga_{3d} diminue au cours du décapage ionique. Cette

diminution est plus significative pour le substrat exposé 1 minute au plasma (figure 11a). Un tel substrat a moins de couches d'oxyde que celui exposé pendant 5 minutes ;

∅ Le rapport expérimental F_{1s}/Ga_{3d} diminue et s'annule après 15 et 30 minutes pour les substrats exposés au plasma respectivement pendant 1 minute, 3 et 5 minutes (figure 11b) ;

∅ Le rapport expérimental Ga_{3d}/As_{3d} augmente et atteint son maximum après 5 et 15 minutes de bombardement ionique respectivement pour les substrats exposés pendant 1, 3 et 5 minutes (figure 12). Au-delà de ces temps de bombardement, le rapport diminue différemment dans les substrats. Cette diminution dépend du temps d'exposition au plasma. En effet, la diminution du rapport expérimental est d'autant plus faible que le temps d'exposition est également faible. Entre 60 et 90 minutes de bombardement aux ions argon, le rapport n'évolue plus, il est constant pour tous les substrats et sa valeur moyenne est 0,78. La valeur théorique la plus proche de cette valeur expérimentale est celle de la configuration (1). Ce qui confirme le retour au valeur d'un substrat de GaAs (100) propre.

Le seul le temps d'exposition des substrats au flux du plasma influence le phénomène d'oxydation.

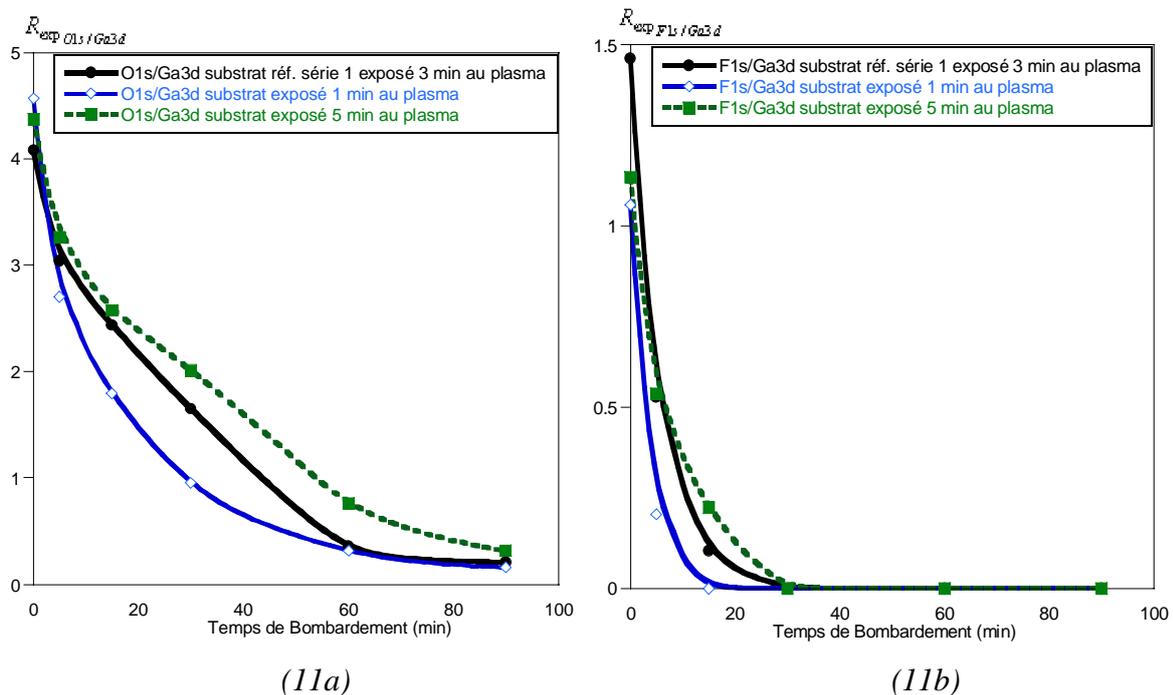


Figure 11 : Evolutions des rapports expérimentaux O_{1s}/Ga_{3d} et F_{1s}/Ga_{3d} au cours du bombardement ionique. Le temps d'exposition au plasma influence considérablement le phénomène d'oxydation des substrats.

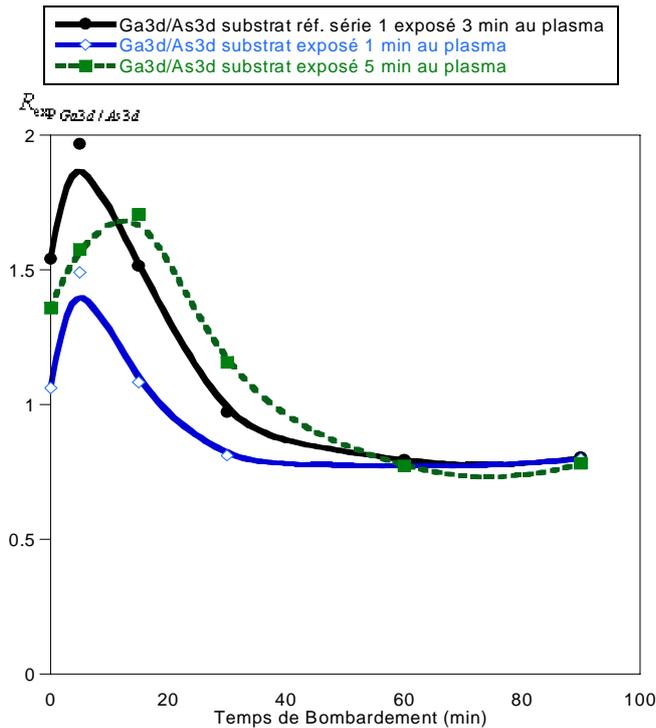


Figure 12 : Evolution du rapport Ga_{3d}/As_{3d} au cours du bombardement ionique. Le temps d'exposition au plasma influence considérablement le phénomène d'oxydation des substrats.

II.6- CONCLUSION PARTIELLE

Nous avons effectué une analyse XPS des substrats d'arséniure de gallium préalablement oxydés au plasma O_2/SF_6 . Il ressort de cette analyse que la surface des substrats est influencée uniquement par le temps d'exposition au plasma. L'utilisation des ions argon pour décaper la surface des échantillons de GaAs (100) provoque un départ de l'oxygène, de l'arsenic, et du fluor. Il nous a permis de comparer l'épaisseur d'oxydes des substrats. En effet plus le temps d'exposition au plasma est important, plus l'épaisseur d'oxyde formée est importante. Le rapport O_{1s}/Ga_{3d} est très faible (pas nul) ceci est dû aux oxydes résiduels. Il n'y a pas formation de gallium métallique et l'interface air/solide est de type riche en gallium comme le confirme nos résultats expérimentaux et théoriques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE II

- [1] : K.L. Seaward and N.J. Moll, W.F. Stickle
Journal of Electronic Materials, vol. 19, No 4, 1990
- [2] : S. Ben Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumet, G. Bremond, M. Hjiri, F. Saidi, L. Bideux, L. Bèji, , H. Maaref
Journal of Luminescence (2008) doi : 10.1016/j.jlumin.2008.03.008
- [3] : Y.G.Li, A.T.S Wee, C.H.A. Huan, J.C. Zheng
Applied Surface Science 174 (2001) 275-282
- [4] : J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy
Edité par J. Chastain, Publié par Perkin-Elmer cooperation (1992)
- [5] : D.C Hays, H. Cho, J.W. Lee, M.W. Devre, B.H. Reelfs, D. Johnson, J.N. Sasserath, L.C. Meyer, E. Toussaint, F. Ren, C.R. Abernathy, S.J. Pearton
Applied Surface Science 156 (2000) 76-84
- [6] : L.Bideux, D. Baca, B. gruzza, V. Matolin, C. Robert-Goumet
Applied Surface Science 566-568(2004) 1158-1162
- [7] : Yamina Ould-Metidji
Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, N° d'ordre : DU 1382 (2002)
- [8] : Y. Ould-Metidji, L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza, V. Matolin
Applied Surface Science 212-213 (2003) 614-618
- [9] : J.L. Sullivan, W. Yu, S.O. Saied
Appleid Surface Science 90 (1995) 309-319
- [10] : C.C. Negrila, C. Logofatu, R.V. Ghita, C. Cotirlan, F. Ungureanu, A.S. Manea, M.F. Lazarescu
Journal of Cristal Growth 310 (2008) 1576-1582
- [11] : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy
Edition JOEL Serving Advanced Technology (1991)

Site Internet :

[a] : <http://www.quases.com/>

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE DE LA SURFACE InP (100) PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE.

III.1- INTRODUCTION

Nous avons étudié dans cette partie le processus d'obtention de surfaces d'InP (100) poreux à l'aide d'un masque par attaque ionique sous ultra-vide (UHV). Comme dans le cas du GaAs, l'InP sert de substrat pour la réalisation de dispositifs de type Metal/Semi-conducteur ou MIS. La première partie de notre travail consistera à effectuer une analyse XPS des effets du bombardement ionique. Nous nous intéresserons particulièrement aux niveaux de cœur In_{4d} et P_{2p} . La seconde partie présentera les images des structures de taille nanométrique créée sur la surface de l'InP par microscopie électronique à balayage (MEB). Avant de procéder à cette présentation, nous donnerons quelques propriétés physiques de l'InP (100) et présenterons le dispositif qui a permis la réalisation des pores.

III.2- QUELQUES PROPRIETES DE L'InP (100) ET PRESENTATION DU DISPOSITIF DE REALISATION DES PORES.

III.2.1- Quelques propriétés de l'InP (100)

L'InP est un composé binaire constitué d'atomes d'indium et de phosphore respectivement élément de la troisième et cinquième colonne de la classification périodique des éléments chimiques. C'est un semi-conducteur III-V de structure zinc blende constitué de deux réseaux CFC (cf. fig. 1 chapitre 2 où Ga et As sont respectivement remplacés par In et P). Le cristal est un réseau d'ions In^- et P^+ qui ont tous quatre électrons périphériques ^[a]. Le tableau 1 présente quelques propriétés de l'InP à 300K.

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	145,79
Energie du gap (eV)	1,35
Paramètre de maille (Å)	5,87
Structure cristalline	Zinc blende
Point de fusion (°C)	1062
Mobilité des électrons (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	4600

Tableau 1 : Quelques propriétés physiques de l'InP.

III.2.2- Procédure et dispositif de fabrication du masque d'alumine nanoporeux

La procédure de fabrication du masque à base d'oxyde d'aluminium (AAO) utilisé pour la réalisation des pores sur les substrats d'InP (100) est présentée sur la figure 1 et le

schéma du montage électrochimique est donné par la figure 2. En effet, les masques AAO sont réalisés par anodisation chimique d'une plaque d'aluminium (de pureté 99,999%). Le masque ainsi formé est placé sur la surface de l'InP (100)

- | | | |
|---|---|----|
| 1 Anodisation prolongée permettant l'organisation des pores |  | 1. |
| 2 Retrait chimique de l'alumine dans une mixture d'acide chromique et phosphorique. |  | 2. |
| 3 Anodisation de courte durée (les pores sont mieux ordonnés). |  | 3. |
| 4 On recouvre le dessus de l'alumine avec un polymère (collodion) afin de le protéger de plus de processus. |  | 4. |
| 5 On enlève le substrat d'aluminium dans une solution saturée de HgCl ₂ . |  | 5. |
| 6 On enlève la couche barrière dans l'acide phosphorique. |  | 6. |
| 7 On enlève enfin le collodion et on place l'alumine sur la substrat d'InP(100). |  | 7. |

Figure 1 : Procédure de réalisation du masque d'alumine AAO.

