

**Université Blaise-Pascal – Clermont-Ferrand**

**N° d'ordre : 262**

**Mémoire en vue d'obtenir  
l'Habilitation à Diriger des Recherches**

**L'EPES : méthode d'analyse de surfaces – Expériences et  
Modélisations**

**Etude de l'hétérostructure InN/InP(100) par spectroscopies  
électroniques**

**Christine ROBERT-GOUMET**

**Maître de conférences**

**Laboratoire des Sciences des Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique  
(LASMEA-UMR 6602)**

**Soutenu le 17 octobre 2008**

---

*Rapporteurs :*

*M. A. Dubus, Professeur à la Faculté des Sciences appliquées de Bruxelles  
M. G. Lelay, Professeur à l'Université de Provence, Marseille*

*Examineurs :*

*M. G. Gergely, Directeur de Recherche, Académie des Sciences de Hongrie, Budapest  
M. V. Matolin, Professeur à l'Université Charles de Prague  
M. B. Gruzza, Professeur à l'Université Clermont II  
M. L. Bideux, Professeur à l'Université Clermont II*



## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| Introduction générale .....   | 7         |
| Curriculum vitae .....  | 9         |
| <b>Partie 1. Interactions élastiques des électrons avec la matière. Développement des méthodes d'analyse par spectroscopies électroniques EPES et MM-EPES .....</b> | <b>27</b> |
| <b>I- Introduction .....</b>  | <b>27</b> |
| <b>II- Parcours des électrons dans les matériaux .....</b>  | <b>28</b> |
| <b>II-1 Interactions des électrons avec la matière</b>  |           |
| <b>II-2 Approche théorique de la diffusion élastique</b>  |           |
| II-2.1 Calcul du déphasage entre l'onde incidente et l'onde diffusée  |           |
| II-2.2 Les libres parcours moyens   |           |
| II-2.2.1 Le libre parcours moyen élastique  |           |
| II-2.2.2 Le libre parcours moyen inélastique  |           |
| <b>III- Simulation du parcours des électrons dans le matériau par méthode de Monte-Carlo ...</b>  | <b>36</b> |
| <b>III-1 Génération de nombres aléatoires</b>   |           |
| <b>III-2 Détermination des libres parcours et de la nature de l'interaction</b>   |           |
| <b>III-3 Détermination de l'angle de diffusion</b>  |           |
| <b>III-4 Repérage de l'électron</b>   |           |
| <b>III-5 Influence de la structure de l'échantillon</b>   |           |
| <b>III-6 Importance de l'acceptance de l'analyseur</b>  |           |
| <b>III-7 Distribution angulaire 3D</b>  |           |
| <b>III.8 Provenance des électrons</b>   |           |
| <b>III-9 Dépendance du coefficient de réflexion élastique</b>   |           |
| III-9.1 Dépendance énergétique  |           |
| III-9.2 Dépendance angulaire :  |           |
| <b>IV- Résultats de la simulation et applications .....</b>   | <b>45</b> |
| <b>IV-1 Comparaison des résultats de notre simulation Monte-Carlo avec les résultats publiés par d'autres auteurs</b>   |           |
| <b>IV-2 Etude de composés purs</b>  |           |
| IV-2.1 Etude du Pd (Z=46) et de l'In (Z=49)   |           |
| IV-2.2 Etude du Ni (Z=28) et de l'Ag (Z=47)   |           |
| <b>IV-3 Détermination du libre parcours moyen inélastique <math>\lambda_i</math></b>  |           |
| IV-3.1 Les composés binaires InSb et GaSb   |           |
| IV-3.2 Les alliages $Au_xCu_y$ et $Au_xNi_y$  |           |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>V- Applications à des études quantitatives</b> .....   | <b>61</b> |
| <i>V-1 Etude des hétérostructures : Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si et Au/Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si</i> |           |
| <i>V-2 Etude des interfaces : Au/Al et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>   |           |
| <i>V-3 Etude d'un système Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As</i>  |           |
| <b>VI- Effet de la rugosité de surface sur les mesures EPES</b> .....   | <b>69</b> |
| <i>VI-1 Description de la rugosité de surface</i>   |           |
| <i>VI-2 Exploitation des résultats</i>  |           |
| <b>VII- Conclusions et perspectives</b> .....   | <b>79</b> |
| <b>VIII – Références bibliographiques</b> .....   | <b>81</b> |

**Partie 2. Elaboration de couches ultra-minces de nitrure d'indium sous ultra-vide et caractérisation in-situ par spectroscopies électroniques (AES, EPES, XPS) .....**  
**87**

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I- Introduction</b> .....  | <b>87</b> |
| <b>II- Préparation des surfaces InP(100) – Création d'îlots d'indium métallique précurseurs pour la nitruration</b> ..... | <b>88</b> |
| <i>II-1 Suivi par spectroscopie Auger</i>   |           |
| <i>II-1.1 Les modèles théoriques</i>  |           |
| <i>II-1.2 Comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques</i>   |           |
| <i>II-2 Suivi par spectroscopie du pic élastique EPES</i>   |           |
| <i>II.2.1 Modèles théoriques</i>  |           |
| <i>II.2.2 Comparaison théorie / expérience</i>  |           |
| <i>II-3 Suivi par spectroscopie XPS :</i>   |           |
| <i>II.3.1 Décomposition des niveaux de cœur In<sub>4d</sub> et P<sub>2p</sub> :</i>                                       |           |
| <i>II.3.2 Modèle théorique de l'intensité des photoélectrons</i>  |           |
| <b>III- Etude des premiers stades de la nitruration et élaboration de films minces d'InN sur InP(100)</b> .....           | <b>98</b> |
| <i>III-1 La source d'azote</i>  |           |
| <i>III-2 Procédure de réalisation de deux et quatre couches d'InN/InP(100)</i>  |           |
| <i>III-3 Suivi par spectroscopie Auger AES</i>  |           |
| <i>III.3.1 Etude des transitions Auger In<sub>MVN45N45</sub> et N<sub>KL23L23</sub></i>                                   |           |
| <i>III.3.2 Etude de la transition Auger P<sub>LMM</sub></i>   |           |
| <i>III-4 Suivi par spectroscopies EPES et EELS</i>  |           |
| <i>III.4.1 Etude EPES à 600 eV</i>  |           |
| <i>III.4.2 Evolution des pertes par plasmons</i>  |           |
| <i>III-5 Suivi par spectroscopie de photoélectrons XPS</i>  |           |
| <i>III.5.1 Niveau de cœur In<sub>4d</sub> et P<sub>2p</sub></i>   |           |
| <i>III.5.2 Décomposition des niveaux de cœur In<sub>4d</sub> et P<sub>2p</sub></i>  |           |

|   |                 |
|---|-----------------|
| <i>III-6 Morphologie des couches d'InN : Observation par microscopie à transmission TEM ex-situ</i> |                 |
| <b>IV- Etude du recuit des structures InN/InP(100)</b>  | <b>.....118</b> |
| <b>IV-1 Etude SR-XPS au synchrotron de Trieste (Italie)</b>   |                 |
| IV-1.1 <i>Le niveau de cœur In<sub>4d</sub></i>   |                 |
| IV-1.2 <i>Les niveaux de cœur P<sub>2p</sub> et N<sub>1s</sub></i>                                  |                 |
| IV-1.3 <i>Paramètres de décomposition des niveaux de cœur In<sub>4d</sub> et P<sub>2p</sub></i>     |                 |
| IV-1.4 <i>Evolution de la bande de valence</i>  |                 |
| <b>IV-2 Etude LEED lors du recuit des structures 2InN/InP(100) :</b>                                |                 |
| <b>V- Détermination des offsets de bandes à l'interface InN/InP</b>                                 | <b>.....125</b> |
| <b>VI- Etude électrique des hétérostructures Hg/InN/InP(100)</b>                                    | <b>.....129</b> |
| <b>VII- Références bibliographiques</b>   | <b>.....132</b> |
| <b>Partie 3. Nouvelle voie de recherche et premiers résultats : nanopores III-V organisés.....</b>  | <b>139</b>      |
| <b>I- Les membranes d'alumine (AAO)</b>   | <b>.....139</b> |
| <b>II- Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie XPS</b>             | <b>.....140</b> |
| <b>Conclusion générale</b>  | <b>.....145</b> |
| <b>Annexe : publications les plus significatives</b>  | <b>.....147</b> |



## Introduction générale

Ce mémoire d'habilitation à diriger les recherches résume mes années de recherche au Laboratoire des Sciences des Matériaux pour l'Electronique, et d'Automatique (LASMEA, UMR CNRS 6602) depuis mon recrutement en septembre 1998 en qualité de Maître de Conférence à l'Université Blaise-Pascal. Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans l'équipe « Surfaces et Interfaces » composée de quatre enseignants-chercheurs et d'un assistant-ingénieur. Les résultats, qui sont exposés ici, sont le fruit de discussions et de réflexions de tous les membres de l'équipe, et ont fait l'objet de plusieurs collaborations avec des universités étrangères, je citerai en particulier :

- The Research Institute for Technical Physics and Materials Sciences, de l'académie des sciences de Hongrie à Budapest
- The Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Surface and Plasma Physics de Prague

Une dizaine d'étudiants, avec lesquels j'ai étroitement collaboré et certains que j'ai co-encadrés, ont pris part à ce travail. Les différents résultats obtenus se sont concrétisés par une quarantaine de publications dans des journaux internationaux. L'encadrement de doctorants, et les collaborations étroites avec des collègues étrangers ont été les aspects les plus enrichissants de ces années de recherche.

Je me suis attachée à réaliser des hétérostructures sous ultra-vide et à comprendre les différents phénomènes se produisant à leur surface et interfaces. La connaissance approfondie de la surface des matériaux suscite un grand intérêt pour des applications dans de nombreux domaines. En effet les différents procédés de traitements et de dépôts permettent de donner aux surfaces des propriétés et des fonctionnalités nouvelles, débouchant sur des applications couvrant des domaines très variés. Nos bâtis ultravides sont équipés de plusieurs techniques expérimentales permettant de mettre en évidence la restructuration de ces surfaces. Parmi ces techniques, nous pouvons citer les méthodes de spectroscopies électroniques telles que la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la spectroscopie de pertes d'énergies (EELS) et la spectroscopie des électrons rétrodiffusés élastiquement (EPES). Ce suivi in-situ permet de déterminer les caractéristiques d'un échantillon sur une très faible profondeur (de l'ordre d'une vingtaine de monocouches).

Ce mémoire se compose de deux parties distinctes s'appuyant sur une connaissance approfondie des spectroscopies électroniques.

- Dans un premier temps, je me suis intéressée au développement d'une méthode d'analyse : la spectroscopie électronique EPES. Ce travail contribue à la connaissance et à l'interprétation des résultats de l'EPES. Nous allons voir que cette spectroscopie doit être associée à des données issues d'une simulation informatique, afin d'interpréter les résultats expérimentaux. Cette modélisation permet de décrire le parcours des électrons élastiques dans la matière et repose sur un programme informatique associé à des tirages aléatoires de type Monte Carlo. Elle permet de déterminer de façon précise le nombre d'électrons réfléchis élastiquement, leurs angles d'émission, la profondeur atteinte...Ce programme a été développé de manière à pouvoir étudier des composés purs, binaires et ternaires en considérant que l'échantillon à étudier est formé d'un empilement de monocouches atomiques. Je me suis attachée à démontrer ici l'intérêt de la spectroscopie d'électrons élastiques pour la détermination d'un paramètre fondamental : le libre parcours inélastique d'une part et

d'autre part pour déterminer dans des structures plus ou moins complexes la composition des différentes couches superficielles.

- Dans une deuxième partie, je me suis intéressée à la réalisation de couches minces d'InN/InP(100). L'InN est le semi-conducteur III-V le moins étudié des nitrures d'éléments V, en effet c'est un matériau difficile à synthétiser, notamment par la difficulté à trouver un substrat adapté. Une solution envisageable est de créer une « couche tampon » entre le substrat et le dépôt. Cette couche doit être à la fois de grande pureté (ne contenant pas d'oxygène, de carbone) mais aussi doit être cristalline de manière à permettre une reprise d'épithaxie par la suite. Afin de réaliser une surface apte pour la croissance de couches épaisses, je présente les résultats obtenus lors de la nitruration de surfaces d'InP(100) riche indium. L'incorporation d'azote et donc la croissance de couches d'InN sur InP n'a pu être possible qu'après avoir bien maîtrisé la surface de départ de l'InP(100). En effet, des îlots d'indium métalliques doivent être créés sur la surface en quantité contrôlée et jouent le rôle de précurseurs pour le processus de nitruration. L'influence de l'angle d'incidence des atomes d'azote sur la surface ainsi que de la température du substrat ont été étudiées. Les premiers stades de la nitruration ont été suivis pas à pas à l'aide des différentes spectroscopies électroniques in-situ. Je montrerai ici que les couches InN réalisées passivent thermiquement la surface d'InP. Ces couches peuvent aussi jouer le rôle de couches « tampons » pour la croissance de films d'InN plus épais.

Enfin, une mise en perspective de mes travaux fera l'objet d'une troisième partie. Je présente les premiers résultats d'une étude de faisabilité sur la réalisation de nanopores organisés à morphologie contrôlée par bombardement ionique sous ultra-vide. Ces premiers résultats montrent le travail amorcé en matière de bombardement d'un substrat de phosphore d'indium masqué par une membrane d'alumine (AAO) d'épaisseur et de géométrie connues. Cette membrane AAO permet de réaliser des pores à la surface de l'InP(100) de taille nanométrique et ayant une configuration contrôlée. Ces résultats prometteurs permettent d'envisager la réalisation de puits quantiques d'InN enfouis ou de piliers d'InN/InP.

## Curriculum vitae / Synthèse des travaux

Christine ROBERT-GOUMET  
10, Chemin des Barriers  
63430 Pont du Château  
tel: 04 73 27 98 55  
née le 7 Juin 1970  
Mariée, 2 enfants

**Adresse professionnelle :**  
LASMEA, UMR 6602  
Campus Scientifique des Cézeaux  
63177 Aubière cedex  
tel : 04 73 40 51 61  
robert@lasmea.univ-bpclermont.fr

### ***SITUATION PROFESSIONNELLE :***

---

- Depuis octobre 1998 : **Maître de Conférence, section CNU 28<sup>ème</sup>**  
Université Blaise Pascal,  
UFR Sciences et Technologies, département de Physique.
- 1997 **ATER**, Université Blaise Pascal,  
UFR Sciences et Technologies, département de Physique.  
**Qualification** à la fonction de Maître de Conférences en section 28 et 63
- 1996 **ATER**, Université Blaise Pascal,  
UFR Sciences et Technologies, département de Physique.  
**Doctorat d'Université**, spécialité Physique du Solide,  
Université Blaise-Pascal (Clermont II),  
LASMEA, UMR 6602,  
soutenu publiquement le 23 Octobre 1996 :  
« **Propriétés des couches minces de silicium poreux et d'alumine utilisées pour la microélectronique. Etude par spectroscopies électroniques, ellipsométrie laser et caractérisations électriques C(V)** »

### ***RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES ET COLLECTIVES :***

---

#### ***COTE ENSEIGNEMENT :***

- 2006-2008 :** **Membre élu** du conseil du Département de Physique de l'Université Blaise-Pascal (UBP)  
**Membre titulaire** de la commission des Etudes de l'UFR Sciences et Technologies.
- 2002-2004 et 2004-2006 :**  
**Membre élu** du conseil du Département de Physique de l'UBP  
**Vice-présidente** du département de Physique de l'UBP  
**Trésorière** du département de physique de l'UBP  
**Membre titulaire** de la commission des finances de l'UFR ST  
**Membre** de la commission de la pédagogie et de la communication du département de Physique

**COTE RECHERCHE :**

- 2007- 2009 :** **Membre titulaire et assesseur** de la commission de spécialistes 28<sup>ème</sup> section de l'Université Blaise Pascal (UBP)
- 2006 -2010 :** **Membre élu** du conseil de laboratoire (LASMEA)
- 2006-2008 :** **Membre titulaire** de la commission de spécialistes 28<sup>ème</sup> section de l'UBP
- 2004-2007 :** **Membre suppléant** de la commission de spécialistes 28-63-61<sup>ème</sup> section de l'Université d'Auvergne
- 2004-2006 :** **Membre suppléant** de la commission de spécialistes 28<sup>ème</sup> section de l'UBP
- 2001-2003 :** **Membre titulaire** de la commission de spécialistes 28<sup>ème</sup> section de l'UBP

**ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT :**

---

**Licence de Physique et Ingénierie (L1)**

- Cours Intégré de *Mécanique du point et optique géométrique*
- Cours Intégré *Electrostatique, Electrocinétique*
- Cours et Travaux Dirigés *Micro-caractérisation des Solides, Méthodes avancées d'observation et d'analyse* pour l'option libre Physique au service de l'Homme

**Licence de Physique et Ingénierie parcours Sciences Physiques (L3):**

- Travaux Pratiques de *Mécanique des Fluides*
- Travaux Pratiques de *Mécanique des Vibrations*

**Licence de Physique et Ingénierie parcours Physique Fondamentale (L3):**

- Cours et Travaux Dirigés *Physique des semi-conducteurs* pour l'option Scientifique Capteurs et Matériaux : responsable de cet UE où je coordonne 5 enseignements différents.
- Travaux Pratiques de *Mécanique des Fluides*
- Travaux Pratiques de *Mécanique des Vibrations*

**Licence de Chimie option packaging (L3) :**

- Cours et Travaux Dirigés *Chocs et Vibrations, Transferts thermiques applications à l'industrie de l'emballage*

**Master mention physique parcours matériaux (M1):**

- Travaux Pratiques de *Microscopie électronique et Diffraction des rayons X*
- Cours et Travaux Dirigés de *Diffraction des rayons X par la matière* : ce cours s'inscrit dans le cadre de l'unité d'enseignement Matière et Rayonnement, dont je suis responsable.

**Master mention STIC Composants et Systèmes, Spécialité Optoélectronique, Microélectronique et Electromagnétisme (M2)**

- Cours Intégré de *Caractérisation avancée des solides*

**Master Professionnel mention Génie des Systèmes Industriels (IUP GSI) Spécialités Physique et technologie des rayonnements (M2) :**

- Cours et Travaux Pratiques de *Microscopie électronique (MEB et MET)*

**Ecole d'ingénieur Polytec'Clermont :**

2<sup>ème</sup> année ingénieur : Travaux pratiques de *Microscopie Electronique*

3<sup>ème</sup> année ingénieur : Travaux pratiques de *Spectroscopie Electronique*

### **Classe Préparatoire CPI International : CHIM.I.IST**

Cette nouvelle formation s'inscrit dans le cadre du Cycle Préparatoire Intégré des Écoles de la Fédération Gay-Lussac. Actuellement seules deux universités proposent cette formation : Lille et Rennes. Le département de Chimie et l'École de Chimie de l'UBP mettent en place ces nouveaux enseignements pour la rentrée 2008. Je suis responsable de la coordination des enseignements et des nouveaux TP pour la partie Physique.

### **ACTIVITES DE RECHERCHE :**

Mes activités de recherche ont été développées au LASMEA, UMR 6602 du CNRS. Ce laboratoire est divisé en deux groupes d'activités : GRAVIR et MATELEC. Les activités de l'équipe de recherche Surfaces et Interfaces dans laquelle je travaille sont menées au sein du groupe MATELEC. L'équipe est constituée de cinq permanents : B. GRUZZA : Professeur, L. BIDEUX : Professeur, O. AWITOR : Maître de Conférence (depuis 2006) et G. MONIER : assistant ingénieur (depuis 2005) et moi-même. Depuis 1998, je suis plus particulièrement responsable des activités d'un bâti ultra vide équipé d'une chambre de croissance et d'analyse par spectroscopies électroniques Auger (AES), du pic élastique (EPES) et de pertes d'énergie (EELS). J'étudie à l'aide de ces spectroscopies électroniques les surfaces de matériaux semi-conducteurs III-V notamment le phosphore d'indium InP(100).

Mes activités peuvent être divisées en 2 thèmes de recherche appartenant à des domaines différents :

- Etude de la nitruration de surfaces III-V sous ultra vide : domaine appliqué.
- Etude du transport des électrons dans les matériaux : domaine fondamental.

Ces 2 thèmes se complètent dans le sens où la modélisation du transport des électrons dans la matière est nécessaire à un suivi précis par spectroscopies électroniques de la réalisation in-situ d'interfaces complexes.

#### ***Thème 1 : Etude de la nitruration de surfaces III-V sous ultra vide***

Ce premier thème concerne la réalisation et l'optimisation des procédés de fabrication de structures à base de semi-conducteur III-V sous ultravide. En collaboration avec V. MATOLIN de l'université de Prague (République Tchèque - programme BARRANDE), nous avons mis au point deux sources d'azote :

- une source de type plasma radio-fréquence (RF)
- une source à décharge (GDS).

Ces deux sources nous ont permis d'étudier les premiers stades de la nitruration du phosphore d'indium (100). Cette étude est plus particulièrement axée sur les propriétés des différentes interfaces, déterminantes pour la réalisation d'hétérostructures de bonne qualité. Des structures de type transistors MIS et diodes Schottky à base de composés III-V tels que l'InP et l'InN peuvent être élaborées à l'échelle nanométrique. Les propriétés électriques dépendent fortement de l'interface entre les différents composés, il est donc important de connaître parfaitement la surface initiale ainsi que les différentes interfaces avant de passer à la réalisation de composants électroniques.

Les études in-situ sous ultravide sont réalisées en temps réel par spectroscopies électroniques (AES, EPES et EELS), et sont toutes associées à des modélisations permettant de comprendre les différents phénomènes se produisant à la surface. L'avantage de ces méthodes d'analyses : elles sont non destructives et sont très sensibles aux premières couches atomiques du matériau. En me basant sur des travaux antérieurs de l'équipe concernant l'enrichissement en indium métallique des surfaces d'InP(100), j'ai pu réaliser des couches minces de nitrure d'indium InN en recombinaison des atomes d'indium présent à la surface avec des atomes d'azote produits par une source GDS. Une étude expérimentale sur plusieurs paramètres a été nécessaire afin d'optimiser ce processus de nitruration : température du substrat, quantité d'indium sur la surface, pression d'azote dans l'enceinte, angle du flux d'azote sur la surface, etc... Ces couches se sont révélées être des couches passivantes thermiquement pour l'InP. En effet, j'ai pu mettre en évidence une meilleure tenue thermique des surfaces d'InP(100) :  $T > 450^{\circ}\text{C}$  grâce à une bonne nitruration de celles-ci. (température de dissociation de l'InP :  $380^{\circ}\text{C}$ ).

En collaboration avec l'université de Varsovie (programme PAI CNRS/Académie des Sciences de Pologne), j'ai réalisé une étude sur l'hydrogénation des couches d'InN. Nous nous sommes intéressés à

l'interaction des gaz avec les différentes structures réalisées sous ultravide. Un des principaux objectifs est la compréhension physique et technologique gouvernant l'adsorption des molécules gazeuses ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  ...).

Des mesures ex-situ intensité/tension et capacité/tension, m'ont permis de corréler les propriétés électriques des différentes structures à leur élaboration sous ultravide. Ces études ont fait l'objet de deux programmes CMEP (programme de coopération bilatérale entre la France et l'Algérie). Différents paramètres comme la densité d'états d'interface, la quantité de charges à l'intérieur de l'isolant peuvent être calculés à partir de ces mesures  $I(V)$  et  $C(V)$  à haute et basse fréquence.

Deux projets **au synchrotron ELLETRA** ont été acceptés du 17 au 21/12/2003 (7 Shifts) et du 10 au 16/05/2005 (18 shifts). J'ai participé aux différentes expériences et j'ai présenté ces résultats lors d'une conférence aux Journées MAGHREB-EUROPE sur Les Matériaux et leurs Applications aux Dispositifs Capteurs (MADICA) à Tunis du 29 Novembre au 1er décembre 2004, conférence intitulée : «Nitridation studies of InP(100) surfaces by synchrotron radiation».

***Les premiers résultats sur la nitruration des surfaces d'InP(100) ont fait l'objet de 8 articles dans des revues à comité de lecture, de plusieurs communications orales ainsi que d'une thèse (Matthieu PETIT) que j'ai co-encadré avec B. GRUZZA.***

Actuellement, mes recherches se tournent vers un épaissement de ces couches de nitrure en vue de réaliser des couches « tampons » pour la croissance de couches épaisses d'InN sur InP ayant un faible taux de dislocations. En effet, l'InN est un matériau difficile à synthétiser : sa température de dissociation est relativement faible ( $550^\circ C$ ) interdisant de ce fait la croissance d'InN à haute température. De plus, il existe peu de substrats adaptés à la croissance d'InN c'est-à-dire dont le paramètre de maille et le coefficient de dilatation thermique soient voisins.

L'étape d'épaissement des couches fait appel à la réalisation d'une mono-couche d'indium sur les 2 couches d'InN déjà réalisées et la nitruration de cet indium métallique afin de former 4 couches d'InN/InP(100).

***Les résultats attendus seront développés dans la thèse de Melle Sana BEN KHALIFA que je co-encadre avec B. GRUZZA-***

Toujours dans le cadre de la nitruration de surfaces III-V, je me suis intéressée à la nitruration de surfaces III-V masquées afin de réaliser des boîtes quantiques enfouies d'InN. J'ai eu l'opportunité de travailler avec O. AWITOR (récemment arrivé dans l'équipe) sur des masques nanoporeux à base d'oxyde d'aluminium réalisés par voie électrochimique. Ces masques possèdent des pores de taille nanométrique et sont déposés sur les surfaces d'InP(100). La première étape consiste à réaliser des « trous » de profondeur contrôlée par bombardement ionique sous ultravide sur la surface de l'InP. Je suis actuellement en train d'optimiser les différents paramètres expérimentaux : énergie des ions, temps de bombardement, divergence du faisceau. Les pores ainsi obtenus sont de taille nanométrique et sont répartis de manière contrôlée. La deuxième étape concerne la nitruration de ces pores à l'aide d'une source d'azote couplée à une cellule d'évaporation d'indium sous ultravide. Ces différentes étapes sont contrôlées par spectroscopies électroniques ainsi que par microscopies électroniques (MEB et TEM).

### ***Thème 2 : Etude du transport des électrons dans les matériaux***

La deuxième partie de mes activités concerne l'utilisation de méthodes Monte-Carlo pour la simulation de processus physiques. L'objectif de ce travail est de modéliser le cheminement des électrons élastiques dans la matière, en tenant compte des phénomènes d'interactions. Cette simulation informatique a pour but d'étudier non seulement des composés purs mais aussi des composés binaires et ternaires qui font l'objet d'expérimentations au LASMEA. Elle contribue de manière essentielle à la connaissance et à l'interprétation des résultats obtenus en spectroscopie de réflexion élastique (EPES).

A l'aide d'une méthode originale, basée sur une description couche par couche du matériau, j'ai réalisé un programme informatique rendant compte du cheminement des électrons élastiques dans les différentes couches du matériau. Le nombre d'électrons ressortant de la surface dépend de nombreux paramètres comme :

- la nature du matériau Z à étudier
- l'énergie des électrons incidents  $E_p$
- leur angle d'incidence  $\alpha$
- les angles de collections des analyseurs  $(\theta, \varphi)$

En fonction de ces différents paramètres, j'ai mis en place une représentation 3D des électrons réfléchis élastiquement par une surface. Cette représentation 3D de la quantité d'électrons élastiques permet de mieux interpréter les résultats expérimentaux obtenus en faisant varier soit l'angle d'incidence soit l'angle de collection des électrons. Les simulations donnent donc les distributions angulaires mais aussi les pourcentages des électrons réfléchis élastiquement par un substrat, et la profondeur atteinte par les électrons c'est-à-dire la profondeur étudiée.

La spectroscopie EPES associée à une simulation Monté-Carlo a pris un essor important et a été très largement utilisée pour déterminer le libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$  : paramètre fondamental intervenant dans tous les calculs permettant une analyse quantitative des résultats obtenus en spectroscopies électroniques. *J'ai participé à un programme de la communauté européenne COPERNICUS ayant pour but la « Détermination des paramètres standards décrivant le transport des électrons pour l'analyse quantitative par spectroscopies électroniques »*. En collaboration avec plusieurs laboratoires européens (Hongrie, Pologne, République Tchèque, Danemark et France), nous avons pu calculer ce paramètre pour des surfaces mono-élément mais aussi pour des composés binaires du type  $Au_xNi_{1-x}$ ,  $Au_xCu_{1-x}$ . Cette étude a fait l'objet de 14 publications dans des revues internationales.

En parallèle à cette étude, je me suis intéressée à une autre voie plus appliquée, en démontrant la possibilité de déterminer le nombre de couches déposées sur une surface en modulant l'énergie primaire de nos électrons incidents (Multi-Mode EPES). En effet, en modulant l'énergie primaire des électrons incidents, les électrons élastiques ressortant de la surface proviennent de plus ou moins profondément du matériau, ce qui permet d'être plus ou moins sensible aux premières couches atomiques du matériau. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes pour le suivi de dépôt sur une surface.

Enfin, la dernière étude que j'ai menée et qui est actuellement en cours de validation repose sur une modélisation de la rugosité des surfaces. En effet, ce paramètre jusqu'alors non pris en compte, joue un rôle déterminant sur l'intensité élastique. A l'aide d'une schématisation de la surface par des créneaux, j'ai pu démontrer l'importance de cette rugosité.

*Les résultats attendus seront développés dans la thèse de Samir CHELDA que je co-encadre avec L. BIDEUX.*

## ***BILAN ET ORIENTATION DES RECHERCHES :***

---

Parmi les semi-conducteurs III-V, le nitrure d'indium (InN) a reçu peu d'attention comparativement aux autres nitrures tels que le GaN, l'AlN et le BN, notamment du point de vue des applications. Cependant, l'InN est potentiellement intéressant pour la fabrication de cellules solaires ayant un bon rendement, pour la fabrication de composants fonctionnant dans les domaines haute fréquence grâce à des caractéristiques de transports supérieures à celles du GaN ou du GaAs. De manière à connaître et comprendre les différents phénomènes se produisant lors de la croissance de couches nitrurées, j'ai déposé et obtenu un projet au centre d'étude ELLETRA de Trieste afin de pouvoir utiliser le rayonnement synchrotron sur la ligne Materials Science Beamline (MSB). Cette technique permet d'analyser les couches nitrurées réalisées sous ultraviolet de manière non destructive. En faisant varier l'énergie d'excitation du rayonnement synchrotron, les techniques SR-UPS et SR-XPS permettent d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues à l'aide d'une source UV et X conventionnelle. La continuité des études sur la nitruration de surfaces d'InP(100) se fait tout naturellement par extension à des couches d'III-V poreuses.

Parallèlement à cette étude, je poursuis la détermination de paramètres standards décrivant le transport des électrons pour l'analyse quantitative par spectroscopies électroniques. En effet, la connaissance du libre parcours moyen inélastique ( $\lambda_i$ ) pour de basses énergies est très importante pour l'analyse

quantitative des surfaces par AES et XPS. Les valeurs de ce paramètre sont répertoriées dans le NIST Database 71, cependant les valeurs publiées pour les alliages et les composés sont très limitées. J'envisage donc d'étendre les simulations Monte-Carlo aux différents composés nitrurés tels que le GaN, l'AlN, le BN et l'InN. Pour cela, des études expérimentales sont à réaliser de manière à corréler expérience et théorie et obtenir les valeurs des libres parcours moyens. Très prochainement, nous allons mettre en place une technique d'imagerie basée sur la réflexion des électrons élastiques sous ultravide. Les résultats des simulations Monte-Carlo sur la connaissance du parcours des électrons dans la matière sera un atout important pour l'interprétation de ces clichés.

### ***COOPERATIONS INTERNATIONALES :***

---

Le travail que je viens d'exposer est le fruit de plusieurs échanges scientifiques avec d'autres chercheurs de pays étrangers réalisés à travers plusieurs programmes :

#### ***Participation à des programmes internationaux :***

- **COPERNICUS (1997-2002)** : Ce contrat Européen portait sur la détermination de paramètres standards décrivant le transport des électrons dans la matière. Ce paramètre fondamental est indispensable pour des analyses quantitatives par spectroscopies électroniques. J'ai participé à ce programme européen en concevant un programme informatique basé sur les méthodes Monte-Carlo et permettant de transcrire le parcours des électrons dans les matériaux. Ce programme est opérationnel et permet de simuler plusieurs types de structures AAAA, A/B/A/B et AA/BB. Parallèlement, j'ai réalisé des expériences par spectroscopies élastiques. Ces résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les résultats des simulations. J'ai participé à plusieurs réunions annuelles sur l'avancé des travaux des différents partenaires. (Clermont : 1997 et Barcelone : 2002 )

#### **- Run au Synchrotron ELLETRA (Italie)**

Je participe depuis plusieurs années à des projets déposés au synchrotron de Trieste (ELLETRA, Italie). Et j'ai eu la responsabilité d'un run qui a eu lieu au mois de Mai 2005.

- Projet n°2003170* : - Responsable du projet : Luc BIDEUX  
- Du 17/12/2003 au 21/12/2003 (7 Shifts)  
- Beamline : MATERIALS SCIENCE (MSB)
- Projet n°2004465* : - Responsable projet : Christine ROBERT-GOUMET  
- Du 10/05/2005 au 16/05/2005 (18 shifts)  
- Beamline : MATERIALS SCIENCE (MSB)
- Projet déposé en 2007* - Responsable du projet : Luc BIDEUX  
- Beamline : MATERIALS SCIENCE (MSB)

#### ***Participation à des échanges scientifiques :***

- **PAN (2006-2008)** : Ce programme d'échanges entre le CNRS et l'Académie des Sciences de Pologne (Université de Varsovie) concerne l'interaction de gaz (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO ...) avec des couches minces de matériaux complexes réalisées sous ultravide pour des applications dans le domaine des capteurs.

- dans le cadre d'un **programme CMCU (2004-2006)** entre l'université Blaise-Pascal et l'université de Monastir (Tunisie). J'ai réalisé un séjour d'une semaine en décembre 2004. Ce séjour m'a permis de discuter avec le responsable Tunisien sur l'avancé des travaux de Melle Sana BEN KHALIFA, étudiante en thèse que je co-dirige avec B. GRUZZA. Dans un même temps, j'ai participé au congrès MADICA se déroulant à Tunis en présentant les résultats obtenus sur la nitruration des surfaces InP(100) étudiées par rayonnement synchrotron ELLETRA de Trieste (conférence de 20 minutes).

- **POLONIUM (2002-2004)** : Ce programme d'Action Intégrée PAI avec l'Académie des Sciences de Pologne (Varsovie) concerne la caractérisation de couches minces de matériaux complexes pour des applications dans le domaine des capteurs. J'ai participé à ce programme en élaborant différentes surfaces semi-conductrices, et j'accueille régulièrement des chercheurs polonais.

- **BARRANDE (2000-2001)** : Ce programme d'Action Intégrée PAI avec l'Université Charles de Prague (République Tchèque) a permis l'étude de la formation d'interfaces par les méthodes de spectroscopies et diffractions électroniques. J'ai réalisé un séjour de dix jours dans l'équipe du professeur V. MATOLIN à Prague. Je me suis familiarisée aux techniques de spectroscopie de photoélectrons (ESCA). J'ai, de plus, participé à la thèse de Radek KAPSA en tant que membre du Jury. Cette thèse a été soutenue le 27/04/2000.

- **CMEP (1997-2002) et (2006-2010)** : Ce programme est un programme de recherche et de formations doctorales avec l'Université de Sidi-Bel-Abbès en Algérie. Il concerne l'utilisation des semi-conducteurs III-V dans les dispositifs électroniques. Dans le cadre de ce programme, j'ai élaboré des échantillons du type InP/InSb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et InP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que InN/InP(100). Ces différentes structures ont été étudiées électriquement par le partenaire algérien. Nous avons pu ainsi corréler les propriétés électriques obtenues aux méthodes d'élaboration des structures sous ultra-vide.

- **Support Relations Internationales de l'UBP** : Collaboration avec l'Université Charles de Prague (République Tchèque). Cet accord m'a permis d'accueillir plusieurs chercheurs de l'Université Charles. Ensemble, nous avons pu réaliser et concevoir deux sources d'azote de type différent (une source radiofréquence et une source de type plasma à décharge). Ces deux cellules permettent de « craquer » la molécule N<sub>2</sub> de manière à pouvoir nitrurer des surfaces semi-conductrices.

#### ***ENCADREMENT ET PARTICIPATION A L'ENCADREMENT :***

---

**Bénéficiaire de la Prime d'Encadrement Doctorale** entre 2000-2004 et 2005-2008

**Co-direction de 4 thèses entre 1998 et 2007** : voir ci-après

**Encadrements divers entre 2000 et 2007** : voir ci-après

Master 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> année de Physique et de Sciences Physiques,

Stages dans le cadre de Bourses Marie-Curie et dans le cadre d'échanges ERASMUS.

#### ***Encadrement de thèse :***

Nom du diplômé : Samir CHELDA soutenance prévue fin 2009

Diplôme : Thèse d'université Bourse MESR

Titre du travail : Simulation du parcours des électrons élastiques dans des micro- et nano- structures

Date début - fin : 1/10/2006 - 1/10/2009

Taux encadrements : 50 % - L. Bideux (50%) (directeur de thèse)

Nom du diplômé : Sana BEN KHALIFA soutenance prévue en septembre 2008

Diplôme : Thèse d'université

Titre du travail : Elaboration d'hétérostructures et de nanostructures de semiconducteurs III-V : caractérisations physico-chimique, optique et électrique.

Date début - fin : 1/09/2004 - 1/09/2008

Taux encadrements : 50 % - B. Gruzza (50%) (directeur de thèse)

Nom du diplômé : Matthieu PETIT soutenu le 8/11/2004

Diplôme : Thèse d'université Bourse MESR

Titre du travail : Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphore d'indium

Date début - fin : 1/10/2001 - 1/10/2004  
Taux encadrements : 50 % - B. Gruzza (50%) (directeur de thèse)

Nom du diplômé : Radek KAPSA soutenu le 27/04/2000  
Diplôme : Thèse d'université – thèse en co-tutelle avec l'université Charles de Prague (République Tchèque)

Titre du travail : Etude des propriétés et de la croissance des couches minces d'alumine préparées par la méthode de l'évaporation sous vide

Date début - fin : 01/10/1995 - 01/10/1999  
Taux encadrements : 50 % - GRUZZA (50%) (directeur de thèse)

***Encadrement de Master Recherche M1 et M2:***

Nom du diplômé : Bienvenu ZEFACK  
Diplôme : Master Recherche 2<sup>ème</sup> année STIC spécialité Optoélectronique, Microélectronique et Electromagnétisme

Titre du travail : Etude et réalisation de couches poreuses de semiconducteurs III-V (InP et GaAs). Etude par spectroscopies électroniques et microscopie électronique MEB.

Date début - fin : 1/02/2008 - 1/07/2008

Taux encadrements : 50 %

Nom du diplômé : Nicolas DALLE  
Diplôme : Stage Master 1<sup>ère</sup> année Physique Fondamentale

Titre du travail : Application d'une simulation Monte-Carlo sur le cheminement des électrons dans la matière – Effet de la rugosité de surface

Date début - fin : 1/04/2007 - 1/07/2007

Taux encadrements : 100 %

Nom du diplômé : Raissa DJONDGAN  
Diplôme : Master Recherche 2<sup>ème</sup> année STIC spécialité Optoélectronique, Microélectronique et Electromagnétisme

Titre du travail : Etude, réalisation et nitruration de couches poreuses sur InP. Etude par spectroscopies électroniques et microscopie électronique MEB.

Date début - fin : 1/02/2006 - 1/07/2006

Taux encadrements : 100 %

Nom du diplômé : François Régis MEDARD  
Diplôme : Master 1<sup>ère</sup> année Physique Fondamentale

Titre du travail : Etude du phosphore d'indium poreux par spectroscopie électronique

Date début - fin : 1/04/2005 - 1/07/2005

Taux encadrements : 50 % - L. Bideux (50%)

Nom du diplômé : Mohamed EL M'ZAKAR  
Diplôme : Master 2<sup>ème</sup> année option Opto et Micro-Electronique (OME)

Titre du travail : Caractérisation par spectroscopies électroniques de couches III-N

Date début - fin : 1/02/2005 - 1/07/2005

Taux encadrements : 50 % - L. Bideux (50%)

Nom du diplômé : Sophie PEDENON  
Diplôme : Maîtrise de Sciences Physiques

Titre du travail : Elaboration et caractérisation de structures III-N

Date début - fin : 1/03/2003 - 1/07/2003

Taux encadrements : 100 %.

***Encadrement d'élèves ingénieurs :***

Nom du diplômé : Damien LAMBOEUF  
Diplôme : Stage 2<sup>ème</sup> année d'ingénieur CUST – Génie Electrique  
Titre du travail : Réalisation et amélioration d'un système d'acquisition de spectres sous LABVIEW  
Date début - fin : 1/05/2006 - 1/07/2006  
Taux encadrements : 100 %

Nom du diplômé : Olivier BONENFANT  
Diplôme : Stage 2<sup>ème</sup> année d'ingénieur CUST – Génie Physique  
Titre du travail : Caractérisation par spectroscopie électronique de couches III-N  
Date début - fin : 1/06/2003 - 1/07/2003  
Taux encadrements : 100 %.

***Encadrement de stagiaires étrangers :***

Nom du diplômé : Pawel IRO CZ  
Diplôme : Thèse d'université - Stage de 12 mois dans le cadre ERASMUS  
Titre du travail : Mise au point d'une interface permettant une simulation Monte-Carlo du parcours des électrons dans la matière. Visualisation 3D du pourcentage des électrons recueillis  
Date début - fin : 1/01/2003 - 1/03/2003  
Taux encadrements : 50 % - GRUZZA (50%) (directeur de thèse)

Nom du diplômé : Sebastian ARABASZ  
Diplôme : Thèse d'université - Stage de 12 mois dans le cadre des bourses Marie Curie  
Titre du travail : Elaboration de structures III-V et étude par photoluminescence de la densité d'états de surface  
Date début - fin : 1/01/2003 - 1/01/2004  
Taux encadrements : 50 % - GRUZZA (50%) (directeur de thèse)

Nom du diplômé : Martin MEICZEK  
Diplôme : Thèse d'université - Stage de 6 mois dans le cadre ERASMUS  
Titre du travail : Elaboration de structures III-V et étude par photoluminescence de la densité d'états de surface  
Date début - fin : 1/06/2000 - 1/12/2000  
Taux encadrements : 50 % - GRUZZA (50%) (directeur de thèse)

***PARTICIPATION A DES JURYS DE THESE :***

---

**Le 27/04/2000 à Prague : Radek KAPSA**, Etude de la croissance de couches minces des métaux de transition sur les isolants par spectroscopies électroniques. Cette thèse entre dans le cadre d'un accord de co-tutelle entre l'Université Charles de Prague et l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand.

**Le 8/11/2004 à Clermont-Ferrand : Matthieu PETIT**, Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphore d'indium InP(100). Thèse de l'Université Blaise-Pascal de Clermont-Ferrand.

## **LISTE DES PUBLICATIONS :**

---

**Referee** de plusieurs revues internationales :

- Surface and Interface Analysis : 1.427
- Vacuum : 0.834
- Electrochemical and Solid States Letters: 2.009

**Articles dans des revues internationales avec comité de lecture : 42 (période 1995-2008)**

**2008 Surface Science 602 (2008) 2114-2120**

S. Chelda, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier

*Effect of surface roughness on EPES and AREPES measurements: Flat and crenels silicon surfaces*

**Surface and Coatings Technology, in Press (2008)**

M. Flori, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, **C. Robert-Goumet**, J.P.Cherre, H. de Baynast

*XPS, EPMA and microstructural analysis of a defective industrial plasmanitrided steel*

**Applied Surface Science, 254 (2008) 4738-4743**

M. Flori, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, **C. Robert-Goumet**

*A study of the 42CrMo4 steel surface by quantitative XPS electron spectroscopy*

**Applied Surface Science 254 (2008) 4150-4153**

L. Bideux, G. Monier, V. Matolin, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza

*XPS study of the formation of ultrathin GaN film on GaAs(100)*

**Journal of Luminescence, In press, (2008)**

S. Ben Khalifa, B. Gruzza, **C. Robert-Goumet**, M.Hjiri, L. Bideux, F. Saidi, L. Bèji, G. Bremond, H. Maaref

*Morphology and optical properties of p-type porous GaAs(100) layers made by electrochemical etching*

**Journal of Crystal Growth, In press, (2008)**

S. Ben Khalifa, F.Saidi, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza, H. Maaref, L. Bideux, F. Hassen  
*Study of thin Indium Nitride layers on InP (100) by Auger electron spectroscopy and photoluminescence.*

**Soumis à Applied Surface Science (2008)**

O.K. Awitor, **C. Robert-Goumet**, G. Monier, L. Bideux, Y. Sibaud, B. Zefack, B. Gruzza

*Indium marbles generated through nanoholes patterned InP surface process*

**2007 Surface Science 601 (2007) 3722**

M. Krawczyk , A. Bilinski, J.W. Sobczak, S. Ben Khalifa, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza, G. Monier

*Interaction of hydrogen with InN thin films elaborated on InP(100)*

**Applied Surface Science 253 (2007) 4445–4449**

**C. Robert-Goumet**, M. Petit, L. Bideux, B. Gruzza, G. Monier, V. Matolin, T. Skala, N. Tsud, K.C. Prince

*“Combined EELS, LEED and SR-XPS study of ultra-thin crystalline layers of indium nitride on InP (1 0 0)—Effect of annealing at 450°C”*

- Surface Science 601 (2007) 4531**  
 S. Ben Khalifa, B. Gruzza, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, G. Monier, F. Saidi, R. M'Ghaieth, M. Hjiri, R. Hamila, F. Hassen, H. Maaref, G. Bremond, L. Beji  
*Study of porous III–V semiconductors by electron spectroscopies (AES and XPS) and optical spectroscopy (PL): Effect of ionic bombardment and nitridation process*
- 2006 Materials Science and Engineering A 437 (2006) 254–258**  
 A. Talbi, Z. Benamara, B. Akkal, B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**, C. Varenne, N. Chamia  
*Nitridation of InP(1 0 0) substrates studied by XPS spectroscopy and electrical analysis*
- Materials Science and Engineering C 26 (2006) 378 – 382**  
 S. Arabasz, B. Adamowicz, M. Petit, B. Gruzza, **C. Robert-Goumet**, T. Piwonski, M. Bugajski, H. Hasegawa  
*Room temperature photoluminescence studies of nitrided InP(100) surfaces*
- Applied Surface Science 252 (2006) 7890–7894**  
 Z. Benamara, N. Mecirdi, B. Bachir Bouiadjra, L. Bideux, B. Gruzza, **C. Robert**, M. Miczek, B. Adamowicz  
*XPS, electric and photoluminescence-based analysis of the GaAs (1 0 0) nitridation*
- 2005 Surface Interface Analysis, 2005, volume 37, Pages 615-620**  
 M. Petit, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza  
*Passivation of InP(100) substrates: first stages of nitridation by thin InN surface overlayers studied by electron spectroscopies*
- 2004 Applied Surface Science, 2004, Volume 234, Issues 1-4, Pages 451-456**  
 M. Petit, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza, Z. Benamara, N. Bachir Bouiadjra, V. Matolin  
*Auger electronic spectroscopy and electrical characterisation of InP(100) surfaces passivated by N<sub>2</sub> plasma*
- Surface Science 566–568 (2004) 856–861**  
 M. Krawczyk, L. Zommer, J.W. Sobczak, A. Jablonski, M. Petit, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza  
*IMFP measurements near Au–Ni alloy surfaces by EPES: indirect evidence of submonolayer Au surface enrichment*
- Surface science 566-68 (2004) 1158 – 1162**  
 L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza, V. Matolin and **C. Robert-Goumet**  
*Surface modification of GaAs during argon ionic cleaning and nitridation: EELS, EPES and XPS studies*
- 2003 Applied Surface Science 212-13 (2003) 601 – 606**  
 M. Petit, Y. Ould-Metidji, **C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, V. Matolin  
*First stages of the InP(100) surfaces nitridation studied by AES, EELS and EPES*
- Applied Surface Science, 212-213 (2003) 667-673**  
 B. Gruzza, **C. Robert** and L. Bideux  
*EPES applied to the study of gold/alumina interfaces*
- 2002 Materials Sciences and Engineering C 21 (2002) 1-2 , 237-240**  
 B. Gruzza, **C. Robert**, L. Sfaxi, L. Bouzaïene, F. Hassen, H. Maaref  
*Study of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs heterostructures by EPES method*

- Surface and Interface Analysis, 2002 , vol. 33 , no 1 , 23 – 28**  
M. Krawczyk, A. Jablonski, L. Zommer, J. Toth, D. Varga, L. Kover, G. Gergely, M. Menyhard, A. Sulyok, Zs Bendek, B. Gruzza, **C. Robert**  
*Determination of inelastic mean free paths for AuPd alloys by elastic peak electron spectroscopy (EPES)*
- Vacuum 67 (2002) 125-129**  
B.Gruzza, B.Akal, L.Bideux, Z.Benamara, **C.Robert**  
*Study and characterization of the structures Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si and Au/Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si*
- 2001 Applied Surface Science, 175-176 (2001) 656-662**  
B.Gruzza, S.Merle, L.Bideux, **C.Robert**, L.Kover, J.Toth, V.Matolin  
*UHV aluminium oxide on silicon substrates : electron spectroscopies analysis and electrical measurements*
- Vacuum 63 (2001) 229-232**  
Y. Ould-Metidji, L. Bideux, V. Matolin, B. Gruzza, **C. Robert**  
*Nitridation of InP(100) surface studied by AES and EELS spectroscopies*
- Vacuum (2001) , vol. 62 , no 4 , 315 – 320**  
S. Tizi, Z. Benamara, M. Chellali, A. Talbi, B. Gruzza, S. Merle, **C. Robert**  
*Effect of InSb buffer layer in MIS structures based on InP*
- Surface and Interface Analysis 31 (2001), n°5, 415-420**  
M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, **C. Robert**, J. Pavluch, L. Bideux, B. Gruzza  
*Electron inelastic mean free paths (IMFPs) in binary Au-Cu alloys determined by elastic peak electron spectroscopy*
- 2000 Mater. sci. eng., B, Solid-state mater. adv. technol., vol. 77 , no 1 (2000), 19 - 23**  
M. Chellali, B. Akkal, S. Tizi, Z. Benamara, B. Gruzza, **C. Robert**, L. Bideux  
*Effect of InSb layer on the interfacial and electrical properties in the structures based on InP*
- Surf. Interface Anal. 30 (2000) 341-345**  
**C. Robert**, S. Zuber, L. Bideux, S. Merle, B. Gruzza, V. Nehasil, V. Matolin  
*Angular distribution of electrons elastically reflected from polycrystalline metals : Pd, In*
- Surf. Interface Anal. 30 (2000) 202-206**  
D. Varga, L. Kover, J. Toth, K. Tokesi, B. Lesiak, A. Jablonski, **C. Robert**, B. Gruzza, L. Bideux  
*Determination of yield ratios of elastically backscattered electrons for deriving inelastic mean free paths in solids*
- 1999 Applied Surface Science 144-45 (1999) 173-177**  
G. Gergely, A. Sulyok, M. Menyhard, J. Toth, D. Varga, A. Jablonski, M. Krawczyk, B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**  
*Experimental determination of the inelastic mean free path of electrons in GaSb and InSb*
- Microelectronics Journal 30 (1999) 625-629**  
B. Gruzza, **C. Robert**, L. Bideux, J.M. Guglielmacci  
*A study of the Au/Pd interface formation using the EPES method*
- Applied Surface Science 142 (1999) 465-469**

- S. Zuber, V. Nehasil, J. Pavluch, **C. Robert**, B. Gruzza, V. Matolin  
*Abilities of EPES in the field of the thin films growth investigation : Au on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*
- Journal of Surface Analysis vol 5 (1999) n°1 90-93**  
 B. Gruzza, **C. Robert**, L. Bideux, B. Peuchot, A. Jablonski  
*Angular distribution of elastically backscattered electrons and the depth of electron penetration*
- Vacuum 54 (1999) 201-204**  
 G. Gergely, A. Barna, A. Sulyok, C. Jardin, B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**, J. Toth, D. Varga  
*Crystalline effects in elastic peak electron spectroscopy*
- 1998 Thin Solid Films 317 (1998) 210-213**  
**C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, M. Cadoret, T. Lohner, M. Fried, E. Vazsonyi, G. Gergely  
*Spectroellipsometry and electron spectroscopy of porous Si thin films on p+ substrates*
- Surface and Interface Analysis 26 (1998) 177-181**  
 L. Bideux, S. Merle, **C. Robert**, B. Gruzza, Z. Benamara, S. Tizi, M. Chellali  
*Passivation of III-V compounds used for Metal-Insulator-InP(100) structures*
- Mathematics and Computers in Simulation 47 (1998) 419-427**  
**C. Robert**, B. Gruzza, L. Bideux, P. Bondot  
*A Monte Carlo study for electron elastic backscattering based on layered models for substrates*
- Vacuum 50 (1998) n°1-2, 237-242**  
 B. Gruzza, **C. Robert**, B. Peuchot, L. Bideux  
*Electrons elastically backscattered from Al, Ag and Au samples*
- Surface and Interface analysis 26 (1998) 903-907**  
 L. Bideux, **C. Robert**, S. Merle, B. Gruzza, E. Goumet, E. Gil-Lafon  
*Some applications of elastic peak electron spectroscopy for semiconductor surface studies*
- 1997 Applied Surface Science 115 (1997) 111-115**  
**C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, E. Vazsonyi, G. Gergely  
*Elastic reflection of electrons by porous silicon layers (PSL) surfaces. Effects of porosity*
- Semicond. Sci. Technol. 12 (1997) 1429-1432**  
**C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, T. Lohner, M. Fried, A. Barna, K. Somogyi, G. Gergely  
*Ellipsometry of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited on Si and InP*
- Synthetic Metals 90 (1997) 229-232**  
 Z. Benamara, S. Tizi, M. Chellali, B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**  
*Electrical characterization of alumina layers deposited by evaporation cell on Si and restructured InP substrates*
- 1996 Surface Science 352/354 (1996) 407-410**  
 L. Bideux, **C. Robert**, B. Gruzza, V. Matolin, Z. Benamara  
*Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> condensation on Si(100) and InP(100) substrates*
- Thin Solid Film, vol 289, 1-2 (1996) 295-299**  
 V. Matolin, V. Nehasil, L. Bideux, **C. Robert**, B. Gruzza  
*Vacuum evaporation of thin alumina layers*

**1995 Vacuum, 46, 5/6 (1995), 493-495**

B.Gruzza, L.Bideux, **C.Robert**, G.Salace, E.Vazsonyi, G.Peto, L.Guczi, G.Gergely  
*Interdisciplinary surface studies on porous silicon Si (PSi) - I - Elastic peak electron spectroscopy (EPES), valence band XPS and atomic force microscopy (AFM).*

**PARTICIPATIONS A DES CONGRES NATIONAUX ET INTERNATIONAUX (période 1995-2008) :**

**2008 JSI 2008 - Journées Surfaces et Interfaces** – Grenoble, 28-30 janvier,  
*Etude de l'effet de la rugosité de surface sur les mesures EPES et AREPES*  
Samir Chelda, **C.Robert-Goumet**, B.Gruzza, L.Bideux, G.Monier

**2007 JSI 2007 - Journées Surfaces et Interfaces** - Institut des NanoSciences de Paris, 29-31 Janvier 2007  
*1- Evolution des surfaces d'InP(100) bombardées ioniquement et nitrurées – Etude Auger et AFM/STM*

B. Gruzza, **C. Robert-Goumet**, S. Ben Khalifa, G. Monier, L. Bideux, O.K. Awitor, S. Zuber, P. Mazur

*2- Réalisation de micro et nanopores auto-organisés sur des surfaces d'InP(100) : première étape d'élaboration de boîtes InN enfouies*

**C. Robert-Goumet**, O.K. Awitor, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, T. Devers, M. Vayer, J.C. Keay, M.B. Johnson

**ECASIA '07 - 12th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis** - Bruxelles 9-14 septembre 2007 :

*1- Hydrogenation of InN thin films growth on InP(100): thermal and chemical evolution of C and O surface contaminants*

M. Krawczyk, A. Biliński, J.W. Sobczak, S. Ben Khalifa, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza, G. Monier

*2- Realisation of self-organised nanopores on InP and GaAs : growth of InN/InP(100) and GaN/GaAs(100) dots*

L. Bideux, **C. Robert-Goumet**, O.K. Awitor, B. Gruzza, G. Monier, T. Devers, J. Keay, M. Johnson

**2006 ELSPEC 2006 - 2ème Conférence Francophone sur les Spectroscopies d'électrons**, 3-6 Avril 2006, INSTN de Saclay,

*Etude par spectroscopies électroniques (SR-XPS, EELS) du recuit de films ultra-minces d'InN sur substrats d'InP(100)*

**C. Robert-Goumet**, M. Petit, L. Bideux, B. Gruzza, G. Monier

**ECOSS-24 - 24th European Conference on Surface Science**, 4-8 septembre 2006, Paris, France

*1- Study of porous III-V Semiconductors by electron spectroscopy (AES and XPS) and optical spectroscopy(PL) - Effect of ionic bombardment and nitridation process*

S.Ben Khalifa, **C. Robert-Goumet**, L.Bideux, G.Monier, B.Gruzza, F.Saidi, R. M'Ghaieth, M.Hjiri, R.Hamila, F.Hassen, H.Maaref, G.Bremond, L.Bèji

*2- Interaction of hydrogen with InN thin films elaborated on InP(100)*

M. Krawczyk, A. Biliński, S. Ben Khalifa, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza, G. Monier

- 2004 E-MRS Fall Meeting 2004, du 6 au 10 septembre 2004, Varsovie, Pologne**  
*Nitridation of InP(100) surfaces studied by Synchrotron Radiations X-ray Photoelectron Spectroscopy (SRXPS)*  
M. Petit, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza, D. Baca, V. Matolin
- MADICA, Décembre 2004, Tunis, Tunisie**  
*Nitridation studies of InP(100) surfaces by synchrotron radiation*  
**C. Robert-Goumet**, M. Petit, B. Gruzza, V. Matolin
- 2003 ECOSS-22, 7-12 septembre 2003, Prague, république Tchèque**  
1- *Correction of the DESA 100 electron spectrometer for surface excitation studies*  
**C. Robert-Goumet**, B. Gruzza, G. Gergely, M. Menyhard
- 2- *Surface modification of GaAs(100) during ionic cleaning and nitridation: EELS and XPS study*  
L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza, V. Matolin, **C. Robert-Goumet**
- ICFSI-9, septembre 2003, Madrid, Espagne**  
1- *XPS, electric and photoluminescence-based analysis of the GaAs(100) nitridation*  
M. Petit, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza, V. Matolin
- 2- *The InP(100) Surfaces Nitridation Mechanisms Studied by AES and EELS in Real Time and by Electrical Measurements*  
M. Petit, **C. Robert-Goumet**, **B. Gruzza**
- Congrès E-MRS Fall Meeting 2004, du 6 au 10 septembre 2004, Varsovie, Pologne**  
*Nitridation of InP(100) surfaces studied by Synchrotron Radiations X-ray Photoelectron Spectroscopy (SRXPS)*  
M. Petit, **Ch. Robert-Goumet**, N. Bachir Bouiadjra, L. Bideux, B. Gruzza
- 2002 JSI 2002, du 30 janvier au 1er février 2002, Toulouse, France**  
*Premiers stades de la nitruration de la surface d'InP(100)*  
M. Petit, Y. Ould-Metidji, **C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, V. Matolin
- 11-ICSFS, 8-12 juillet 2002, Marseille, France**  
*First stages of the InP(100) surfaces nitridation studied by AES, EELS and EPES*  
M. Petit, **C. Robert**, B. Gruzza, Y. Ould-Metidji, L. Bideux, V. Matolin
- 2001 E-MRS, Juin 2001, Strasbourg, France**  
*XPS study of nitridation of InP(100) and GaAs(100) with radiofrequency source*  
Y. Ould-Metidji, L. Bideux, B. Gruzza, **C. Robert**, V. Matolin, M. Miczek
- ECASIA '01, Octobre 2001, Avignon, France**  
*Study of InP and GaAs(100) nitridation by x ray photoelectron spectroscopy*  
Y. Ould-Metidji, L. Bideux, B. Gruzza, **C. Robert**, V. Matolin
- MADICA'01, 29-31 Octobre 2001, Hammamet, Tunisie**  
*Study of alumina electrical properties as function of deposition rate and the layers thickness*  
B. Gruzza, B. Akkal, Z. Benamara, L. Bideux, S. Merle, **C. Robert**
- 2000 Workshop on Inelastic Mean Free Path IMFP(2000), Budapest (Hongrie) 27-30 janvier 2000**  
1- *Determination of the inelastic mean free path of electrons in AuPd alloys*

M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, M. Menyhard, Z. Benedek, G. Gergely, J. Toth, D. Varga, B. Gruzza, **C. Robert**

*2- Electron inelastic mean free paths in the AuCu alloys determined by elastic-peak electron spectroscopy using different spectrometers*

M. Krawczyk, A. Jablonski, L. Zommer, J. Pavluch, **C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza

*3- The IMFP in some ternary amorphous metals*

G. Gergely, Z. Benedek, L. Varga, L. Pogany, J. Toth, D. Varga, **C. Robert**, B. Gruzza, L. Bideux, B. Lesiak, M. Krawczyk

**20th International Seminar on Surface Physics, Kudowa, Pologne 15-19 juin 2000**

*1- U.H.V. deposits of aluminum oxide on silicon samples : AES, XPS, RBS and electrical results*

B. Gruzza, S. Merle, **C. Robert**, L. Bideux, M. Jacquet, A. Jablonski, M. Krawczyk

*2- Determination of the inelastic mean free path of electrons in AuPd alloys, using EPES-REELS*

M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, M. Menyhard, Zs Benedek, G. Gergely, A. Toth, D. Varga B. Gruzza, **C. Robert**

*3- Electron spectroscopies study of Ga/InP (100), nitrogenation and oxidation*

Y. Ould Metidji, L. Bideux, B. Gruzza, **C. Robert**, V. Matolin

*4- A principle for the determination of the IMFP values*

B. Gruzza, **C. Robert**, L. Bideux

**1999 ECASIA '99, Seville (Espagne) 4-8 octobre 1999**

*1- Study of different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers deposited on Si using AES, XPS and electrical measurements techniques.*

S. Merle, **C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, M. Jacquet, A. Jablonski, M. Krawczyk

*2- Angular distribution of electrons elastically reflected from polycrystalline metals : Pd, In*

**C. Robert**, S. Zuber, L. Bideux, S. Merle, B. Gruzza, V. Nehasil, V. Matolin

*3- Determination of yield ratios of elastically backscattered electrons for deriving inelastic mean free paths in solids*

D. Varga, L. Kover, J. Toth, K. Tokesi, B. Lesiak, A. Jablonski, **C. Robert**, B. Gruzza, L. Bideux

**1998 19th International Seminar on Surface Physics, Polonica Zdroj Pologne 15-19 juin 1998**

*1- Crystalline effects in elastic peak electron spectroscopy*

G. Gergely, C. Jardin, B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**

*2- A study of the Au/Pd interface formation using the EPES method*

B. Gruzza, **C. Robert**, L. Bideux, J.M. Guglielmacchi

**ICSFS-9 (International Conference on Solid Films and Surfaces), Copenhagen (Danemark) 6-10 Juillet 1998**

*Abilities of EPES in the field of thin films growth investigation: Au on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

S. Zuber, V. Nehasil, J. Pavluch, **C. Robert**, B. Gruzza, V. Matolin

**PSA-98, International Symposium on Practical Surface Analysis, Shimane (Japon) 19-21 octobre 1998**

*1- Study of different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers deposited on semiconductor using AES, XPS and electrical measurements techniques*

S. Merle, **C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, A. Jablonski, M. Krawczyk

*2- Picturing the elastic peak electron spectroscopy*

B. Gruzza, **C. Robert**, L. Bideux, B. Peuchot, A. Jablonski

**JMSM'98, 9-11 Novembre 1998, Annaba, Algérie.**

*Caractérisation électrique et surfacique des structures Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InSb/InP*

S. Tizi, Z. Benamara, M. Chellali, A. Boudissa, B. Gruzza, **C. Robert**

**1997 Program on compound Semiconductors XXVII, Paris 31 aout-5 septembre 1997**

*Alumina condensation on InP(100) and InSb/InP(100) substrates*

L. Bideux, **C. Robert**, S. Merle, B. Gruzza, Z. Benamara

**ECASIA'97, Göteborg Suède, 16-20 juin 1997**

*Experimental determination of the inelastic mean free path (IMFP) of electrons in GaAs and InP.*

G. Gergely, M. Menyhard, A. Jablonski, M. Krawczyk, D. Varga, J. Toth, L. Kover, B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**

**JSI - 11èmes journées Surfaces et Interfaces, Villeurbanne 30-31 janvier 1997**

*Etude du silicium poreux hydrogéné par spectroscopie des électrons élastiques (EPES)*

B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**, G. Gergely, E. Vazsonyi

**ECOSS 1997 - Enshede - Pays Bas**

*1- Passivation of III-V compounds used for Metal-Insulator-InP(100) structures*

L. Bideux, S. Merle, **C. Robert**, B. Gruzza, Z. Benamara, S. Tizi, M. Chellali

*2- Electron spectroscopies used in the study of InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> structures*

L. Bideux, **C. Robert**, B. Gruzza, E. Goumet, J. Napiarela, E. Gil-lafon, R. Cadoret

**1996 10<sup>th</sup> International Conference on Thin Films - Salamanca (Espagne) du 23/09 au 27/09/96**

*Spectroellipsometry (SPE) and electron spectroscopy of porous Si thin films (PSL) on p<sup>+</sup> Si substrates*

L. Bideux, **C. Robert**, B. Gruzza, A. Yassfy, M. Cadoret, T. Lohner, M. Fried, E. Vazsonyi, G. Gergely

**MADICA, Monastir, Tunisie, 28-30 octobre 1996**

*Caractérisation surfacique et électrique des couches d'alumine déposées par cellule d'évaporation sur des substrats de Si et d'InP restructurés*

Z. Benamara, S. Tizi, M. Chellali, L. Bideux, B. Gruzza, **C. Robert**

**International conference on extended defect in semiconductors, Giens, France, 8-12 septembre 1996**

*Electronical characterization and optimisation of traps density at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InP interface*

Z. Benamara, S. Tizi, M. Chellali, L. Bideux, B. Gruzza, **C. Robert**

**18th International Seminar on Surface Physics, Polonica Zdroj Pologne 10-14 juin 1996**

*Ellipsometry of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited on Si and InP*

**C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, T. Lohner, M. Fried, A. Barna, G. Gergely

**1995 CMSM-1, Second National Meeting on Computational Methods in Solids and Molecules, Sidi Bel Abbès, Aout 23-24, (1995), Algérie**

*1- Modélisation et caractérisation des structures MIS de type "Hg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si*

M.Chellali, **C.Robert**, S.Tizi, L.Bideux, Z.Benamara, B.Gruzza

*2- Etude des différentes étapes d'élaboration des couches d'alumine déposées par cellules d'évaporation pour la réalisation de structure Hg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InP*

M.Chellali, S.Tizi, Z.Benamara, **C.Robert**, B.Gruzza

**ECOSS, Lille France, 4-8 septembre 1995**

*Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>condensation on Si(100) and InP(100) substrates*

L. Bideux, **C. Robert**, B. Gruzza, V. Matolin, Z. Benamara

**ECASIA'95, Montreux Switzerland, 9-13 octobre 1995**

*Porosity effects in elastic reflection of electrons on porous silicon layers (PSL), formed on p and p<sup>+</sup> type substrates*

**C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, E. Vazsonyi, G. Gergely

**International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy, Montpellier, France, juillet 1995**

*Characterization of sputter-cleaned porous silicon layers (PSL) by multi-angle spectroscopy ellipsometry*

A. Yassfy, M. Mihailovic, M. Cadoret, **C.Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, E. Vazsonyi.

## Partie 1. Interactions élastiques des électrons avec la matière - Développement des méthodes d'analyse par spectroscopies électroniques : EPES et MM-EPES.

---

### I- Introduction

Lorsqu'un faisceau mono-énergétique d'électrons arrive sur la surface d'un matériau, les électrons incidents interagissent avec les atomes du solide et peuvent ressortir de la surface avec des énergies cinétiques diverses qui permettent d'obtenir une analyse spectrale. La plupart des électrons réfléchis par la surface possèdent une très faible énergie de l'ordre de quelques électronvolts mais certains possèdent la même énergie que les électrons incidents (ou électrons primaires  $E_p$ ) : ce sont **les électrons rétrodiffusés élastiquement**. Cet effet joue un rôle important dans plusieurs techniques expérimentales comme par exemple : en diffraction des électrons lents (LEED), en spectroscopie de potentiel apparent (DAPS : disappearance-potential spectroscopy), ou en microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans les années 80, une nouvelle méthode d'analyse a vu le jour sous l'acronyme EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy) proposé par G. Gergely [1,2,3] désignant la spectroscopie associée au pic élastique. Elle permet de déterminer le rendement de rétrodiffusion élastique  $\eta_e$  défini comme le rapport entre le courant d'électrons élastiquement réfléchis et le courant primaire des électrons incidents. Cette spectroscopie s'est avérée être une méthode de caractérisation très sensible à la surface et non destructive. Cependant, elle doit être associée à une simulation Monte-Carlo décrivant le parcours des électrons dans la matière afin d'obtenir des résultats quantitatifs. Plusieurs algorithmes de calcul ont été développés pour décrire ce parcours par différents auteurs A. Jablonski [4,5], et plus récemment A. Dubus [6]. Parallèlement, B. Gruzza [7] a développé une approche différente qui s'appuie sur des modèles en couches atomiques permettant de décrire la structure du matériau.

Au cours de mes années de recherche, j'ai développé un algorithme s'appuyant sur les modèles couche par couche développés par B. Gruzza et P. Bondot [8-9] afin de décrire le parcours des électrons dans la matière. Dans une première partie, je vais rappeler l'approche théorique de la diffusion élastique des électrons puis présenter les différents paramètres utiles à la simulation Monte-Carlo. Nous allons voir que le coefficient de réflexion élastique ainsi obtenu dépend de plusieurs paramètres comme les angles d'incidence et de collection des électrons, l'énergie des électrons primaires, la nature de la surface à analyser... Les résultats ainsi obtenus sont valables pour des structures du type AAAA, AABB et ABAB.

Dans une seconde partie, je m'attacherai à présenter les différents résultats obtenus sur des composés purs : Pd, In, Ag, Ni et sur des composés binaires : InSb, GaSb ainsi que sur des alliages binaires :  $Au_xCu_{1-x}$ ,  $Au_xNi_{1-x}$ . La spectroscopie EPES a pris un essor important et a été très largement utilisée pour déterminer le libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$ . Ce paramètre est fondamental et intervient dans tous les calculs permettant une analyse

quantitative des résultats obtenus en spectroscopies électroniques. De manière à calculer ce paramètre, l'EPES doit être associée à une simulation Monte-Carlo décrivant le parcours des électrons dans la matière. Citons plusieurs travaux d'A. Jablonski et C.J. Powell sur ce thème [10,11,12]. Cette étude a fait l'objet d'un programme européen COPERNICUS dirigé par B. Gruzza, auquel j'ai participé, concernant la détermination du libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$ .

Dans une troisième partie, nous allons voir que la spectroscopie EPES est très sensible à la surface des matériaux. Cet aspect permet de déterminer la composition de différentes couches superficielles de la surface. Cette voie plus appliquée a fait l'objet de très peu de publications, citons cependant V. Nehasil [13] ainsi que K. Masek [14]. Je présenterai ici, les résultats que j'ai obtenus pour différents dépôts tels que *Au/Al*, *Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *Au/Pd*, *Au/InP* ou encore les résultats d'une étude d'un système *Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*. Nous verrons que l'EPES associée à une simulation Monte-Carlo s'est avérée être très complémentaire aux autres spectroscopies plus classiques comme la spectroscopie Auger. De plus, une originalité de nos simulations réside dans la possibilité de connaître la profondeur atteinte par les électrons réfléchis élastiquement. C'est pourquoi, en faisant varier l'énergie primaire des électrons incidents, il est alors possible de déterminer par exemple le nombre de couches déposées. En effet, selon l'énergie primaire, les électrons élastiques proviennent de plus ou moins profondément du matériau, ce qui permet à la méthode d'être plus ou moins sensible aux premières couches atomiques du substrat. Cette spectroscopie sera nommée MM-EPES (Multi-Mode EPES).

Enfin, la dernière partie traite d'une étude que j'ai menée et qui est actuellement en cours de validation sur une modélisation de la rugosité des surfaces. Je présenterai les résultats obtenus sur une surface de silicium « lisse » et « rugueuse ». Nous allons voir que l'effet de la rugosité, jusqu'alors non pris en compte, est un paramètre jouant un rôle déterminant sur l'intensité élastique.

## II- Parcours des électrons dans les matériaux

### II-1 Interactions des électrons avec la matière :

Le faisceau primaire d'électrons est caractérisé par son énergie  $E_p$ , son intensité  $I_p$  et son angle d'incidence  $\alpha$  par rapport à la normale à la surface. Dans le matériau, les électrons subissent des interactions élastiques ou inélastiques. Leur principale caractéristique est leur énergie cinétique. La figure 1 représente le spectre total des électrons sortant de la surface d'un échantillon lorsque la source primaire est un canon à électrons. Les spectroscopies associées aux différentes régions sont les suivantes :

- EPES : Elastic Peak Electron Spectroscopy associée aux électrons primaires rétrodiffusés élastiquement (région 1)
- AES : Auger Electron Spectroscopy : associée aux électrons Auger (région 2)
- EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy : associée aux électrons primaires ayant subi des pertes d'énergie caractéristiques (région 3)

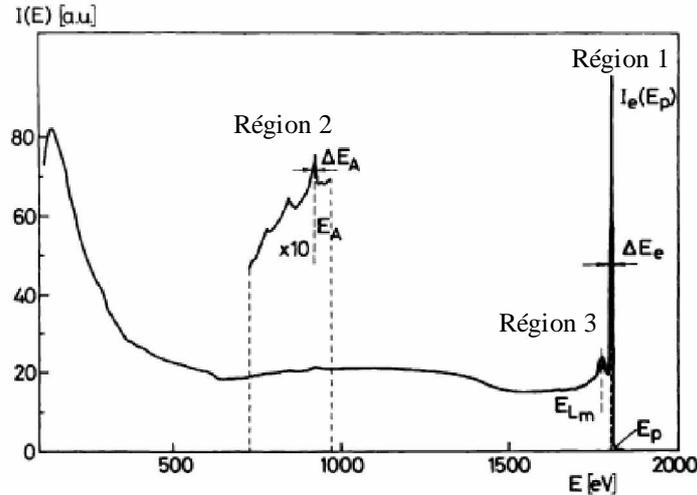


Figure 1 : Distribution des électrons rétrodiffusés sous excitation électronique

Nous allons nous intéresser plus particulièrement au pic élastique (région 1) et démontrer que l'intensité du pic élastique dépend de plusieurs paramètres entre autres :

- des angles de diffusion élastique liés aux propriétés de réflexion des électrons par les atomes  $Z$  de la surface,
- du libre parcours moyen inélastique du matériau ( $\lambda_i$  : IMFP).
- de l'énergie primaire des électrons incidents,
- ainsi que des angles d'incidence et de collection des électrons.

## II-2 Approche théorique de la diffusion élastique :

Le problème du choc entre atomes et électrons a été traité pour la première fois par des méthodes de mécanique ondulatoire par M. Born [15]. Si l'on ne considère que les chocs élastiques subis par les électrons : les électrons incidents d'énergie  $E_p$  arrivent sur une surface et seront réémis élastiquement s'ils n'ont subi aucune interaction inélastique dans le matériau. Après une interaction élastique les électrons sont alors diffusés dans une direction qui fait un angle  $\theta$  avec la direction initiale et d'un angle  $\varphi$  par rapport au plan d'incidence (voir figure 2). La diffusion est coulombienne avec les atomes du substrat.

Le faisceau d'électrons peut être représenté par un train d'ondes, ayant une longueur d'onde égale à  $\lambda_b = h/mv$ , où  $v$  est la vitesse et  $m$  la masse des électrons, conformément à l'hypothèse de M.L. de Broglie [16].