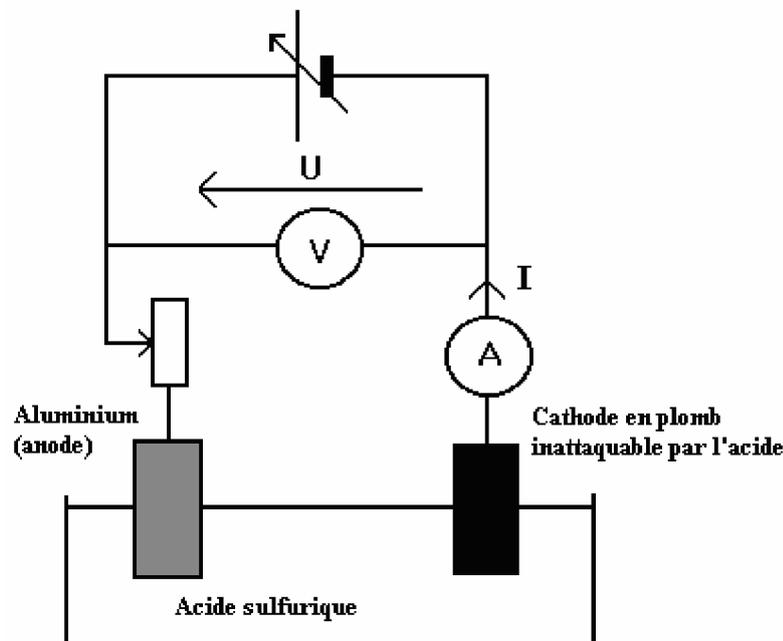


Figure 2 : Montage électrochimique utilisé pour réaliser l'anodisation de l'aluminium.

Le diamètre des pores du masque AAO obtenu est de l'ordre de 80nm, la distance entre les centres de deux pores consécutifs est de 100nm et l'épaisseur du masque est d'environ 500nm. La figure 3 présente une image MEB du masque AAO.

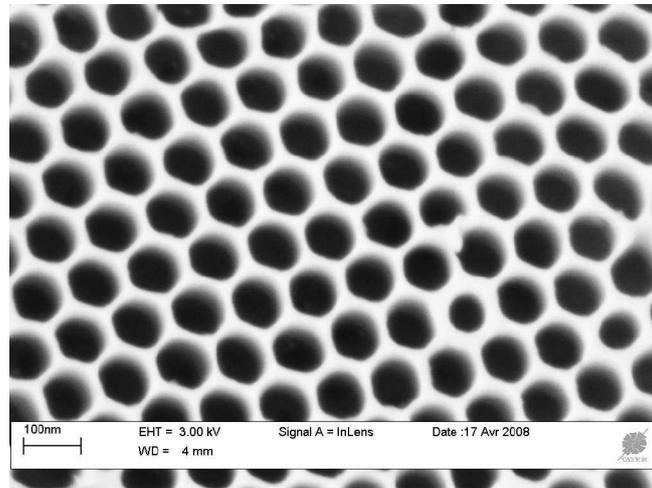


Figure 3 : image MEB du masque AAO.

Avant l'introduction sous ultra-vide, nous avons plusieurs types d'échantillons (figure 4) à analyser :

Ø Des substrats d'InP (100) non masqués (figure 4a) ;

Ø Des substrats d'InP (100) avec un masque et un cache de molybdène (Mo). Ce dernier permet de circonscrire la zone à bombarder tout en empêchant le bombardement du reste du substrat. Il permet également d'analyse par XPS uniquement la zone à étudier (figure 4b).

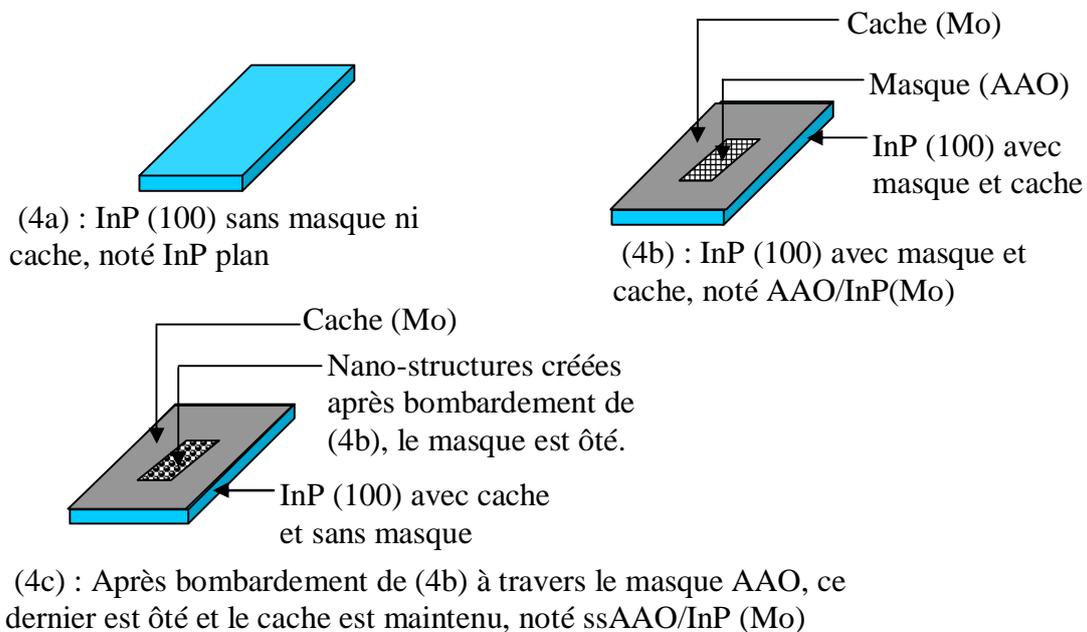


Figure 4 : Schématisation des différentes surfaces de substrats d'InP (100) avant introduction sous ultra-vide.

III.3- ANALYSE XPS DE LA COMPOSITION SUPERFICIELLE DES SUBSTRATS

L'analyse de tous les spectres a été réalisée sous excitation X avec la raie Mg K α d'énergie $h\nu = 1253,6$ eV. Les conditions de bombardement ionique que nous avons utilisées sont les suivantes :

- Ø Energie des ions argon : 300 eV ;
- Ø Densité de courant : 3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$;
- Ø Pression dans la chambre : 10^{-2} Pa ;
- Ø Temps de bombardement (voir tableau 2).

Nom échantillon		Temps de bombardement Ar ⁺ (minutes)
InP (100) plan : sans masque ni cache (figure 4a)	8458/9	12
	(6803/8)-M14	60
	(8434/12)-M13	120
InP (100) avec masque et cache (figure 4b)	(6803/8)-M6	60
	(6803/8)-M7	120
InP (100) avec cache et sans masque (figure 4c)	(6803/8)-M5	120

Tableau 2 : Descriptif des échantillons et temps de bombardement ionique associé.

Dans la chambre de préparation, les échantillons sont placés face au canon à ions, l'angle d'incidence du faisceau d'ions par rapport à la normale à l'échantillon est nul.

III.3.1- Avant bombardement aux ions Ar⁺ sous ultra-vide

L'analyse XPS des substrats révèle la présence des pics photoélectroniques du carbone C_{1s} et de l'oxygène O_{1s} qui sont des impuretés de surface. Ils atténuent considérablement les pics des niveaux de cœur In_{4d} et P_{2p}. Le dédoublement du pic In3d (en In3d_{3/2} et In3d_{5/2}) est dû au couplage spin-orbite ^[1]. La figure 5 représente le spectre XPS du substrat 8458/9 d'InP (100) plan avant et après le bombardement aux ions Ar⁺.

III.3.2- Après bombardement aux ions Ar⁺ sous ultra-vide

Dans le cas de l'échantillon 8458/9 par exemple, après 12 minutes de bombardement ionique les impuretés de la surface (carbone et oxygène) ont disparu (figure 5).

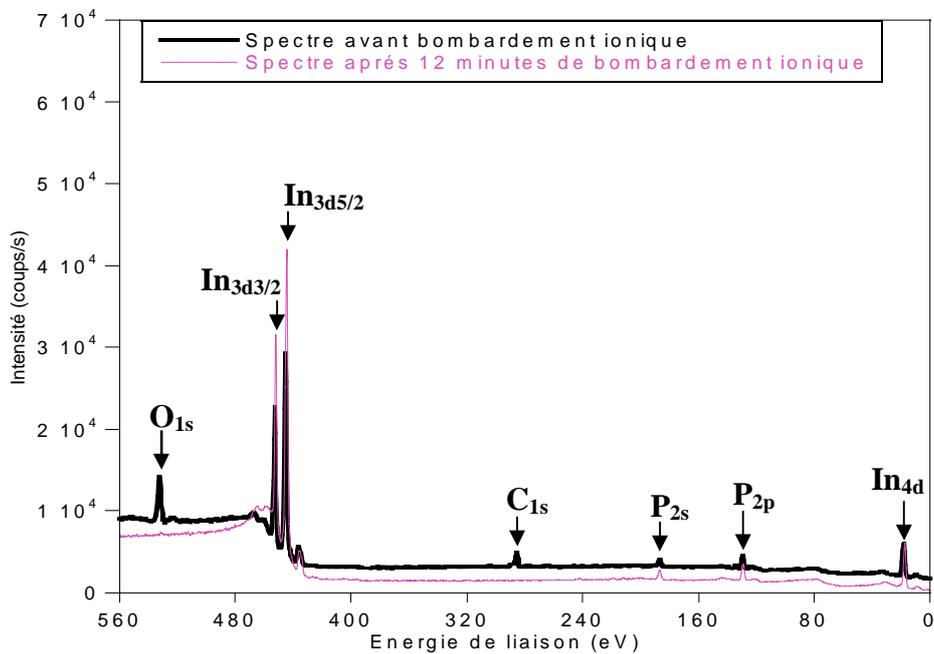


Figure 5 : Spectre XPS de substrat InP (100) avant bombardement ionique et après 12 minutes de bombardement. Source : Mg K α d'énergie $h\nu = 1253,6$ eV

M. Petit ^[2] a effectué un bombardement ionique de substrats d'InP (100) plan. Il a montré qu'après 6 minutes de bombardement il n'y a plus de contaminants, la surface est propre. Par ailleurs des travaux antérieurs ^[3,4,5,6,7] ont montré qu'en plus de l'élimination des impuretés de la surface, un bombardement ionique prolongé induit la formation à la surface d'InP (100) de cristallites d'indium métallique par départ préférentiel du phosphore. Au bout d'environ 10 minutes, les îlots d'indium métalliques couvrent 25% de la surface pour une hauteur de 4 monocouches. Au-delà de 10 minutes, la taille des cristallites augmente. Ces informations nous aideront dans la décomposition des niveaux de cœur In_{4d} et P_{2p} des échantillons.

III.3.3- Décomposition des niveaux de cœur In_{4d} et P_{2p}

a- Cas des substrats plans

Nous présentons dans ce paragraphe la décomposition des niveaux de cœur In_{4d} et P_{2p} de l'échantillon bombardé pendant 12 minutes. L'ensemble des résultats issus de la décomposition des autres échantillons est présenté en annexe 2.

Les spectres XPS des niveaux de cœur In_{4d} et P_{2p} du substrat bombardé durant 12 minutes sont respectivement représentés sur la figure 6.

Après bombardement ionique, le pic In_{4d} est situé à $17,3 \pm 0,2\text{eV}$ [8,9], il peut être décomposé en deux contributions : la première correspond aux liaisons In-P et la seconde est attribuée aux liaisons In-In. Le couplage spin-orbite dû au doublet $In_{4d3/2}$ et $In_{4d5/2}$ est de 0,9 eV [10] n'est pas visible ici dû à la largeur en énergie de la source X. Les contributions dues aux oxydes sont généralement situées autour de $19,3 \pm 0,2\text{eV}$ [2,10,11] et n'existent pas dans notre décomposition, ce qui signifie que le substrat est propre. Par ailleurs, la contribution In-In indique la présence d'indium métallique sur la surface.

Le pic P_{2p} est situé à $128,6 \pm 0,2\text{eV}$ [1,2,8-11] et comporte une contribution correspondant aux liaisons P-In. Le couplage spin-orbite dû au doublet $P_{2p1/2}$ et $P_{2p3/2}$ est de 1 eV. Ce niveau de cœur ne comporte pas de contributions dues aux oxydes, ce qui confirme que le substrat est propre.

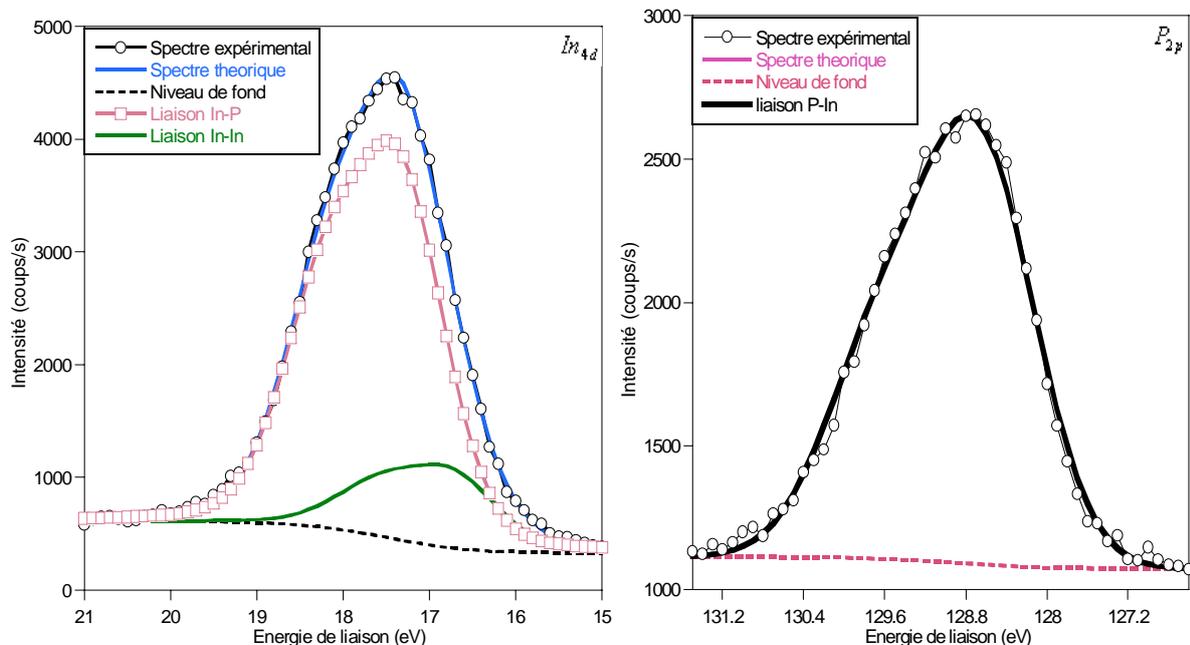


Figure 6 : Niveaux de cœur In_{4d} (à gauche) et P_{2p} (à droite) du substrat d' InP (100) après 12 minutes de bombardement ionique.

La figure 7 représente les spectres des niveaux de cœur In_{4d} des substrats plans après 60 minutes (figure 7a) et 120 minutes (figure 7b) de bombardement ionique. Cette figure confirme l'augmentation des cristallites d'indium au cours d'un bombardement ionique très prolongé.

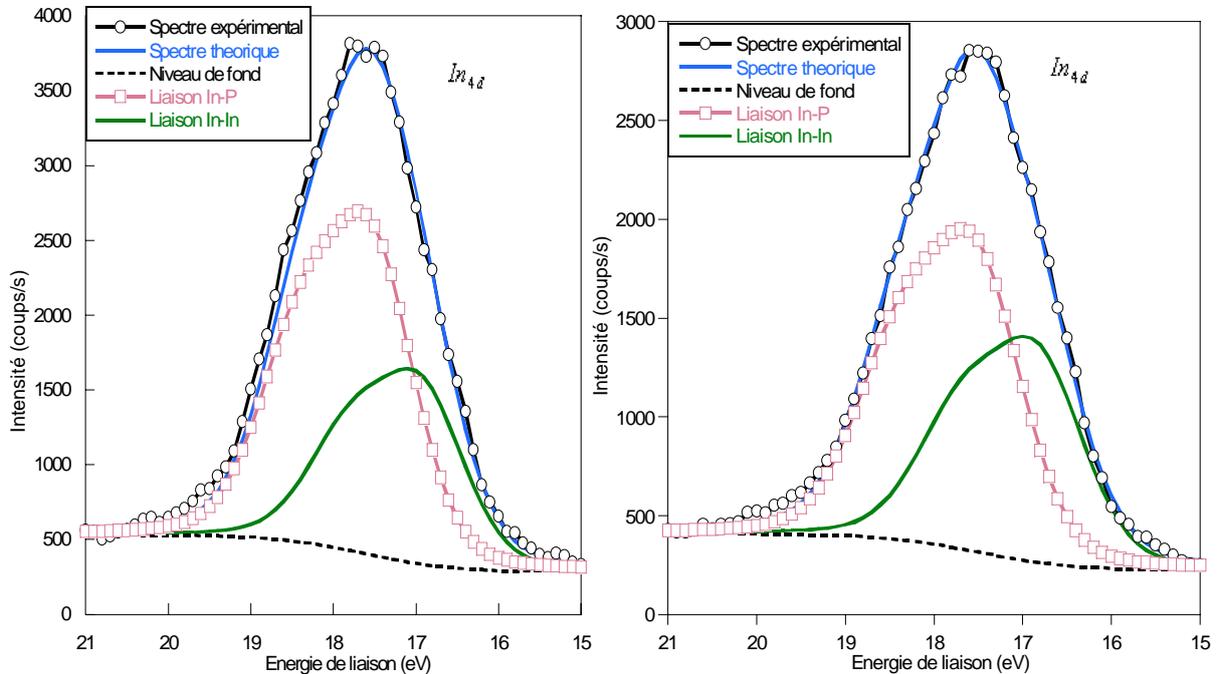


Figure 7 : Niveaux de cœur In_{4d} du substrat $InP(100)$ plan après 60 minutes (à droite) et 120 minutes (à gauche) de bombardement aux ions argon.

b- Cas des substrats avec masque et cache

La figure 8 représente les spectres XPS des niveaux de cœur In_{4d} et P_{2p} des substrats M6 et M7 après décapages ioniques de 60 et 120 minutes respectivement. Sur la même figure, pour comparaison, nous avons présenté les résultats obtenus sur l'échantillon M5 qui correspond à une substrat d' $InP(100)$ bombardé 120 minutes avec masque ôté. Le niveau de cœur Al_{2s} est situé à environ $123 \pm 0,2eV$ [8]. Nous avons constaté que :

∅ Le masque AAO atténue considérablement les intensités des signaux de In_{4d} et P_{2p} sans toutefois modifier leur position en énergie ;

∅ Les intensités des pics In_{4d} et P_{2p} diminue lorsque le bombardement ionique passe de 60 à 120 minutes, ce qui laisse supposer que la quantité d'indium métallique diminue entre ces deux instants.

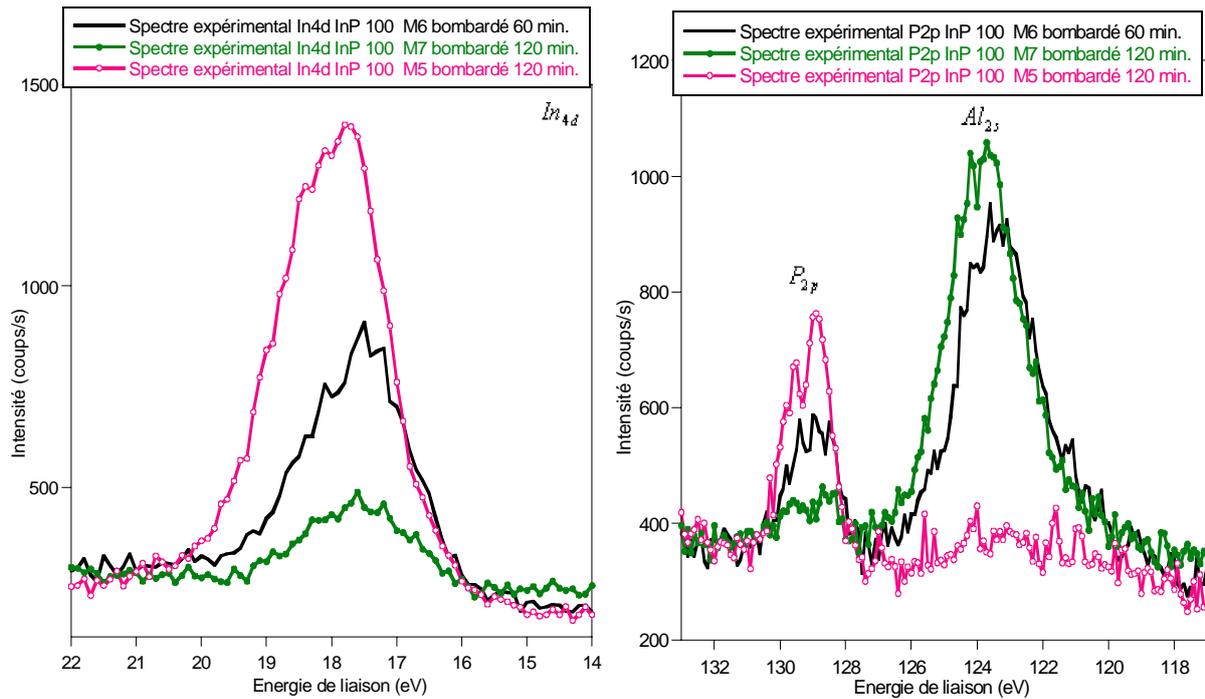


Figure 8 : Spectres XPS des niveaux de cœur In_{4d} et P_{2p} des substrats M6, M7 et M5 après leurs décapages ioniques.

Afin de confirmer ces premières observations, nous avons déterminé et représenté l'évolution du rapport expérimental des surfaces des pics liés aux contributions In-In et In-P ($R_{exp} = In - In / In - P$) ainsi que celui des surfaces totales In_{4d} et P_{2p} ($R_{exp tot} = In_{4d} / P_{2p}$) (figure 9).

III.3.4- Evolution des rapports expérimentaux

a- Cas des substrats plans

Les rapports expérimentaux $R_{exp} = In - In / In - P$ et $R_{exp tot} = In_{4d} / P_{2p}$ des substrats d'InP plan déterminés augmentent au cours du bombardement ionique et en particulier R_{exp} (figure 9). Ce qui confirme la formation des cristallites d'indium en surface dont la quantité augmente avec le temps de bombardement.

b- Cas des substrats avec masque et cache

Le rapport expérimental des surfaces totales In_{4d} / P_{2p} passe de 3,46 pour 60 minutes à 2,85 pour 120 minutes de décapage. De même celui des surfaces des pics In-In et In-P passe de 0,5 pour 60 minutes à 0,2 pour 120 minutes de bombardement ionique. Une plus grande quantité d'indium métallique est créée en 1 heure qu'en 2 heures de bombardement. De

manière générale, cette diminution (figure 9) peut être expliquée par la profondeur des pores créés. En effet, à 120 minutes de décapage ionique, les pores sont plus prononcés et les signaux In_{4d} seront atténués.