La fonction d'onde associée aux électrons non diffusés est une onde plane incidente  $\psi_i$  et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi_i = A \exp[i(kz - \omega t)]$$

$$\text{avec } k = \frac{2\pi}{\lambda_b}, \omega = \frac{2\pi W}{h}, W = \frac{1}{2}mv^2$$

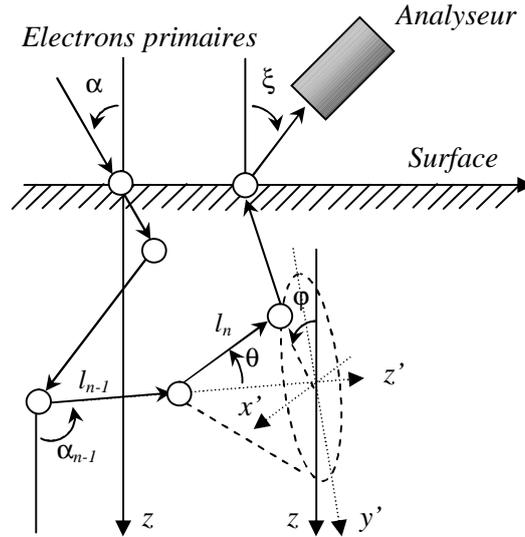


Figure 2 : Schématisation de la diffusion élastique des électrons par un atome. Définition des angles de diffusion ( $\theta$  et  $\phi$ )

L'onde diffusée  $\psi_d$  par les atomes est alors sphérique et peut s'écrire sous la forme:

$$\psi_d = \frac{f(\theta)}{r} \exp[i(kz - \omega t)]$$

avec  $f(\theta)$  : l'amplitude de diffusion,  
 $r$  : la distance par rapport à l'atome diffuseur

L'atome diffuseur peut être assimilé à un champ statique, par exemple le champ Hartree Fock ou le champ Thomas Fermi Dirac, cela conduit à négliger la polarisation de l'atome due à l'électron diffusé. L'énergie potentielle de l'électron dans le champ de l'atome est une fonction bien définie  $V(r)$  à la distance  $r$  du noyau diffuseur. De plus, cette fonction est indépendante de la vitesse de l'électron. Par la suite, aux énergies considérées, nous avons fait appel au potentiel à symétrie sphérique du cristal selon Thomas-Fermi-Dirac [17].

La fonction d'onde totale  $\psi$  est la somme de l'onde incidente et de l'onde diffusée et est solution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\psi = \psi_i + \psi_d$$

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

La solution de Faxen et Holtmark [18] conduit à développer la fonction d'onde incidente en une série de termes de petites amplitudes. Loin du centre diffuseur, le potentiel est considéré comme nul, la solution pour les ondes incidente et diffusée sera de la forme :

$$\Psi_i(r, \theta) = A_i \frac{\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\theta) \cdot g_n(r)}{r} \quad \text{et} \quad \Psi_d(r, \theta) = A_d \frac{\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\theta) \cdot G_n(r)}{r}$$

Où  $A_i$  et  $A_d$  sont des constantes liées respectivement à l'onde incidente et à l'onde diffusée,  
 $P_n(\cos\theta)$  : les polynômes de Legendre d'ordre  $n$   
 $g_n(r)$  et  $G_n(r)$  : les solutions de la série d'équations différentielles suivantes :

$$\frac{d^2 g_n}{dr^2} + \left( k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2 G_n}{dr^2} + \left( k^2 - \frac{8\pi^2 mV(r)}{h^2} - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) = 0$$

Pour déterminer l'expression complète des amplitudes des fonctions d'ondes incidente et diffusée, on considère uniquement les solutions asymptotiques des équations différentielles donnant les facteurs  $g_n$  et  $G_n$  lorsque  $r$  tend vers l'infini. Il vient alors :

$$\Psi_i(r \rightarrow \infty, \theta) = A_i \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\theta) \frac{\sin\left(kr - \frac{n\pi}{2}\right)}{kr}$$

et

$$\Psi_d(r \rightarrow \infty, \theta) = A_d \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\theta) \frac{\sin\left(kr - \frac{n\pi}{2}\right) + \delta_n}{kr}$$

L'expression de l'onde diffusée diffère de celle de l'onde incidente d'une constante  $\delta_n$ . Celle-ci représente le déphasage entre les deux ondes suite à l'interaction. Au moment de l'interaction, l'onde diffusée se propage par rapport à l'onde incidente avec une différence de phase qui s'accroît progressivement tant que l'action du potentiel diffuseur influe sur l'électron. Au-delà d'une certaine distance, l'action du potentiel devient négligeable, et la différence de phase demeure constante et vaut  $\delta_n$ .

Le calcul des constantes  $A_i$  et  $A_d$  en utilisant les conditions aux limites permettent d'obtenir l'expression finale de l'amplitude de l'onde diffusée :

$$\Psi_d(r \rightarrow \infty, \theta) = (2ik)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (e^{2i\delta_n} - 1) P_n(\cos\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

Le flux d'électrons diffusés traversant une surface  $dS$  éloignée pourra alors s'écrire :

$$\Phi_d = N |\Psi_d|^2 v dS = N |\Psi_d|^2 v r^2 d\Omega = Nv |f(\theta)|^2 d\Omega$$

avec  $N$  : la densité d'électrons primaires et  $v$  la vitesse des électrons.  
 $|\Psi_d|^2$  est donc la probabilité de diffusion de l'électron.

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

$$\frac{\Phi_d}{\Phi_i} = \frac{Nv |f(\theta)|^2}{Nv} d\Omega = |f(\theta)|^2 d\Omega = d\sigma$$

Avec  $\Phi_i = Nv$  : le flux d'électrons incidents.  
 $d\sigma$  est donc la section efficace différentielle.

On obtient alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = A^2 + B^2$$

$$A = (2ik)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) [\cos(2\delta_n) - 1] P_n(\cos\theta)$$

$$B = (2ik)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) [\sin(2\delta_n)] P_n(\cos\theta)$$

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

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = 2\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta$$

En intégrant sur tous les angles, on obtient la section efficace totale de diffusion [19]:

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^{\pi} |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta$$

La figure 3 représente les variations des sections efficaces différentielles  $d\sigma/d\Omega = f(\theta)^2$  pour deux éléments de numéros atomiques très différents (Si : Z=14 et Au : Z=79) et pour différentes énergies en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ . Ces courbes ont été calculées à l'aide du potentiel sphérique Thomas-Fermi-Dirac  $V(r)$ , en utilisant la méthode de la fonction d'onde partielle [17].

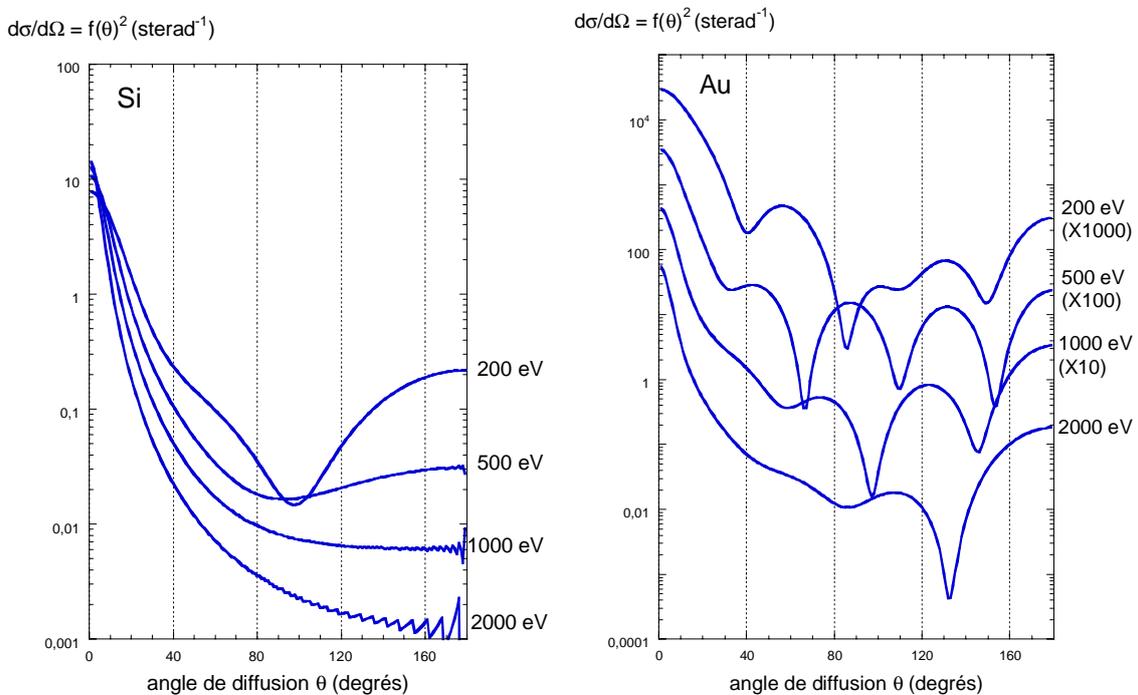


Figure 3 : Variations de la section efficace différentielle ( $d\sigma/d\Omega$ ) pour différentes énergies primaires et pour deux éléments atomiques : Si Z=14 (à gauche) et Au Z=79 (à droite).

Il apparaît que ces sections différentielles  $d\sigma/d\Omega$  diminuent avec l'énergie des électrons tandis qu'elles augmentent généralement avec le numéro atomique. Des oscillations apparaissent et sont plus prononcées pour les éléments lourds à basse énergie.

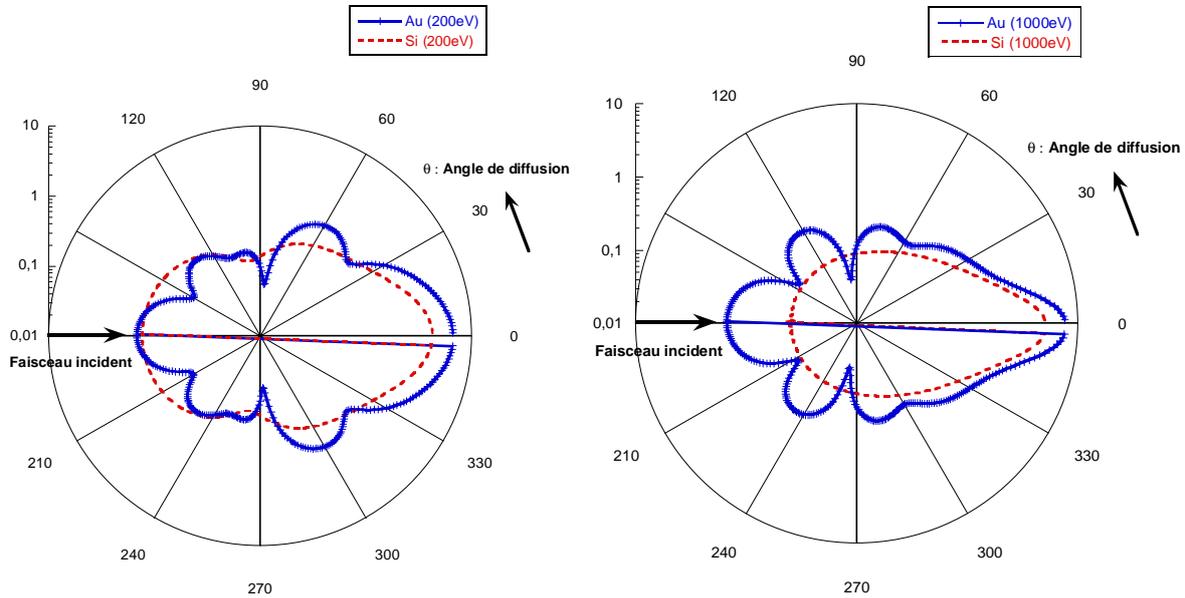


Figure 4 : Variation de l'amplitude de diffusion des électrons  $f(\theta)$  pour deux éléments atomiques : Si et Au pour des énergies primaires de 200 eV (à gauche) et 1000 eV (à droite).

La figure 4 représente l'amplitude de diffusion  $f(\theta)$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ . On observe que quelle que soit l'énergie primaire, la diffusion vers l'avant est la plus importante indépendamment du numéro atomique.

### II-2.1 Calcul du déphasage entre l'onde incidente et l'onde diffusée :

A l'aide des différentes formules mathématiques précédentes, le plus gros problème est de calculer le terme  $\delta_n$  : déphasage entre l'onde incidente et l'onde diffusée. Ce calcul passe par la résolution d'équations différentielles très complexes qui ne peuvent être résolues que de manière numérique. La démarche adoptée est celle de la méthode de W. E. Milne[20] qui permet de faire une résolution numérique des équations différentielles :

- La première étape consiste en un calcul d'une solution sous forme d'une série pour connaître les conditions initiales.
- La deuxième étape est un calcul numérique par la méthode de Milne des fonctions d'onde  $\Psi_i$  et  $\Psi_d$  en choisissant comme potentiel  $V(r)$ , le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac sur une distance  $r_0$ . Dès que les fonctions d'onde ne sont plus sous influence du potentiel, le déphasage est calculé à chaque passage à 0 des fonctions d'onde.

*Remarque :* le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac peut être négligé à partir d'une distance  $r_0$ . Il est valable uniquement pour des énergies du faisceau primaire supérieures à 50 eV, en effet, il ne tient pas compte de certains effets physiques comme l'échange d'électrons. Le calcul précédent ne sera donc utilisable que pour des énergies supérieures à cette valeur.

Les résultats ainsi obtenus pour  $f(\theta)$  sont en bon accord avec ceux publiés par M. Fink et J. Ingram [21] obtenus avec un potentiel relativiste de Hartree-Fock-Slater ainsi qu'avec les résultats obtenus par A. Jablonski [22] aussi réalisés avec le potentiel de Thomas Fermi Dirac mais avec une toute autre méthode de calcul. (voir figure 5)

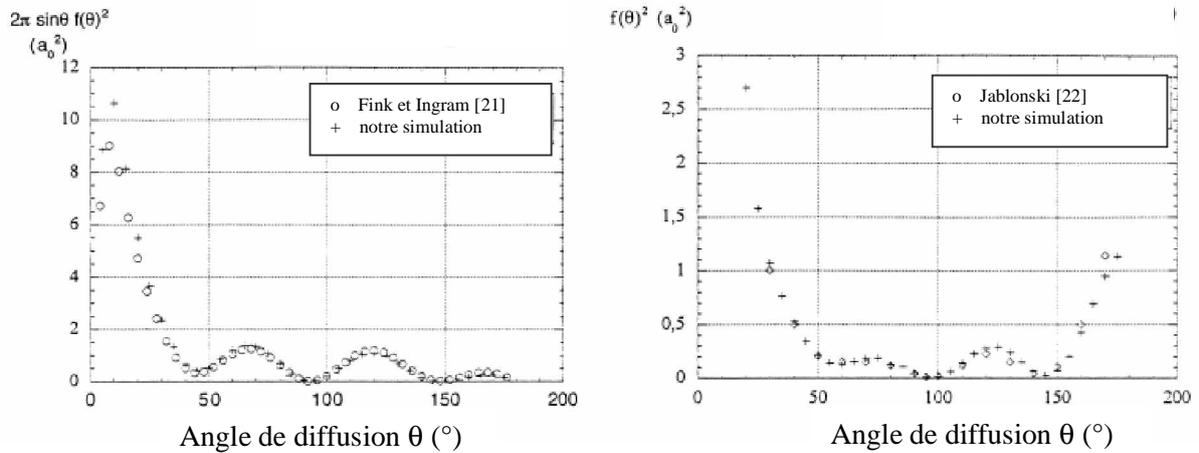


Figure 5 : Comparaison des valeurs de  $2\pi \sin(\theta) f(\theta)^2$  obtenues par notre simulation et par différents auteurs [21] et [22] sur un substrat d'argent à 250 eV (à gauche) et d'or à 1000 eV (à droite)

## II-2.2 Les libres parcours moyens :

### II-2.2.1 Le libre parcours moyen élastique :

Un électron incident atteignant un atome peut subir une diffusion élastique ou inélastique. La probabilité de diffusion élastique est généralement beaucoup plus grande que celle d'un événement inélastique. La distance moyenne entre deux collisions élastiques est le libre parcours moyen élastique  $\lambda_e$ , défini par Bauer [19], tel que :

$$\lambda_e = \frac{1}{\sigma_T N_A}$$

avec  $\sigma_T$  : section différentielle totale de diffusion élastique  
 $N_A$  : densité des atomes/cm<sup>3</sup>

La probabilité de diffusion élastique obéit à une loi de Poisson. Plusieurs collisions élastiques peuvent avoir lieu. L'électron conserve son énergie jusqu'au premier choc inélastique.

### II-2.2.2 Le libre parcours moyen inélastique :

La distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs inélastiques est définie comme le libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$ , défini par le Comité E-42 on Surface Analysis of the ASTM (American Society for Testing and Materials) comme étant « la distance moyenne mesurée le long de la trajectoire, que les particules ayant une énergie donnée traversent entre deux collisions inélastiques dans un matériau" [23].

Différents modèles ont été proposés pour le calcul de la section efficace différentielle inélastique dans les solides et en particulier, le calcul du libre parcours moyen inélastique [24-35]. Certains de ces modèles se basent sur les valeurs optiques expérimentales [36]. Penn [26] a proposé un algorithme permettant de calculer  $\lambda_i$  en s'appuyant sur ces valeurs. Tanuma et al. [28,31-35] ont utilisé l'algorithme de Penn pour calculer  $\lambda_i$  de 50 à 2000 eV pour différents matériaux (éléments purs, composés organiques et inorganiques) et ont obtenu la formule suivante [34] nommée TPP-2M :

$$E_p = 28.8 \left( \frac{\rho N_v}{M} \right)^{1/2}$$

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

$$\beta = -0.10 + 0.944 (E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0.069 \rho^{0.1}$$

$$C = 1.97 - 0.91 \frac{N_v \rho}{M}$$

$$D = 53.4 - 20.8 \frac{N_v \rho}{M} \quad \gamma = 0.191 \rho^{-0.5}$$

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

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

Cette formule est la plus largement utilisée et est valable pour de nombreux matériaux pour des énergies comprises dans une gamme de 50-2000 eV, énergies valables pour les analyses de surface. Nous verrons par la suite que la simulation Monte-Carlo développée dans ce mémoire peut faire appel à la formule TPP-2M ou bien permet de calculer les  $\lambda_i$  à l'aide de mesures expérimentales du pic élastique.

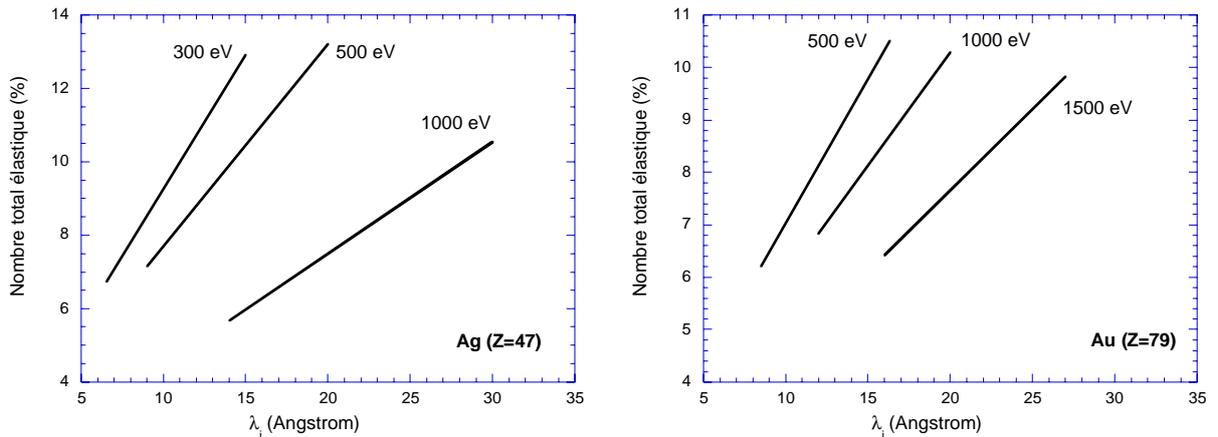


Figure 6 : Dépendance du coefficient de réflexion élastique en fonction du libre parcours moyen inélastique pour l'argent (à gauche) et l'or (à droite)

La figure 6 montre que le coefficient de réflexion élastique dépend linéairement du libre parcours moyen inélastique quelle que soit l'énergie des électrons. Pour une incertitude expérimentale de 2% sur les intensités élastiques, l'incertitude sur les valeurs des  $\lambda_i$  est de l'ordre de 5% environ. La spectroscopie électronique EPES s'avère donc une méthode d'analyse très appropriée pour la détermination des  $\lambda_i$  dans les matériaux.

### III- Simulation du parcours des électrons dans le matériau par méthode de Monte-Carlo.

La méthode de simulation Monte-Carlo est une méthode souvent utilisée pour simuler des phénomènes physiques où de trop nombreux paramètres interviennent pour pouvoir les décrire par une formule mathématique. Dans notre cas, on se propose d'utiliser la méthode de Monte-Carlo en vue d'étudier le comportement des électrons incidents à l'intérieur d'un matériau, ne subissant que des interactions élastiques. Elle consiste à suivre le parcours de l'électron incident dans le solide, à simuler chaque collision, et à suivre ensuite tous les électrons élastiques jusqu'à leur sortie de l'échantillon. Il faut donc dans ce cas connaître tous les processus physiques qui participent au phénomène global et pour chacun d'entre eux sa loi de probabilité.

Le programme calcule les sections efficaces de diffusion suivant l'énergie des électrons et le numéro atomique de l'atome diffuseur, simule la trajectoire de chaque électron dans le matériau, calcule le coefficient de réflexion élastique. Au départ, il propose un  $\lambda_i$  qu'il est ensuite possible de changer manuellement. La statistique est basée sur le nombre d'électrons ressortant sans avoir fait d'interaction inélastique et tient compte de l'angle de sortie.

#### III-1 Génération de nombres aléatoires :

La technique Monte-Carlo permet notamment d'engendrer des nombres aléatoires  $X$  dans un intervalle donné  $[a,b]$ , dont la fonction de probabilité  $f(X)$  n'est pas uniforme. Ce qui signifie qu'une variable aléatoire définie dans un intervalle  $[a,b]$  avec une probabilité  $f(x)$  a une probabilité d'avoir une valeur  $u$  comprise dans l'intervalle  $[a,b]$  égale à  $f(u).du$  tel que :

$$\int_a^b f(x) dx = 1$$

Soit  $F(x)$  : la fonction de répartition donnant la probabilité d'avoir une valeur dans l'intervalle  $[a,x]$  :

$$F(x) = \int_a^x f(x) dx \quad \text{d'où} \quad F(a)=0 \text{ et } F(b)=1$$

Ainsi en considérant un nombre aléatoire  $r$  à distribution uniforme sur l'intervalle  $[0,1]$ , la valeur  $x$  est obtenue en effectuant  $x = F^{-1}(r)$ .

A l'aide de cette méthode Monte-Carlo, il est possible de simuler des événements aléatoires à condition de connaître la fonction de probabilité de cet événement. Le libre parcours ainsi que l'angle de diffusion seront générés à l'aide de cette méthode.

### III-2 Détermination des libres parcours et de la nature de l'interaction

La trajectoire des électrons à l'intérieur du matériau consiste en une succession de trajectoires linéaires entre chaque collision élastique. Dès que l'électron incident atteint la surface du matériau, une distance  $l_e$  correspondant au libre parcours élastique est générée après la première interaction. Elle dépend du libre parcours moyen élastique  $\lambda_e$  pour l'énergie  $E_p$ . Le libre parcours élastique  $l_e$  entre deux collisions élastiques est déterminé à partir de la loi de Poisson suivante :

$$f(l_e) = \frac{1}{\lambda_e} \exp\left(\frac{-l_e}{\lambda_e}\right)$$

Où

$$\lambda_e = \frac{1}{N\sigma_{el}}, \quad \lambda_e : \text{est le libre parcours moyen élastique}$$

$N$  : la densité atomique du matériau

$\sigma_{el}$  : la section efficace différentielle

La fonction de répartition est alors égale à:

$$F(l_e) = \int_a^{l_e} f(l_e) dl_e = \int_a^{l_e} \frac{1}{\lambda_e} \exp\left(\frac{-l_e}{\lambda_e}\right) dl_e = 1 - \exp\left(\frac{-l_e}{\lambda_e}\right)$$

Le programme génère un nombre aléatoire répondant à une statistique uniforme sur un intervalle  $[0,1]$  tel que :

$$r = F(l_e) = 1 - \exp\left(\frac{-l_e}{\lambda_e}\right)$$

D'où

$$l_e = -\lambda_e \ln(1-r) \quad \text{C'est-à-dire} \quad l_e = -\lambda_e \ln(r)$$

De la même manière le libre parcours inélastique  $l_i$  entre deux collisions inélastiques, obéit à une loi de Poisson et pourra s'écrire :

$$l_i = -\lambda_i \ln(r)$$

avec  $\lambda_i$  : le libre parcours moyen inélastique à une énergie  $E_p$ . (Voir précédemment). La valeur de ce paramètre est soit calculée à partir de la formule de TTP-2M [34] soit affinée à partir des résultats expérimentaux.

La nature de l'interaction est alors déterminée à partir d'une comparaison entre ces deux parcours élastique et inélastique. C'est-à-dire :

- si  $l_i < l_e$  : l'interaction est inélastique. Dans ce cas, la détermination du parcours de cet électron est arrêtée, il ne présente pas d'intérêt pour notre étude.
- si  $l_i > l_e$  : l'interaction est élastique. Les valeurs des angles de diffusion  $(\theta, \varphi)$  sont alors calculées.

### III-3 Détermination de l'angle de diffusion :

Après un choc élastique, la nouvelle direction de l'électron est définie par deux angles ( $\theta, \varphi$ ) (figure 2) tels que :

$\varphi$  : correspond à l'angle azimutal déterminé dans le plan perpendiculaire à la direction des électrons. Cet angle répond à une distribution statistique uniforme sur un intervalle  $[0, 2\pi]$

$\theta$  : correspond à l'angle de diffusion plan, c'est-à-dire l'angle entre la direction des électrons incidents et la direction diffusée. Il répond à une loi dont la fonction densité de probabilité est  $f(\theta)$ . Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonction est déterminée à partir des équations régissant la diffusion élastique. Elle dépend du centre diffuseur  $Z$  et de l'énergie des électrons  $E_p$ .

Afin de calculer  $\theta$ , une fonction de partition  $F(\theta)$  est calculée à l'aide d'une intégration numérique. On obtient ainsi les valeurs de probabilité pour des angles de diffusion plane qui prennent des valeurs entières entre  $0$  et  $\pi$ .

### III-4 Repérage de l'électron :

Pour pouvoir déterminer si l'électron est ressorti du matériau, il est très important de savoir où l'électron se trouve dans le matériau. Cet aspect nous permettra de connaître la profondeur d'échappement des électrons. Les paramètres de l'interaction dépendent de la nature des atomes rencontrés c'est-à-dire des différentes couches traversées, il est nécessaire de connaître la position de l'électron par rapport aux couches qui composent l'échantillon. Les coordonnées sphériques permettent de repérer aisément l'électron.

Au début de la simulation, l'électron aura pour coordonnées :  $(0, \theta=\alpha, \varphi=0)$

A la  $n^{\text{ième}}$  collision élastique, les coordonnées seront  $(r, \theta_n, \varphi_n)$  :

$$\begin{aligned}x_{n+1} &= x_n + l_e \sin \varphi_n \cos \theta_n \\y_{n+1} &= x_n + l_e \sin \varphi_n \sin \theta_n \\z_{n+1} &= z_n + l_e \cos \theta_n\end{aligned}$$

*En résumé* : La trajectoire de chaque électron est suivie à partir du point d'entrée de celui-ci à l'intérieur du matériau jusqu'à ce qu'il ressorte de la surface ou bien qu'il subisse une interaction inélastique dans le matériau. Dans ce dernier cas, l'électron est perdu. Les électrons contribuant au signal, sont ceux qui possèdent les angles de sortie  $(\theta_{\text{out}}, \varphi_{\text{out}})$  leur permettant de rentrer dans la fenêtre de l'analyseur. Tous les angles de sortie sont repérés par rapport à la normale sortante de la surface du matériau.

Le coefficient de réflexion élastique  $\eta_e$  est calculé à partir du nombre d'électrons réfléchis élastiquement et rentrant dans l'analyseur  $N_{el}$  divisé par le nombre total d'électrons  $N$  ayant permis de réaliser la simulation :

$$\eta_e(E_p, \alpha) = \frac{N_{el}}{N}$$

Un grand nombre de trajectoires est nécessaire afin d'obtenir un précision raisonnable des résultats, spécialement pour les hautes énergies. Ceci est du à deux facteurs essentiels :

- à la très faible probabilité de rétrodiffusion élastique
- mais aussi aux très faibles angles solides des analyseurs. Pour obtenir une précision d'environ 1%,  $10^6$ - $10^7$  trajectoires sont nécessaires.

### III-5 Influence de la structure de l'échantillon

Comme nous venons de le voir, en raison de l'importance du phénomène des électrons réfléchis élastiquement, des modèles théoriques ont permis de calculer le coefficient de réflexion élastique en fonction de différents paramètres. Cependant dans la plupart des modèles développés, le solide est considéré comme un milieu homogène semi-infini, dans lequel les électrons subissent des collisions élastiques ou inélastiques avec les noyaux ioniques aléatoirement distribués.

Les simulations développées au cours de ce travail sont basées sur une approche différente qui s'appuie sur des modèles en couches atomiques permettant de décrire la structure du matériau. Trois types d'empilements permettent de définir ces structures. Celles-ci sont modélisées par un empilement de couches atomiques chacune constituée d'éléments purs. L'épaisseur et la composition de chaque couche peuvent être définies suivant les modèles: AAAA, ABAB, AABB (voir figure 7). A partir de ces différents modèles, il est alors possible d'étudier différents dépôts A sur B, ainsi que d'étudier des semi-conducteurs du type ABAB ainsi que certains alliages du type  $A_xB_{1-x}$ . Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

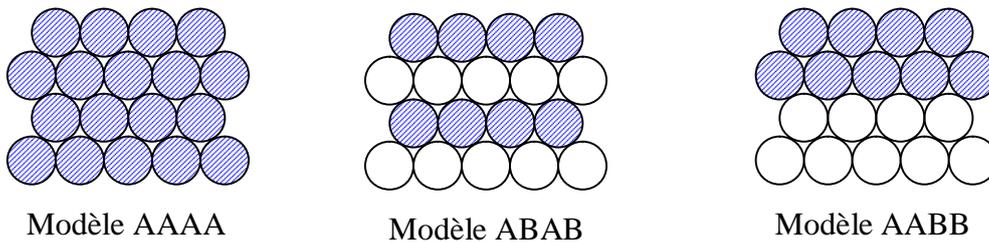


Figure 7 : Schématisation des différentes structures d'échantillons envisageables

### III-6 Importance de l'acceptance de l'analyseur

Comme nous allons le voir ci-après, le nombre d'électrons réfléchis élastiquement dépend d'une part de l'angle d'incidence des électrons primaires mais aussi des angles d'émission des électrons ( $\theta_{out}$  et  $\varphi_{out}$ ). Afin de comparer les résultats obtenus expérimentalement et les résultats de nos simulations Monte-Carlo, il est nécessaire de définir convenablement l'angle solide de collection de l'analyseur utilisé. Les différents analyseurs définis au cours de mes recherches sont les suivants :

- RFA : Analyseur à champ retardateur. Cet analyseur d'électrons possède une très grande acceptance, les électrons incidents arrivent perpendiculairement à la surface avec un angle d'incidence  $\alpha=0^\circ$ , et les angles de collections sont compris entre  $2^\circ < \theta_{out} < 55^\circ$  et  $0 < \varphi_{out} < 360^\circ$ . De part sa configuration, le RFA possède une résolution moyenne mais permet de recueillir la quasi-totalité des électrons réfléchis par la surface. Cet analyseur est très adapté pour la spectroscopie EPES.

- HSA tournant : Analyseur hémisphérique tournant. Au cours de plusieurs échanges scientifiques avec l'université de Wrocław (Pologne), et l'université Charles de Prague (République Tchèque), nous avons conçu un analyseur hémisphérique tournant (voir figure 8). Les rayons intérieur et extérieur des hémisphères sont de 20 et 27 mm, respectivement. Les électrons sont détectés au moyen d'un channeltron et l'angle d'acceptance de l'analyseur est de  $5^\circ$ . Cet analyseur est monté sur un plateau pouvant tourner dans un plan perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Le canon à électrons et l'échantillon sont positionnés sur un manipulateur tournant, ainsi l'angle d'incidence  $\alpha$  du faisceau primaire est aussi variable. Avec cet appareillage, il est donc possible de mesurer la distribution angulaire des électrons réfléchis élastiquement en changeant la position de l'analyseur (c'est-à-dire les angles de collection) en fonction des différents angles d'incidence. Les distributions angulaires sont mesurées par pas de  $5^\circ$ . Cependant, du à la configuration expérimentale, un angle de  $30^\circ$  est masqué entre le canon à électrons et l'analyseur.

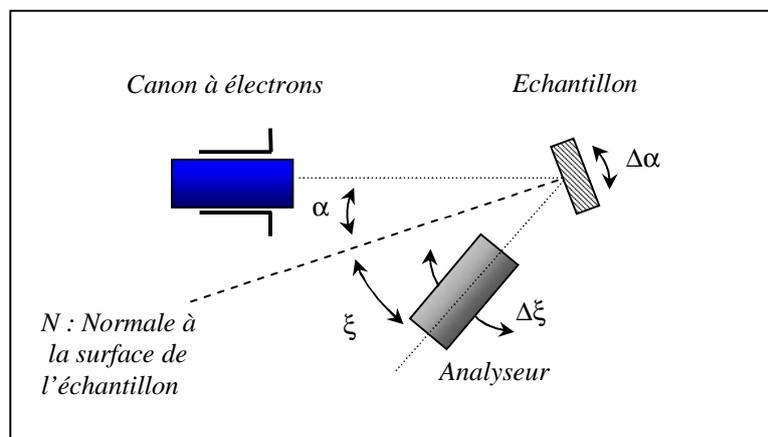


Figure 8 : Schématisation de l'analyseur hémisphérique tournant HSA.

- CMA : Analyseur cylindrique. Afin de comparer des mesures expérimentales réalisées par L. Zommer [37], nous avons défini une nouvelle géométrie : l'angle d'incidence est normal à la surface et l'angle de collection est de  $\alpha_d = 42 \pm 6^\circ$ .

### III-7 Distribution angulaire 3D :

Comme nous l'avons vu précédemment, le nombre d'électrons réfléchis élastiquement dépend de nombreux paramètres, en particulier les angles d'incidence et d'émission. En collaboration avec B. Peuchot du groupe GRAVIR du LASMEA, nous avons mis au point un programme permettant de visualiser le flux élastique en 3 dimensions. Les figures 9 et 10 ont été réalisées sur des surfaces d'aluminium et d'indium pour différentes incidences. Ces représentations 3D sont un outil permettant, pour un matériau donné, de voir rapidement les angles d'émission pour lesquels le coefficient de réflexion élastique est maximum. Cette visualisation nous a permis de mieux appréhender les différentes configurations expérimentales utilisées au cours de ce travail.

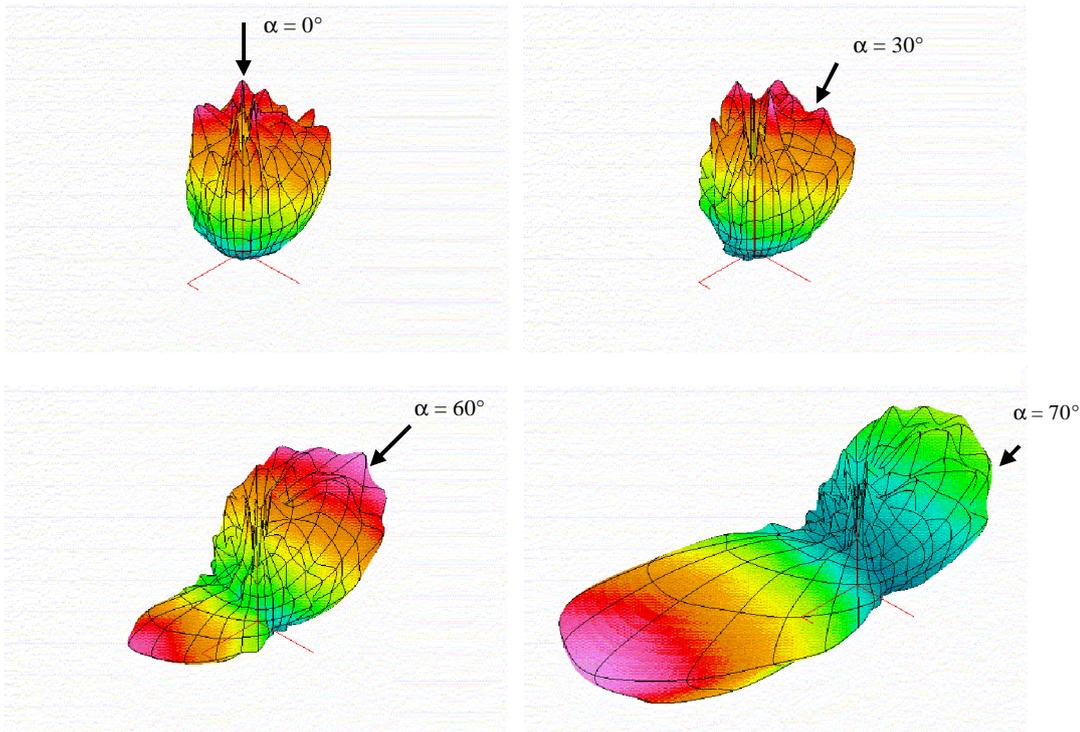


Figure 9 : Représentation 3D du nombre d'électrons réfléchis élastiquement sur une surface d'aluminium pour des angles d'incidence de  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $70^\circ$  ( $E_p = 250 \text{ eV}$ ).

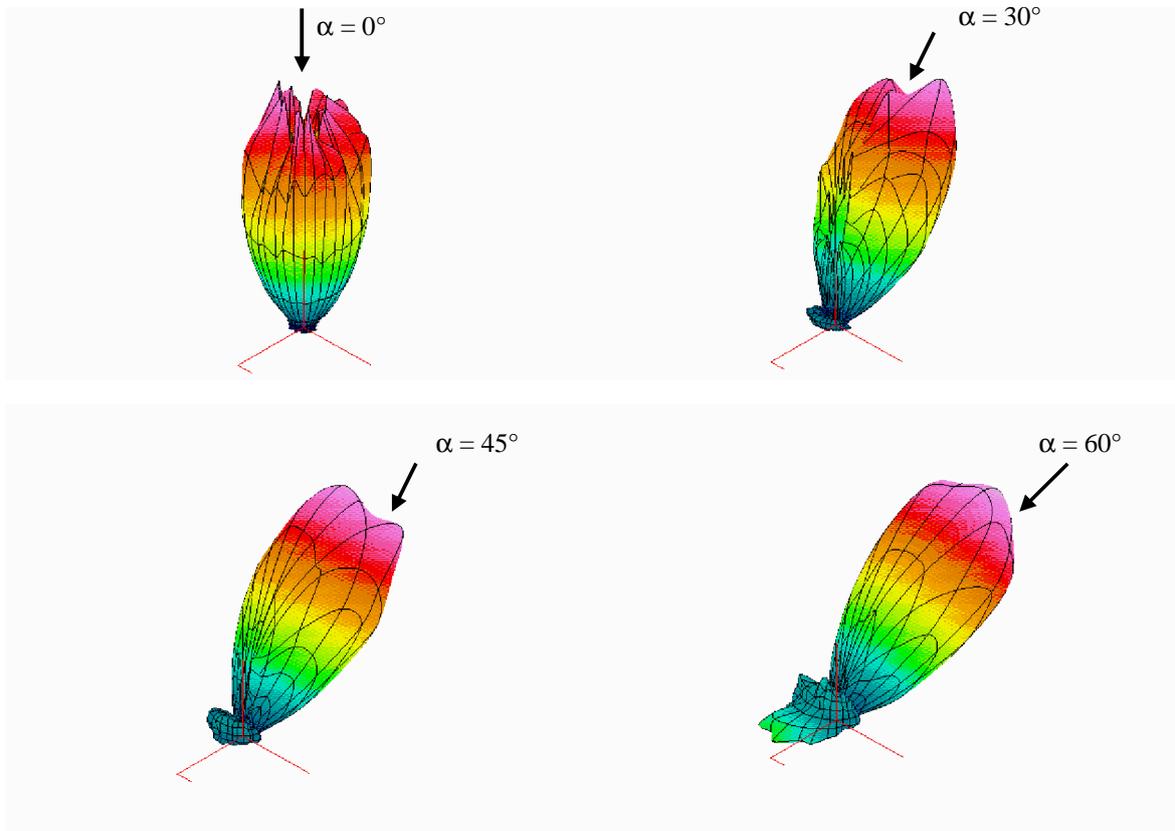


Figure 10 : Représentation 3D du nombre d'électrons réfléchis élastiquement sur une surface d'indium pour des angles d'incidence de  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $60^\circ$  ( $E_p = 500 \text{ eV}$ ).

### III.8 Provenance des électrons :

Une originalité du programme réside dans la connaissance des couches atteintes par les électrons. En effet, pour chaque position de l'électron à l'intérieur du matériau, nous allons savoir dans quelle couche il se situe. Cette partie du programme va nous permettre de tracer le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement en fonction des différentes couches atteintes.

La figure 11 représente le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement en fonction des couches atteintes pour différents matériaux. Nous pouvons constater que pratiquement 92% des électrons réfléchis élastiquement proviennent des 2 premières couches atomiques quel que soit l'élément analysé pour une énergie primaire de 200 eV. Lorsque l'énergie primaire augmente, ce pourcentage baisse et varie entre 70-80 % à 1000 eV, ce qui confirme que la profondeur atteinte par les électrons augmente avec leur énergie primaire.

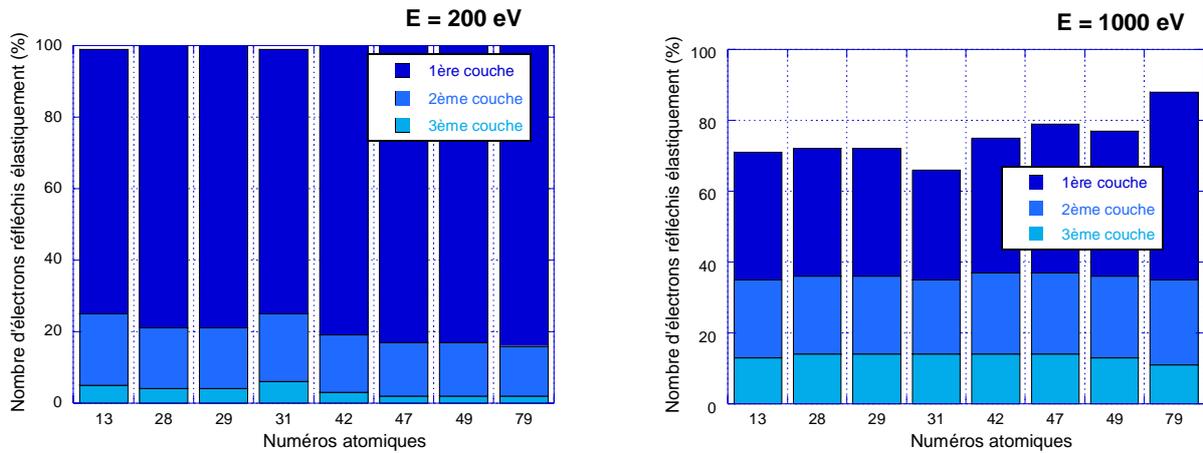


Figure 11: Pourcentage des électrons réfléchis élastiquement pour différents matériaux en fonction du nombre de couches atteintes pour deux énergies différentes 200 et 1000 eV.

Prenons l'exemple de deux éléments de numéros atomiques différents Ag (Z=47) et Au (Z=79), la figure 12 représente le nombre de couches atteintes par les électrons réfléchis élastiquement à deux énergies différentes 200 et 1000 eV.

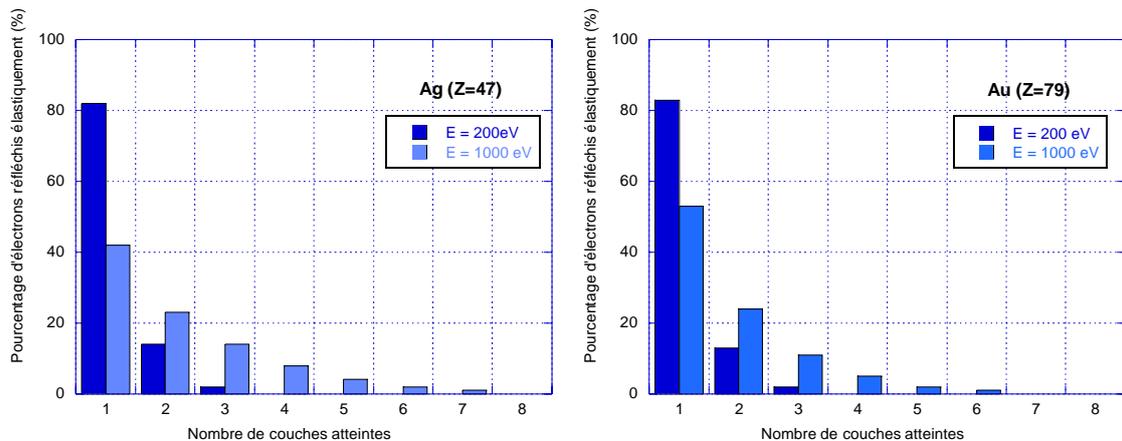


Figure 12 : Nombre de couches atteintes par les électrons réfléchis élastiquement pour une surface d'argent (à gauche) et pour une surface d'or (à droite) à deux énergies différentes 200 et 1000 eV.

Ces résultats confirment la grande sensibilité de surface de l'EPES. Il est donc possible en modulant l'énergie primaire des électrons, de jouer sur la profondeur atteinte par les électrons et donc de choisir les couches à analyser. Cette méthode est définie par l'acronyme MM-EPES (Multi-Mode Elastic Peak Electron Spectroscopy).

### III-9 Dépendance du coefficient de réflexion élastique :

#### III-9.1 Dépendance énergétique :

La figure 13 représente les variations de  $\eta_e$  en fonction de l'énergie primaire des électrons et pour quatre éléments de numéros atomiques très différents. Comme nous pouvons le constater, pour des éléments de faible numéro atomique,  $\eta_e$  diminue en fonction de l'énergie primaire des électrons. Tandis que pour des éléments de numéro atomique plus grand, ce coefficient augmente avec l'énergie primaire. De ce fait, les maxima de chaque élément ne se trouvent pas aux mêmes énergies. De plus, pour chaque élément,  $\eta_e$  varie avec l'énergie primaire des électrons.

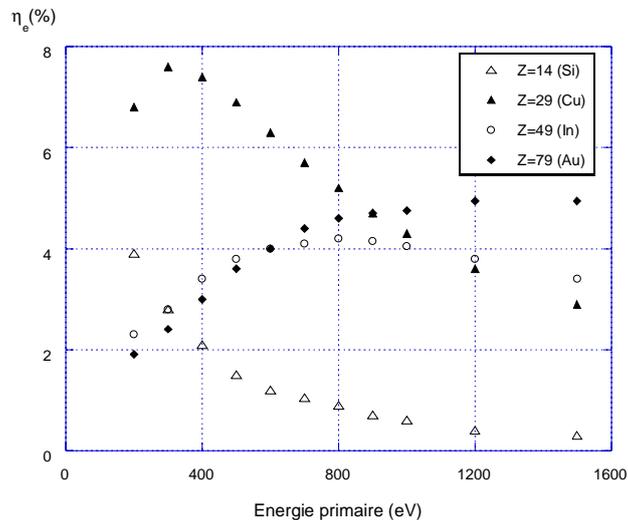


Figure 13 : Dépendance du coefficient de réflexion élastique en fonction de l'énergie primaire des électrons pour différents matériaux.

Ce coefficient est donc très sensible à la composition de surface du matériau. Il sera possible en variant l'énergie des électrons de déterminer les différents éléments présents à la surface du matériau à analyser.

#### III-9.2 Dépendance angulaire :

La figure 14 représente les variations  $\eta_e$  en fonction des angles d'émission des électrons. Une comparaison a été réalisée entre les valeurs obtenues par notre simulation et celles obtenues par Dubus et al [6] pour trois matériaux différents : Cu, Ag et Au à incidence normale. Comme nous pouvons le voir, le coefficient élastique dépend des angles d'émission des électrons rétrodiffusés élastiquement et donc sera très influencé par les angles de collection (ou d'acceptance) de l'analyseur utilisé.

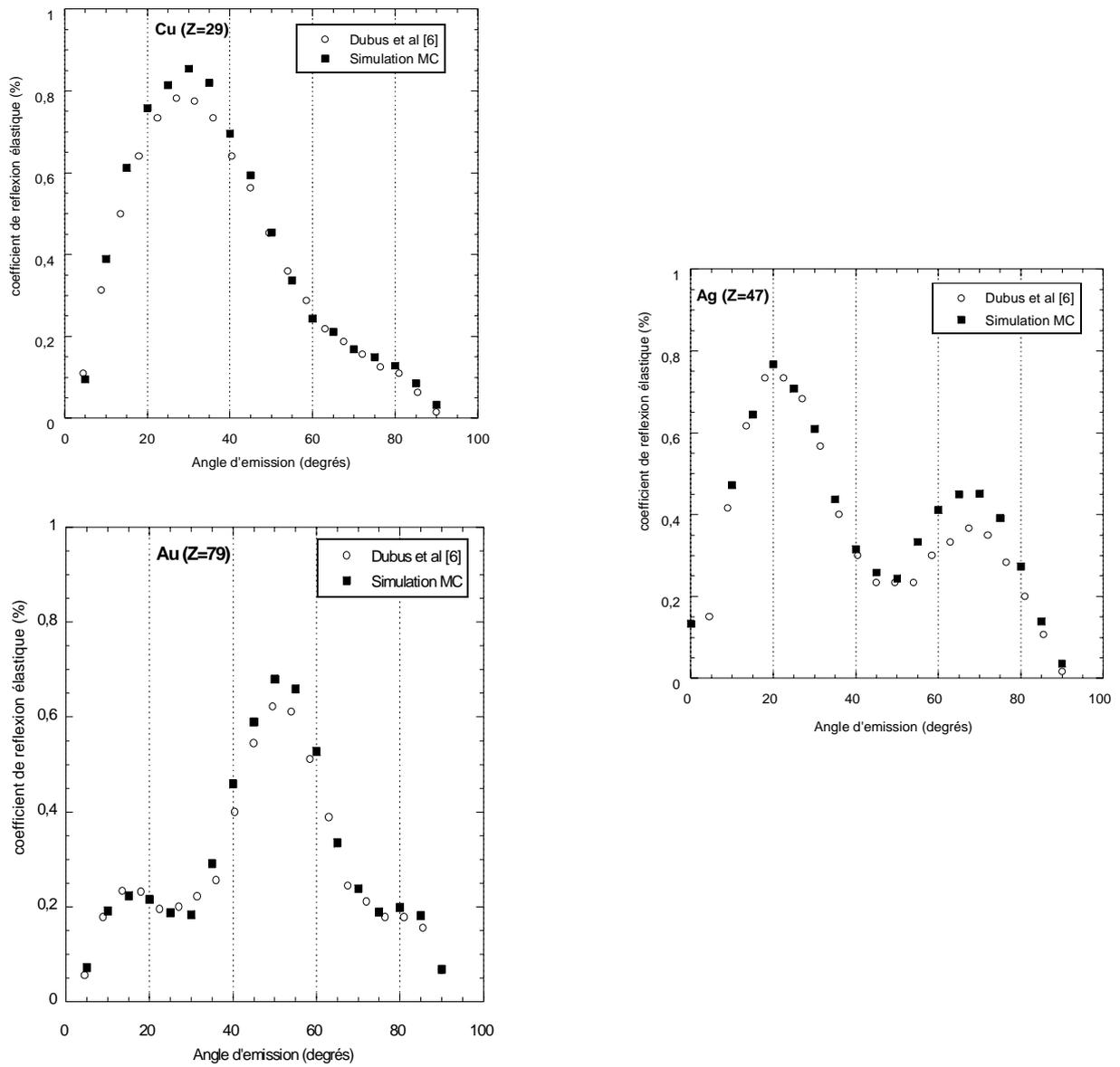


Figure 14: Evolution du coefficient de réflexion élastique en fonction des angles d'émission. Comparaison de nos résultats avec ceux publiés par Dubus et al[6] pour des substrats de cuivre, d'argent et d'or à 500 eV à incidence normale.

#### IV- Résultats de la simulation et applications :

Ce chapitre résume les différents résultats expérimentaux et théoriques réalisés sur des surfaces planes pures ou binaires. Ces résultats ont fait l'objet de plusieurs travaux entre différents laboratoires et de plusieurs publications dans des journaux internationaux.

##### *IV-1 Comparaison des résultats de notre simulation Monte-Carlo avec les résultats publiés par d'autres auteurs.*

Nous avons dans un premier temps réalisé une comparaison de nos résultats du coefficient de réflexion élastique  $\eta_e$  avec ceux publiés par A. Jablonski. Son approche est différente de la notre : A. Jablonski [4] génère un libre parcours élastique de la même manière mais la diffusion inélastique est décrite différemment. Principalement, la probabilité, qu'un électron parcoure une distance totale  $x_i$  au cours de la  $i^{\text{ème}}$  trajectoire sans excitation de volume et contribue au courant entrant dans l'analyseur, est représentée par le facteur suivant :

$$\exp\left(\frac{-x_i}{\lambda_i}\right)$$

Cela signifie que l'atténuation des électrons suit une loi de Beer. Les effets de surface ne sont pas pris en compte, et le coefficient de réflexion élastique est alors calculé à partir de la formule suivante :

$$\eta_e = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta I_i \quad \text{avec } n : \text{ le nombre total de trajectoires (n=10}^7\text{)}$$

Où  $\Delta I_i = \exp\left(\frac{-x_i}{\lambda_i}\right)$  : si l' $i^{\text{ème}}$  électron sort de la surface et entre dans la fenêtre de l'analyseur. Et  $\Delta I_i = 0$  si ce n'est pas le cas.

Les deux angles de diffusion entre deux chocs élastiques successifs :  $\theta$  angle polaire et  $\varphi$  angle azimutal sont déterminés à partir de la fonction de densité de probabilité :

$$p(\theta) = \frac{2\pi \sin \theta}{\sigma_t} \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad \text{et} \quad g(\varphi) = \frac{1}{2\pi}$$

Où  $d\sigma/d\Omega$  est la section efficace différentielle élastique et  $\sigma_t = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$ .

Du à la symétrie cylindrique de la diffusion, la distribution  $g(\varphi)$  de l'angle azimutal  $\varphi$ , est uniforme. Le potentiel utilisé est soit le potentiel de Thomas Fermi Dirac, soit le potentiel Hartree Fock Slater.

Nous avons comparé les résultats obtenus avec cet algorithme de calcul avec les résultats de notre simulation. Les figures suivantes présentent les résultats théoriques obtenus sur du silicium à 200 eV et 500 eV à deux angles d'incidence différents :  $0^\circ$  et  $40^\circ$ . Ces deux simulations ont une approche très différente et donc des algorithmes très différents, cependant, nous constatons que les résultats obtenus sont en très bon accord.

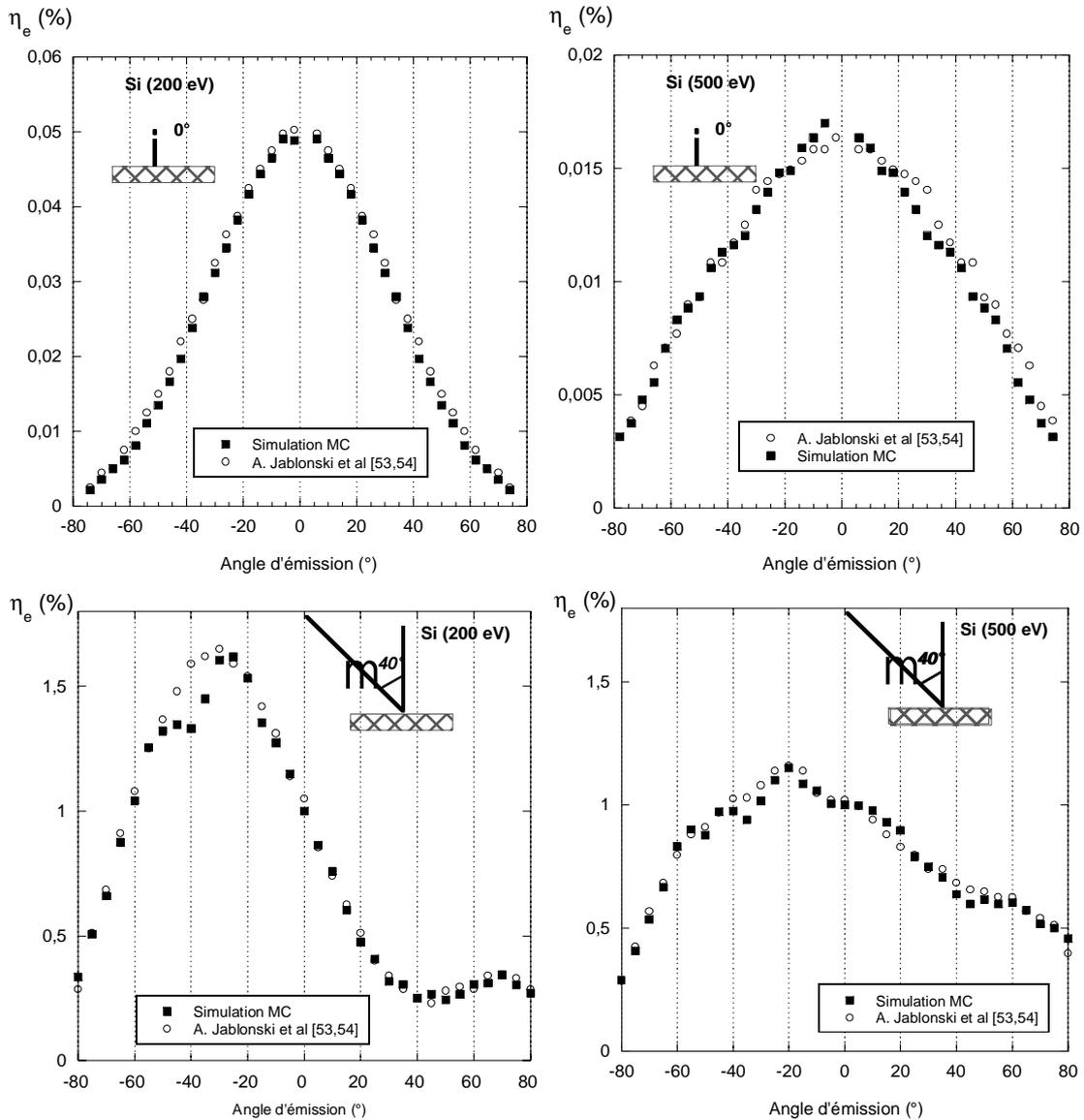


Figure 15 : Comparaison entre les résultats du coefficient de réflexion élastique obtenus avec notre simulation Monte Carlo et ceux publiés par A. Jablonski et al [53,54] sur du silicium à 200eV et 500eV eV pour deux angles d'incidence différents :  $\alpha_1=0^\circ$  et  $\alpha_2=40^\circ$ .

#### IV-2 Etude de composés purs :

##### IV-2.1 Etude du Pd (Z=46) et de l'In (Z=49) :

De manière à vérifier et interpréter les résultats de notre simulation Monte-Carlo, nous avons mis en place dans un bâti ultravide un analyseur hémisphérique tournant. Cet appareillage expérimental, monté sur un plateau tournant, nous a permis de mesurer la distribution angulaire des électrons rétrodiffusés élastiquement en changeant la position de l'analyseur (c.-à-d.  $\theta$  : l'angle d'émission par rapport à la normale à la surface) pour différents angles d'incidence  $\alpha$  du faisceau d'électrons. En raison d'un effet d'ombrage du à l'analyseur, la distribution angulaire des électrons émis est enregistrée de la valeur initiale  $\theta$  égale à  $\alpha + 30$  degrés. Le pas des angles d'émission est de  $\Delta\theta = 5^\circ$ . Cette étude a été réalisée grâce à des

échanges scientifiques soutenus par un programme BARRANDE avec l'université Charles de Prague (République Tchèque) et des accords bilatéraux entre l'université Blaise-Pascal et l'université de Wrocław (Pologne).

Nous avons choisi deux matériaux de numéro atomique assez proche : le palladium Pd ( $Z=46$ ) et l'indium In ( $Z=49$ ). Avant de comparer les résultats expérimentaux à ceux obtenus par simulation Monte-Carlo, les échantillons ont été nettoyés ioniquement sous ultravide par bombardement argon à une énergie primaire relativement élevée (2.5 keV). Ce nettoyage in-situ permet d'enlever la contamination superficielle (principalement carbone et oxygène) ainsi que d'amorphiser la surface. La propreté des échantillons est un paramètre très critique dû à la sensibilité élevée du processus élastique de rétrodiffusion.

Le palladium et l'indium sont deux éléments ayant des numéros atomiques très proches; néanmoins nous allons voir des différences entre les deux éléments sur les distributions angulaires des électrons élastiques à 500 eV et pour quatre angles d'incidence différents :  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $60^\circ$  (figure 16).

L'allure des courbes expérimentales obtenues entre les deux éléments est très proche et les positions des maxima sont semblables pour les quatre angles d'incidence. Cependant les maxima des intensités sont très différents. Le nombre d'électrons réfléchis élastiquement dépend du substrat mais également des angles d'incidence et d'émission.

Quel que soit l'élément, la position du maximum d'intensité se décale avec l'angle d'incidence, comme nous pouvons le voir sur la figure 16.

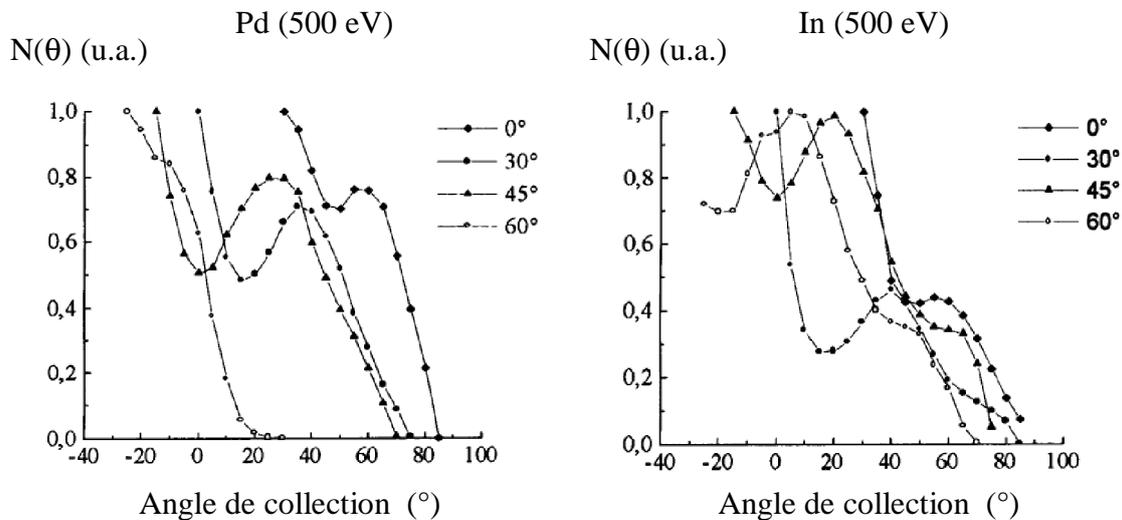


Figure 16 : Mesures expérimentales de la distribution angulaire des électrons réfléchis élastiquement par une surface de palladium (à gauche) et d'indium (à droite) pour une énergie primaire de 500 eV et à différents angles d'incidence ( $\alpha= 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ )

Les angles d'incidence et de collection considérés ont été définis dans les simulations Monte-Carlo. Les figures 17 et 18 présentent les intensités mesurées expérimentalement et calculées par simulation Monte-Carlo des électrons réfléchis élastiquement en fonction de l'angle d'émission de l'analyseur pour une surface de palladium et d'indium à deux angles d'incidence différents ( $0^\circ$  et  $45^\circ$ ). Puisqu'il n'était pas possible de mesurer les coefficients de réflexion absolus, les courbes sont tracées avec une unité arbitraire afin de comparer leurs allures. Nous pouvons voir que les courbes expérimentales et théoriques sont très semblables.

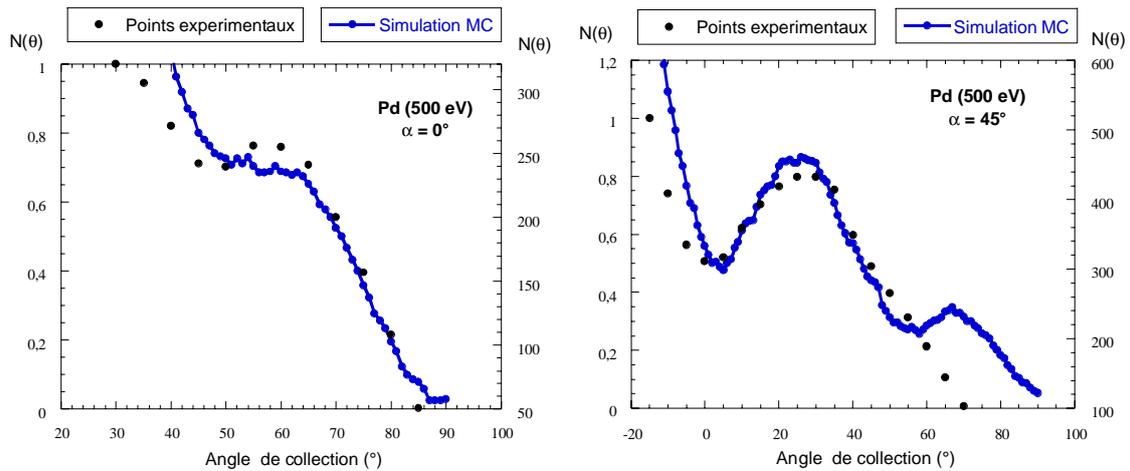


Figure 17 : Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux pour une surface de palladium à une énergie primaire de 500 eV pour deux angles d'incidence  $0^\circ$  et  $45^\circ$ .

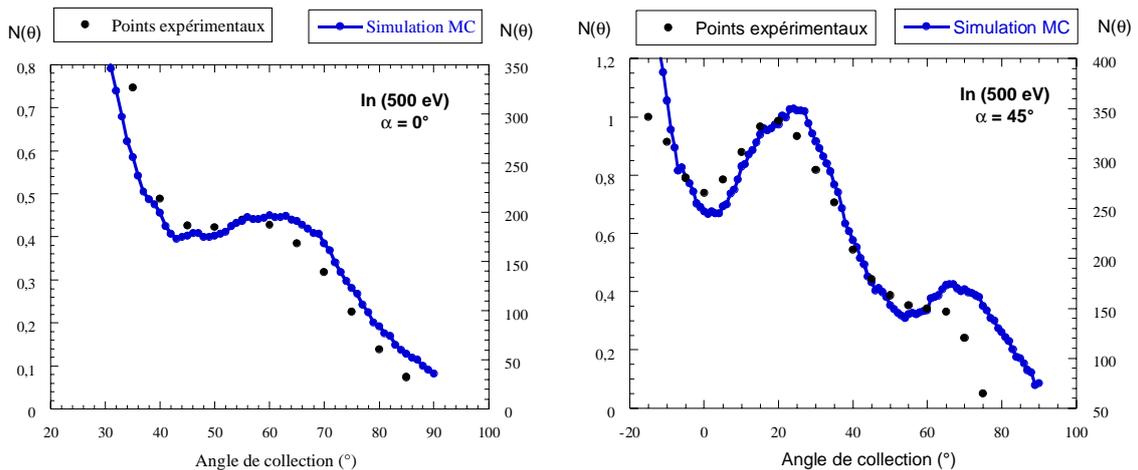


Figure 18 : Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux pour une surface d'indium à une énergie primaire de 500 eV pour deux angles d'incidence  $0^\circ$  et  $45^\circ$ .

A incidence normale  $\alpha=0^\circ$ , les intensités mesurées et calculées sont semblables. Cependant pour une incidence de  $45^\circ$ , une déviation apparaît pour les angles de collection supérieurs à  $60^\circ$ . Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence :

- l'effet de l'ouverture de l'analyseur : le signal enregistré est très faible et
- la rugosité des surfaces analysées qui peut entraîner une diminution du signal enregistré.

Le but de cette étude était de comparer les résultats de notre simulation Monte Carlo aux intensités élastiques mesurées expérimentalement. En utilisant un analyseur HSA tournant, nous avons pu voir que les distributions angulaires des électrons rétrodiffusés élastiquement résultant des simulations Monte Carlo sont en bon accord avec les données expérimentales correspondantes.

## IV-2.2 Etude du Ni(Z=28) et de l'Ag (Z=47)

Cette étude de composés purs nickel et argent a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Physique-Chimie de l'Académie des Sciences de Pologne. Nous avons comparé les résultats obtenus par simulation Monte-Carlo avec ceux obtenus expérimentalement par L. Zommer [37] sur des substrats purs de nickel et d'argent pour des énergies primaires comprises entre 50 et 2400 eV.

Dans la plupart des mesures EPES, le nickel est fréquemment utilisé comme matériau de référence [10]. L'argent, quant à lui est recommandé par Palmberg et al [38] comme matériau standard pour des études quantitatives AES mais aussi comme standard en EPES [10]. Malgré le fait que le nickel et l'argent sont des matériaux importants en analyse de surface, très peu de travaux ont été publiés concernant des résultats obtenus par un analyseur cylindrique CMA. Goto and Takeichi [39,40] ont publié quelques résultats obtenus entre 2 et 5000 eV, cependant aucune comparaison n'est faite avec la théorie.

De manière à observer comment le coefficient de réflexion élastique dépend de l'énergie, regardons la figure 19 présentant les résultats théoriques obtenus sur de l'argent pour 4 énergies primaires différentes (100, 200, 500 et 1000 eV). Nous observons ici clairement que l'intensité électronique pour un angle d'émission donné dépend de l'énergie des électrons primaires.

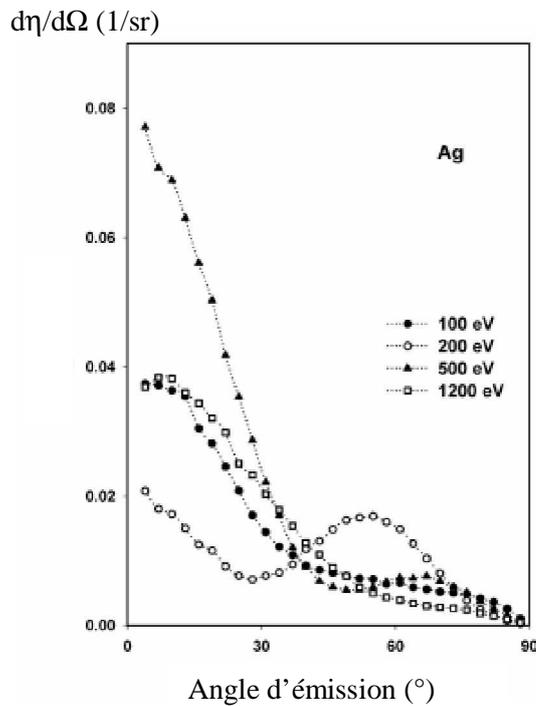


Figure 19 : Calcul des variations angulaires du coefficient de réflexion élastique  $\eta_e$ , en fonction de l'énergie des électrons primaires (100, 200, 500 et 1000 eV) pour un substrat d'Ag ( $\alpha=0^\circ$  : incidence normale,  $\alpha_{out}=180 - \theta$  : angle d'émission)

La configuration géométrique de l'analyseur CMA a été définie dans le programme Monte-Carlo, c'est-à-dire une incidence normale du faisceau primaire et un angle d'acceptance pour l'analyseur de  $42 \pm 6^\circ$  pour décrire exactement les conditions de mesures expérimentales.

A partir de deux algorithmes de calcul Monte-Carlo différents, noté AJ (simulation d'A. Jablonski [4]) et BG (notre simulation), nous avons réalisé des calculs du coefficient de réflexion élastique total ( $\eta_e(\text{total})$ ) et pour un angle solide correspondant à un CMA

( $\eta_e(\text{CMA})$ ), pour 40 énergies différentes entre 50 et 2400 eV sur des surfaces d'argent et de nickel (figure 20).

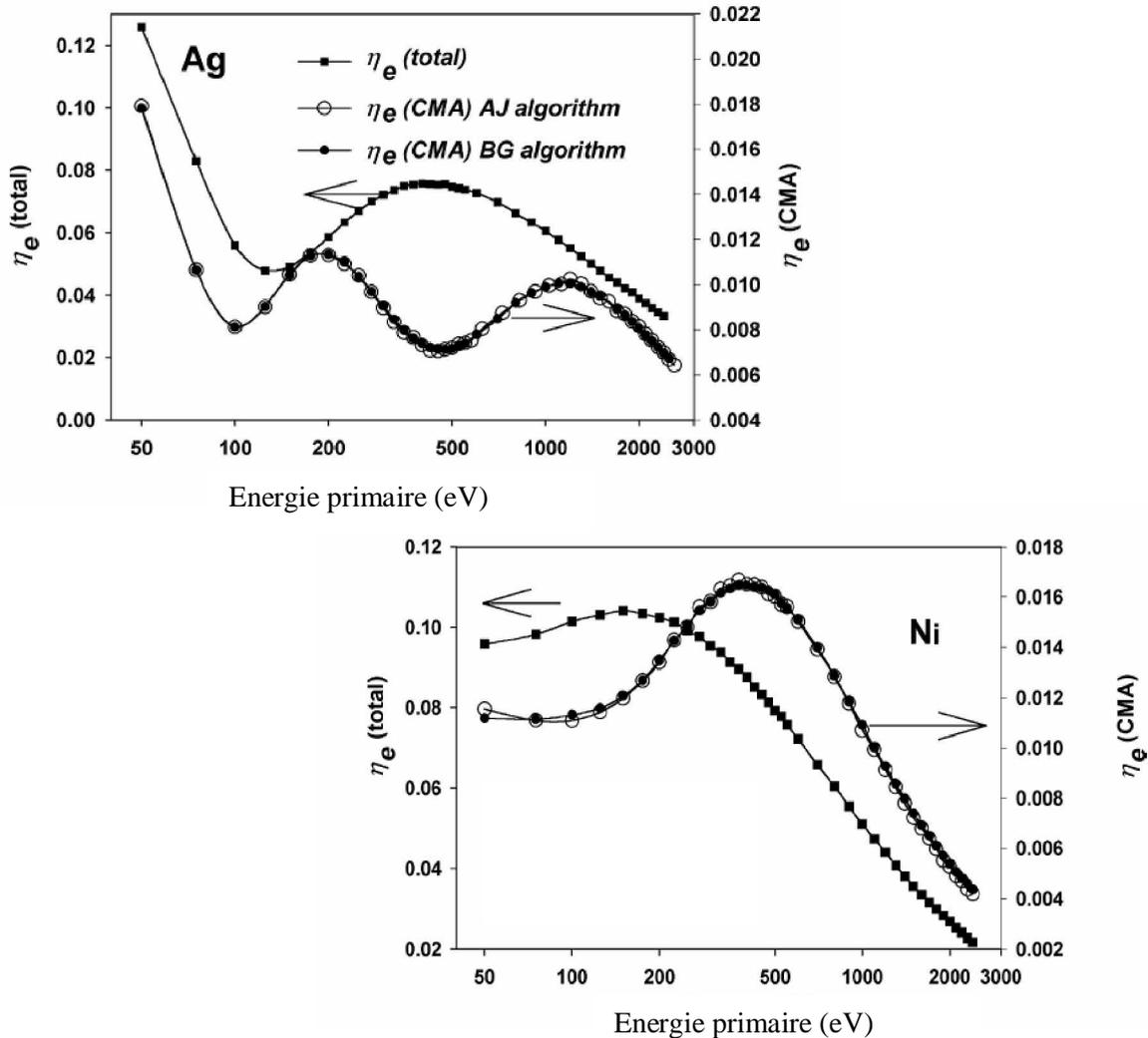


Figure 20 : Dépendance énergétique du coefficient de réflexion élastique  $\eta_e(\text{total})$  et  $\eta_e(\text{CMA})$  pour un substrat pur d'argent (à gauche) et pour un substrat pur de nickel (à droite).[37]

Sur la même figure, nous présentons les variations de  $\eta_e(\text{total})$  correspondant au pourcentage des électrons réfléchis élastiquement dans tout l'espace. Plusieurs observations peuvent être faites :

- Tout d'abord pour chaque élément, l'allure des courbes  $\eta_e(\text{total})$  et  $\eta_e(\text{CMA})$  est très différente. Ceci est dû au fait de la grande dépendance angulaire du coefficient de réflexion élastique.
- De plus, non seulement les valeurs du coefficient de réflexion élastique sont différentes mais aussi l'allure de la dépendance énergétique est très différente entre ces deux éléments. Pour cette gamme d'énergie,  $\eta_e(\text{CMA})$  de l'argent possède 2 maxima aux alentours de 200 et 1200 eV entourant un minimum à 500 eV. Tandis que le nickel ne possède qu'un maximum à 400 eV. Ceci est dû au fait que les deux éléments étudiés ont des numéros atomiques différents (Ni :  $Z=28$  et Ag :  $Z=47$ ). Le coefficient de réflexion élastique dépend de l'élément  $Z$  analysé.