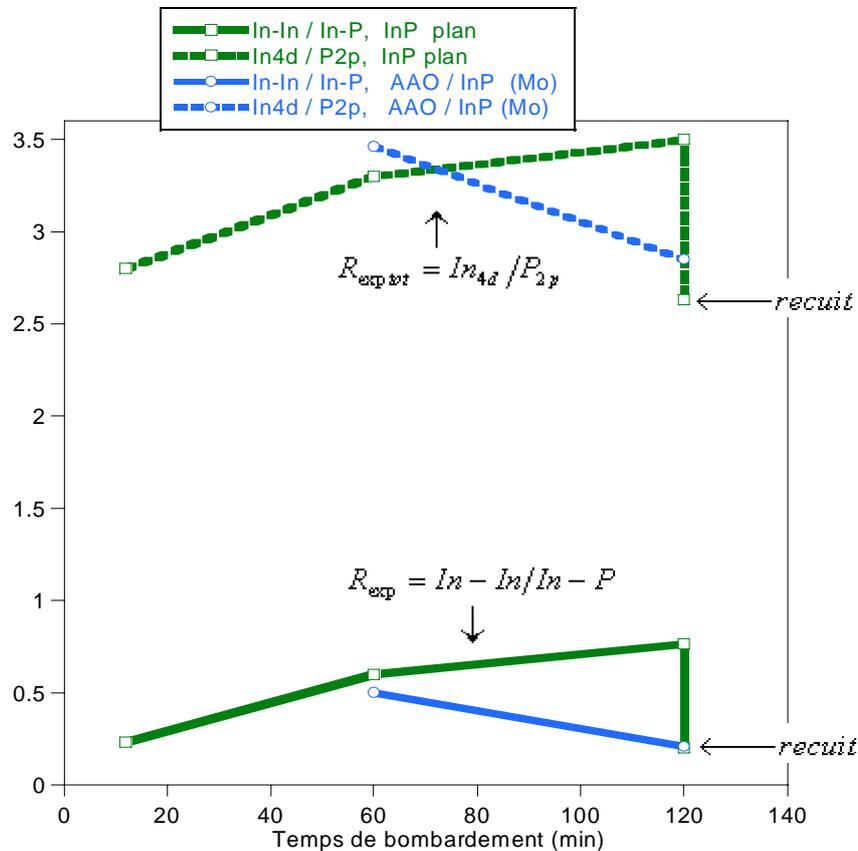


Figure 9 : Evolution des rapports expérimentaux en fonction du temps de bombardement.

III.3.5- Influence de la température sur le substrat

Comme nous venons de le voir, un bombardement ionique prolongé sur des surfaces InP plan et AAO/InP entraîne une élimination préférentielle du phosphore, une création d'îlots d'indium métallique et une perturbation importante de la surface du substrat. Ce qui a pour conséquence une diminution importante des contributions correspondant aux liaisons In-P et P-In. Afin de réaliser une nitruration de ces surfaces il est nécessaire d'étudier leur comportement lors d'un recuit à 250°C. En effet de précédents travaux ^[2,10] ont montré que le processus de nitruration de ces surfaces est optimal à cette température.

Après un bombardement ionique de 120 minutes du substrat M13, nous avons effectué un recuit à 250°C pendant 40 minutes. Nous constatons que les rapports expérimentaux R_{exp} et R_{exp_tot} diminuent (figure 9). Ceci s'explique par le fait qu'une partie des cristallites d'indium forme avec le phosphore de couches mixtes en surface et l'autre partie coalesce pour

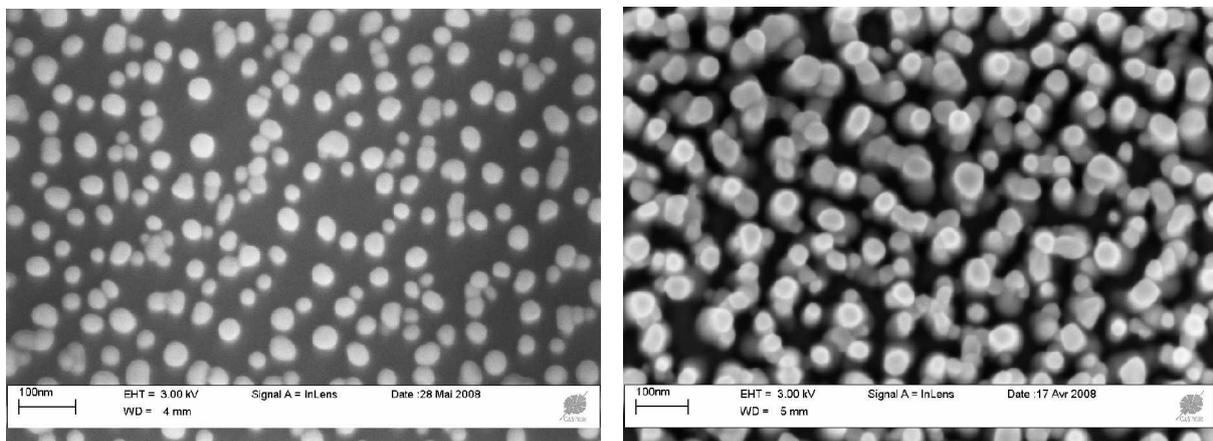
constituer des îlots d'indium métallique de taille plus importante sans recouvrir une part significative de la surface ^[12] comme le montre la figure 11. Ceci sera confirmé par les images MEB ci-après.

III.3- ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) DES PORES CREES DANS L'InP (100).

Dans la littérature ^[13,14,15,16], les pores sont réalisés par bombardement ionique à haute énergie d'ions argon (0,5-2keV) et forte densité de courant (200-400 μ A/cm²). Nous montrons ici la faisabilité de réaliser des pores réalisés par bombardement ionique sous ultravide à faible énergie d'ions (300eV) et très faible densité de courant (3 μ A.cm⁻²).

Les images ont été réalisées à TECHINAUV-CASIMIR de Clermont-Ferrand, le MEB utilisé est un ZEISS Canon Feg et le détecteur est de type InLens. Nous avons travaillé à basse tension (de l'ordre de 3 keV) et à température ambiante.

La figure 10 présente les images MEB des surfaces d'InP (100) plan après 60 minutes (figure 10a) et 120 minutes (figure 10b) de bombardement ionique. Les cristallites de tailles réduites (ordre du dizaine de nanomètre) apparaissent de manières désordonnées ^[12] à la surface. Après 2 heures de bombardement, leurs tailles sont plus significatives et un certain désordre existe toujours à la surface. Ce qui confirme l'augmentation de la quantité d'indium métallique sur la surface.



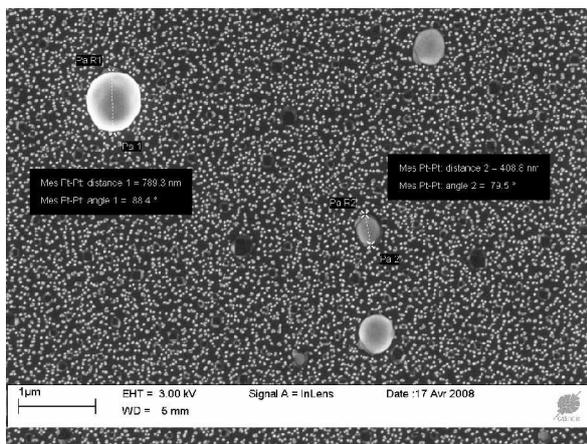
(10a)

(10b)

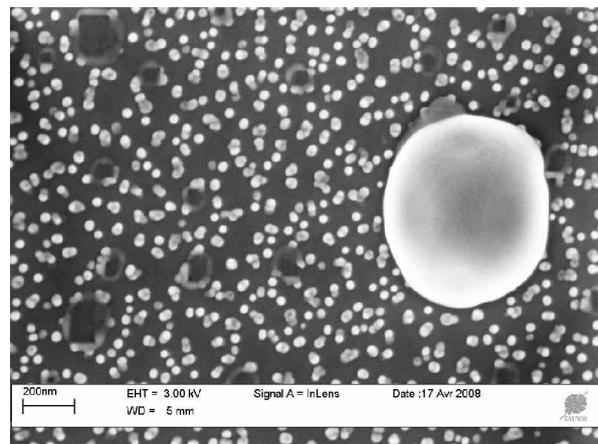
Figure 10 : Images MEB d'une surface d'InP (100) plan. (10a) après 1heure de bombardement ionique ; (10b) après 2 heures de bombardement ionique.

La figure 11 présente la surface d'InP (100) après 2 heures de bombardement ionique et 40 minutes de recuit à 250°C. Nous constatons une nouvelle organisation de la surface. D'une part nous observons des îlots d'indium de diamètre assez important 400, 500 et 790 nm

et d'autre part, le reste de la surface est recouvert de cristallites d'indium de diamètre très faible (figure 11a); la figure 11b est un zoom autour de l'îlot de plus grande taille de la figure 11a. Cette diminution importante des tailles des cristallites d'indium est due au fait que c'est à partir de 160°C ^[12] que l'indium devient liquide et s'étale en surface. Par ailleurs, la température d'évaporation de l'indium 310°C n'est pas atteinte, la quantité d'indium métallique ne varie pas; une partie des cristallites d'indium se lie au phosphore ce qui augmente respectivement les contributions In-P et P-In et l'autre partie coalesce pour constituer des îlots de tailles assez significatives et distinctes mais sans recouvrir une part importante de la surface.



(11a)



(11b)

Figure 11 : Images MEB d'une surface d'InP (100) plan. (11a) après 2 heures de bombardement ionique et 40 minutes de recuit ; (11b) zoom autour de l'îlot de plus grand diamètre de la figure 11a.

La figure 12a représente une surface AAO/InP bombardé pendant 120 minutes. Nous observons dans un premier temps que des pores ont été créés par bombardement ionique. Dans un second temps, des nano-billes d'indium sont présents autour des pores. Ces nano-billes n'ont pas été observés dans la littérature. Nous rappelons que le bombardement ionique utilisé est de faible énergie et la densité de courant est aussi très faible. La figure 12b présente une surface du substrat avec trois zones distinctes, une zone masquée, une zone non masquée et une zone où le masque est ôté. La surface de la figure 12b est obtenue après 2 heures de bombardement ionique.

En positionnant l'échantillon sur la tranche, nous avons pu estimer la profondeur des pores réalisés après 120 minutes de bombardement (figure 13).

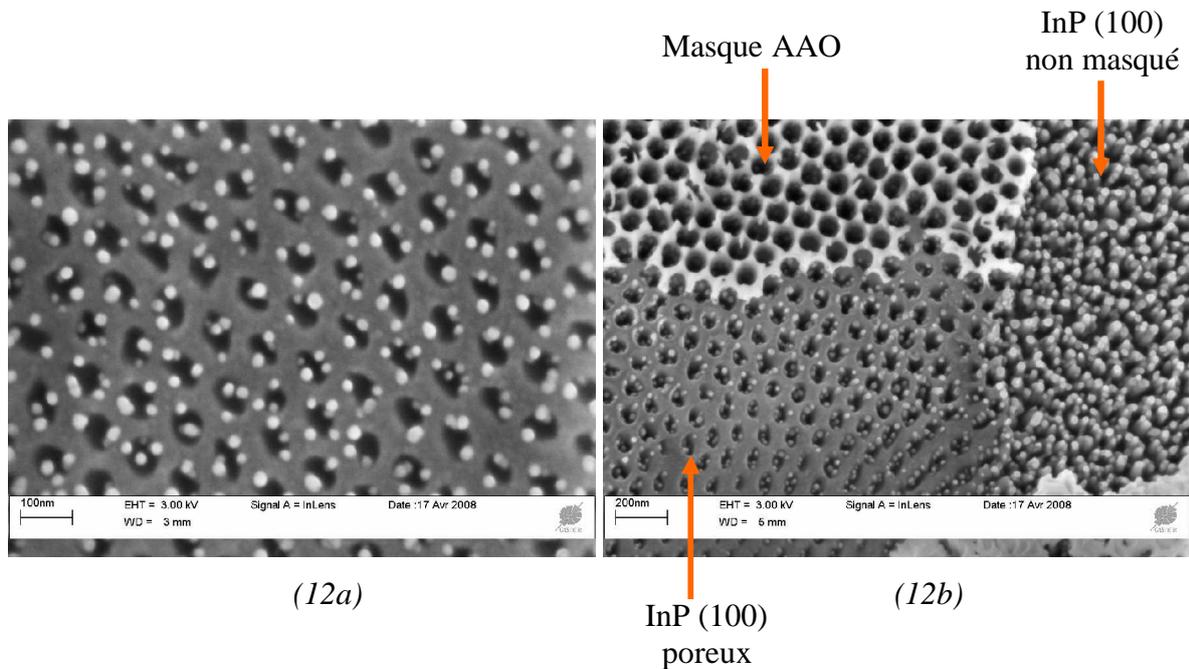
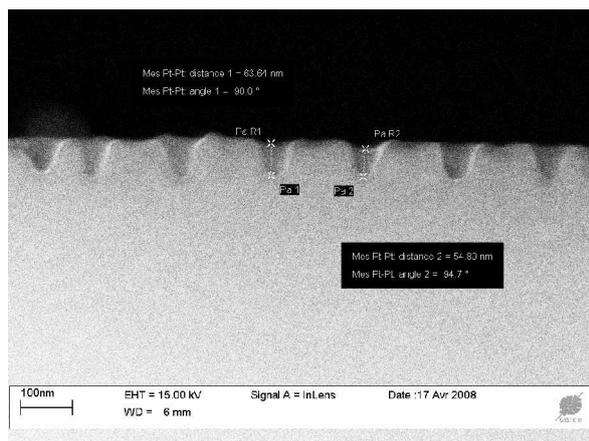


Figure 12 : Images MEB surfaces InP (100) poreux après 2 heures de bombardement ionique. (12a) surface présentant les pores réalisés et cristallites d'indium métallique créés ; (12b) surface présentant trois zones distinctes.



Profondeur moyenne des pores : 60nm
Vitesse d'attaque : $5\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$

Figure 13 : Image MEB en tranche d'une surface d'InP (100) poreux après 2 heures de bombardement ionique.

III.4- MODELE THEORIQUE DE LA SURFACE D'InP (100) APRES BOMBARDEMENT IONIQUE

Avant d'achever ce chapitre, nous avons modélisé la surface de l'InP (100) après un bombardement ionique prolongé (≥ 60 minutes). Les travaux antérieurs effectués au laboratoire [2,3,4,12] ont montré que, un substrat d'InP (100) juste nettoyé (6 minutes) est alternativement constitué d'empilement de monocouches d'atomes d'indium In et de phosphore P avec une zone superficielle constituée d'une monocouche caractérisée par le taux

de recouvrement θ d'indium et $1-\theta$ de phosphore. Le modèle de la surface propre est du type : $0,75 \text{ In} + 0,25 \text{ P} / \text{P} / \text{In} / \text{P} \dots$

Après un bombardement ionique de 10 minutes, des cristallites d'indium métallique de tailles nanométriques se forment couvrant 25% ($\theta = 25\%$) de la surface pour une hauteur $h=4$ monocouches. La figure 13 montre une schématisation de la surface d'InP (100) au cours du bombardement ionique.

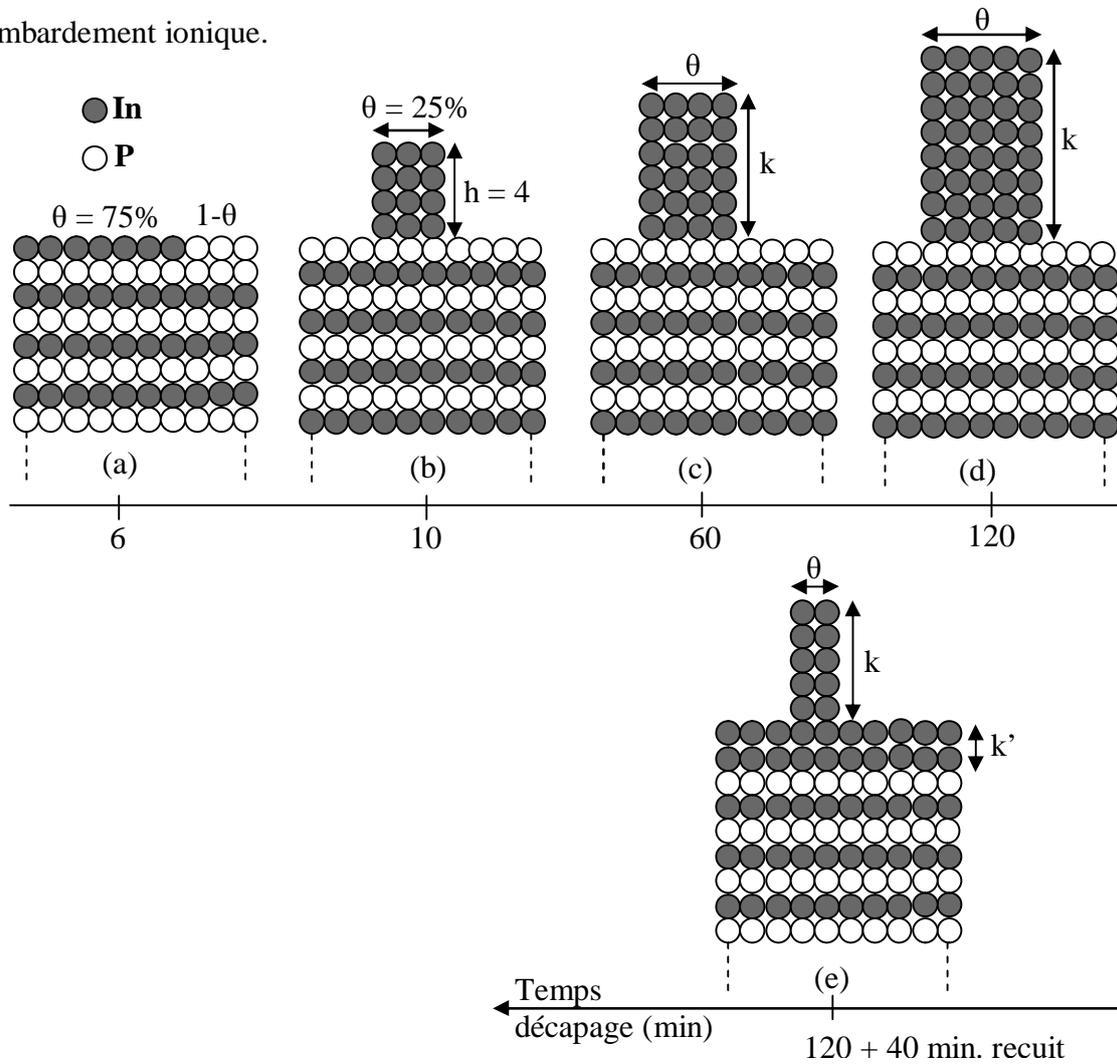


Figure 13 : Représentation de la surface d'InP (100) : (a) surface propre ; (b) surface après 12 minutes de bombardement ionique ; (c) et (d) surfaces après 60 et 120 minutes de bombardement ionique ; (e) surface après 120 minutes de bombardement ionique et 40 minutes de recuit.

Nous allons estimer le taux de recouvrement θ des cristallites d'indium métalliques à la surface des substrats d'InP (100) bombardés durant des temps supérieurs à 12 minutes.

Calculons le rapport théorique $R_{theototale} = I_{n_{4d}} / P_{2p}$ des intensités totales des signaux XPS d'indium et de phosphore afin de déterminer le taux de recouvrement θ d'indium à la surface.

Les données du calcul sont les suivantes :

- Ø Energie source d'excitation X avec la raie $MgK\alpha$: $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$;
- Ø Energies de liaison : $E_{L_{In}} = 16 \text{ eV}$, $E_{L_P} = 135,5 \text{ eV}$
- Ø Energies cinétiques des photoélectrons : $E_{C_{In}} = 1237,6 \text{ eV}$, $E_{C_P} = 1118,1 \text{ eV}$
- Ø Section efficace de photoionisation : $\sigma_{In} = 2,183 \text{ barn}$, $\sigma_P = 1,25 \text{ barn}^{[9]}$;
- Ø Transmission analyseur : $T = AE_C^{-1}$;
- Ø Le flux des photons : Φ ;
- Ø Approximation densité des atomes, $N_P = N_{In} = N = 5,9 \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-2}$ ^[12];

Le coefficient d'atténuation est donné par la relation $\alpha = \exp(-d_{MC} / \lambda_i \cos\theta)$
 $\theta = 0 \Rightarrow \cos\theta = 1$ dû à la configuration de l'appareillage, $d_{MC} = 2,93 \text{ \AA}$, $\lambda_{In} = 27,48 \text{ \AA}$ et $\lambda_P = 25,4 \text{ \AA}$ ^[b], nous obtenons $\alpha_{In} = \alpha_P = \alpha = 0,89$.

Compte tenu des observations par imagerie MEB, l'atténuation des signaux de l'indium et du phosphore du substrat est négligeable pour une hauteur des cristallites k supérieure à 30 monocouches. Les calculs des intensités et rapports théoriques sont données en annexe 3 et le tableau 3 présente les expressions des rapports théoriques.

Substrat et temps	Expression $R_{theototale} = I_{n_{4d}} / P_{2p}$
InP (100) non masqué bombardé 60 et 120 minutes	$\left(\alpha + \frac{\theta(1+\alpha)}{1-\theta} \right) \frac{E_{C_P} \sigma_{In}}{E_{C_{In}} \sigma_P}$
InP (100) non masqué bombardé 120 minutes et recuit 40 minutes	$\left(\alpha + \frac{\theta(1+\alpha)}{(1-\theta)\alpha^{k'}} + \frac{(1-\alpha^2)(1+\alpha+\alpha^2+\dots+\alpha^{k'-1})}{(1-\theta)\alpha^{k'}} \right) \frac{E_{C_P} \sigma_{In}}{E_{C_{In}} \sigma_P}$

Tableau 3 : Expression du rapport théorique totale.

A partir des résultats expérimentaux et de modélisation des signaux XPS, nous pouvons déduire le taux de recouvrement de l'indium métallique des différentes surfaces (tableau 4).

Afin de déterminer les valeurs de θ par une autre technique d'analyse, nous avons réalisé en collaboration avec le groupe GRAVIR du LASMEA, un programme simple de traitement d'images.

III.4.1- Traitement d'image sous Matlab en vue de déduire les valeurs du taux de recouvrement.

Les images obtenues par MEB sont constituées de pixels auxquels sont associés des niveaux de gris. Une image possède 256 niveaux de gris et varie de zéro (noir) à 255 (blanc). Leur traitement permet d'extraire des informations significatives. Pour procéder au traitement, nous avons supposé que les cristallites d'indium du substrat sont blancs. L'histogramme d'une image représente le nombre de pixels en fonction des niveaux de gris. Il donne donc une excellente idée de la séparation entre un objet qui est clair et un objet qui est foncé dans l'image. Une utilisation de ce fait est le seuillage d'une image, autrement dit, un seuil au-dessus ou en dessous duquel on va garder certaines valeurs de niveaux de gris. Le programme de calcul du taux de recouvrement des cristallites d'indium en surface est donné en annexe 4. Le taux de recouvrement est le rapport du nombre de pixels correspondant aux cristallites d'indium (blancs) au nombre total de pixels de l'image. Le tableau 4 présente les valeurs du taux de recouvrement obtenues à partir du programme de traitement d'images.