- Les deux simulations Monte-Carlo BG et AJ donnent pratiquement les mêmes valeurs. Comme nous l'avons présenté auparavant, ces simulations théoriques sont basées sur des algorithmes différents mais sont en très bon accord.

La figure 21 présente les résultats expérimentaux obtenus sur les surfaces d'argent et de nickel. Ces résultats sont comparés avec les résultats théoriques issus des simulations Monte-Carlo. Comme il est impossible de mesurer les coefficients élastiques absolus, les points expérimentaux ont été tracés avec une unité arbitraire de manière à comparer l'allure des variations et non les valeurs des intensités elles-mêmes.

Un accord relativement bon est observé entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques, excepté pour des énergies inférieures à 200 eV. Deux maxima aux alentours de 200 et 1200 eV sont observés et un minimum vers 500 eV. Un autre minimum à 100 eV est prédit par la théorie mais n'est pas visible sur les résultats expérimentaux, cependant son existence est confirmée par les résultats expérimentaux de Takeichi et Goto[40]. En ce qui concerne le nickel, l'allure de la dépendance énergétique de l'intensité élastique est plus simple que pour l'argent. En effet, seulement un maximum est visible aux alentours de 400 eV. Les résultats expérimentaux et théoriques sont en bon accord pour des énergies supérieures à 200 eV. Des calculs utilisant le potentiel Dirac-Hartree-Fock-Slater (DHFS) ont été réalisés mais ne sont pas essentiellement différents des résultats précédents. (Résultats non présentés ici).

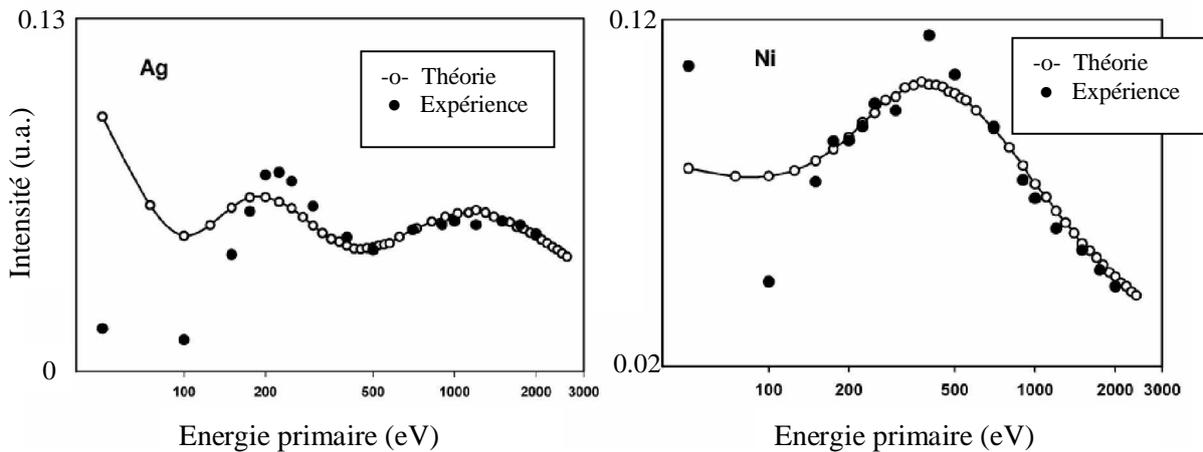


Figure 21 : Résultats expérimentaux de l'intensité élastique d'un substrat d'Ag (à gauche) et d'un substrat de Ni (à droite) comparés aux résultats théoriques pour une configuration CMA en fonction de l'énergie primaire [37]

L'origine des différents maxima observés réside dans la dépendance énergétique et angulaire de la section efficace différentielle élastique. La figure 22 présente  $p(\theta)$  la fonction de densité de probabilité obtenue à partir des sections efficaces différentielles en fonction de l'énergie primaire. Nous pouvons constater que son allure dépend fortement de l'énergie des électrons et ce phénomène est ainsi transmis à l'intensité élastique.

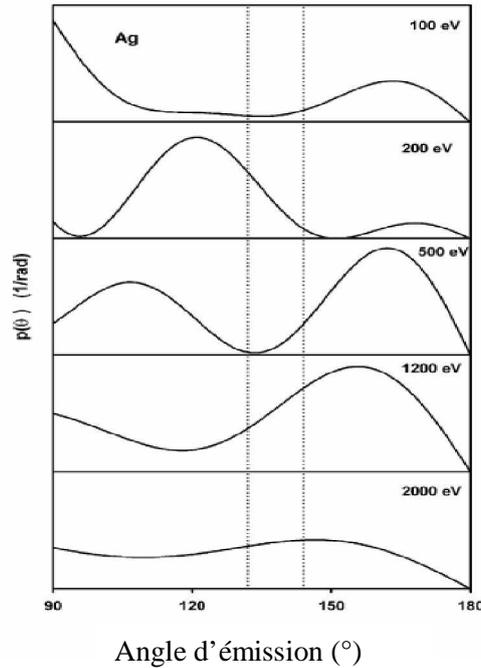


Figure 22 : La fonction de densité de probabilité calculée pour l'argent à 100, 200, 500, 1200 et 2000 eV (les pointillés représentent la fenêtre de collection de l'analyseur CMA)[37]

Dans le cas de l'argent, la théorie prédit la présence d'un minimum et de deux maxima en accord avec l'expérience. Pour le nickel, un maximum distinct est observé expérimentalement et bien décrit par la théorie. Les résultats théoriques semblent être validés pour des énergies au dessus de 200 eV. Mais quelle est l'origine de la différence observée entre la théorie et l'expérience en dessous de 200 eV ? Nous pouvons indiquer les sources d'erreurs suivantes :

- Comme rapporté par Seah [41] et Seah et Smith [42], la fonction de transmission du CMA devient constante au-dessus de 300 eV. Ainsi, pour des énergies en-dessous de 300 eV, les données expérimentales peuvent ne pas être conformes aux résultats calculés.
- Les libres parcours moyens n'ont aucun sens physique à basses énergies lorsque leurs valeurs deviennent plus petites que les distances interatomiques.
- Pour les calculs théoriques, nous avons pris pour valeurs des  $\lambda_i$ , les valeurs de TPP-2M [34]. Néanmoins, à basses énergies, ces valeurs sont entachées d'une grande incertitude. En effet les modèles permettant le calcul des  $\lambda_i$  ne sont pas adaptés à ces énergies et de plus la valeur du  $\lambda_i$  varie très rapidement.
- Les excitations de surface peuvent être considérables dans la région des basses énergies [43].

#### IV-3 Détermination du libre parcours moyen inélastique $\lambda_i$ :

Le libre parcours moyen inélastique des électrons  $\lambda_i$  est un paramètre fondamental utile pour toutes les études quantitatives par spectroscopies électroniques et pour l'analyse des surfaces. La spectroscopie du pic élastique s'est avérée une méthode très utile pour la détermination de ce paramètre. Ce paramètre est relativement bien connu pour des éléments purs, mais très peu de travaux ont été publiés sur les composés binaires tels que les semi-conducteurs III-V ou les alliages du type  $A_xB_{1-x}$ .

Au cours d'un programme européen COPERNICUS, intitulé « Détermination du libre parcours moyen inélastique par spectroscopies électroniques », cinq laboratoires européens ont travaillé sur la détermination des  $\lambda_i$  de différents composés binaires. Les laboratoires ci-dessus sont équipés de bâtis expérimentaux différents : c'est-à-dire différents types d'analyseurs avec différentes géométries et différentes résolutions en énergie, ce qui nous a permis de déterminer les valeurs des  $\lambda_i$  pour différents matériaux indépendamment des conditions expérimentales :

| Laboratoires  | Appareillage   | Gamme d'énergie (eV) | Angle de détection ou collection | Résolution en énergie $\Delta E/E$ |
|---|--|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| <b>ATOMKI, Debrecen (Hongrie)</b>                       | Hémisphérique :<br><i>HSA ESA 31</i>   | 200–5000             | 50°                              | 0.1 %                              |
| <b>Institut de Physique - Chimie Varsovie (Pologne)</b> | Cylindrique :<br><i>DCMA PHI15-255 G</i>   | 200–2000             | 42.3° ± 6°                       | 0.6 %                              |
| <b>LASMEA Clermont -Ferrand (France)</b>                | A champ retardateur :<br><i>RFA Riber OPR 304</i><br><i>noté RFA-C</i>             | 200–1800             | 5-55°                            | 0.8 %                              |
| <b>l'Université Charles Prague (République Tchèque)</b> | A champ retardateur :<br><i>Perkin-Elmer PHI Model 10-120</i><br><i>noté RFA-P</i> | 200–1800             | 4-44°                            | 0.7 %                              |

Tableau 1 : Caractéristiques des différents analyseurs utilisés.

Nous allons présenter ici les résultats obtenus sur différents composés tels que des composés binaires : InSb, GaSb ainsi que des alliages  $Au_xCu_y$  et  $Au_xNi_y$ .

#### IV-3.1 Les composés binaires : InSb et GaSb

Trois laboratoires européens ont réalisé des mesures expérimentales sur des surfaces de GaSb(100) et InSb(100). Ces laboratoires possèdent différents types de spectromètres et travaillent sur des gammes d'énergies différentes mais à incidence normale (voir tableau 1). Les substrats InSb(100) et GaSb(100) ont été introduits sous ultra-vide puis bombardés ioniquement à l'aide d'ions  $Ar^+$ . Les surfaces après bombardement ont été contrôlées par AES et XPS. Cette procédure de nettoyage ionique permet d'une part d'éliminer les contaminants : carbone et oxygène de la surface mais aussi d'amorphiser la surface.

Les valeurs des  $\lambda_i$  peuvent être déterminées à l'aide de la spectroscopie EPES, en mesurant la hauteur du pic élastique et en réalisant une comparaison avec les simulations Monte Carlo (figure 25). Nous pouvons noter cependant que les valeurs  $\eta_e$  obtenues au LASMEA sont des valeurs absolues tandis que les valeurs obtenues dans les autres laboratoires sont définies par rapport à un standard. Nous avons choisi pour cette étude le Nickel dont le  $\lambda_i$  a été choisi dans la base NIST. En ajustant les résultats théoriques et expérimentaux, la figure 26 présente les résultats obtenus pour ces deux substrats. Les

résultats obtenus pour l'InSb sont en très bon accord avec ceux publiés par Tanuma et al [44], ainsi que ceux du GaSb avec Kwei et Chen [45].

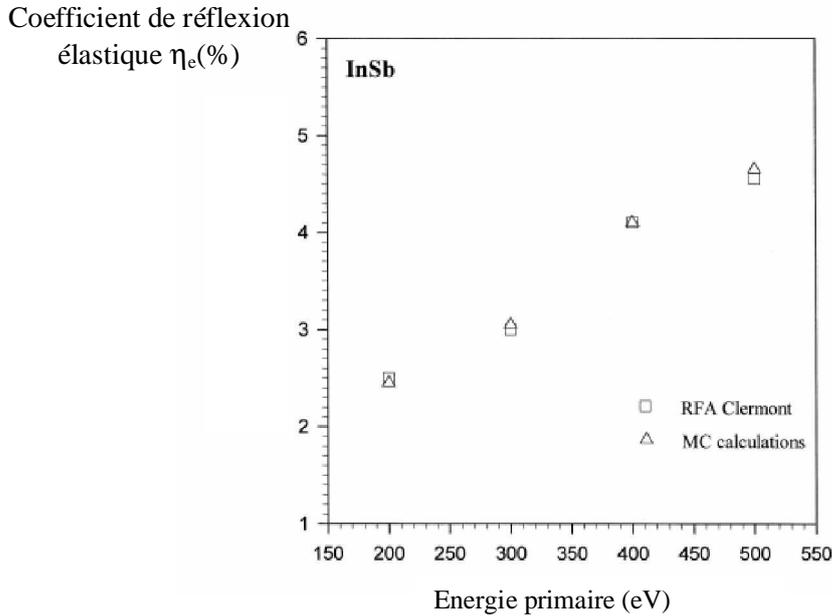


Figure 25 : Variations du coefficient de réflexion élastique mesuré expérimentalement sur une surface d'InSb comparées aux résultats obtenus par simulation Monte-Carlo en fonction de l'énergie primaire.

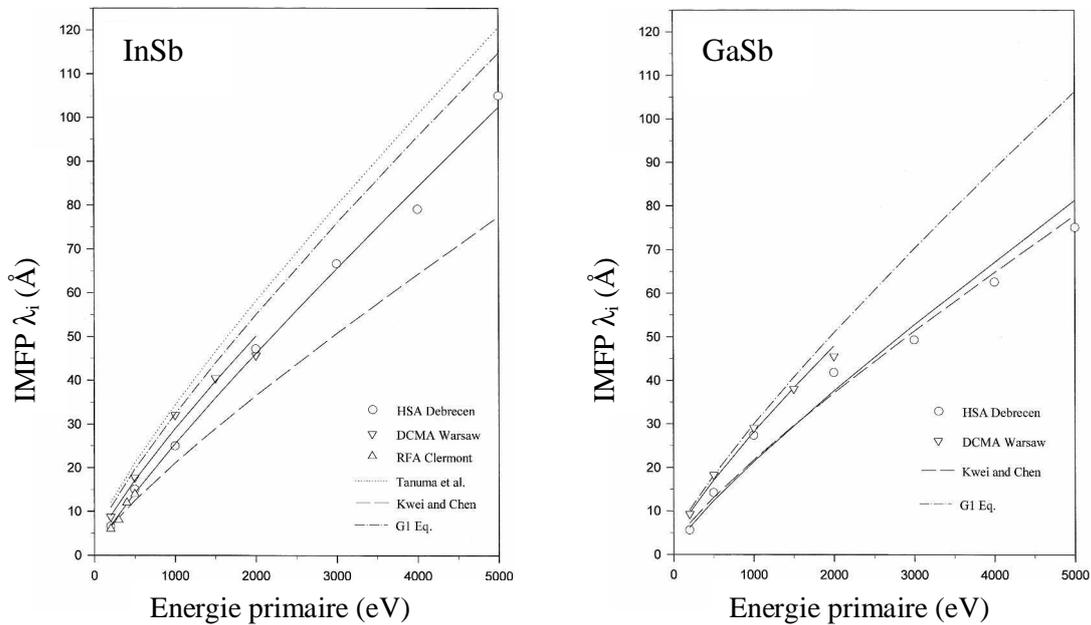


Figure 26 : Résultats expérimentaux des  $\lambda_i$  mesurés à Debrecen, Varsovie et Clermont-Ferrand. Comparaison avec les résultats publiés par Tanuma et al[44], Kwei et al[45] et Gries[46]

IV-3.2 Les alliages  $Au_xCu_y$  et  $Au_xNi_y$

Dans la littérature, les valeurs du libre parcours moyen inélastique d'alliages bimétalliques sont très limitées. Ces valeurs peuvent être calculées à l'aide de la formule TPP2M mais peuvent être aussi déterminées expérimentalement à l'aide de la spectroscopie EPES. Nous allons présenter ici les valeurs obtenues pour 2 alliages  $Au_xCu_y$  et  $Au_xNi_y$  ayant des concentrations différentes. Les valeurs sont une compilation de résultats obtenus dans 3 laboratoires différents.

**Alliages AuCu :**

Trois différents analyseurs ont été utilisés : DCMA, RFA-C et RFA-P (voir tableau 1) afin de déterminer les valeurs du  $\lambda_i$  pour les alliages suivants :  $Au_{25}Cu_{75}$ ,  $Au_{50}Cu_{50}$  et  $Au_{75}Cu_{25}$  par EPES. Nous avons utilisé 2 méthodes différentes :

- des mesures relatives par rapport à un standard d' Au (RFA-P et DCMA)
- des mesures absolues (RFA-C)

De plus, deux méthodes Monte-Carlo ont été utilisées :

- Simulations MC d' A. Jablonski [4]
- Simulations MC de Clermont.

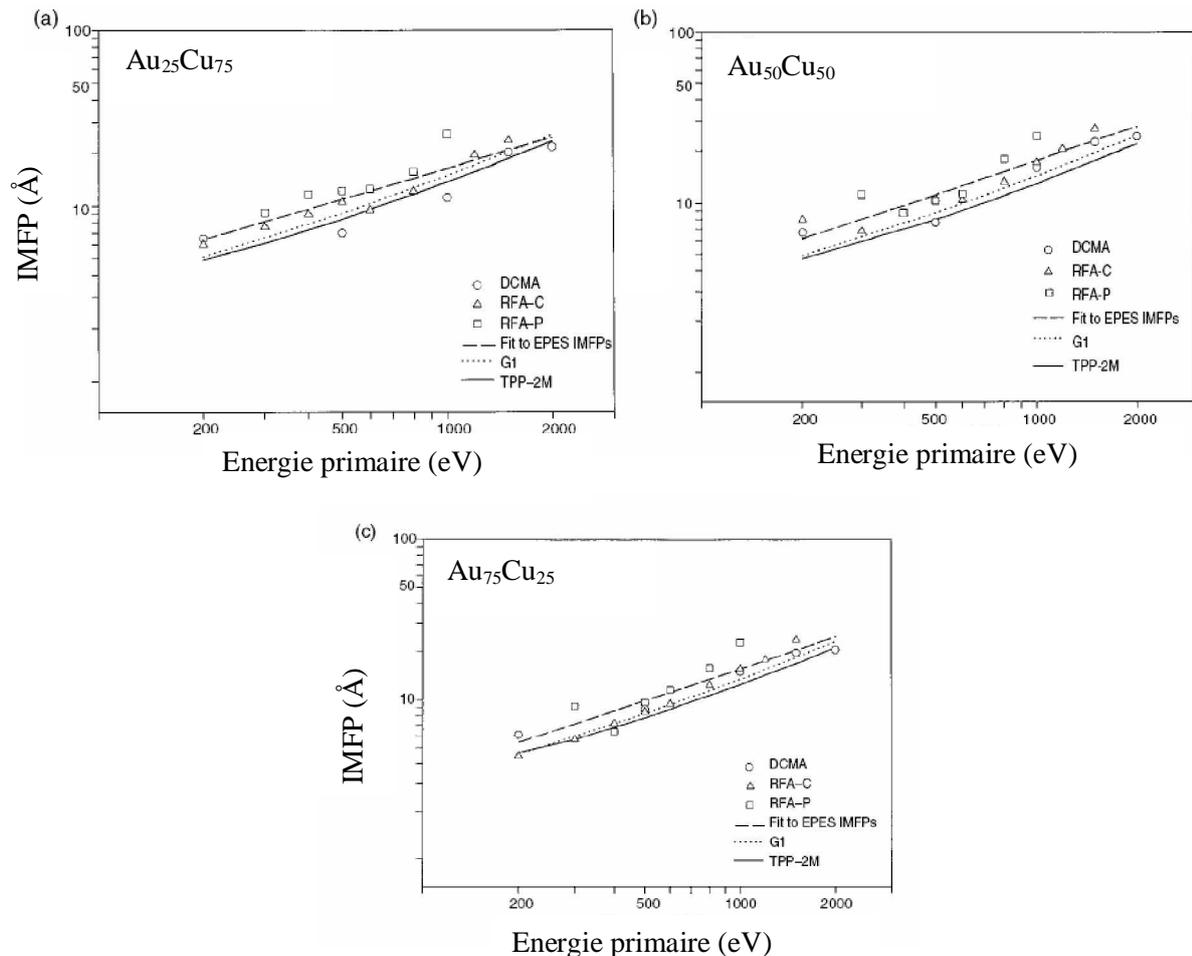


Figure 27 : Comparaison des  $\lambda_i$  mesurés et calculés pour différents alliages  $Au_xCu_{1-x}$ :  
 a)  $Au_{25}Cu_{75}$ ; (b)  $Au_{50}Cu_{50}$ ; (c)  $Au_{75}Cu_{25}$ .

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 27. Ces valeurs sont comparées avec celles obtenues par la formule de TPP2-M [34] ainsi que celles obtenues par la formule de Gries [46]. Pour le même alliage, les valeurs expérimentales obtenues sont assez différentes. Afin d'analyser le degré de déviation, nous avons fitté les valeurs expérimentales de  $\lambda_i$  à l'aide d'une fonction simple :

$$\lambda_{fit} = kE^p$$

Le résultat de cette fonction est représenté figure 27, les paramètres d'ajustement sont résumés dans le tableau 2. Et de manière à déterminer la cohérence des différentes valeurs de  $\lambda_i$  trouvées, nous avons réalisé une étude statistique des résultats à l'aide d'une procédure suggérée par C.J. Powell et A. Jablonski [47]. Nous avons défini deux paramètres RMS et R tels que :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{r} \sum_{j=1}^r (\lambda_j - \lambda_{fit})^2} \quad R = 100 \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r \frac{\lambda_j - \lambda_{fit}}{\lambda_{fit}}$$

Où  $r$  est le nombre total de valeurs expérimentales  $j$  pour un alliage AuCu et un analyseur donné.  $\lambda_{fit}$  est la valeur de  $\lambda_i$  calculée à l'aide de l'équation d'ajustement précédente pour une énergie donnée.

En remplaçant la valeur de  $\lambda_{fit}$  précédente par celle obtenue par la formule TPP-2M, nous avons calculé les RMS et R par rapport aux valeurs de TPP-2M. Le tableau 2 résume les différents paramètres et résultats.

|                                   | Paramètres de fittage |        | Déviation par rapport au fittage |       |       |       |       |       | Déviation par rapport à la formule TPP-2M |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-----------------------|--------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                   |                       |        | RMS (Å)                          |       |       | R (%) |       |       | RMS (Å)                                   |       |       | R (%) |       |       |
|                                   |                       |        | DCMA                             | RFA-C | RFA-P | DCMA  | RFA-C | RFA-P | DCMA                                      | RFA-C | RFA-P | DCMA  | RFA-C | RFA-P |
| Au <sub>25</sub> Cu <sub>75</sub> | 0.2938                | 0.5828 | 3.25                             | 1.70  | 4.00  | 16.49 | 5.21  | 19.17 | 1.81                                      | 2.50  | 5.97  | 16.69 | 19.00 | 51.79 |
| Au <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> | 0.1940                | 0.6532 | 2.36                             | 1.86  | 3.32  | 12.76 | 12.67 | 20.51 | 2.90                                      | 3.82  | 5.49  | 21.54 | 24.05 | 38.96 |
| Au <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub> | 0.1696                | 0.6558 | 2.00                             | 1.55  | 3.33  | 9.42  | 12.25 | 12.18 | 1.89                                      | 2.80  | 5.12  | 16.51 | 14.55 | 42.42 |
|                                   | Valeurs moyennes      |        | 2.54                             | 1.70  | 3.55  | 12.89 | 10.04 | 17.29 | 2.20                                      | 3.04  | 5.53  | 18.25 | 19.20 | 44.39 |

Tableau 2 : Analyse statistique des résultats.

De manière générale, de faibles écarts sont observés entre les valeurs des  $\lambda_i$ . L'écart entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par la courbe d'ajustement est le moins prononcé pour les mesures faites avec les spectromètres DCMA et RFA-C en comparaison des mesures faites avec le RFA-P. A partir du tableau 2, nous pouvons observer que les plus faibles valeurs de RMS et R sont obtenues pour un alliage Au<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>. Les valeurs moyennes du RMS varient entre 1.70 et 3.55 Angström et entre 10.0 et 17.3% pour les valeurs de R.

Les écarts entre les valeurs théoriques TPP-2M et expérimentales sont aussi présentés dans le tableau 2. Nous observons que les valeurs mesurées à l'aide des spectromètres DCMA et RFA-C sont en bon accord avec les valeurs calculées par la formule de TPP-2M, pour tous les alliages AuCu.

Dans ce cas, les valeurs moyennes du RMS sont de 2.2 Angström pour le DCMA et 3.0 Angström pour le RFA-C. De plus, les valeurs moyennes du RMS sont de 18.2% et 19.2% respectivement.

Les écarts obtenus à partir du RFA-P sont plus importants que pour les deux autres analyseurs. Les valeurs moyennes du  $RMS$  et  $R$  pour le RFA-P sont de 5.5 Angström et 44.4% respectivement. Les résultats obtenus entre les analyseurs RFA-C et RFA-P sont très différents. Les résultats obtenus par le RFA-P font appel à un standard (ici Au) dont le  $\lambda_i$  est déterminé par la formule de TPP-2M, tandis que les résultats du RFA-C sont des mesures absolues.

La figure 28 présente les valeurs expérimentales des  $\lambda_i$  obtenues à partir de la fonction d'ajustement, les valeurs calculées à partir de la formules de TPP-2M et de la formule de Gries (notée G-1) en fonction de la concentration d'Au. Nous présentons ici deux énergies primaires différentes 1000 et 1500 eV.

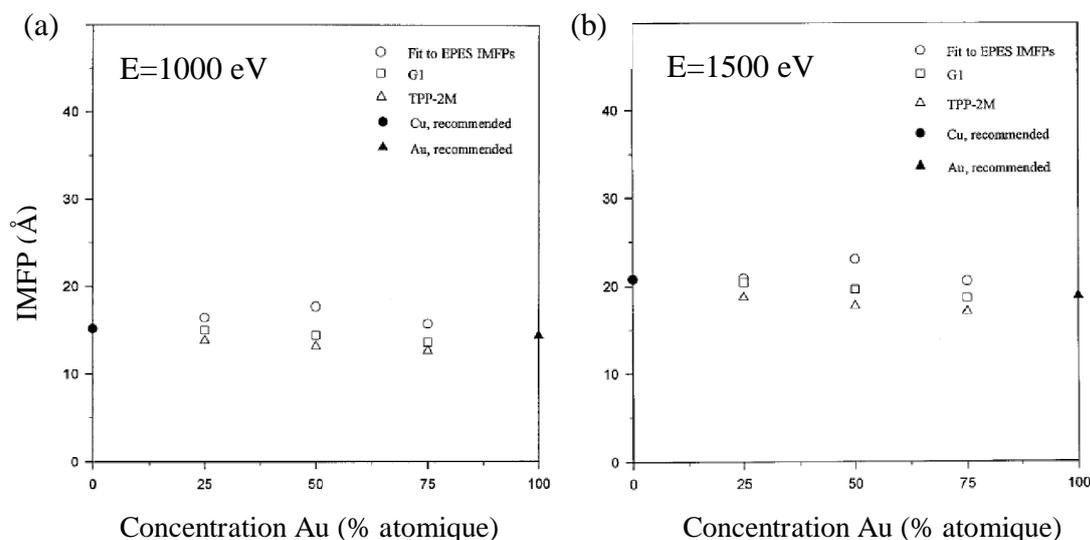


Figure 28 : Comparaison des valeurs  $\lambda_i$  mesurées et calculées pour différents alliages  $Au_xCu_{1-x}$  en fonction de la composition de surface : (a) 1000 eV (b) 1500 eV.

La déviation obtenue par rapport aux valeurs théoriques de TPP-2M n'est que légèrement plus grande que celle obtenue par rapport à l'ajustement (à l'exception du RFA-P). Cela amène à la conclusion suivante : les incertitudes sur  $\lambda_i$  (pour les alliages de Au-Cu déterminée par EPES) dépendent de la précision des modèles du transport des électrons dans le matériau. Nous pouvons aussi souligner que le phénomène de « channeling » des électrons varie avec la géométrie de l'analyseur et de ce fait aura une influence différente sur les mesures EPES réalisées avec différents spectromètres.

### Alliages AuNi

Nous avons étudié un deuxième alliage bimétallique  $Au_xNi_{1-x}$  possédant différentes concentrations d'Au. La figure 29 présente les résultats du coefficient de réflexion élastique obtenus expérimentalement et les valeurs des  $\lambda_i$  correspondant calculées par simulation Monte-Carlo.

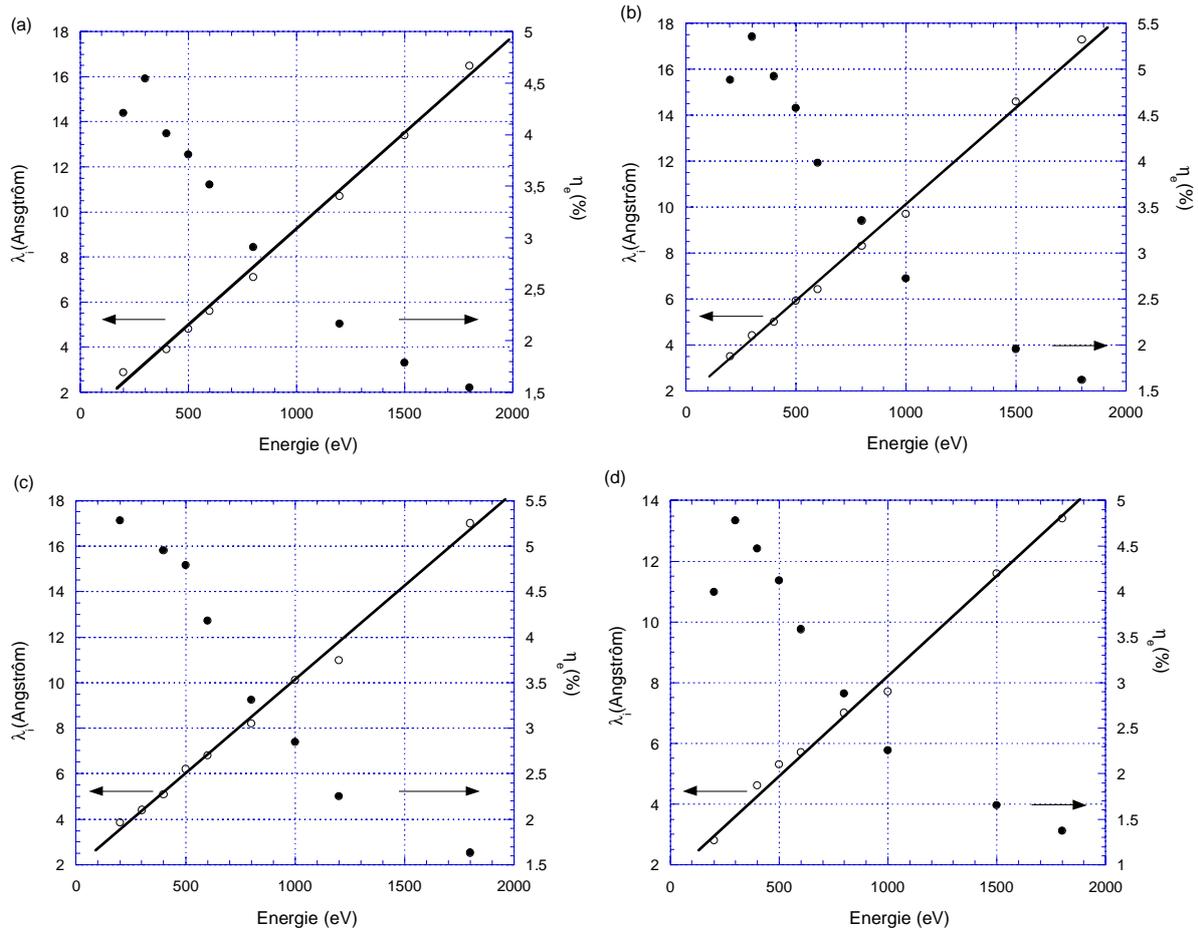


Figure 29 : Coefficient de réflexion élastique obtenus expérimentalement et valeurs des  $\lambda_i$  correspondants en fonction de l'énergie primaire des électrons pour (a)  $Au_{0.5}Ni_{99.5}$  (b)  $Au_1Ni_{99}$  (c)  $Au_2Ni_{98}$  (d)  $Au_5Ni_{95}$

Les valeurs des  $\lambda_i$  obtenues sur trois alliages AuNi différents sont présentées figure 30 pour des énergies de 200, 500, 1000, 1500, 1800 et 2000 eV. Ces valeurs ont été obtenues à l'aide de deux spectromètres DCMA (valeurs notées EPES relatif) et RFA-C (valeurs notées EPES absolu) respectivement en mesures relatives et absolues. Sur la même figure, les valeurs calculées par la formule de TPP-2M sont aussi présentées. Les calculs ont été réalisés en tenant compte du poids atomique et de la densité de l'Au et du Ni pour chaque alliage. Les valeurs de la densité et du nombre d'électrons de valence ont été déterminés à partir de la somme des contributions de chaque constituant métallique [48] et l'énergie de la bande de valence est prise égale à zéro.

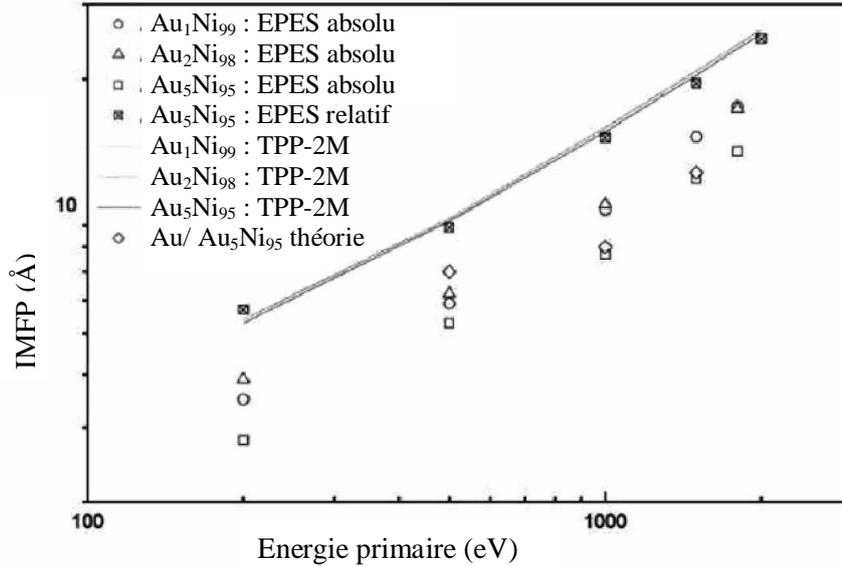


Figure 30 : Comparaison des valeurs des  $\lambda_i$  théoriques et expérimentales en fonction de l'énergie primaire des électrons pour les alliages  $Au_1Ni_{99}$ ,  $Au_2Ni_{98}$  et  $Au_5Ni_{95}$

Nous pouvons observer sur la figure 30, que les valeurs des  $\lambda_i$  obtenues par la spectroscopie EPES pour les trois alliages  $Au_xNi_{1-x}$  ( $Au_1Ni_{99}$ ,  $Au_2Ni_{98}$  et  $Au_5Ni_{95}$ ) sont plus faibles que celles calculées à partir de la formule de TPP-2M, excepté pour l'alliage  $Au_5Ni_{95}$  en mesure relative (standard de Ni). De plus, les valeurs de TPP-2M sont très similaires et pratiquement indépendantes de la composition surfacique de l'alliage.

Les alliages AuNi ont, tout d'abord, été bombardés ioniquement afin d'ôter toute contamination de surface, cette étape a été suivie par spectroscopie Auger. Cependant, ce nettoyage peut provoquer une altération de la composition de surface pour nos alliages ne contenant que 1-5% d'or. De manière à rendre compte de ce changement de composition, nous avons réalisé, une simulation Monte-Carlo en introduisant une couche atomique d'or sur l'alliage  $Au_5Ni_{95}$  noté 1 ML Au/ $Au_5Ni_{95}$  MC. Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure 30. En comparant les valeurs absolues à celles obtenues par la simulation MC d'une couche d'Au/ $Au_5Ni_{95}$ , nous pouvons observer que la surface de l'alliage  $Au_5Ni_{95}$  était riche Au. Cependant cette quantité d'Au était invisible en spectroscopie Auger. La ségrégation d'Au sur les alliages AuNi entraîne une structure beaucoup plus complexe.

De manière à examiner l'effet de la ségrégation d'Au sur la détermination de  $\lambda_i$ , nous avons réalisé un recuit de l'alliage  $Au_5Ni_{95}$  à des températures de 573 K et 673 K. (voir figure 31). Une dispersion est observée (supérieure à 5.1 Angström) entre les résultats expérimentaux et ceux calculés pour les alliages recuits et possédant 15 et 25 % d'Au sur la surface. Cette dispersion diminue en augmentant l'énergie des électrons. Ceci peut être expliqué par la plus grande profondeur de pénétration des électrons et de la faible différence de section efficace différentielle élastique entre l'or et le nickel.

Dans la gamme d'énergie 500-1500 eV, les valeurs de TPP-2M sont plus faibles que celles obtenues expérimentalement. A une énergie donnée, les valeurs TPP-2M sont pratiquement indépendantes de la composition de surface. Il est à noter que les valeurs résultant de la méthode EPES sont strictement limitées à la région de surface, tandis que celles obtenues par la formule de TPP-2M dépendent du volume du matériau.

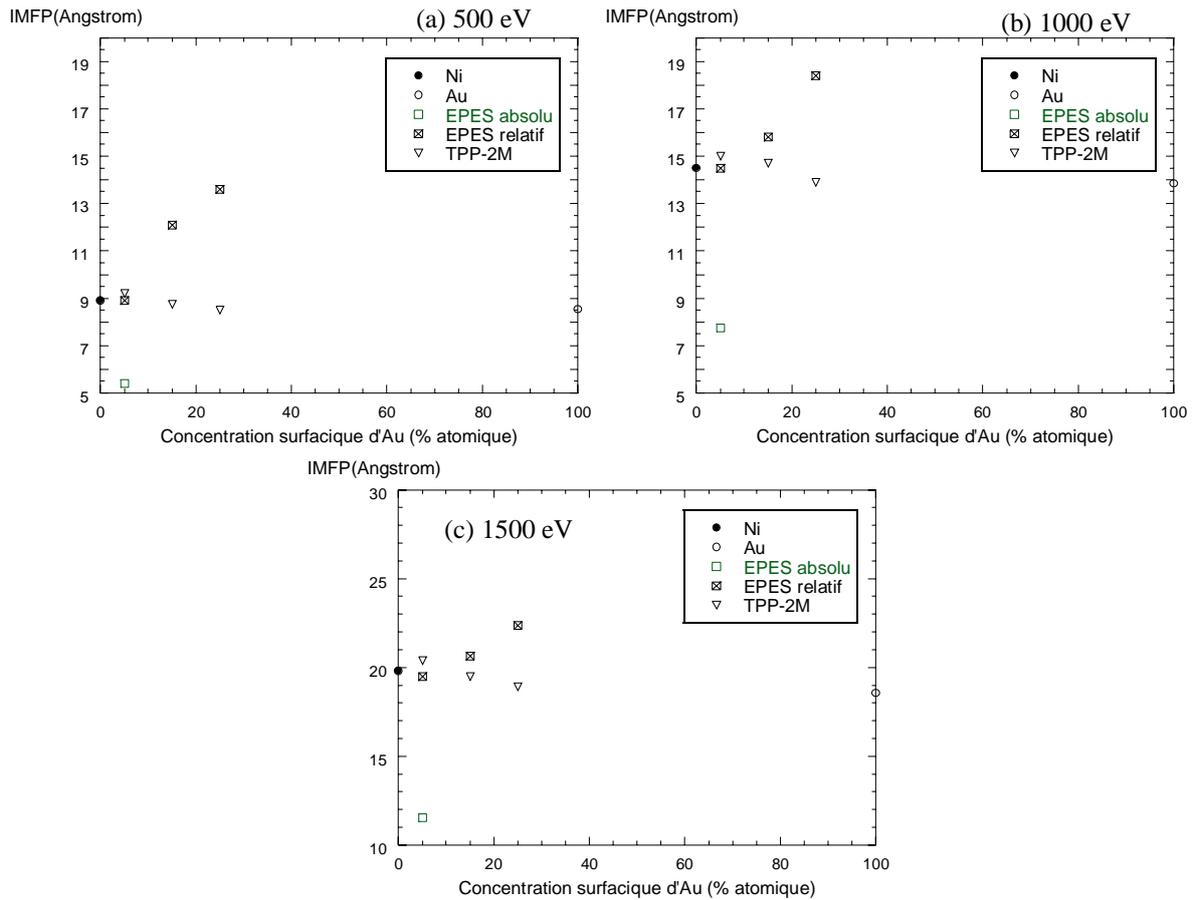


Figure 31 : Comparaison des valeurs  $\lambda_i$  mesurées et calculées pour différents alliages AuNi en fonction de la composition de surface : (a) 500 eV, (b) 1000 eV (c) 1500 eV.