	θ_{XPS} (%)	θ_{IMAGE} (%)
InP (100) non masqué bombardé 60 min.	38	33
InP (100) non masqué bombardé 120 min.	41.3	48
InP (100) non masqué bombardé 120 min. et recuit 40 min.	20,4 pour $k'=1$	25

Tableau 4 : Valeurs du taux de recouvrement et des rapports totaux.

Nous présentons en figure 14 les résultats des traitements d'images effectués sur quelques substrats. Pour un traitement donné, quatre images sont présentées, à savoir l'image brute obtenue par MEB (image initiale), l'image égalisée (issue du rehaussement par contraste des points blancs ou cristallites d'indium métallique de l'image initiale), l'image seuillée (obtenue après application du seuil de traitement des cristallites de la surface) et l'image restante (qui est la différence entre l'image seuillée et l'image initiale)

Nous constatons (tableau 4) que le taux de recouvrement augmente au cours du bombardement. Ceci est une preuve que les cristallites d'indium croissent au cours du décapage. Par ailleurs, après un recuit le taux de recouvrement des cristallites d'indium a diminué. Pour $k'=2$, $\theta_{XPS} = 12\%$ et $\theta_{IMAGE} = 17\%$. Les taux de recouvrement d'indium métallique obtenus par les deux méthodes d'analyse sont en très bon accord.

Pour la surface d'InP (100) poreuse bombardée pendant 120 minutes, les taux de recouvrement des cristallites et des pores sont respectivement 12,5 et 20,46%. Il est difficile de réaliser un modèle type d'une telle surface car le modèle XPS est valable pour des surfaces InP non

poreux. De manière générale, les résultats ainsi obtenus sont difficilement comparables à ceux de la littérature ^[2] car l'énergie de photons utilisée est trop élevée (1253,6eV) cependant, les modèles surfaciques proposés sont valables.

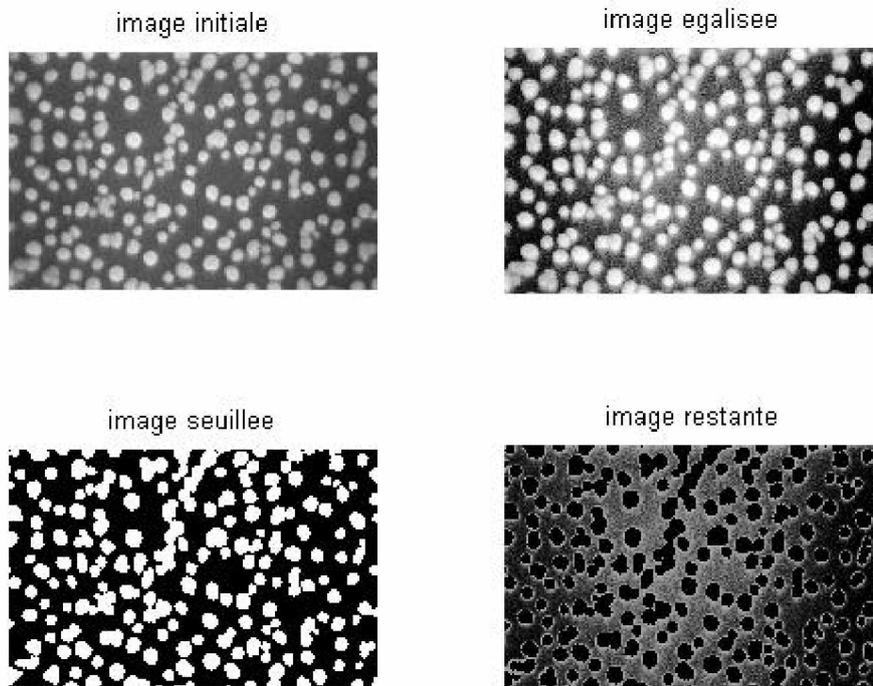


Figure 14a : InP (100) sans masqué ni cache bombardé 1 heure : $\theta = 33\%$

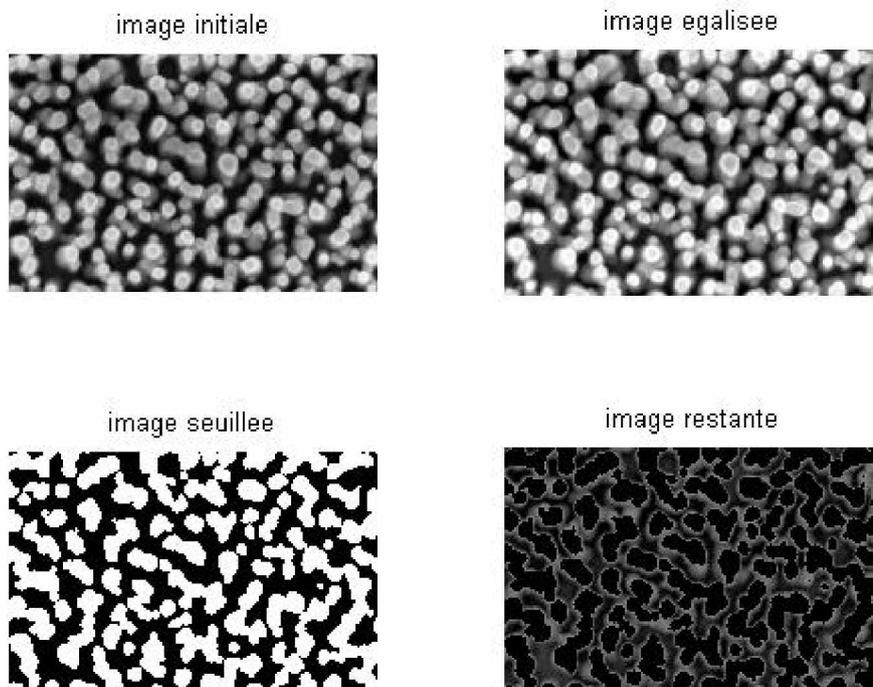


Figure 14b : InP (100) sans masqué ni cache bombardé 2 heure : $\theta = 48\%$

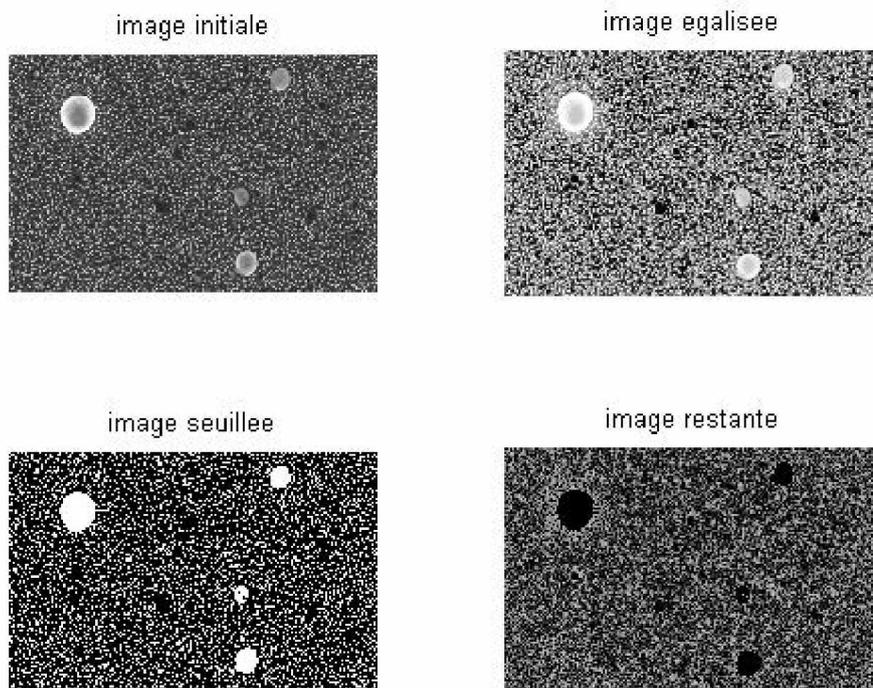


Figure 14c : InP (100) sans masqué ni cache bombardé 2 heures et recuit 40 minutes : $\theta = 25\%$

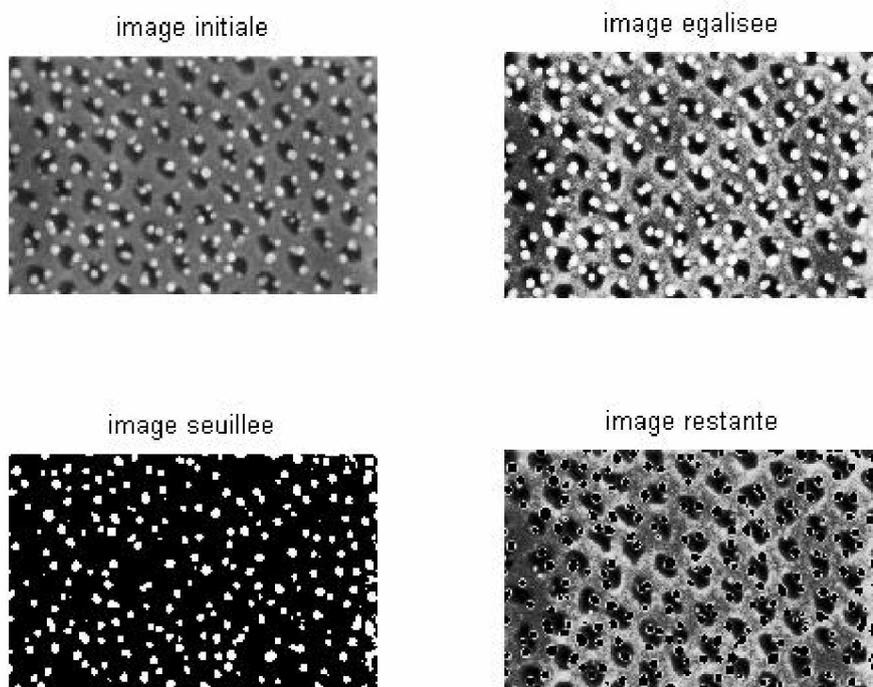


Figure 14d : InP (100) poreux bombardé 2 heures : $\theta = 12,5\%$,

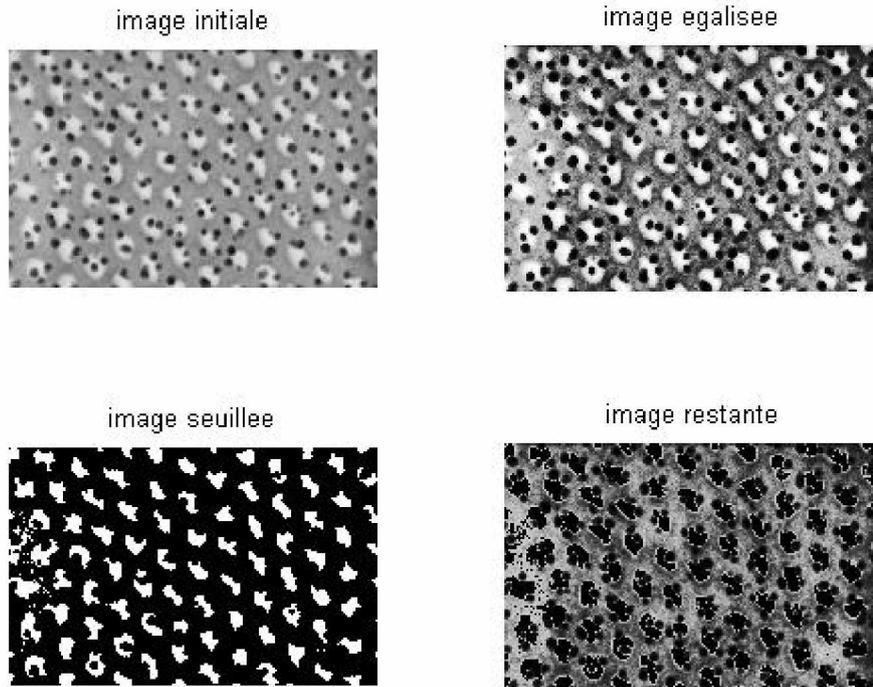


Figure 14e : InP (100) poreux bombardé 2 heures : taux de recouvrement des trous : 20,46%,

Pour obtenir le recouvrement des trous, nous avons inverse l'image initiale de la figure 14d.

III.5- CONCLUSION PARTIELLE

Durant ce chapitre, nous avons montré l'effet du bombardement ionique sur des substrats d'InP (100) plan et la faisabilité de pores de tailles nanométrique. Il ressort que le décapage ionique très prolongé entraîne de plus en plus la création des cristallites d'indium métallique pour InP (100) plan et en diminue pour un AAO/InP. Ceux-ci constituent en surface, des îlots de hauteurs importantes à l'échelle nanométrique. Le recuit provoque une nouvelle organisation de la surface, les cristallites créés subissent une transformation solide-liquide et s'étalent sur la quasi-totalité de la surface. Ce phénomène est nécessaire à la réalisation des interfaces en particulier la création des couches tampons pour la croissance des nitrures d'éléments III. L'usage du MEB nous a permis d'observer la morphologie des surfaces décapées avec ou sans masque d'alumine. Du fait que nous avons également travaillé à haute énergie de photons, faible énergie d'ions argon et faible densité de courant, nos résultats sont donc difficilement comparables à ceux de la littérature. Ce qui ouvre de nouveaux horizons dans l'étude des surfaces et interfaces des semi-conducteurs InP (100).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE III

- [1] : S.K. Tan, R. Liu, C.H. Sow, A.T.S. Wee
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 248 (2006) 83-89.
- [2] : Matthieu Petit
Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre D.U.
1534 (2004)
- [3] : B. Gruzza, B. Achard, C. Pariset
Surface Science 162 (1985) 202
- [4] : Luc Bideux
Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 609
(1994)
- [5] : C. Jardin, D. Robert, B. Achard, B. Gruzza, C. Pariset
Surface Interface, Anal.10 (1987) 301
- [6] : A. Talbi, Z. Benamara, B. Akkal, B. Gruzza, Luc Bideux, C. Robert, C. Varenne,
N. Chami
Materials Science and Engineering, A 437 (2006) 254-258
- [7] : P.S. Mangat, P. Soukiassian, Y. Huttel, Z. Huryeh, B. Gruzza, A. porte
Appl. Phys. Lett. 63 (1993) (14) 1957-1959
- [8] : J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy
Edité par J. Chastain, Publié par Perkin-Elmer cooperation (1992)
- [9] : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy
Edition JOEL Serving Advanced Technology (1991)
- [10] : Yamina Ould-Metidji
Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, N° d'ordre : DU 1382 (2002)
- [11] : W. Yu, J.L. Sullivan, S.O. Saied, G.A.C. Jones
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 135 (1998) 250-255
- [12] : Bernard Gruzza
Thèse de Docteur es Sciences physiques de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 389 (1987)
- [13] : Yoshihiko Yuba, Sumiaki Hazama, Henji Gamo
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 206 (2003) 648-652.

- [14] : B. Zeberi, F. Frost, M. Tartz, H. Neumann, B. Rauschenbach
Thin Solid Films 459 (204) 106-110
- [15] : F. Frost, B. Zeberi, T. Höche, B. Rauschenbach
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 216 (2004) 9-19.
- [16] : M. A. Makew, R. Cuerno, A. Barabàsi
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 197 (2002) 185.
- [17] : Djondang Raïssa
Mémoire de Master de Recherche OME, (2005-2006)

Site Internet :

[a] : <http://www.eudil.fr/bbsc/phys/sc150.htm>

[b] : <http://www.quases.com/>

CONCLUSION GENERALE

Durant notre travail, nous nous sommes intéressés aux méthodes d'étude des surfaces et des interfaces des semi-conducteurs III/V GaAs (100) et InP (100). Ces méthodes sont nombreuses et nous avons particulièrement utilisé au cours de notre stage le bombardement aux ions argon et l'analyse par spectroscopie des photoélectrons (XPS) sous ultra vide. L'XPS permet de détecter les éléments présents à la surface du substrat, de déterminer leur proportion, de suivre leur évolution au cours du décapage ionique afin de modéliser la surface.

Le bombardement ionique de faible énergie et faible densité de courant sur des substrats GaAs (100) entraîne un départ préférentiel des atomes d'arsenic, il n'y a pas formation de cristallites de gallium métallique. Le GaAs (100) oxydé par plasma O_2/SF_6 a pour but de réaliser des couches isolantes nécessaires à la fabrication des dispositifs Métal-Isolant-Sémi-conducteur. Le décapage ionique a montré que les couches d'oxyde augmentent en fonction du temps d'exposition des substrats au plasma. En fin du processus de bombardement ionique, les oxydes résiduels sont présents sur les substrats. Le modèle de surface idéale du GaAs (100) est de type riche en gallium.

Dans le cas du phosphore d'indium, un bombardement ionique a également été effectué à faible énergie et faible densité de courant pendant des temps très prolongés. Au cours de ce dernier, il y a départ préférentiel des atomes de phosphore et création d'îlots d'indium métallique. Ceux-ci augmentent au cours du décapage ionique pour un substrat InP (100) plan et s'organisent de manières désordonnées en surface. Le recuit permet de réorganiser la surface du substrat afin qu'elle soit apte à la réalisation des interfaces. Nous avons montré la faisabilité de pores à l'échelle de faible énergie d'ions et faible densité de courant, à travers un masque d'oxyde d'aluminium poreux (AAO) dont la taille des trous est de l'ordre du nanomètre. La profondeur des pores réalisés et observés par MEB est de l'ordre de 60 nm avec une vitesse d'attaque de $5\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous avons également observé quelques cristallites d'indium autour de chaque pore. Ces cristallites sont plus importantes après 60 minutes de bombardement ionique qu'après 120 minutes. Cette diminution est due au fait que la profondeur des pores créés après 120 minutes de décapage ionique est plus prononcée et les signaux In_{4d} et P_{2p} sont atténués. Les nanopores obtenus sont régulièrement repartis mais difficilement comparable à ceux de la littérature due au fait qu'ils sont réalisés à l'échelle de faibles énergies des ions et densité de courant.

Au finale, il serait intéressant d'associer d'autres techniques telles que les spectroscopies d'électrons Auger (AES) et de masse d'ions secondaires (SIMS) afin de rendre complète l'étude des substrats GaAs (100). Dans le cas de l'InP (100), nous proposons que l'équipe dispose suffisamment de substrats afin d'élargir le temps de décapage.

Annexe 1 : Détermination des intensités maximales des signaux de gallium et d'arsenic, ainsi que les rapports théoriques associées.

Dans le cas de la configuration (1), l'intensité maximale du signal XPS du gallium

$$\text{s'écrit : } I_{Ga-As} = I_{Ga}^{\infty} = I_{Ga}^0 (1 + \alpha^2 + \alpha^4 + \alpha^6 + \dots + \alpha^{2(n-1)})$$

$$\alpha^2 I_{Ga}^{\infty} = I_{Ga}^0 (\alpha^2 + \alpha^4 + \alpha^6 + \dots + \alpha^{2n}) \Rightarrow (1 - \alpha^2) I_{Ga}^{\infty} = (1 - \alpha^{2n}) I_{Ga}^0 \text{ Or } \lim \alpha^{2n} = 0 \text{ quand}$$

$$n \rightarrow \infty \text{ car } \alpha < 1 \text{ (a.1), d'où } I_{Ga}^{\infty} = \frac{1}{1 - \alpha^2} I_{Ga}^0.$$

$$\text{Celle du signal d'arsenic s'écrit : } I_{As-Ga} = I_{As}^{\infty} = I_{As}^0 (\alpha + \alpha^3 + \alpha^5 + \alpha^7 + \dots + \alpha^{2n-1})$$

$$\alpha^2 I_{As}^{\infty} = I_{As}^0 (\alpha^3 + \alpha^5 + \alpha^7 + \dots + \alpha^{2n-1}) \Rightarrow (1 - \alpha^2) I_{As}^{\infty} = (\alpha - \alpha^{2n+1}) I_{As}^0 \text{ Or } \lim \alpha^{2n+1} = 0 \text{ quand}$$

$$n \rightarrow \infty \text{ car } \alpha < 1 \text{ (a.2), d'où } I_{As}^{\infty} = \frac{\alpha}{1 - \alpha^2} I_{As}^0. I_{As}^0 \text{ et } I_{Ga}^0 \text{ représentent respectivement les}$$

signaux émis par une monocouche d'arsenic et une monocouche de gallium et ont pour

$$\text{expression : } I_{As}^0 = N_{As} \Phi T_{As} \sigma_{As} = N \Phi T \sigma_{As} \text{ et } I_{Ga}^0 = N_{Ga} \Phi T_{Ga} \sigma_{Ga} = N \Phi T \sigma_{Ga}$$

$$\frac{I_{Ga}^0}{I_{As}^0} = \frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{As}}. \text{ (a.3), par conséquent } R_{theo(1)} = \frac{I_{Ga}^{\infty}}{I_{As}^{\infty}} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{As}} \Rightarrow R_{theo(1)} = 0,7.$$

Dans le cas de la configuration (2) on a :

$$I_{Ga-As} = I_{Ga}^{\infty} = 0,5 I_{Ga}^0 + I_{Ga}^0 (\alpha + \alpha^3 + \alpha^5 + \alpha^7 + \dots + \alpha^{2n-1})$$

$$\alpha^2 I_{Ga}^{\infty} = 0,5 \alpha^2 I_{Ga}^0 + I_{Ga}^0 (\alpha^3 + \alpha^5 + \alpha^7 + \dots + \alpha^{2n+1})$$

$$\Rightarrow (1 - \alpha^2) I_{Ga}^{\infty} = 0,5(1 - \alpha^2) I_{Ga}^0 + (\alpha - \alpha^{2n+1}) I_{Ga}^0. \text{ Or d'après (a.2) on a :}$$

$$I_{Ga}^{\infty} = \left(0,5 + \frac{\alpha}{1 - \alpha^2} \right) I_{Ga}^0. \text{ D'où } I_{Ga}^{\infty} = \left(\frac{0,5 + \alpha - 0,5\alpha^2}{1 - \alpha^2} \right) I_{Ga}^0$$

$$\text{Par ailleurs : } I_{As-Ga} = I_{As}^{\infty} = 0,5 I_{As}^0 + I_{As}^0 (\alpha^2 + \alpha^4 + \alpha^6 + \dots + \alpha^{2(n-1)})$$

$$\alpha^2 I_{As}^{\infty} = 0,5 I_{As}^0 + I_{As}^0 (\alpha^4 + \alpha^6 + \dots + \alpha^{2n})$$

$$\Rightarrow (1 - \alpha^2) I_{As}^{\infty} = 0,5(1 - \alpha^2) I_{As}^0 + (\alpha^2 - \alpha^{2n}) I_{As}^0. \text{ Or d'après (a.1) on a :}$$

$$I_{As}^{\infty} = \left(0,5 + \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \right) I_{As}^0. \text{ D'où } I_{As}^{\infty} = \frac{0,5(1 + \alpha^2)}{1 - \alpha^2} I_{As}^0 \text{ et d'après (a.3) on}$$

$$\text{obtient } R_{theo(2)} = \frac{I_{Ga}^{\infty}}{I_{As}^{\infty}} = \frac{1 + 2\alpha - \alpha^2}{1 + \alpha^2} \cdot \frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{As}} \Rightarrow R_{theo(2)} = 0,67.$$

Par un raisonnement analogue, nous déduisons R_{theo} relatif aux configurations (3) et (4)

Annexe 2 : Résultats issus de la décompositions des substrats d'InP (100).