### Conclusions sur la détermination des $\lambda_i$ par la méthode EPES :

Le libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$  est un paramètre fondamental, indispensable pour l'analyse quantitative de résultats obtenus par spectroscopies électroniques (AES, XPS). Penn, Powell et Tanuma ont proposé une formule générale notée TPP-2M pour le calcul de  $\lambda_i$ . Cette méthode analytique est basée sur un modèle de la fonction diélectrique pour des électrons libres et sur l'utilisation de données optiques obtenues sur différents matériaux.

La méthode du pic élastique EPES, basée sur la mesure du courant élastique, s'est avérée une méthode très sensible à la surface et de ce fait très prometteuse pour la détermination de ce paramètre  $\lambda_i$ . Cependant, les résultats expérimentaux EPES doivent être comparés à des résultats provenant de simulation Monte Carlo. La principale difficulté est de modéliser le parcours des électrons dans la matière. Nous avons démontré, ici, que notre code de simulation basé sur un modèle d'empilements atomiques donne de bons résultats.

Toutefois, des écarts entre les valeurs de  $\lambda_i$  obtenues par la méthode EPES et par la formule TPP-2M sont observés, ceux-ci peuvent être expliqués par un phénomène non pris en compte dans les simulations Monte Carlo : l'effet de surface ou plasmons de surface.

## V- Applications à des études quantitatives

### V-1 Etude des hétérostructures : Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si et Au/Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si

Nous avons réalisé des dépôts d'or sur des films d'oxyde d'aluminium déposés sur des substrats de silicium. La spectroscopie élastique s'est avérée une technique très complémentaire à la spectroscopie Auger pour l'étude de la formation d'un dépôt d'or sur deux types d'interfaces :

- dépôt d'or déposé sur une surface d'alumine (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si)
- dépôt d'or déposé sur une surface d'alumine enrichie en aluminium (Au/Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si)

Du à l'extrême sensibilité de surface de l'EPES, spécialement pour une énergie de 200 eV, nous avons pu mettre en évidence deux phénomènes très différents. Nous allons montrer que :

- pour la structure Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, l'alumine est présente à l'intérieur du dépôt d'or et
- dans le cas d'un dépôt d'or sur Au/Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, nous observons à l'interface Au/Al une oxydation au tout début de l'expérience.

Pour arriver à ces conclusions, nous avons suivi le dépôt d'or par EPES pour deux énergies primaires  $E_p$  égales à 200 et 600 eV. La figure 32 résume les profondeurs atteintes par les électrons élastiquement rétrodiffusés pour deux substrats purs Au et Al aux deux énergies considérées ( $E_p=200\text{eV}$  et  $E_p=600\text{ eV}$ ).

La figure 33 présente les variations du coefficient de réflexion élastique  $\eta_e$  en fonction de l'énergie primaire. Nous pouvons voir qu'à 200 eV,  $\eta_e(\text{Au}-200) < \eta_e(\text{Al}-200)$ , tandis que cette tendance s'inverse pour une énergie de 600 eV :  $\eta_e(\text{Au}-600) > \eta_e(\text{Al}-600)$ .

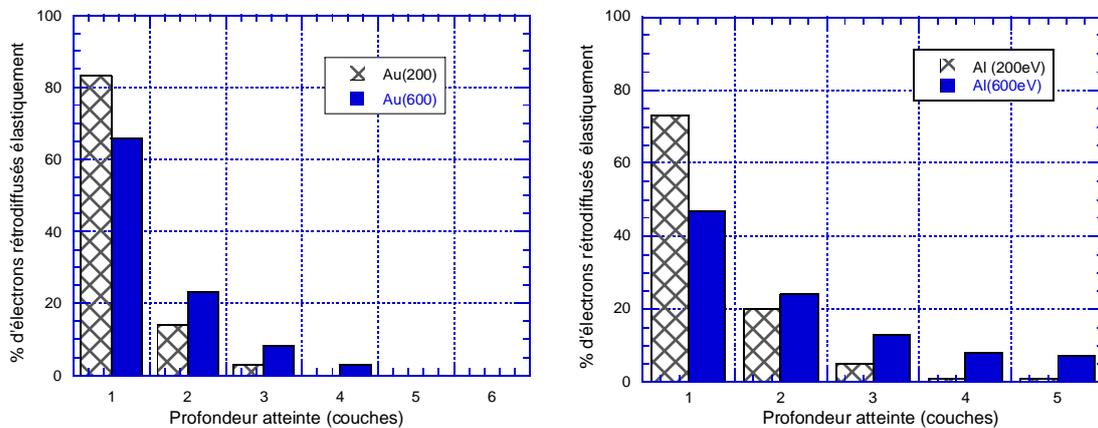


Figure 32 : Diagramme de la profondeur atteinte par les électrons rétrodiffusés élastiquement pour deux énergies différentes (200 eV et 600 eV) pour un échantillon d'or (à gauche) et pour un échantillon d'aluminium (à droite).

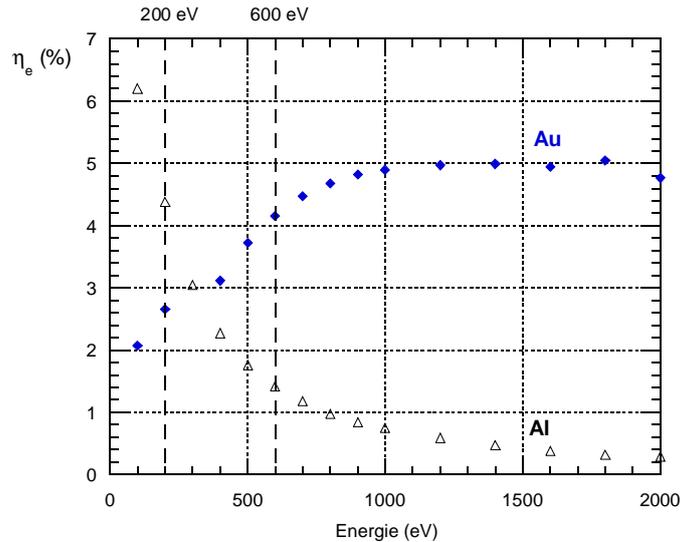


Figure 33 : Variations du coefficient de réflexion élastique en fonction de l'énergie primaire des électrons pour un substrat d'Au et d'Al pur.

#### Conditions expérimentales :

Les dépôts d'alumine ont été réalisés sous ultra-vide à l'aide d'une cellule d'évaporation contenant de la poudre d'oxyde d'aluminium. Cette cellule a été conçue et réalisée en collaboration avec l'université Charles de Prague. La poudre ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pureté : 99.999, taille des grains: 40  $\mu\text{m}$ ) est chauffée à l'aide d'un bombardement électronique et lors de l'augmentation de la température de la source, nous avons observé un enrichissement en aluminium. Ces observations ont été effectuées par spectroscopie AES. Ce phénomène est essentiellement dû à la décomposition partielle des molécules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La cellule d'or est une source de type Knudsen possédant une vitesse d'évaporation très faible de l'ordre de 1 monocouche/heure, ce qui nous a permis de réaliser un suivi précis des premiers stades de dépôt d'or.

#### Dépôt d'or sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ :

Avant le dépôt d'or, la surface de la structure  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  est composée d'alumine, les coefficients  $\eta_e$  mesurés sont ceux correspondant à l'alumine (voir figure 34):

$$\eta_e(200 \text{ eV}) = 5.5 \% \text{ et } \eta_e(600 \text{ eV}) = 1.4 \%$$

Au cours du dépôt d'or, nous avons observé des changements sur les valeurs de  $\eta_e$  qui atteignent finalement le pourcentage  $\eta_e$  d'un échantillon d'or pur. En effet, comme nous pouvons le voir figure 34, à une énergie de 200 eV,  $\eta_e$  diminue pour atteindre la valeur de 1.2%, et pour une énergie de 600 eV,  $\eta_e$  augmente de 1.4% à 3.7%. Ces deux valeurs extrêmes sont les valeurs obtenues sur un substrat d'or pur.

#### Dépôt d'or sur $\text{Al}^0/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ :

Avant de procéder au dépôt d'or sur une surface d'alumine enrichie en aluminium, nous avons testé la surface d'aluminium sous ultravide. Sous l'impact du faisceau électronique, la surface d'aluminium est oxydée seulement au bout de 2h, ce qui est plus long que le temps d'analyse (1 minute environ).

Sur la figure 35, les variations de  $\eta_e$  sont présentées pour deux énergies 200 eV et 600 eV. Nous pouvons voir de suite une nette différence avec les variations obtenues au cours

d'un dépôt d'or sur une structure  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , ceci indique un processus différent lors de la condensation d'or sur une surface enrichie en aluminium.

Avant le dépôt d'or, le coefficient  $\eta_e$  est égal à 3.1%, valeur pouvant être attribuée à une surface d'aluminium. Au cours des 10 premières minutes,  $\eta_e$  augmente jusqu'à environ 4.3%. Une explication possible pourrait être la présence d'alumine à l'intérieur du dépôt d'or. Au cours de la condensation d'or sur la surface, un processus d'oxydation de l'aluminium se produit et apparait en même temps dans les premières minutes du dépôt.  $\eta_e$  diminue ensuite sans atteindre la valeur d'une surface d'or pur. A 600 eV, l'EPES est moins sensible à la surface néanmoins, nous observons que le signal n'atteindra jamais la valeur de  $\eta_e(600 \text{ eV}) = 3.6\%$  (valeur d'un substrat d'or pur).

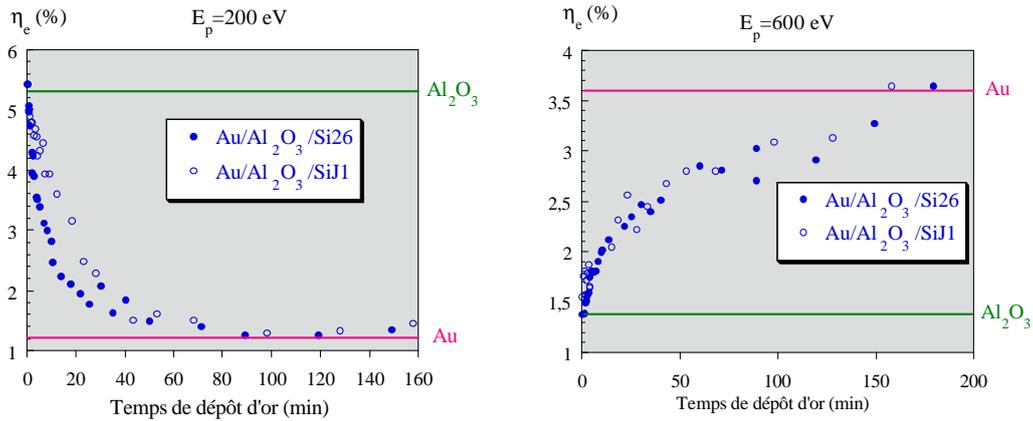


Figure 34 : Variations du coefficient élastique  $\eta_e$  en fonction du temps de dépôt d'or sur une structure  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  à deux énergies primaires 200 eV et 600 eV.

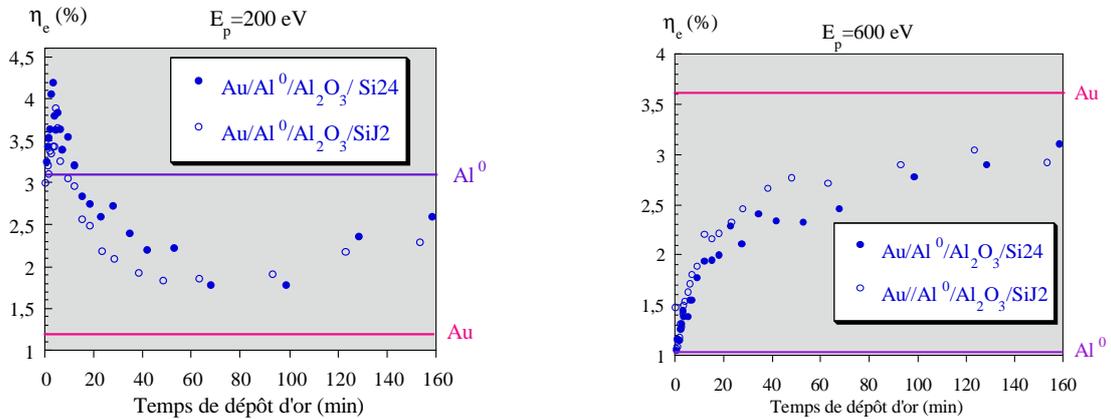


Figure 35 : Variations du coefficient élastique  $\eta_e$  en fonction du temps de dépôt d'or sur une structure  $\text{Al}^0/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  à deux énergies primaires 200 eV et 600 eV.

#### Etude des structures finales Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si et Au/ $\text{Al}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si :

Les variations de  $\eta_e$  en fonction de l'énergie primaire sont présentées sur les figures 36 et 37 pour les deux structures suivantes : Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si and Au/ $\text{Al}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si. Les valeurs d'une surface pure d'or et d'une surface d'alumine sont aussi reportées.

Pour l'échantillon Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, les valeurs expérimentales de  $\eta_e$  à basses énergies suivent les valeurs obtenues pour une surface d'or pur. Aux alentours de 800 eV, un écart est alors observé.

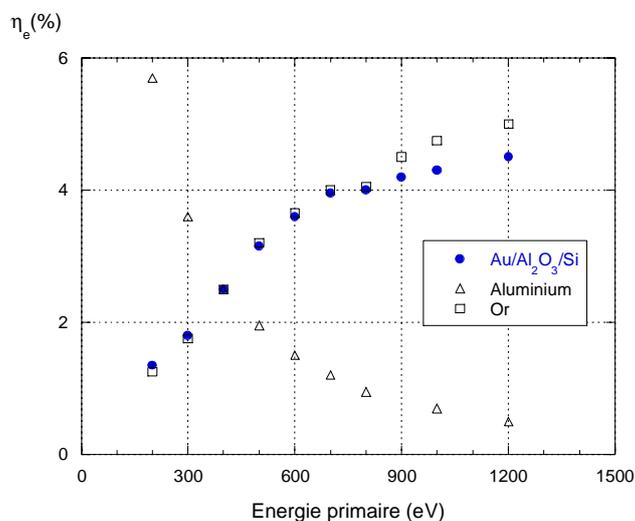


Figure 36 : Variations du coefficient élastique  $\eta_e$  en fonction de l'énergie des électrons primaires pour la structure Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si et pour l'or pur ainsi que l'aluminium pur.

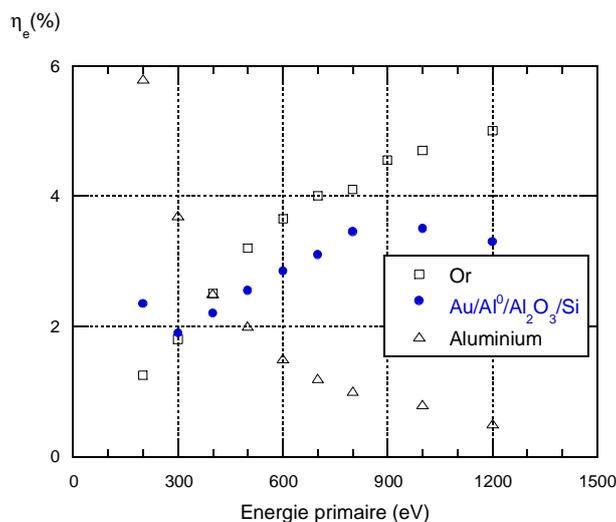


Figure 37 : Variations du coefficient élastique  $\eta_e$  en fonction de l'énergie des électrons primaires pour la structure Au/Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si et pour l'or pur ainsi que l'aluminium pur

Cet écart observé peut être attribué à la plus grande profondeur atteinte par les électrons rétrodiffusés élastiquement à 800 eV, ce qui serait associé à la détection de l'alumine présente sous le dépôt d'or. En corrélant les résultats de la simulation MC à l'expérience, nous pouvons en déduire le nombre de couches d'or présentes à la surface. En effet la figure 38 présente les différentes couches atteintes par les électrons pour des énergies de 500, 700 et 900 eV: nous pouvons en déduire que trois couches d'or sont présentes à la surface de la structure Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si. Cependant, au bout de 50 min, d'après la vitesse d'évaporation de la cellule d'or (1 monocouche/min), 50 monocouches d'or sont présentes sur la surface. L'EPES révèle donc qu'une quantité d'alumine diffuse à l'intérieur du dépôt d'or.

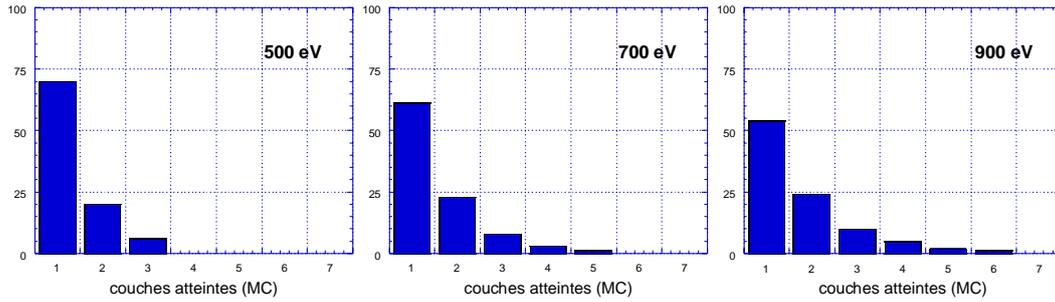


Figure 38 : Diagramme des couches atteintes par les électrons rétrodiffusés élastiquement pour trois énergies : 500, 700 et 900 eV sur une surface d’Au

Les résultats sont différents pour la structure Au/Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si. Sur la figure 37, les valeurs de  $\eta_e$  se situent entre celles obtenues sur une surface d’or et celles d’une surface d’alumine. Ceci confirme la présence d’une quantité d’alumine dans le dépôt d’or.

Avec une relativement bonne précision, à 200 eV, il est possible de déterminer la concentration d’or en surface  $\theta$ . A partir de la relation suivante :

$$\eta_e = \theta \eta_e^{Au} + (1 - \theta) \eta_e^{Al_2O_3}$$

Nous obtenons une concentration d’or d’environ  $\theta = 0.77$ . Dans ce cas, il n’y a pas de formation de couches pures d’Au sur Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si.

A l’aide de la spectroscopie EPES, nous avons pu observer deux processus de condensation d’or sur des surfaces d’alumine différentes (surface d’alumine et surface d’alumine enrichie en aluminium).

Etant donné que la position des pics Auger de l’aluminium et de l’or sont très proches (68 eV et 69 eV respectivement) la spectroscopie EPES s’est avérée très utile pour suivre la croissance d’or sur des surfaces d’alumine et d’alumine enrichie en aluminium. Ces différentes conclusions ont permis d’expliquer les comportements électriques I(V) et C(V) obtenus sur ces structures MIS.

### V-2 Etude des interfaces : Au/Al et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nous avons tout d’abord optimisé les paramètres expérimentaux en réalisant une première expérience sur un échantillon d’or. Le maximum d’électrons rétrodiffusés élastiquement est obtenu pour un angle d’acceptance de 60° et une énergie primaire de 550 eV.

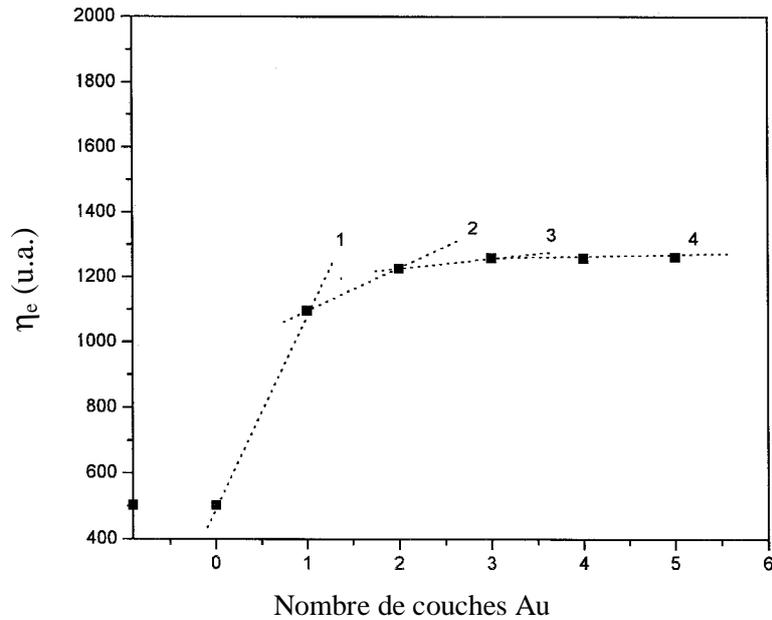


Figure 39 : Variations théoriques du coefficient de réflexion élastique en fonction du nombre de couches d'or déposées sur une surface d'aluminium.

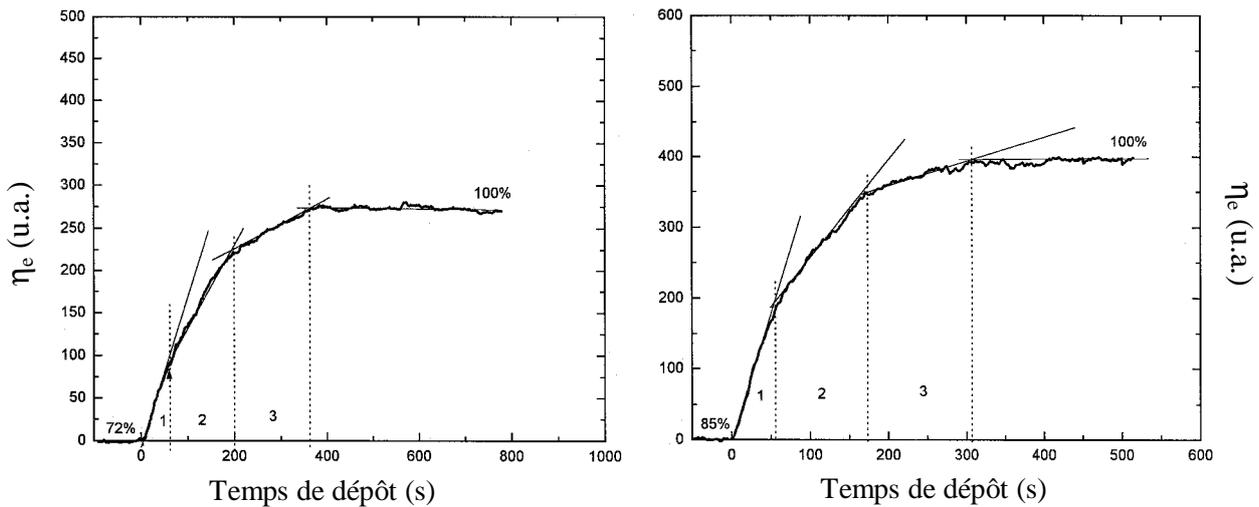


Figure 40 : Variation du coefficient de réflexion élastique en fonction du temps de dépôt d'or sur une surface d'aluminium (à gauche) et sur une surface d'alumine (à droite).

La figure 39 présente les résultats Monte-Carlo du coefficient élastique en fonction du nombre de couches d'or déposées sur une surface d'aluminium. La figure 40 quant à elle, présente les variations expérimentales du coefficient élastique en fonction du temps de dépôt d'or sur deux types de surfaces : Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/Al.

L'allure des courbes  $\eta_e$  expérimentales nous permet de supposer une croissance couche par couche de l'or sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al, comme nous l'indique les valeurs théoriques de la figure 39 et nous permet de calculer la vitesse d'évaporation de la cellule qui était de l'ordre de 0,6 monocouche/min. Cette étude montre la capacité de la méthode EPES de pouvoir estimer le mode de croissance d'un dépôt sur une surface.

### V-3 Etude d'un système $Al_xGa_{1-x}As$

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'université de Monastir (Tunisie). Tous les échantillons ont été réalisés sur des substrats semi-isolants de GaAs par épitaxie par jet moléculaire. La structure se composant de couches tampons non dopées de 1  $\mu m$  recouvertes par 400 nanomètres d' $Al_xGa_{1-x}As$ . Quatre échantillons ont été réalisés avec cette structure mais avec différentes concentrations en aluminium. La concentration en aluminium a été mesurée par diffraction d'électrons (RHEED) qui permet de mesurer le paramètre de maille.

Le nombre d'électrons réfléchis élastiquement dépend du numéro atomique de l'échantillon. Des simulations Monte Carlo ont été réalisées pour des substrats de GaAs et AlAs. La méthode EPES étant très sensible à la surface, la profondeur de l'information due à la pénétration du faisceau augmente avec l'énergie. A 300 eV, 90% des électrons proviennent des 3-4 premières couches tandis que pour une énergie de 1000 eV, les électrons proviennent des 8 premières couches (figure 41).

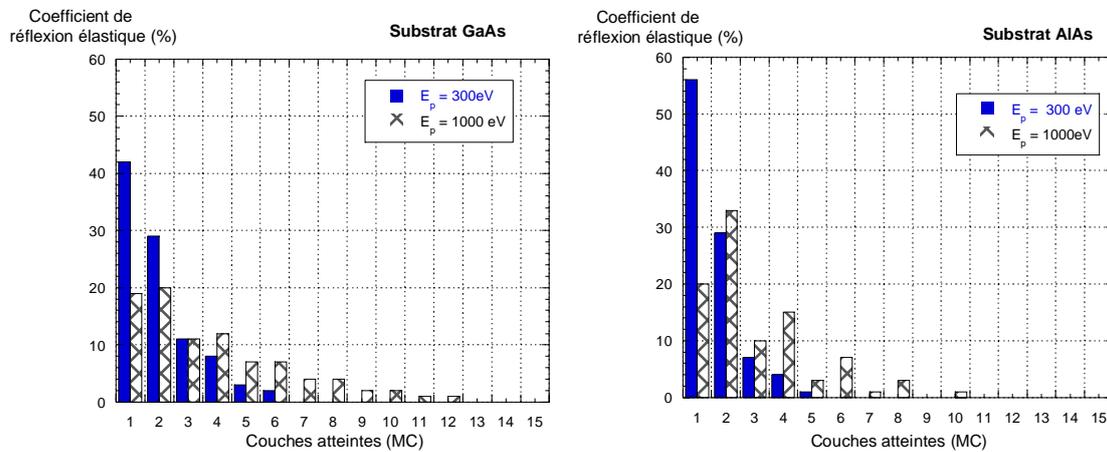


Figure 41 : Profondeurs atteintes par les électrons rétrodiffusés élastiquement pour deux énergies 300 eV et 1000 eV pour un substrat de GaAs et d'AlAs.

Sur la figure 42, nous avons rapporté le pourcentage du coefficient de réflexion élastique mesuré par EPES pour quatre échantillons ayant différentes concentrations en aluminium, ainsi que ceux obtenus par simulation Monte Carlo pour des substrats de GaAs et d'AlAs. Sur la même figure sont présentés les résultats de la simulation Monte-Carlo pour deux substrats GaAs et AlAs. Les valeurs expérimentales obtenues se situent entre les deux valeurs extrêmes obtenues par simulation MC.

Lorsque la concentration en aluminium augmente, le coefficient de réflexion élastique diminue et tend à se rapprocher des valeurs Monte-Carlo pour un substrat d'AlAs. A l'aide d'une fonction simple : une interpolation linéaire, entre les valeurs obtenues pour le GaAs et l'AlAs, nous avons pu estimer la concentration en aluminium de quatre échantillons pour chaque énergie. La concentration moyenne d'aluminium peut être calculé par la formule suivante :

$$C_{moy}^{Al}(A) = \frac{\sum_E C^{Al}(A, E)}{\sum_{1,E} j}$$

Avec  $C^{Al}(A, E)$  : la concentration en aluminium d'un substrat A pour une énergie E.

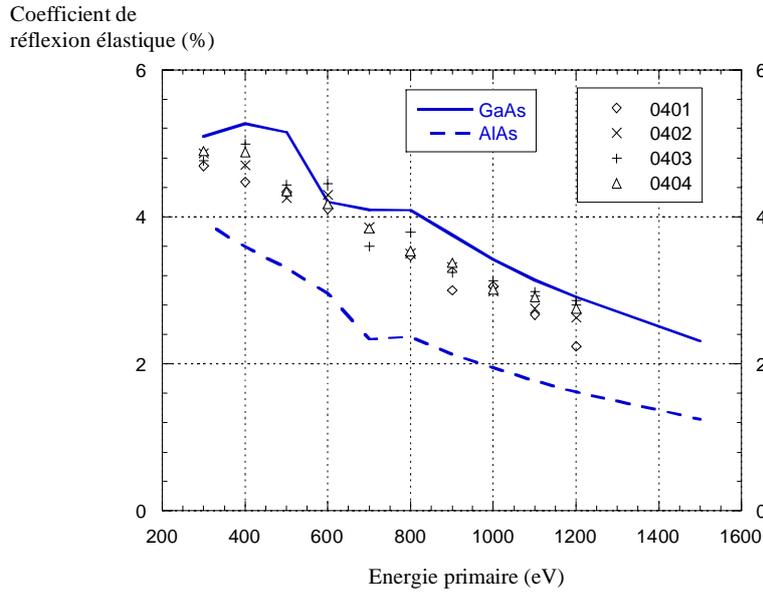


Figure 42: Coefficient expérimental de réflexion élastique en fonction de l'énergie primaire pour quatre échantillons  $Al_xGa_{1-x}As$ . Résultats de la simulation Monte-Carlo pour un substrat de GaAs et d'AlAs.

Le tableau 3 résume les différentes concentrations d'Al pour chaque échantillon obtenues par EPES. Ces valeurs sont comparables aux valeurs mesurées par RHEED. Au cours de cette étude, la méthode EPES a prouvé être très utile pour la détermination de la concentration en éléments dans différents semi-conducteurs III-V. Cette technique non destructive, très sensible à la surface permet d'étudier la composition de différentes couches superficielles de surface en augmentant l'énergie des électrons primaires (Multi-Mode EPES).

| Echantillon<br>$Al_xGa_{1-x}As$ | Composition en Al<br>(mesures EPES) | Composition en Al<br>(mesures RHEED) |
|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 401                             | $0.36 \pm 0.08$                     | 0.4                                  |
| 402                             | $0.25 \pm 0.07$                     | 0.23                                 |
| 403                             | $0.2 \pm 0.09$                      | 0.19                                 |
| 404                             | $0.21 \pm 0.07$                     | 0.20                                 |

Tableau 3: Concentration en aluminium déterminée par EPES et par RHEED pour quatre échantillons différents du type  $Al_xGa_{1-x}As$ .

### **Conclusions sur l'étude quantitative de l'EPES :**

*La méthode EPES associée à une simulation Monte-Carlo s'est avérée être très complémentaire aux autres spectroscopies plus classiques comme la spectroscopie Auger et la spectroscopie de photoélectrons. Une originalité de nos simulations réside dans la possibilité de connaître la profondeur atteinte par les électrons réfléchis élastiquement. Cet aspect nous a permis de déterminer la composition de différentes couches superficielles de la surface. En effet, selon l'énergie primaire, les électrons élastiques proviennent de plus ou moins profondément du matériau, ce qui permet à la méthode d'être plus ou moins sensible aux premières couches atomiques du substrat.*

### **VI- Effet de la rugosité de surface sur les mesures EPES :**

La rugosité de surface est un facteur très difficile à contrôler expérimentalement. La raison principale vient du fait qu'elle dépend de la procédure de préparation des échantillons. Elle est, de ce fait, très complexe à décrire à l'aide d'un formalisme mathématique.

Au début de la spectroscopie Auger, certains auteurs [49] ont proposé de définir un facteur de rugosité de surface  $R$  et de l'introduire dans leurs calculs de manière à quantifier cette technique. Cependant, ce concept d'un seul facteur permettant de rendre compte de la rugosité de surface n'a pas été suivi.

De nombreuses études se sont intéressées à l'influence de la rugosité de surface sur l'intensité du signal de photoélectrons. Ebel et al. [50,51] ont utilisé un modèle de cubes variables, utilisés plutôt pour l'analyse en fluorescence X. Dans ce modèle, la rugosité de la surface peut varier en changeant par rotation les différents cubes autour d'un axe parallèle à la surface. Un concept des surfaces approximatives unidimensionnelles a été étudié par Fadley [52].

Dans ce chapitre, nous allons souligner l'importance de la rugosité de surface à une échelle micrométrique sur les mesures EPES. Nous proposerons ici une description simple de la surface permettant à nos simulations Monte-Carlo de tenir compte de cette rugosité. Les résultats théoriques obtenus ont été comparés avec des résultats expérimentaux publiés par A. Jablonski [53]. Ces mesures ont été réalisées sur une surface de silicium possédant des créneaux de dimensions connues, obtenus par photolithographie. L'EPES a été réalisé pour différents angles d'incidence et pour différentes énergies primaires.

#### **VI-1 Description de la rugosité de surface :**

Notre simulation Monte Carlo a été adaptée à une surface de silicium possédant des créneaux et des canaux, tels qu'ils sont représentés sur la figure 43. Pour déterminer l'influence de la rugosité de surface sur le coefficient de réflexion élastique, nous avons défini un modèle géométrique ayant des créneaux triangulaires périodiques sur une surface plane de référence. Le plan d'incidence est perpendiculaire à cette surface de référence ainsi qu'aux créneaux et contient la direction du faisceau d'électrons primaires (voir figure 43).

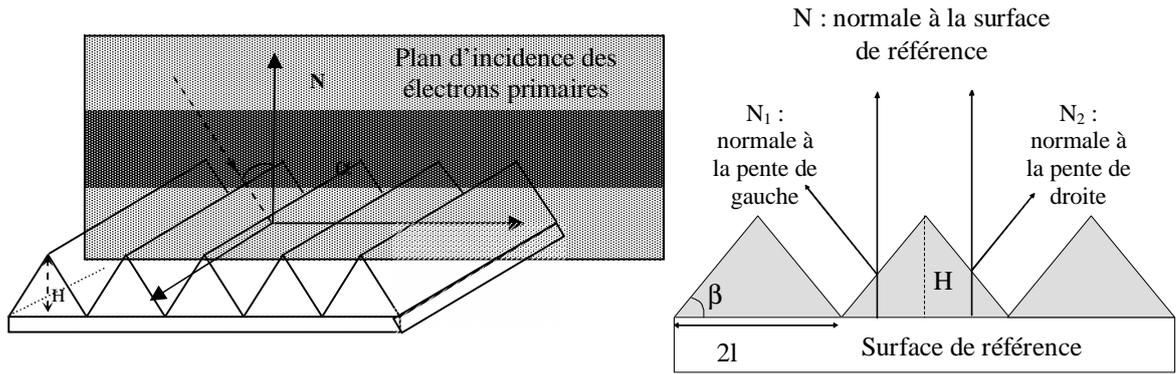


Figure 43 : Schématisation de la surface de silicium étudiée.

Deux paramètres  $\beta$  et  $H$  déterminent la structure de la surface.  $\beta$  représente la pente des crêteaux et  $H$  leur hauteur.

La mise en place de cette représentation géométrique a mis à jour trois nouveaux problèmes de conception :

- même si la surface reste simple en apparence, des phénomènes d'ombrage apparaissent.
- de plus, la position du premier impact sur la pente du crêteau joue un rôle majeur dans le cas des crêteaux.
- enfin, les crêteaux se découpent en deux surfaces de pentes opposées ce qui indique la nécessité de deux rotations inverses des repères pour les superposer avec le repère du détecteur.

**Définition de l'ombrage direct et indirect :** (figure 44)

L'ombrage est présent à n'importe quel endroit de la surface en crêteaux. Il est plus ou moins atténué en fonction de la position d'impact de l'électron qui est aussi considéré comme sa position de sortie. Pour considérer cet effet, plusieurs hypothèses ont été avancées :

- le parcours de l'électron dans le crêteau est supposé négligeable vis-à-vis de ces dimensions et donc il ne pouvait le traverser
- l'électron sortant du crêteau et arrivant sur le crêteau voisin est supposé perdu

Ces hypothèses ne sont valables que pour des surfaces rugueuses à l'échelle micrométrique.

**L'ombrage direct** correspond à la partie du crêteau se trouvant au dessus du point de sortie de l'électron. Celui-ci l'empêche de « voir » l'analyseur s'il se trouve derrière le crêteau. Cet ombrage correspond au paramètre  $\theta$  définissant la pente du crêteau.

**L'ombrage indirect** correspond au crêteau voisin. Soit  $\gamma$  : l'angle définissant cet ombrage. Nous avons du prendre en compte la hauteur du crêteau au point d'impact. Cela implique d'ajouter un nouveau nombre aléatoire afin de déterminer la position du point d'impact du faisceau primaire sur la pente du crêteau. L'influence de ce paramètre est représentée sur la figure 45. Nous avons alors calculé l'angle  $\gamma$  de la façon suivante.

$$\gamma = \text{Arc tan} \left( \frac{h'}{L} \right)$$

Avec  $L$  : la distance entre le point d'impact et le créneau voisin.  
 $h'$  : distance entre le point d'impact et le haut du créneau.

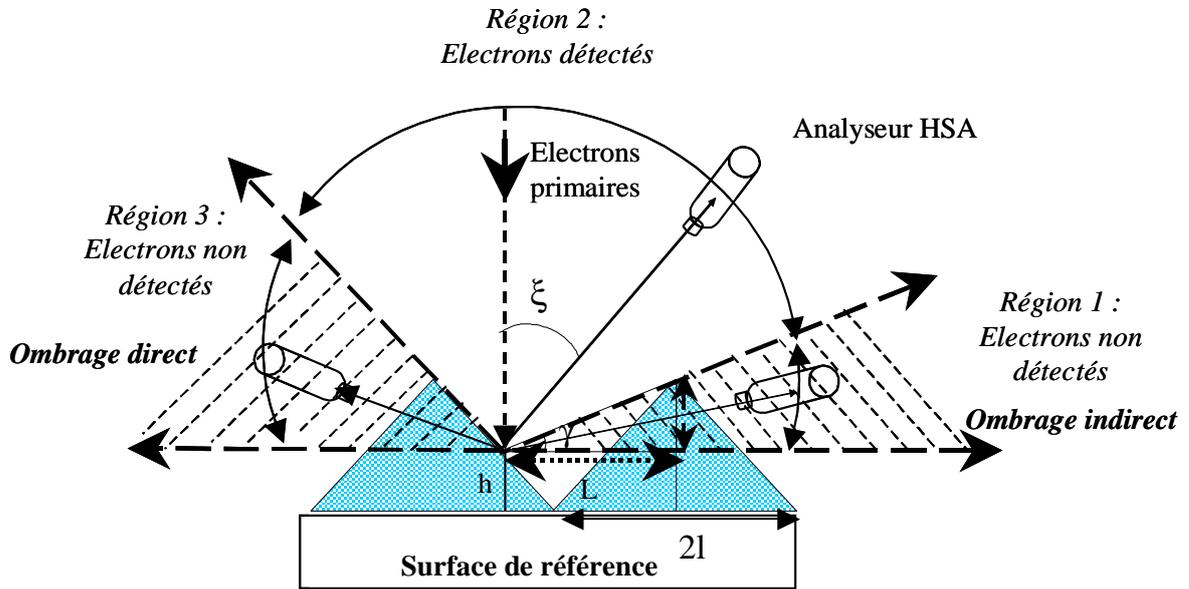


Figure 44 : Schématisation des différentes régions de détection et définition de l'ombrage direct et indirect.

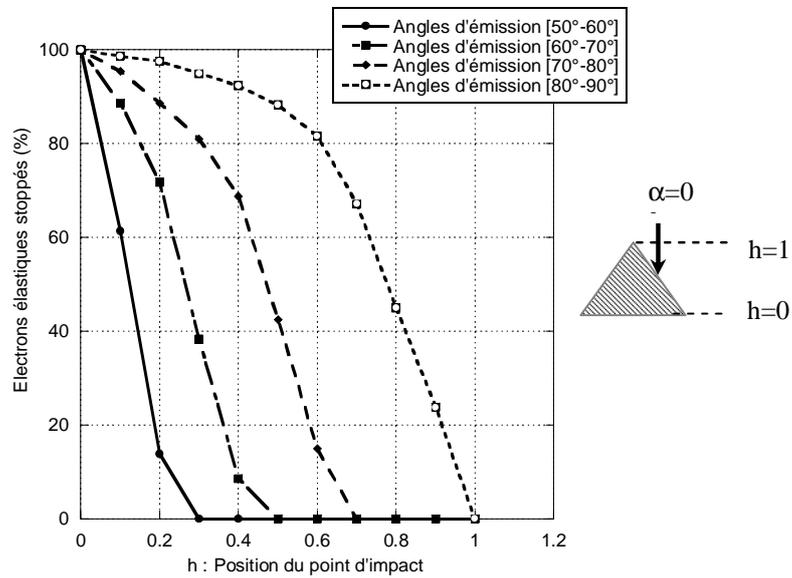


Figure 45: Pourcentage des électrons élastiques stoppés par les créneaux en fonction de la position d'impact des électrons primaires sur la surface à différents angles d'émission.

Changement de repère :

Afin de déterminer si les électrons sortant des créneaux vont pouvoir être collectés par l'analyseur, il est préférable de faire un changement de repère et de passer du repère I (celui de l'électron) au repère II (celui de l'analyseur).

En effet, l'électron sortant de la surface est repéré par rapport à la normale  $N_1$  ou  $N_2$  selon la pente du créneau tandis que la fente d'entrée de l'analyseur est définie par rapport à la normale  $N$  d'une surface plane de référence. (figure 46)

Ce changement permet d'utiliser la même simulation que pour les surfaces lisses. En effet, cette simulation marche avec la normale à la surface. Cela signifie que l'étude des créneaux correspond à deux simulations des surfaces lisses avec des angles d'incidence et de collection différents.

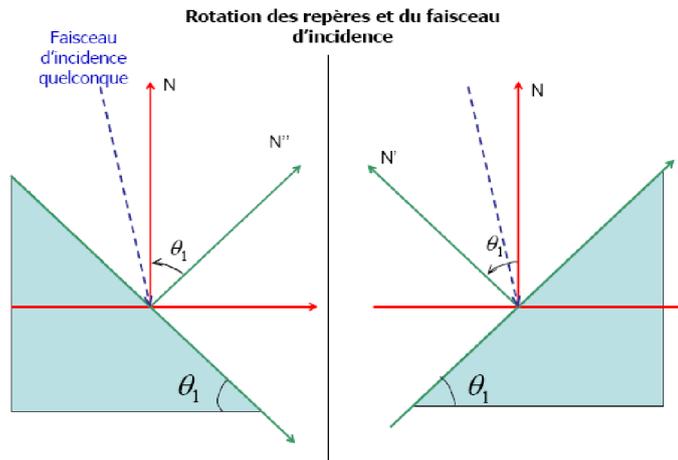


Figure 46 : Changement de repère pour les surfaces rugueuses.

**Incidence non normale sur les créneaux :**

Contrairement à l'incidence normale, les deux pentes composant le créneau n'ont pas la même probabilité d'être « vu » par les électrons incidents. Nous avons du calculer cette différence de probabilité grâce à la géométrie du problème.

**VI-2 Exploitation des résultats :**

La figure 47(a) est une représentation 3D de la densité des électrons rétrodiffusés élastiquement sur une surface rugueuse de silicium pour une incidence normale et à 200 eV. Malgré la présence de créneaux sur la surface, nous obtenons une densité possédant une symétrie cylindrique. Cependant, les vues de dessus et de dessous (figure 47(b)) permettent de voir que pour une surface rugueuse, nous n'obtenons pas une forme circulaire contrairement à ce qui peut être observé sur une surface plane. Deux raisons peuvent expliquer ce fait :

- à  $0^\circ$  d'incidence (par rapport à la surface de référence), l'angle du faisceau primaire sur les pentes des créneaux est différent.
- Influence de l'effet d'ombrage défini ci-dessus.

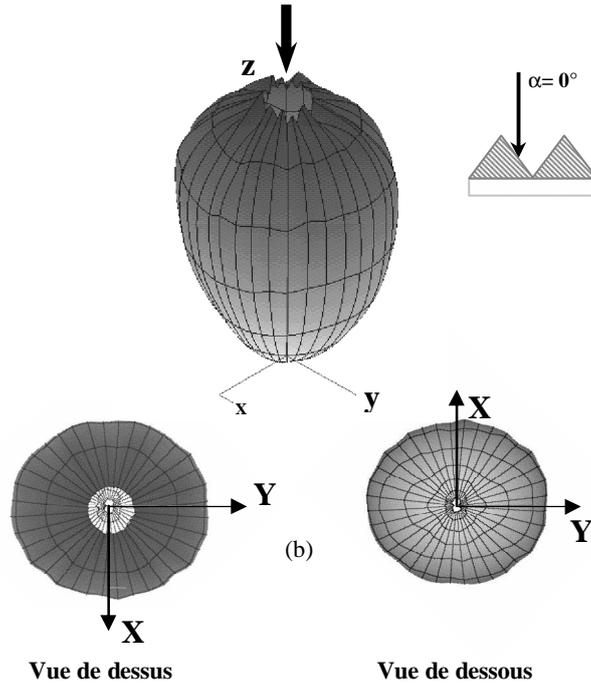


Figure 47: Densité élastique obtenue à 200 eV sur une surface de silicium avec créneaux à incidence normal: (a) Image 3D et (b) Vue de dessus et de dessous.

De manière à mieux comprendre l'effet de l'ombrage sur les électrons réfléchis élastiquement, nous avons réalisé la figure 48 en soustrayant les résultats de la simulation obtenus sur une surface rugueuse sans l'effet d'ombrage et sur une même surface avec effet d'ombrage. Cette figure représente en fait la distribution des électrons réfléchis élastiquement et stoppés par les créneaux.

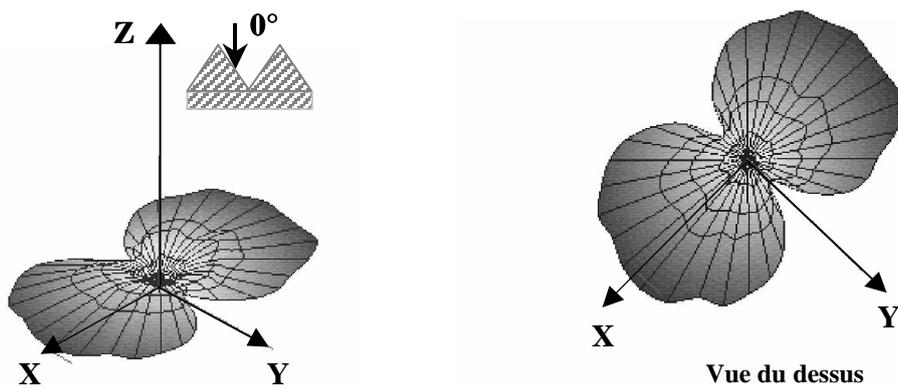


Figure 48: Représentation de la densité des électrons réfléchis élastiques stoppés par les créneaux : image 3D (à gauche) – Vue du dessus (à droite) (pour une surface de silicium à 200 eV)

Plusieurs simulations ont été réalisées sur des surfaces de silicium rugueuses à 200 eV. Dans tout ce qui suit, la rugosité de surface est modélisée par des créneaux triangulaires

d'angle  $\beta=45^\circ$ . Et les angles d'émission sont définis par rapport à la normale N de l'échantillon pouvant varier pas à pas dans l'intervalle  $[-90^\circ, 90^\circ]$ .

La figure 49 représente le pourcentage du coefficient de réflexion élastique en fonction des angles d'émission pour deux angles d'incidence différents  $0^\circ$  et  $40^\circ$ . Les trois régions définies sur la figure 44 sont représentées. Notons que l'effet d'ombrage apparaît pour des angles d'émission compris dans l'intervalle  $[45^\circ \text{ to } 90^\circ]$  et  $[-45^\circ \text{ to } -90^\circ]$  ce qui correspond aux régions 1 et 3 respectivement. Nous pouvons observer que cet effet d'ombrage du aux créneaux est moins important à incidence normale et augmente lorsque l'angle d'incidence augmente.

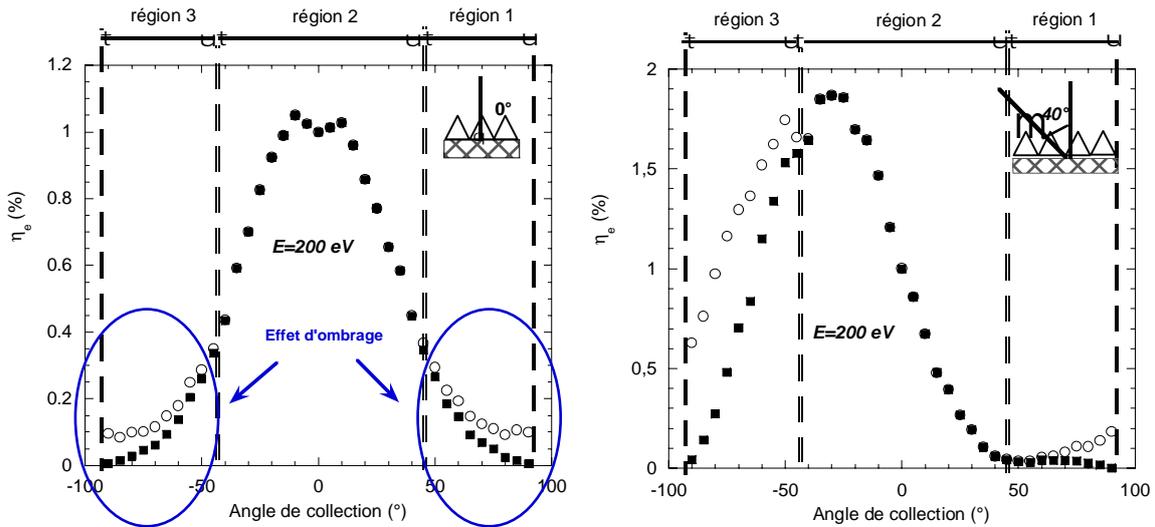


Figure 49: Phénomène d'ombrage obtenu sur les valeurs de  $\eta_e$  à 200 eV pour une surface de Si avec créneaux (ronds) sans ombrage et (carrés) avec ombrage pour une incidence normale (à gauche) et à  $40^\circ$  d'incidence (à droite).

Les résultats de cette simulation Monte Carlo ont pu être comparés à des résultats expérimentaux publiés [53] obtenus sur une surface de créneaux parallèles réalisés sur Si(100). Cette surface a été préparée par photolithographie et observée par AFM. Les créneaux ont une allure triangulaire avec une distance moyenne de  $6 \mu\text{m}$ , une interdistance d'environ  $12.5 \mu\text{m}$  et un pourcentage de surface plane de 20%.

Les conditions expérimentales sont les suivantes et ont été définies dans la simulation :

- différentes énergies primaires des électrons incidents de 200 eV, 500 eV and 1000 eV
- pour cinq angles d'incidence  $0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ$
- les angles d'émission sont définis par rapport à la normale à l'échantillon, et variant par pas de  $20^\circ$  en réalisant une rotation de l'analyseur HSA.
- le demi-angle au sommet de l'analyseur est de  $4.1^\circ$

Les figures 50, 51, 52 présentent les résultats de deux simulations Monte-Carlo : l'une réalisée sur une surface plane et l'autre sur une surface rugueuse de silicium. Les points expérimentaux obtenus par A. Jablonski [53] ont été ajoutés. Ces figures représentent l'intensité de réflexion élastique en fonction des angles d'émission. Toutes les courbes sont normalisées à l'unité : - à un angle d'émission de  $20^\circ$  pour l'incidence normale (1), - à un angle d'émission de  $0^\circ$  pour les autres angles d'incidence (2).

Nous pouvons observer que l'intensité élastique est influencée significativement par la rugosité de surface du silicium. L'angle d'incidence du faisceau primaire joue un rôle important : l'effet le moins prononcé du à la rugosité de surface est obtenu à incidence normale quelle que soit l'énergie primaire des électrons.

Notons un bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation Monte Carlo en particulier pour des angles inférieurs à  $40^\circ$ . En effet, lorsque l'angle d'incidence augmente, une petite différence apparaît dans l'intervalle  $[50^\circ-90^\circ]$  pour les angles d'émission. Cet écart peut être expliqué par le facteur d'ombrage défini dans la simulation. En effet, nous avons considéré que les électrons qui interagissent avec le créneau voisin sont perdus indépendamment de leur parcours à l'intérieur de celui-ci. Nous observons de ce fait que l'effet de rugosité augmente avec l'énergie primaire.

Nous avons présenté ici les premiers résultats obtenus sur une surface rugueuse de silicium. Nous pouvons aisément imaginer que les différentes surfaces rugueuses ont toutes leur propre spectre élastique. L'effet de la rugosité de surface dépend pour beaucoup de l'élément composant la surface. A l'aide d'un bon détecteur, il sera possible de déterminer l'effet de la structure de la surface et donc d'en tirer sa rugosité. Cette étude demande d'opérer à des énergies comprises entre 200 et 1000 eV de manière à étudier l'extrême surface.

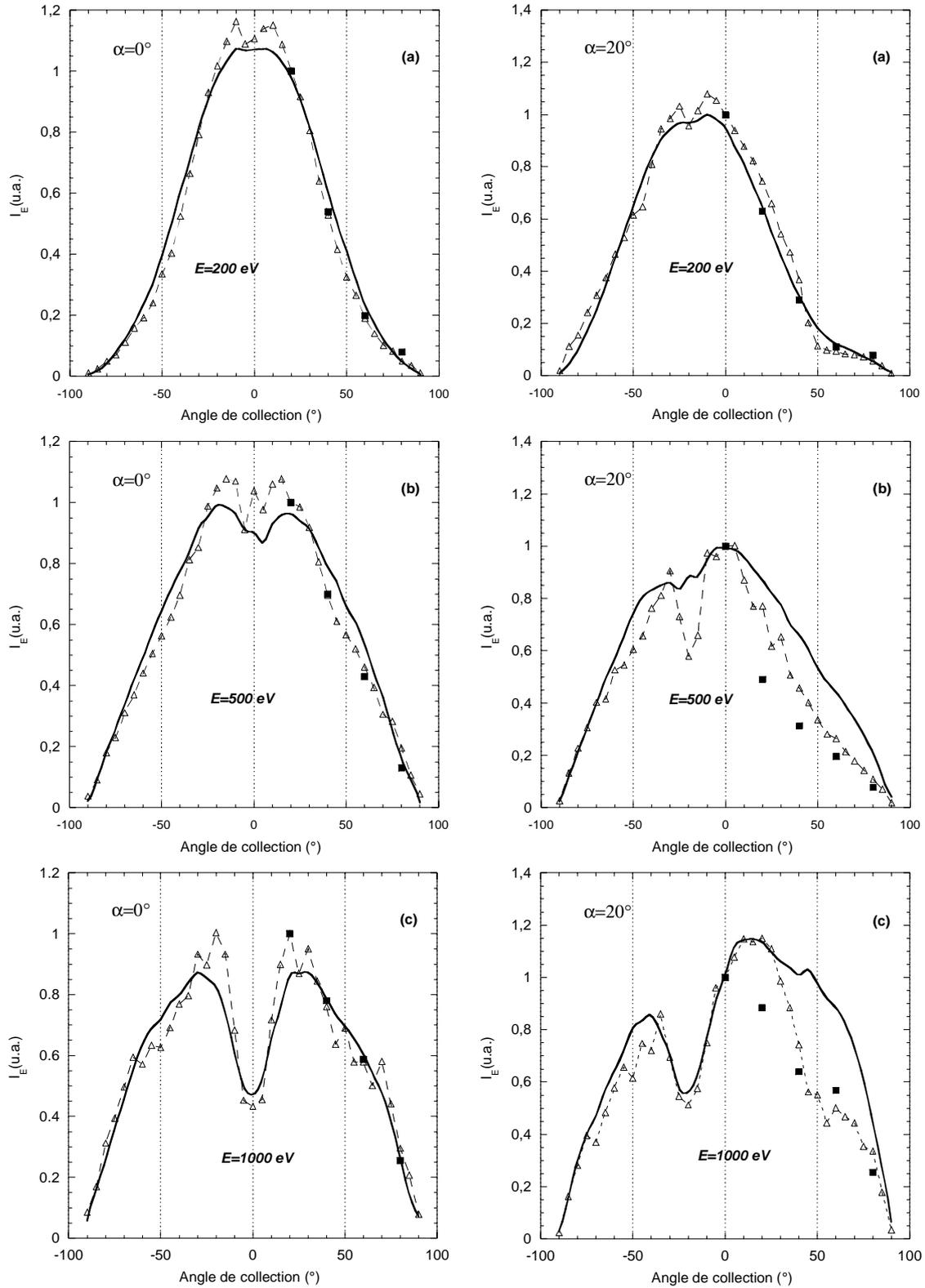


Figure 50: Variations de l'intensité élastique en fonction des angles de collection à incidence normale (à gauche) et à  $20^\circ$  d'incidence (à droite) pour une énergie de (a) 200eV, (b) 500eV, (c) 1000eV. (carré) points expérimentaux [53]. Ligne : résultats MC pour une surface plane. (Triangles+pointillés) résultats MC pour une surface de Si avec créneaux

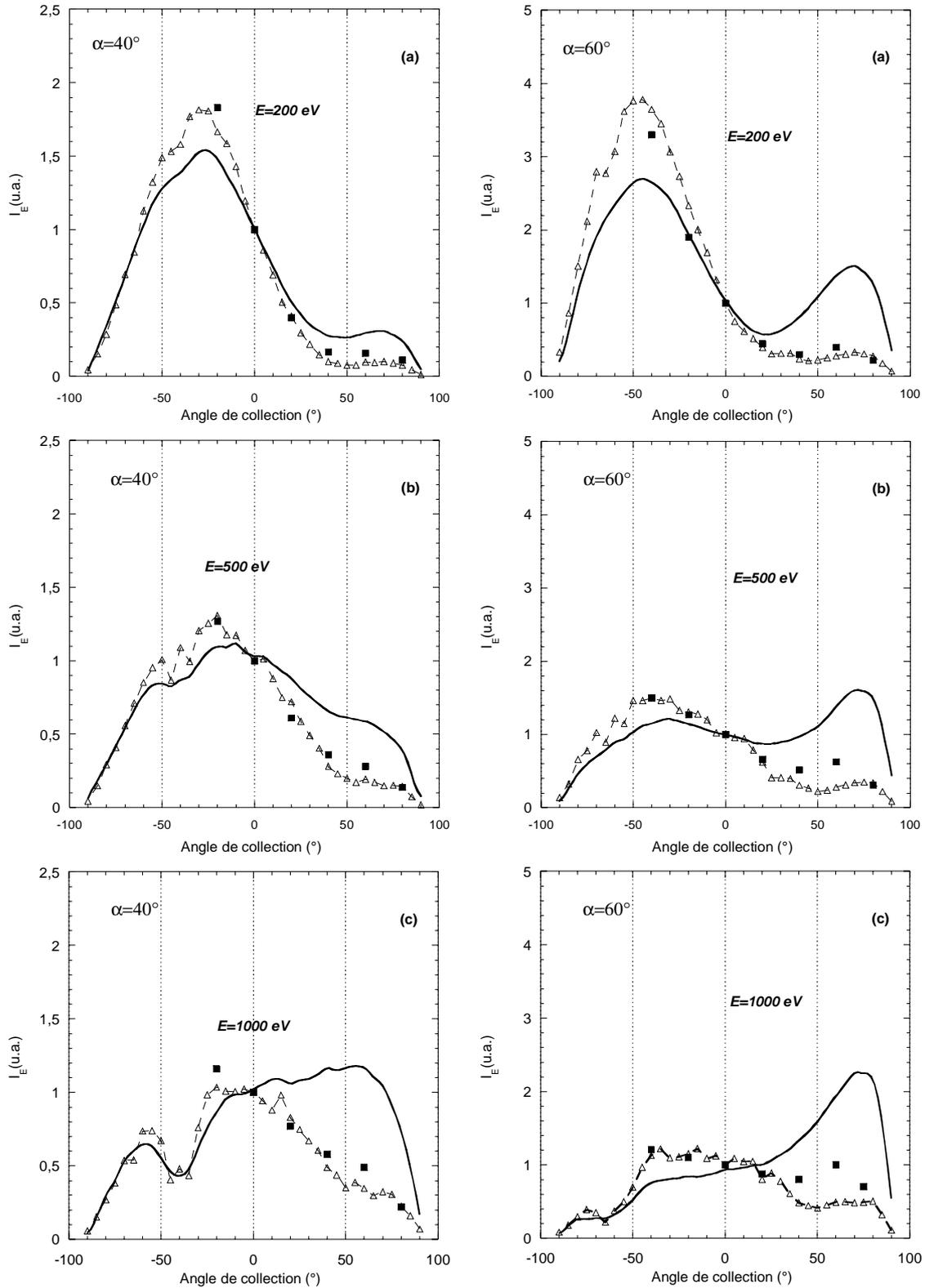


Figure 51: Variations de l'intensité élastique en fonction des angles de collection à  $40^\circ$  d'incidence (à gauche) et à  $60^\circ$  d'incidence (à droite) pour une énergie de (a) 200eV, (b) 500eV, (c) 1000eV. (carré) points expérimentaux [53]. Ligne : résultats MC pour une surface plane. (Triangles+pointillés) résultats MC pour une surface de Si avec créneaux

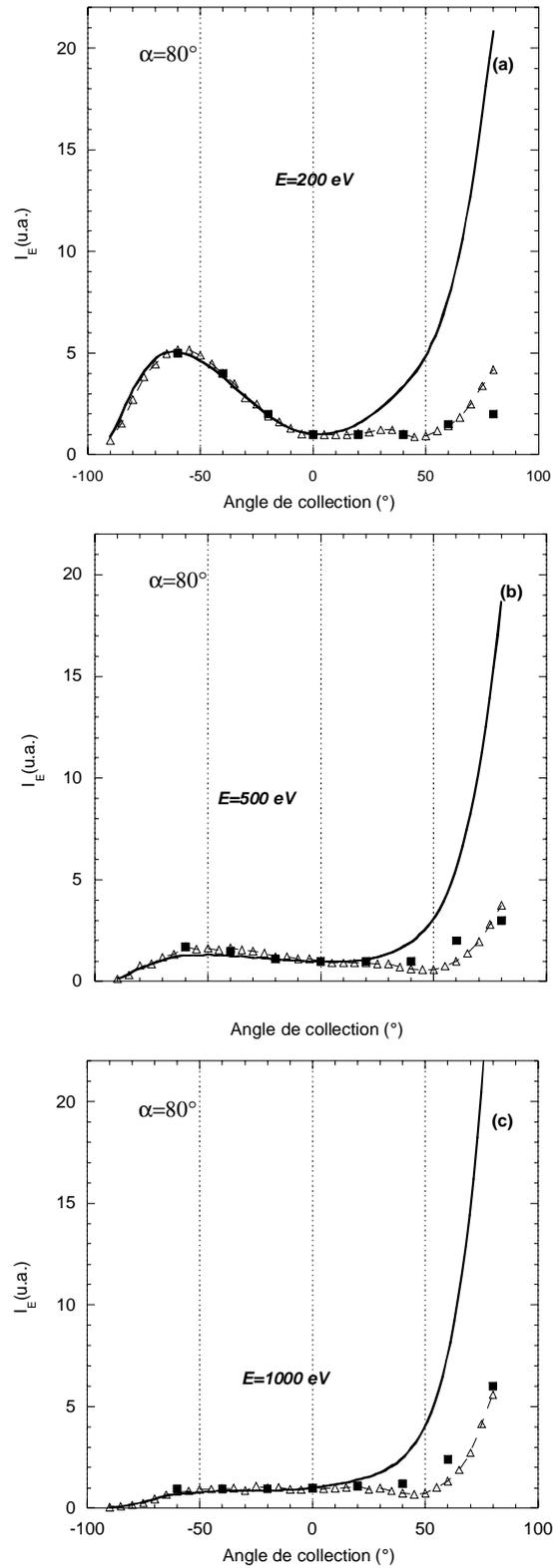


Figure 52: Variations de l'intensité élastique en fonction des angles de collection à  $80^\circ$  d'incidence pour une énergie de (a) 200eV, (b) 500eV, (c) 1000eV. (carré) points expérimentaux [53]. Ligne : résultats MC pour une surface plane. (Triangles+pointillés) résultats MC pour une surface de Si avec créneaux

La simulation Monte Carlo décrivant le parcours des électrons élastiques dans la matière, combinée avec une description géométrique de la rugosité de surface, s'est avérée très intéressante. Nous avons pu en effet montrer que pour certaines conditions expérimentales, le coefficient de réflexion élastique est influencé par la structure de la surface. En effet, lorsque la surface est rugueuse à l'échelle micrométrique, l'effet de la rugosité augmente avec l'angle d'incidence et l'énergie du faisceau primaire. Les images 3D nous ont permis d'expliquer qualitativement les résultats obtenus.

Ces différents résultats confirment que les spectroscopies EPES et AREPES sont très sensibles à la surface et peuvent être un outil pour déterminer la rugosité des surfaces étudiées. Une perspective intéressante à ce travail serait d'utiliser ces techniques afin d'étudier des structures nanométriques de surface. A terme, cette étude pourrait mener à une image de la surface. En effet, en parcourant le chemin inverse, c'est-à-dire en mesurant le coefficient de réflexion élastique de la surface, on pourrait modéliser la surface en 3 dimensions. Mais pour cela les études doivent continuer sur les différentes géométries d'abord, et sur différentes structures de surface.

## **VII- Conclusions et perspectives**

Les principes des spectroscopies électroniques doivent être bien compris pour mener à bien des analyses de surface. Notamment les processus qui interviennent lorsque les électrons traversent le matériau. La spectroscopie EPES est basée sur la réflexion élastique des électrons primaires par une surface. Comme nous venons de le voir, cette méthode est très sensible à la surface et en faisant varier l'énergie primaire du faisceau incident, il est possible d'analyser précisément la zone superficielle de la surface. Cependant cette technique d'analyse nécessite un programme d'aide à l'interprétation, c'est pourquoi, nous avons développé une simulation Monte Carlo originale basée sur une description couche par couche des substrats.

Nous avons utilisé cette méthode à bon escient dans divers travaux :

- Les résultats des calculs par simulation Monte Carlo ont été comparés aux mesures effectuées par spectroscopie EPES, l'ajustement entre théorie et expérience a permis la détermination du libre parcours moyen inélastique en fonction de l'énergie des électrons pour différents matériaux. Ce paramètre est fondamental pour l'interprétation quantitative en spectroscopies électroniques.
- Nous avons de plus démontré tout l'intérêt de la spectroscopie du pic élastique (EPES) dans l'étude de la conception de structures. En effet, cette spectroscopie est particulièrement sensible à l'état de surface des substrats analysés, puisqu'à faible énergie primaire, nous avons démontré que la totalité des électrons proviennent des trois premières couches atomiques, il a été ainsi possible de déterminer la composition superficielle de différentes structures, là où la spectroscopie Auger faisait défaut.
- De part, l'extrême sensibilité de la méthode EPES, nous avons pu souligner l'importance de la rugosité de surface à une échelle micrométrique sur les mesures expérimentales.

Toutefois, le code de simulation présenté dans ce travail a atteint ses limites, nous sommes actuellement en train de reformuler la structure même du programme Monte Carlo de manière à étudier des structures de tailles nanométriques. Cette étude fait l'objet actuellement de la thèse de Samir Chelda. Les modifications apportées au programme sont de plusieurs ordres :

- introduction de la cristallinité des couches
- de la morphologie de la surface à l'échelle du nanomètre
- les excitations de surface (ou plasmons de surface)

Ces modifications permettront de développer une technique d'imagerie basée sur la réflexion des électrons élastiques sous ultravide : l'imagerie EPES. Les résultats des simulations Monte-Carlo sur la connaissance du parcours des électrons dans la matière sera un atout important pour l'interprétation de ces clichés.

## **VIII Références bibliographiques**

- [1] G. Gergely, Surf. Interface Anal. 3 (1981) 201
- [2] G.Gergely, Vacuum 33 (1983) 89
- [3] G.Gergely, Scanning 8 (1986) 203
- [4] A. Jablonski, J. Gryko, J. Kraaer, and S. Tougaard, Phys. Rev. B 39 (1989) 61
- [5] A. Jablonski, P. Jiricek, Surface Science 412/413 (1998) 42–54  
A. Jablonski, C.J. Powell, Surface Science 463 (2000) 29–54
- [6] A. Dubus, A. Jablonski, S. Tougaard, Progress in Surface Science 63 (2000) 135-175
- [7] B. Gruzza, C. Pariset, Phys. Scrip. 39 (1989) 508-512
- [8] W. Dolinski, S. Mroz, J. Palczynski, B. Gruzza, P. Bondot, A. Porte, Acta Phys. Pol. A 81 (1992) 193.
- [9] P. Bondot, A. Porte, B. Gruzza, L. Bideux, S. Mroz, Vacuum 45 (1994) 337.
- [10] C. J. Powell, A. Jablonski, J. Phys. Chem. Ref. Data 1999, **28**, 19
- [11] A. Jablonski, C. J. Powell, J. Vac. Sci. Tech. A 2003, **21**, 274
- [12] C.J. Powell, A. Jablonski, NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database (SRD 71)Version 1.1, U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 2000
- [13] Y. Lykhach, V. Nehasil, Applied Surf. Sci 7796 (2002) 1-10
- [14] Y. Lykhach, K. Masek, V. Nehasil, Surface Science 507–510 (2002) 655–661
- [15] M. Born, Zts. f. Phys., XXXVIII, (1926) p 807
- [16] M. L. de Broglie, J. Phys. Radium, Vol. 8 No. 5 (1927) 225
- [17] R. A. Bonham, T. G. Strand, J. Chem. Phys., 39 (1963) 2200-2204
- [18] H. Faxen, J. Holtsmark, Zts. f. Phys., XXXXV, (1927) p 307
- [19] E. Bauer, J. Vac. Sci. Technol. 7 (1970) 3.
- [20] W.E. Milne, Numerical Solution of Differential Equation, New York : Wiley 1953
- [21] M. Fink, J. Ingram, At. Data Nucl. Data Tables 4 (1972)129
- [22] A. Jablonski, Phys.Rev. 43 (1991) 7546
- [23] Standard E673, Annual Book of the ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1998, Vol. 3.06.
- [24] C.J. Tung, J.C. Ashley, R.H. Ritchie, Surf. Sci. 81 (1979) 409.
- [25] C.J. Powell, Surf. Interf. Anal. 7 (1985) 263.
- [26] D.R. Penn, Phys. Rev. B 35 (1987) 482.
- [27] J.C. Ashley, J. Electron, Spectrosc. Relat. Phenom. 46 (1988) 199.

- [28] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 11 (1988) 577.
- [29] J.C. Ashley, J. Electron, Spectrosc. Relat. Phenom. 50 (1990) 323.
- [30] S. Tougaard, J. Kraaer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1651.
- [31] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 17 (1991) 911.
- [32] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 17 (1991) 927.
- [33] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 20 (1993) 77.
- [34] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 21 (1994) 165.
- [35] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 25 (1997) 25.
- [36] E.D. Palik, G. Ghosh (Eds.), Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, New York, 1997.
- [37] L. Zommer, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 141 (2004) 39–44
- [38] P.W. Palmberg, et al., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Inc., 1972.
- [39] K. Goto, Y. Takeichi, Hyemen Kagaku 17 (1996) 417.
- [40] Y. Takeichi, K. Goto, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 17.
- [41] M.P. Seah, Surf. Interface Anal. 9 (1986) 85.
- [42] M.P. Seah, G.C. Smith, Surf. Interface Anal. 15 (1990) 751.
- [43] Y.F. Chen, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995) 2665.
- [44] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 927.
- [45] C.M. Kwei, L.W. Chen, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 60.
- [46] W.H. Gries, Surf. Interface Anal. 24 (1996) 38.
- [47] C.J. Powell et A. Jablonski, J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (1999) 19.
- [48] C.J. Powell et A. Jablonski, NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Version 1.0, National Institute of Standards, Gaithersburg, MD, 1999.
- [49] C.C. Chang, in P.F. Kane and G.B. Larrabee (eds) Characterization of Solid Surfaces, Plenum. Pres, New York, (1974) 509
- [50] H. Ebel, M.F. Ebel, E. Hillbrand, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2 (1973) 277.
- [51] M.F. Ebel, J. Wernisch, Surf. Interface Anal. 3 (1981) 191.
- [52] C.S. Fadley, R.J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, S.A.L. Bergstöm, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 4 (1974) 93.
- [53] A. Jablonski, K. Olejnik, J. Zemek, Electron spectros. Related. Phenom. 152 (2006) 100-106
- [53] A. Jablonski, J. Zemek, Surf. Science 600 (2006) 4464-4474

**Contrats, programmes associés à ce travail :**

- 2005-2007    **PAI - Académie des Sciences de Pologne - CNRS**
- 2003        **Echanges ERASMUS**
- 2002-2004    **POLONIUM - Programme d'Action Intégrée PAI  
Académie des Sciences de Pologne - CNRS**
- 2000-2001    **BARRANDE:** Ce programmes d' Action Intégrée PAI avec l'Université  
Charles de Prague (République Tchèque)
- 2000        Accord bilatéral entre l'université Blaise-Pascal et l'université de Wroclaw  
(Pologne)
- 1997-2002    **COPERNICUS - Programme Européen 6<sup>ème</sup> PCRDT**
- 1998-2000    **CMCU – France/Tunisie**

**Mémoires et Thèses :**

Calculs et détermination des libres parcours moyens inélastiques dans les structures du type InN/InP(100) par spectroscopie de photoélectrons.

Master M1 mention Physique

Mohamed EL M'ZAKAR - 5 Juillet 2005

Simulations Monte-Carlo du cheminement des électrons à l'intérieur des matériaux – Application aux surfaces rugueuses.

Master M1 mention Physique spécialités physique

Nicolas DALLE - Juillet 2006

Applications de l'EPES à différentes structures de surface.