		Position ($\pm 0,2\text{eV}$)	FWHM ($\pm 0,2\text{eV}$)	S.O.S (eV)	Gauss-Lor (%)	$R_{\text{exp}} = In - In / In - P$	$R_{\text{exp tot}} = In_{4d} / P_{2p}$
In_{4d}							
8458/9	In-P	17,3	1,2	0,9	20-80	0,23	2,8
	In-In	16,7	1,2	0,9			
6803/8 M14	In-P	17,53	1,2	0,9	20-80	0,6	3,3
	In-In	16,94	1,2	0,9			
8434/12 M13	In-P	17,44	1,2	0,9	20-80	0,766	3,5
	In-In	16,84	1,2	0,9			
8434/12 M13 recuit	In-P	17,62	1,2	0,9	20-80	0,2	2,63
	In-In	17,02	1,2	0,9			
6803/8 M6	In-P	17,38	1,2	0,9	20-80	0,5	3,46
	In-In	16,78	1,2	0,9			
6803/8 M7	In-P	17,3	1,2	0,9	20-80	0,209	2,85
	In-In	16,7	1,2	0,9			
6803/8 M5	In-P	17,77	1,2	0,9	20-80	0,46	3,22
	In-In	17,17	1,2	0,9			
P_{2p}							
8458/9		128,6	1,3	1	0-100		
6803/8 M14		128,77	1,1	1	0-100		
8434/12 M13		128,7	1,3	1	0-100		
8434/12 M13 recuit		128,7	1	1	0-100		
6803/8 M6		128,7	1,3	1	0-100		
6803/8 M7		128,74	1,3	1	0-100		
6803/8 M5		128,8	1	1	0-100		

Annexe 3 : Détermination des intensités maximales des signaux d'indium et de phosphore, ainsi que les rapports théoriques associées.

I_{In-In} , I_{In-P} et I_{P-In} : Intensités provenant respectivement des cristallites d'indium métallique, de l'indium et du phosphore liés au substrat ;

I_{In}^{∞} et I_P^{∞} : Intensités maximales respectivement de l'indium et du phosphore provenant du substrat à travers les couches alternées de phosphore et d'indium ;

I_{In}^0 et I_P^0 : Intensités provenant respectivement d'une monocouche d'indium et d'une monocouche de phosphore ;

$In_{4d} = I_{In-In} + I_{In-P}$ et $P_{2P} = I_{P-In}$: Intensités totales d'indium et de phosphore.

Cas d'une surface après 12 minutes de bombardement ionique :

$$I_{In-In} = \theta(1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3)I_{In}^0, I_{In-P} = (1 - \theta + \theta\alpha^4)I_{In}^{\infty} \text{ or } I_{In}^{\infty} = (\alpha + \alpha^3 + \alpha^5 + \dots + \alpha^{2n-1})I_{In}^0$$

$$\Rightarrow I_{In}^{\infty} = \frac{\alpha}{1 - \alpha^2} I_{In}^0 \text{ d'où } I_{In-P} = \frac{(1 - \theta + \theta\alpha^4)\alpha}{1 - \alpha^2} I_{In}^0. \text{ Par ailleurs } I_{P-In} = (1 - \theta + \theta\alpha^4)I_P^{\infty} \text{ or}$$

$$I_P^{\infty} = (1 + \alpha^2 + \alpha^4 + \dots + \alpha^{2(n-1)})I_P^0 \Rightarrow I_P^{\infty} = \frac{1}{1 - \alpha^2} I_P^0 \text{ d'où } I_{P-In} = \frac{(1 - \theta + \theta\alpha^4)}{1 - \alpha^2} I_P^0$$

$$I_{In}^0 = N_{In} \Phi T_{In} \sigma_{In} = N \Phi A E_{C_{In}}^{-1} \sigma_{In} \text{ et } I_P^0 = N_P \Phi T_P \sigma_P = N \Phi A E_{C_P}^{-1} \sigma_P \Rightarrow \frac{I_{In}^0}{I_P^0} = \frac{E_{C_P} \sigma_{In}}{E_{C_{In}} \sigma_P}.$$

$$In_{4d} = I_{In-In} + I_{In-P} = (\theta(1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3) + \frac{(1 - \theta + \theta\alpha^4)\alpha}{1 - \alpha^2})I_{In}^0, P_{2P} = I_{P-In} = \frac{(1 - \theta + \theta\alpha^4)}{1 - \alpha^2} I_P^0$$

$$R_{theo} = \frac{I_{In-In}}{I_{In-P}} = \frac{\theta(1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3)(1 - \alpha^2)}{(1 - \theta + \theta\alpha^4)\alpha}, \Rightarrow R_{theo} = 0,21$$

$$R_{theototale} = \frac{In_{4d}}{P_{2P}} = \left(\theta(1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3) + \frac{(1 - \theta + \theta\alpha^4)\alpha}{1 - \alpha^2} \right) \frac{(1 - \alpha^2)E_{C_P} \sigma_{In}}{(1 - \theta + \theta\alpha^4)E_{C_{In}} \sigma_P}, R_{theototale} = 1,72$$

Cas des surface après 60 et 120 minutes de bombardement ionique :

k est supposé infini.

$$I_{In-In} = \theta(1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots + \alpha^{k-1})I_{In}^0 \Rightarrow I_{In-In} = \frac{\theta I_{In}^0}{1 - \alpha}$$

$$I_{In-P} = \frac{(1 - \theta + \theta\alpha^k)\alpha}{1 - \alpha^2} I_{In}^0 = \frac{(1 - \theta)\alpha}{1 - \alpha^2} I_{In}^0 \text{ et } I_{P-In} = \frac{(1 - \theta + \theta\alpha^k)}{1 - \alpha^2} I_P^0 = \frac{(1 - \theta)}{1 - \alpha^2} I_P^0$$

$$In_{4d} = I_{In-In} + I_{In-P} = \left(\frac{\theta}{1 - \alpha} + \frac{(1 - \theta)\alpha}{1 - \alpha^2} \right) I_{In}^0 \text{ et } P_{2P} = I_{P-In} = \frac{(1 - \theta)}{1 - \alpha^2} I_P^0$$

$$R_{theo} = \frac{I_{In-In}}{I_{In-P}} = \frac{\theta(1-\alpha^2)}{(1-\theta)(1-\alpha)} = \frac{\theta(1+\alpha)}{\alpha(1-\theta)}$$

$$R_{theototale} = \frac{In_{4d}}{P_{2P}} = \left(\frac{\theta}{1-\alpha} + \frac{(1-\theta)\alpha}{1-\alpha^2} \right) \frac{(1-\alpha^2)E_{C_P}\sigma_{In}}{(1-\theta)E_{C_{In}}\sigma_P} = \left(\alpha + \frac{\theta(1+\alpha)}{1-\theta} \right) \frac{E_{C_P}\sigma_{In}}{E_{C_{In}}\sigma_P}$$

Cas surface bombardée 120 minutes et recuit 40 minutes :

$$I_{In-In} = I_{In-In}^1 + I_{In-In}^2$$

$$I_{In-In}^1 = \frac{\theta I_{In}^0}{1-\alpha} \quad \text{et} \quad I_{In-In}^2 = (1-\theta)I_{In}^{MC} + \theta\alpha^k I_{In}^{MC} = (1-\theta + \theta\alpha^k)I_{In}^{MC} = (1-\theta)I_{In}^{MC} \text{ or}$$

$$I_{In}^{MC} = (1+\alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{k-1})I_{In}^0 : \text{ Intensité provenant des monocouches de hauteur } k'.$$

$$\Rightarrow I_{In-In}^2 = (1-\theta)(1+\alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots + \alpha^{k-1})I_{In}^0.$$

$$\Rightarrow I_{In-In} = \frac{\theta I_{In}^0}{1-\alpha} + (1-\theta)(1+\alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots + \alpha^{k-1})I_{In}^0$$

$$I_{In-P} = (1-\theta)(\alpha^{k'} I_{In}^\infty) + \theta\alpha^k (\alpha^{k'} I_{In}^\infty) = (1-\theta)\alpha^{k'} I_{In}^\infty \quad \text{or} \quad I_{In}^\infty = \frac{\alpha}{1-\alpha^2} I_{In}^0 \text{ d'où}$$

$$I_{In-P} = \frac{(1-\theta)\alpha^{k'+1}}{1-\alpha^2} I_{In}^0 \Rightarrow$$

$$In_{4d} = I_{In-In} + I_{In-P} = \left((1-\theta)(1+\alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{k-1}) + \frac{\theta}{1-\alpha} + \frac{(1-\theta)\alpha^{k'+1}}{1-\alpha^2} \right) I_{In}^0$$

$$P_{2P} = I_{P-In} = (1-\theta)(\alpha^{k'} I_P^\infty) + \theta\alpha^k (\alpha^{k'} I_P^\infty) = (1-\theta)\alpha^{k'} I_P^\infty = \frac{(1-\theta)\alpha^{k'}}{1-\alpha^2} I_P^0$$

$$I_{In-P} = \frac{(1-\theta)}{1-\alpha^2} I_{In}^0, I_{In-In} = \frac{\theta I_{In}^0}{1-\alpha}, I_{P-In} = \frac{(1-\theta)\alpha}{1-\alpha^2} I_P^0, R_{theo} = \frac{I_{In-In}}{I_{In-P}} = \frac{\theta(1+\alpha)}{1-\theta}$$

$$R_{theototale} = \frac{In_{4d}}{P_{2P}} = \left(\frac{\theta}{1-\alpha} + \frac{(1-\theta)\alpha^{k'+1}}{1-\alpha^2} + (1-\theta)(1+\alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{k-1}) \right) \frac{(1-\alpha^2)E_{C_P}\sigma_{In}}{(1-\theta)\alpha^{k'} E_{C_{In}}\sigma_P}$$

$$R_{theototale} = \frac{In_{4d}}{P_{2P}} = \left(\alpha + \frac{\theta(1+\alpha)}{(1-\theta)\alpha^{k'}} + \frac{(1-\alpha^2)(1+\alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{k-1})}{(1-\theta)\alpha^{k'}} \right) \frac{E_{C_P}\sigma_{In}}{E_{C_{In}}\sigma_P}.$$

Pour $k'=1$, $R_{theototale} = R_{exp tot} = 2,63 \Rightarrow \theta = 20,37\%$

Pour $k'=2$, $R_{theototale} = R_{exp tot} = 2,63 \Rightarrow \theta = 11,77\%$

Pour $k' \geq 3$, il n'est plus possible de trouver les valeurs de θ correspondant à 2,63.

Annexe 4 : Programme MATLAB qui lit une image et détermine le recouvrement des cristallites d'indium en surface.

```
function [r,imseuil] = recouvrement (imname,seuil,inverse)
```

```
im1 = imread(imname);  
if (nargin == 3 && inverse)  
im1 = 255 - im1;  
end  
im = im1(1:650,1:900);  
imeq = histeq(im);  
imseuil = imeq > seuil;
```

```
imrest = imeq;  
imrest(find(imseuil==1))=0;
```

```
figure(1)  
subplot(2,2,1)  
imshow(im);  
title('image initiale')  
subplot(2,2,2)  
imshow(imeq);  
title('image egalisee')  
subplot(2,2,3)  
imshow(imseuil)  
title('image seuillee')  
subplot(2,2,4)  
imshow(imrest);  
title('image restante')
```

```
figure(2)
```

```
subplot(2,2,1)  
imhist(im);  
title('image initiale')  
subplot(2,2,2)  
imhist(imeq);  
title('image egalisee')  
subplot(2,2,3)  
imhist(imseuil)  
title('image seuillee')  
subplot(2,2,4)  
imhist(imrest);  
title('image restante')  
r = sum(sum(imseuil))/size(imseuil,1)/size(imseuil,2)
```