Thèse d'université

Samir CHELDA – soutenance prévue en 2009

**Liste des publications associées :**

**1- Surface Science, 602 (2008) 2114-2120**

S. Chelda, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier

*Effect of surface roughness on EPES and AREPES measurements: Flat and crenels silicon surfaces*

**2- Surface Science 566–568 (2004) 856–861**

M. Krawczyk, L. Zommer, J.W. Sobczak, A. Jablonski, M. Petit, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza

*IMFP measurements near Au–Ni alloy surfaces by EPES: indirect evidence of submonolayer Au surface enrichment*

**3- Applied Surface Science 212-213 (2003), 667-673**

B. Gruzza, **C. Robert** and L. Bideux

*EPES applied to the study of gold/alumina interfaces*

**4- Materials Sciences and Engineering C 21 (2002) 1-2, 237-240**

B. Gruzza, **C. Robert**, L. Sfaxi, L. Bouzaiene, F. Hassen, H. Maaref

*Study of  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  heterostructures by EPES method*

**5- Surface and Interface Analysis 33 n°1 (2002) 23 – 28**

M. Krawczyk, A. Jablonski, L. Zommer, J. Toth, D. Varga, L. Kover, G. Gergely, M. Menyhard, A. Sulyok, Zs Bendek, B. Gruzza, **C. Robert**

*Determination of inelastic mean free paths for AuPd alloys by elastic peak electron spectroscopy (EPES)*

**6- Surface and Interface Analysis 31 (2001), n°5, 415-420**

M. Krawczyk, L. Zommer, A. Jablonski, **C. Robert**, J. Pavluch, L. Bideux, B. Gruzza

*Electron inelastic mean free paths (IMFPs) in binary Au-Cu alloys determined by elastic peak electron spectroscopy*

**7- Surf. Interface Anal. 30 (2000) 341-345**

**C. Robert**, S. Zuber, L. Bideux, S. Merle, B. Gruzza, V. Nehasil, V. Matolin

*Angular distribution of electrons elastically reflected from polycrystalline metals : Pd, In*

**8- Surf. Interface Anal. 30 (2000) 202-206**

D. Varga, L. Kover, J. Toth, K. Tokesi, B. Lesiak, A. Jablonski, **C. Robert**, B. Gruzza, L. Bideux

*Determination of yield ratios of elastically backscattered electrons for deriving inelastic mean free paths in solids*

**8- Microelectronics Journal 30 (1999) 625-629**

B. Gruzza, **C. Robert**, L. Bideux, J.M. Guglielmacci

*A study of the Au/Pd interface formation using the EPES method*

**10- Applied Surface Science 142 (1999) 465-469**

S. Zuber, V. Nehasil, J. Pavluch, **C. Robert**, B. Gruzza, V. Matolin

*Abilities of EPES in the field of the thin films growth investigation : Au on  $Al_2O_3$*

**11- Journal of Surface Analysis 5 n°1 (1999) 90-93**

B. Gruzza, **C. Robert**, L. Bideux, B. Peuchot, A. Jablonski

*Angular distribution of elastically backscattered electrons and the depth of electron penetration*

**12- Vacuum 54 (1999) 201-204**

G. Gergely, A. Barna, A. Sulyok, C. Jardin, B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**, J. Toth, D. Varga

*Crystalline effects in elastic peak electron spectroscopy*

**13- Mathematics and Computers in Simulation 47 (1998) 419-427**

**C. Robert**, B. Gruzza, L. Bideux, P. Bondot

*A Monte Carlo study for electron elastic backscattering based on layered models for substrates*

**14- Vacuum 50 n°1-2 (1998) 237-242**

B. Gruzza, **C. Robert**, B. Peuchot, L. Bideux

*Electrons elastically backscattered from Al, Ag and Au samples*

**15- Surface and Interface analysis 26 (1998) 903-907**

L. Bideux, **C. Robert**, S. Merle, B. Gruzza, E. Goumet, E. Gil-Lafon

*Some applications of elastic peak electron spectroscopy for semiconductor surface studies*

**16- Applied Surface Science 115 (1997) 111-115**

**C. Robert**, L. Bideux, B. Gruzza, E. Vazsonyi, G. Gergely

*Elastic reflection of electrons by porous silicon layers (PSL) surfaces. Effects of porosity*

**17- Vacuum 46, 5/6 (1995), 493-495**

B. Gruzza, L. Bideux, **C. Robert**, G. Salace, E. Vazsonyi, G. Peto, L. Guzzi, G. Gergely

*Interdisciplinary surface studies on porous silicon Si (PSi) - I - Elastic peak electron spectroscopy (EPES), valence band XPS and atomic force microscopy (AFM).*



## **Partie 2. Elaboration de couches ultra-minces de nitrure d'indium sous ultra-vide et caractérisation in-situ par spectroscopies électroniques (AES, EPES, XPS)**

---

Les matériaux élaborés sous forme de films minces possèdent parfois des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. Afin de comprendre l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés finales du film, l'étude des phénomènes réactionnels conduisant à la formation de l'interface et à la croissance du film est donc essentielle. C'est dans ce but que le travail présenté ici a été réalisé.

Cette partie est consacrée à la nitruration de surfaces d'InP(100). L'objectif était d'élaborer de fines couches d'InN (2 ou 4 monocouches) à partir d'une surface d'InP(100) riche en indium et de caractériser ces couches pour déterminer leurs potentialités dans le domaine de la microélectronique. Dans un premier temps, des analyses in situ par spectroscopie Auger (AES), par spectroscopie élastique (EPES) et par spectroscopie de photoélectrons (XPS) au cours de l'élaboration de couches de quelques angströms d'épaisseur, ont permis d'accéder à des informations sur la nature de l'interface et des mécanismes d'élaboration de ces films nitrurés. Ces analyses ont permis d'optimiser les différents paramètres expérimentaux tels que l'angle d'incidence des espèces azote, la température du substrat lors de la nitruration, le temps de nitruration et de valider nos modèles de croissance basés sur une description couche par couche de la surface. Ces analyses ont été complétées par des études ex situ, effectuées au moyen de différentes techniques : UPS, SR-XPS, LEED réalisées lors de plusieurs run au synchrotron ELETTRA de Trieste (Italie) sur la ligne Material Science Beamline [1].

### **I- Introduction**

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

Récemment, de nombreuses études ont porté sur le nitrure d'indium InN [2] qui s'est avéré avoir des propriétés supérieures aux autres III-N notamment en ce qui concerne la faible masse effective [3] ainsi que la grande mobilité des électrons [4]. Les semi-conducteurs à base de nitrure d'indium peuvent être utilisés pour réaliser des diodes émettrices dans l'infra rouge, des transistors à effet de champs, des structures métal/semi-conducteur ainsi que pour des

structures de basse dimensionnalité [5]. De plus, l'InN apparaît depuis peu de temps comme un matériau potentiel pour des applications photovoltaïques [6]. Plusieurs techniques ont été développées pour la croissance de ces couches épaisses de nitrure d'indium. Une des voies prometteuses est la réalisation d'une couche tampon ultra-fine permettant de faire le lien entre le substrat et le composé nitruré tout en diminuant les contraintes introduites par les différences de propriétés entre les deux [7].

Nous nous sommes intéressés ici aux premiers stades de réalisation de couches tampons d'InN sur InP(100), ce processus consiste en un traitement de la surface du substrat InP(100) appelé nitruration qui permet la création de quelques monocouches atomiques de nitrure à partir des éléments du substrat. Afin de suivre l'évolution de la surface d'InP(100) lors de la nitruration, nous avons fait appel aux spectroscopies électroniques AES, EPES et XPS : spectroscopies très sensibles aux toutes premières couches atomiques du substrat.

## II- Préparation des surfaces InP(100) - Création d'îlots d'indium métallique précurseurs pour la nitruration.

Les substrats de phosphore d'indium employés dans les expériences de nitruration sont commercialisés par la société InPact. Nous avons utilisé des substrats d'InP(100) dopés type n avec des concentrations de porteurs de l'ordre de  $N_d = 5 \times 10^{16}$  et  $5 \times 10^{18}$  atomes.cm<sup>-3</sup>.

Avant introduction des substrats sous ultra-vide, il est nécessaire de réaliser un nettoyage chimique à partir de solutions brome-méthanol et acide sulfurique-eau désionisée. Après introduction sous ultra-vide et avant le début du processus de nitruration, les surfaces subissent un nettoyage par bombardement ionique d'argon. Ce processus de nettoyage permet d'une part de retirer les impuretés résiduelles telles que l'oxygène et le carbone, et d'autre part d'élaborer une surface d'InP(100) riche indium. En effet, sous l'effet d'un bombardement ionique, les atomes de phosphore présents à la surface subissent un départ préférentiel. Nous verrons par la suite que ces îlots d'indium métalliques ainsi créés jouent le rôle de précurseurs lors du processus de nitruration. La formation de ces cristallites a fait l'objet d'études antérieures, au laboratoire [8,9,10]. Sous certaines conditions expérimentales, ces îlots couvrent environ 25% de la surface pour une hauteur de 3 à 4 monocouches atomiques.

| <i>Paramètres :</i>                         | <i>Valeurs :</i>      |
|---|-----------------------|
| Pression d'argon                            | 10 <sup>-2</sup> Pa   |
| Energie des ions Ar <sup>+</sup>            | 300 eV                |
| Densité de courant à la surface du substrat | 2 μA.cm <sup>-2</sup> |

Tableau 1 : paramètres du bombardement ionique des surfaces InP(100)

De façon à connaître la surface de départ, il est nécessaire de contrôler précisément la quantité d'indium métallique présente à la surface de l'InP(100) avant nitruration. Un bâti ultravide équipé d'un analyseur RFA nous a permis de réaliser des mesures par spectroscopies Auger et EPES en « temps réel » des surfaces bombardées ioniquement.

### II-1 Suivi par spectroscopie Auger :

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des pics Auger du carbone C<sub>KLL</sub>, de l'oxygène O<sub>KLL</sub>, de l'indium In<sub>MNN</sub> et du phosphore P<sub>LMM</sub> en fonction du temps de bombardement argon (voir figure 1) :

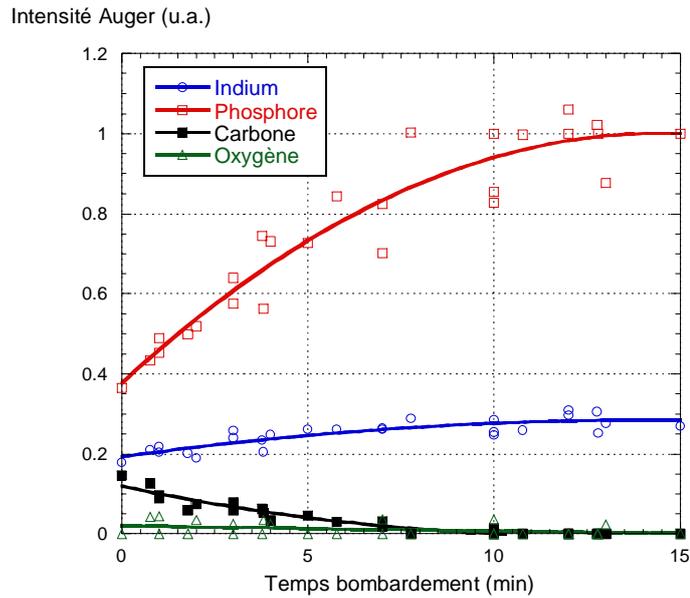


Figure 1 : Evolution des signaux Auger  $C_{KLL}$ ,  $O_{KLL}$ ,  $In_{MNN}$  et  $P_{LMM}$  en fonction du temps de bombardement ionique des substrats.

Dès la disparition des signaux du carbone et de l'oxygène, l'intensité des signaux Auger de l'indium et du phosphore reste constante, quelle que soit la durée de bombardement. De plus, le rapport P/In reste égal à 4. Cette courbe nous permet d'estimer le temps de bombardement nécessaire pour chaque substrat afin d'éliminer les contaminants de surface et obtenir une surface riche indium comme nous allons le voir ci-après.

### II-1.1 Les modèles théoriques :

Les signaux Auger expérimentaux  $C_{KLL}$  et  $In_{MNN}$  ont été confrontés à des résultats issus de modèles théoriques de façon à déterminer le nombre de monocouches atomiques de carbone présentes à la surface du substrat d'InP(100). Ces modèles théoriques sont basés sur une représentation couche atomique par couche atomique du matériau. La figure 2 montre les différents schémas utilisés pour le calcul théorique des intensités Auger du carbone et de l'indium.

Pour la suite, nous appellerons :  $\alpha_A(B)$  le coefficient d'atténuation du signal Auger B par une monocouche de matériau A :

$$\alpha_A(B) = \exp\left(\frac{-d_A}{0.85\lambda_i(B)}\right) = \alpha_{B,A}$$

avec  $d_A$  : l'épaisseur d'une monocouche A traversée par le signal.  
 0,85 constante spécifique de l'analyseur, résultant d'une intégration sur les directions possibles d'émission des électrons Auger.  
 $\lambda_i(B)$ : libre parcours moyen inélastique de l'électron Auger B.

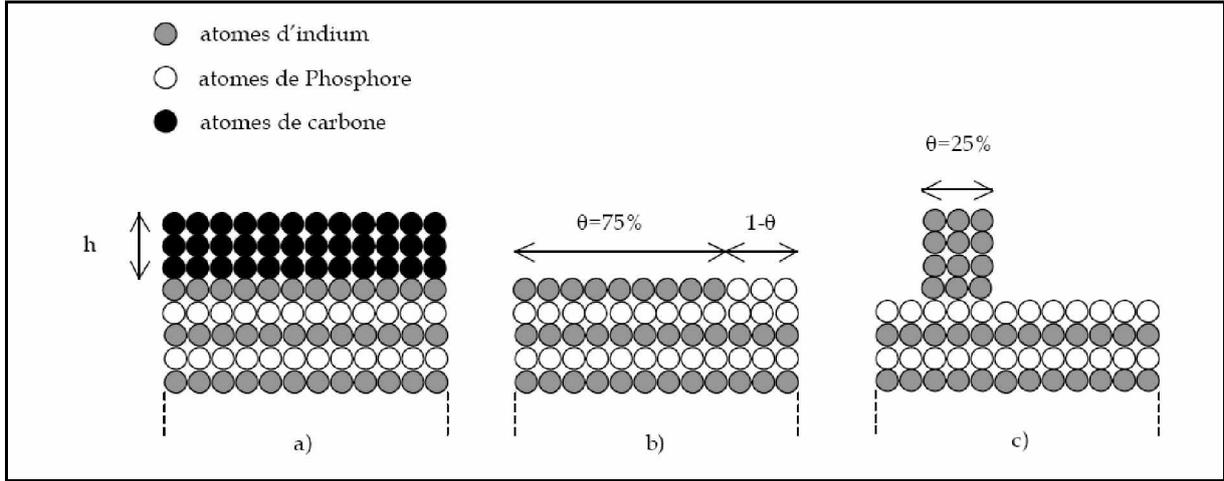


Figure 2 : Représentation de la surface d'InP (100) : a) surface juste avant le bombardement ionique, b) surface propre après le bombardement ionique c) surface après un bombardement ionique prolongé : présence de cristallites d'indium métallique.

**Modélisation des signaux provenant du carbone contaminant la surface :**

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

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

Avec  $I_C^{\text{InP}}$  : intensité du signal provenant de h couches de carbone à la surface du substrat,

$I_C^\infty$  : signal provenant d'un nombre infini n de monocouches de carbone,

$i_c$  : signal provenant d'une monocouche atomique de carbone déterminé expérimentalement à partir d'un échantillon de graphite pur.

**Modélisation des signaux provenant de l'indium du substrat recouvert par des couches de contamination de carbone correspondant à la figure 2a :**

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

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

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

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

$$I_{\text{In}} = \left[ i_{\text{In}} \left( 1 + \alpha_{\text{In}}^2 + \alpha_{\text{In}}^4 + \dots \right) \right] \alpha_{\text{In,C}}^h = i_{\text{In}} \alpha_{\text{In,C}}^h \frac{1}{1 - \alpha_{\text{In}}^2}$$

**Modélisation des signaux Auger de l'indium correspondant à la figure 2b**

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

or  $n \rightarrow \infty$ , d'où

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

**Modélisation des signaux provenant de la surface recouverte de cristallites (figure 2c) :**

$$\begin{aligned}
 I_{In} &= 0,25(i_{In} + \alpha_{In}i_{In} + \alpha_{In}^2i_{In} + \alpha_{In}^3i_{In}) && \text{(contribution des cristallites)} \\
 &+ 0,25\alpha_{In}^4(\alpha_{In}i_{In} + \alpha_{In}^3i_{In} + \alpha_{In}^6i_{In} + \dots) && \text{(contribution du substrat sous les cristallites)} \\
 &+ 0,75(\alpha_{In}i_{In} + \alpha_{In}^3i_{In} + \alpha_{In}^6i_{In} + \dots) && \text{(contribution du reste du substrat)}
 \end{aligned}$$

d'où

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

Le tableau 2 résume les valeurs des différents paramètres utilisés lors des calculs théoriques.

| Paramètres :                                  | Valeurs : |
|---|-----------|
| $\lambda_i(\text{In})$                        | 11 Å      |
| $\lambda_i(\text{C})$                         | 9 Å       |
| $\alpha_{\text{In, In}} = \alpha_{\text{In}}$ | 0.73      |
| $\alpha_{\text{In, C}}$                       | 0.8       |
| $\alpha_{\text{C, C}} = \alpha_{\text{C}}$    | 0.76      |

Tableau 2 : valeurs des différents paramètres utilisés lors des calculs des intensités Auger théoriques

**II-1.2 Comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques :**

La figure 3 montre la superposition des signaux Auger expérimentaux du carbone et de l'indium et des valeurs théoriques correspondantes. Juste avant le début du bombardement (t = 0 min), le substrat est recouvert par un peu moins de l'équivalent de deux monocouches de carbone. Cette première monocouche incomplète disparaît entièrement au bout de deux minutes. Tout le carbone est enlevé au bout de 8 minutes de bombardement. La surface correspond alors à celle modélisée par la figure 2(b). Le bombardement se poursuivant, il y a formation des cristallites d'indium entre environ la huitième et la dixième minute. Au-delà, il semble que la surface n'évolue plus de manière significative sous l'action des ions argon : elle peut être alors décrite par la figure 2(c).

De cette étude, nous avons pu aboutir à ces deux courbes de calibration permettant de réaliser des surfaces d'InP(100) riche indium en quantité contrôlée (figure 3).

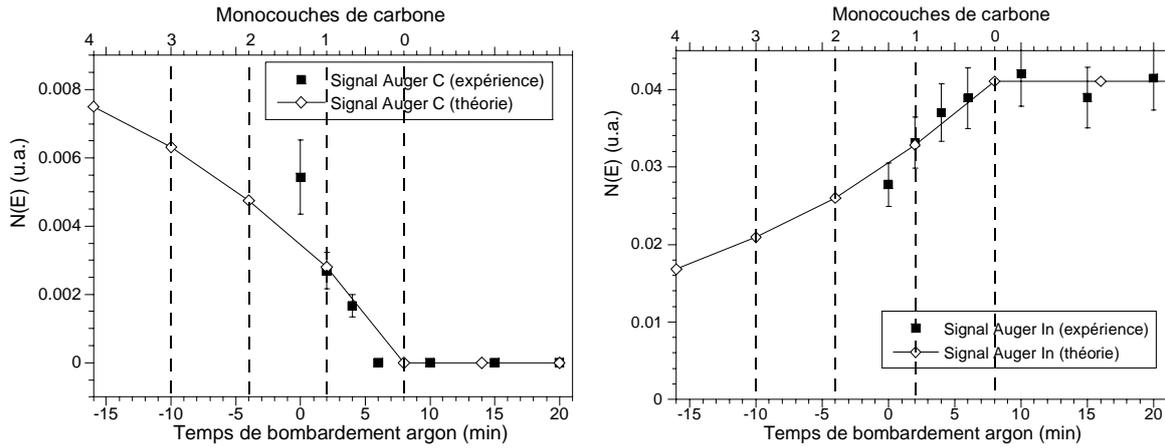


Figure 3 : Evolution du signal Auger du carbone (à gauche) et de l'indium (à droite) en fonction du temps de bombardement ionique

### II-2 Suivi par spectroscopie du pic élastique EPES :

Le décapage ionique des couches de carbone a été également suivi par spectroscopie du pic élastique avec une énergie du faisceau d'électron primaire de 300 eV et 600 eV. A ces énergies, la majorité des électrons élastiques proviennent des trois premières monocouches.

#### II.2.1 Modèles théoriques :

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

$I$  : intensité élastique totale réémise par le matériau

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

$i$  : intensité des électrons réémis élastiquement par une monocouche

Soit  $\eta$  : le coefficient de réflexion élastique tel que  $\eta = \frac{I}{I_p}$

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

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

d'où

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

**Coefficient de réflexion élastique  $\eta_{cont}$  d'un empilement de  $h$  couches de carbone « contaminant » la surface du substrat d'InP comme décrit par la figure 3)a) :**

$$I = (i_C + \alpha_C^2 i_C + \dots + \alpha_C^{2h} i_C) + \alpha_C^{2h} I_{sub}$$

avec  $i_C$  : intensité provenant d'une monocouche de carbone  
 $I_{sub}$  : intensité provenant du substrat InP/InP/...

$$\eta_{cont} = \frac{I}{I_0} = \eta_C (1 - \alpha_C^{2h}) + \alpha_C^{2h} \eta_{sub}$$

avec :

$i_C = \eta_C I_0 (1 - \alpha_C^2)$  et  $\eta_{sub} = \frac{I_{sub}}{I_0}$ , où  $\eta_C$  est le coefficient de réflexion élastique du graphite pur.

**Coefficient de réflexion élastique  $\eta_{crist}$  d'une surface recouverte par des cristallites d'indium métallique :**

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

D'où  $\eta_{crist} = 0,25 \eta_{In} (1 - \alpha_{In}^2) (1 + \alpha_{In}^2 + \alpha_{In}^4 + \alpha_{In}^6) + 0,75 \eta_{InP} + 0,25 \alpha_{In}^8 \eta_{InP}$

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

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

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

### II.2.2 Comparaison théorie / expérience :

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

Ces résultats issus de l'EPES corroborent ceux obtenus avec la spectroscopie Auger.

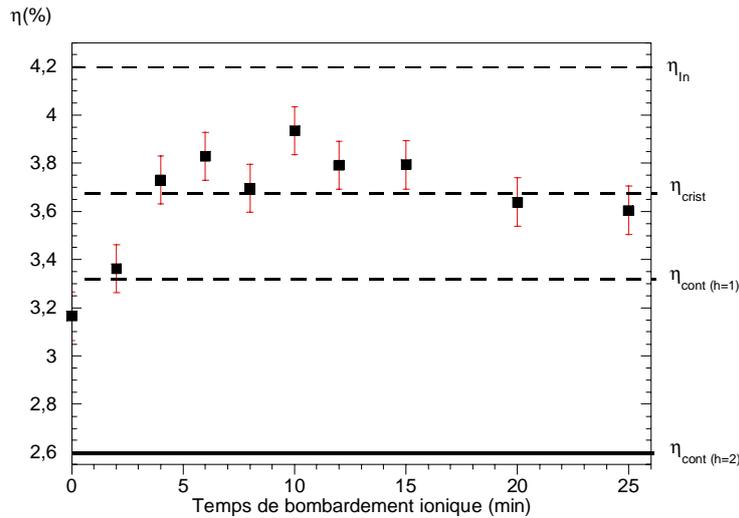


Figure 5 : Evolution du coefficient de réflexion élastique en fonction du temps de bombardement. (Énergie primaire : 600 eV)

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

Tableau 4 : Valeurs des différents coefficients élastiques

### II-3 Suivi par spectroscopie XPS :

Les spectres de photoémission expérimentaux comportent de manière générale plusieurs contributions. Même dans le cas idéal d'un monocristal, la présence d'une surface peut être à l'origine d'une modification des niveaux d'énergie. Ces multiples structures sont un obstacle à la détermination précise des positions des différents niveaux et de leur profil, qui sont les informations principales contenues dans un spectre de photoémission. Pour extraire l'information des spectres, nous utilisons x-peakfit un logiciel de simulation numérique. Les profils de pic sont définis soit par une fonction de Voigt (convolution d'une lorentzienne par une gaussienne) soit par une fonction pseudo-Voigt (produit mixte lorentzienne/gaussienne). L'expérimentateur est libre de définir le nombre de composantes, leur type, les structures doublets spin-orbite, les asymétries éventuelles.

Les surfaces d'InP(100) nettoyées ioniquement ont été étudiées par SR-XPS au synchrotron Elletra à Trieste (Italie). Les niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$  ont été analysés pour des énergies de photons de 50 eV pour l'indium et de 190 eV pour le phosphore. Celles-ci ont été choisies en fonction de la section efficace d'ionisation des deux éléments.

### II.3.1 Décomposition des niveaux de cœur $In_{4d}$ et $P_{2p}$ :

Afin de décomposer les niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$ , il était nécessaire de connaître les différents environnements chimiques des atomes de phosphore et d'indium présents à la surface du substrat d' $InP(100)$  après bombardement ionique. Nous pouvons modéliser la surface de l'échantillon comme schématisé sur la figure 6.

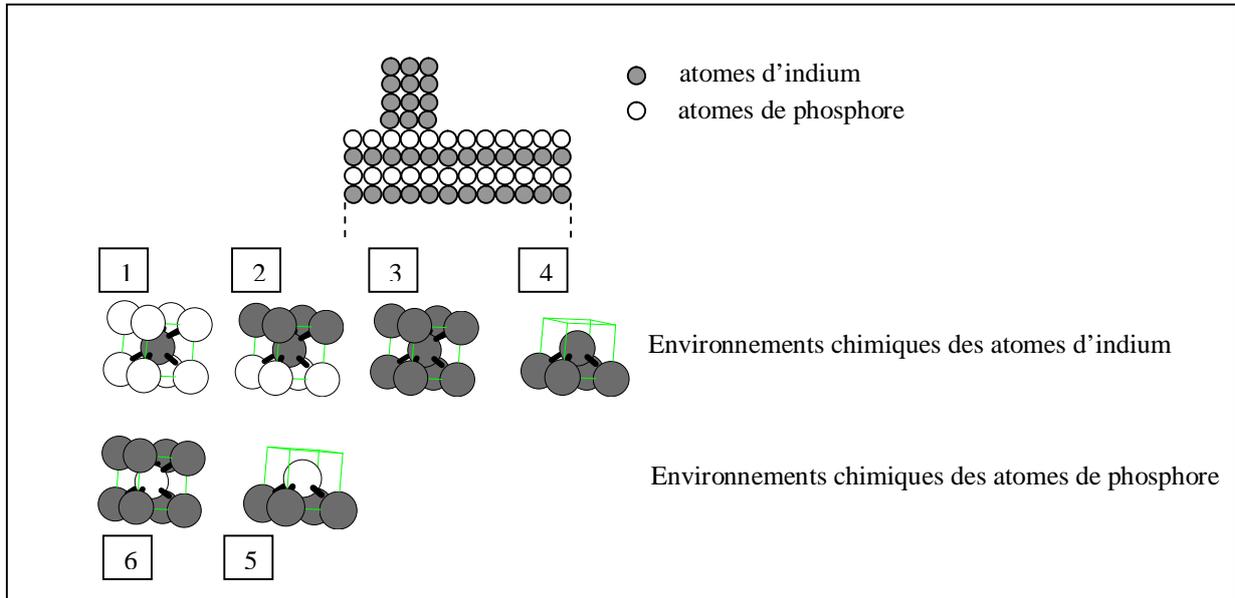


Figure 6 : Schématisation des différents environnements chimiques des atomes d'indium et de phosphore

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

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

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

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

Ainsi lorsque nous décomposerons les niveaux de cœur  $In_{4d}$ , nous utiliserons quatre contributions correspondant aux quatre environnements chimiques et pour les niveaux de cœur  $P_{2p}$ , deux contributions correspondant aux deux environnements chimiques.

Le tableau 5 résume les différents paramètres utilisés pour la décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$ . Les niveaux de cœur sont décomposés par des doublets en raison du couplage spin-orbite (valeur : 0,86 pour le niveau  $In_{4d}$ , 0,9 pour le niveau  $P_{2p}$ ). Le rapport des surfaces entre les deux composantes des doublets (branching ratio) est défini par le rapport entre les densités de peuplement des niveaux énergétiques résultant de la levée de dégénérescence des orbitales. Par exemple, pour le phosphore, nous observons le niveau de

cœur  $P_{2p}$  qui se décompose en  $P_{2p1/2}$  et  $P_{2p3/2}$  : le rapport des densités de peuplement entre les deux niveaux  $P_{2p1/2}$  et  $P_{2p3/2}$  vaut  $4/2=2$ . Expérimentalement, le rapport est de 1,95.

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

Tableau 5 : Paramètres utilisés pour la décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$

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

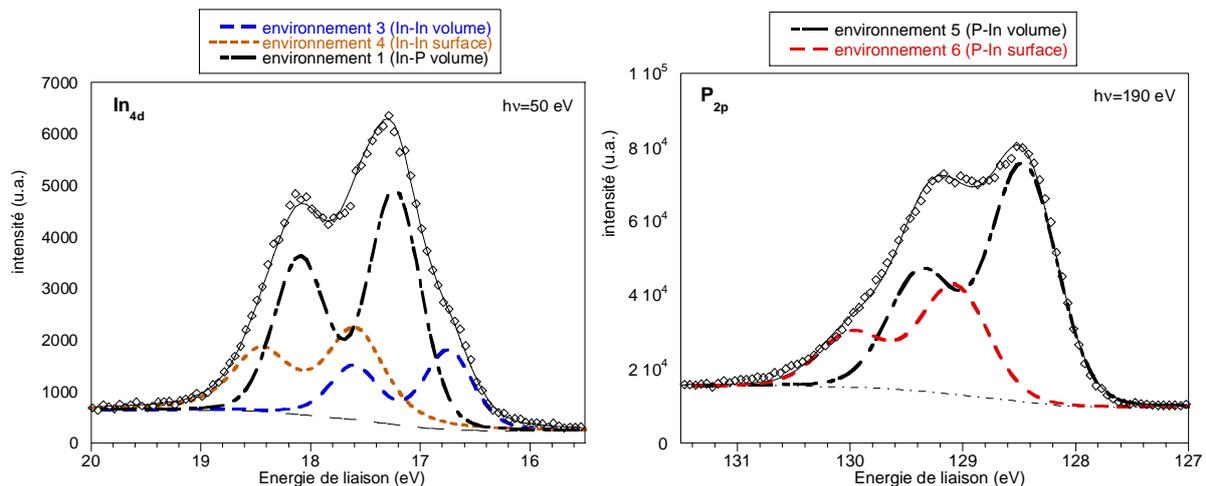


Figure 7 : Niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$  et leur décomposition

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

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

### II.3.2 Modèle théorique de l'intensité des photoélectrons :

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

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

**Signal provenant des atomes d'indium du substrat**

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \left( 0.75 \frac{\alpha}{1-\alpha^2} + 0.25 \frac{\alpha^5}{1-\alpha^2} \right) i_{In} \quad (\text{Environnement 1 (In-P}_{(volume)}) \\
 I_2 &= (0.25 \alpha^3) i_{In} \quad (\text{Environnement 2 (In-In}_{(surface)}) \\
 I_3 &= (0.25 \alpha + 0.25 \alpha^2) i_{In} \quad (\text{Environnement 3 (In-In}_{(volume)}) \\
 I_4 &= 0,25 i_{In} \quad (\text{Environnement 4 (In-In}_{(surface)})
 \end{aligned}$$

Afin de déterminer la valeur numérique des ces intensités théoriques, il faut connaître la valeur du paramètre  $\alpha$ . Nous avons utilisé les résultats de Dudzik et al [11]. Ils ont, en effet, enregistré le spectre du niveau de coeur  $In_{4d}$  d'une surface d'InP(110) clivée sous vide avec une énergie de faisceau primaire de 55 eV. Les auteurs ont décomposé ce niveau de coeur en deux contributions, une de surface et une de volume d'égale intensité. En supposant que  $I_s$  est la contribution de surface (provenant que de la première monocouche atomique) et  $I_v$  est la contribution de volume, nous pouvons écrire :

$$I_s = 0,5 i_{In}$$

$$I_v = 0,5 i_{In} (\alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^h) = 0,5 i_{In} \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Or d'après Dudzik et al,  $\frac{I_v}{I_s} = \frac{\alpha}{1-\alpha} = 1$ , la valeur du coefficient d'atténuation vaut alors  $\alpha=0,5$

et le tableau 6 résume les valeurs théoriques trouvées à partir de ce coefficient :

| Intensités | Valeurs numériques |
|------------|--------------------|
| $I_1$      | $0,51 i_{In}$      |
| $I_2$      | $0,03 i_{In}$      |
| $I_3$      | $0,19 i_{In}$      |
| $I_4$      | $0,25 i_{In}$      |

Tableau 6 : Intensités des différentes contributions présentes dans le niveau de cœur  $In_{4d}$

Notons que la valeur théorique de l'intensité  $I_2$  est faible ce qui est cohérent avec le fait que la contribution due à l'environnement 2 n'intervient pas dans la décomposition du niveau de cœur  $In_{4d}$  de la figure 7.

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

ionique. Nous allons voir par la suite que l'indium métallique présent sur la surface joue le rôle de précurseur au cours du processus de nitruration. Cette étape de préparation de la surface est donc très importante pour la suite.

### III- Etude des premiers stades de la nitruration et élaboration de films minces d'InN sur InP(100):

#### III-1 La source d'azote :

Avec une énergie de liaison de 5 eV, la molécule de diazote est extrêmement stable. Pour contourner cette difficulté, la molécule  $N_2$  peut être dissociée à l'aide de deux types de sources :

- source à plasma d'azote
- source à résonance cyclotron.

Les sources à plasma d'azote se sont progressivement imposées en raison de la plus grande qualité des surfaces obtenues due à une proportion ion / espèce neutre réduite par rapport aux sources à résonance cyclotron.

La dissociation des molécules d'azote s'est faite ici au moyen d'une source à plasma conçue et réalisée en collaboration avec l'université Charles de Prague (figure 8). La molécule de diazote est brisée par une différence de potentiel d'environ 2 kV entre une anode et une cathode créant ainsi un plasma. L'anode est constituée par un cylindre en acier inoxydable enchâssé dans un tube de quartz. Ce cylindre est porté à la haute tension. La cathode, reliée à l'enceinte ultra-vide, est à la masse. Le diazote  $N_2$  est pur à 99,999%. L'inconvénient d'une telle source réside dans son fonctionnement à une pression d'azote diatomique relativement élevée ( $10^{-1}$  Pa dans l'enceinte) et dans la quantité d'ions azote  $N^{2+}$  et  $N^+$  produits : le courant échantillon mesuré est de l'ordre  $0.6 \mu A.cm^{-2}$ .

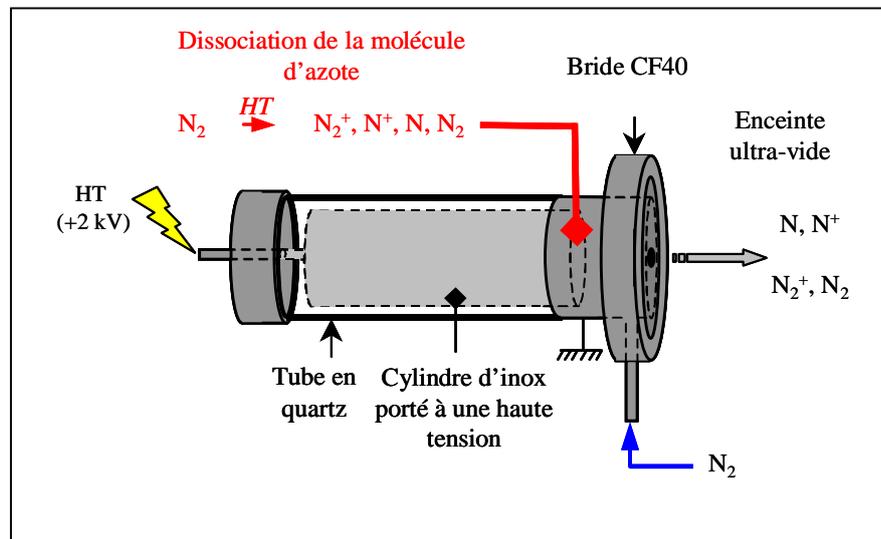


Figure 8 : Schématisation de la source à décharge haute tension (GDS) permettant de générer des espèces azote N.

La nitruration est alors réalisée en exposant les surfaces d'InP(100) riche en indium métallique à un flux d'azote actif. Le processus de nitruration a été contrôlé principalement par spectroscopies électroniques AES et EPES et par spectroscopie XPS.

Des tests ont été effectués dans l'objectif de déterminer les conditions d'élaboration permettant de réaliser des couches d'InN de bonne qualité, c'est-à-dire couvrantes, homogènes en épaisseur et en composition. La vitesse de dépôt a du être adaptée également à l'étude des premiers instants du processus de nitruration car l'épaisseur des films doit être suffisamment faible pour pouvoir observer l'interface par les différentes techniques d'analyse de surfaces présentes dans les bâtis (AES, EPES, XPS). De nombreux paramètres ont été optimisés comme la température du substrat, la pression d'azote dans l'enceinte, la position de l'échantillon devant le flux d'azote, ainsi que le temps de nitruration. Une partie des résultats de ces tests sont présentés ici permettant de montrer l'intérêt de l'analyse de surfaces dans l'optimisation des conditions de nitruration sous ultra-vide.

### III-2 Procédure de réalisation de deux et quatre couches d'InN/InP(100) :

Après bombardement ionique, les surfaces d'InP(100) riches en indium sont perturbées et présentent de nombreux défauts. Des études sur des diodes Schottky Au/InP(100) élaborées sur de telles surfaces ont démontré une mauvaise interface avec migration d'atomes d'indium et de phosphore à l'intérieur du dépôt d'or [8]. La passivation d'une telle surface est un point crucial pour la réalisation de composants à base d'InP(100). Nous allons voir par la suite que la réalisation de deux couches et quatre couches d'InN/InP(100) permet d'obtenir une couche tampon d'InN préalable à la croissance d'InN plus épais ou permet de passiver thermiquement la surface d'InP(100).

Les figures 9 et 10 représentent une schématisation de l'état de la surface de l'InP(100) au cours des différents processus de nitruration. Ces différents états ont été déduits des résultats obtenus par spectroscopies électroniques. Les atomes d'azote viennent se combiner aux atomes d'indium métalliques présents à la surface de l'InP(100) bombardée ioniquement. Les îlots d'indium jouent alors le rôle de précurseurs. Deux couches d'InN sont alors créées par consommation de l'indium si la quantité d'indium est suffisante sous certaines conditions de croissance (température du substrat, angle d'incidence du flux d'azote, temps de nitruration...). Afin de continuer le processus de nitruration, il est alors nécessaire de déposer une monocouche d'indium. Et en reprenant la même procédure que précédemment, deux autres monocouches d'InN sont alors élaborées. La surface d'InP(100) est alors recouverte de quatre monocouches d'InN. Les différentes conditions expérimentales de nitruration sont résumées dans le tableau 6.

| <i>Paramètres lors de la nitruration</i>    | <i>Valeurs</i>                       |
|---|--------------------------------------|
| Pression d'azote dans l'enceinte            | $10^{-1}$ Pa                         |
| Energie                                     | 2 keV                                |
| Densité de courant à la surface du substrat | $0.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ |
| Temps de nitruration                        | 40 min                               |
| Température du substrat                     | 250°C                                |
| Angle d'incidence du flux d'azote           | normal ou rasant                     |
| <i>Paramètres du dépôt d'indium</i>         | <i>Valeurs</i>                       |
| Température du substrat                     | 25°C                                 |
| Temps de dépôt                              | 5-10 min                             |
| Pression dans l'enceinte                    | $10^{-6}$ Pa                         |

Tableau 6 : Paramètres expérimentaux utilisés lors de la nitruration.

Quatre étapes ont été définies (voir figure 9) :

- étape 1 : surface d'InP après bombardement ionique
- étape 2 : surface d'InP après première nitruration (réalisation de deux couches d'InN/InP)
- étape 3 : surface InN/InP après dépôt d'une monocouche d'In
- étape 4 : surface d'InP après deuxième nitruration (réalisation de quatre couches d'InN/InP)

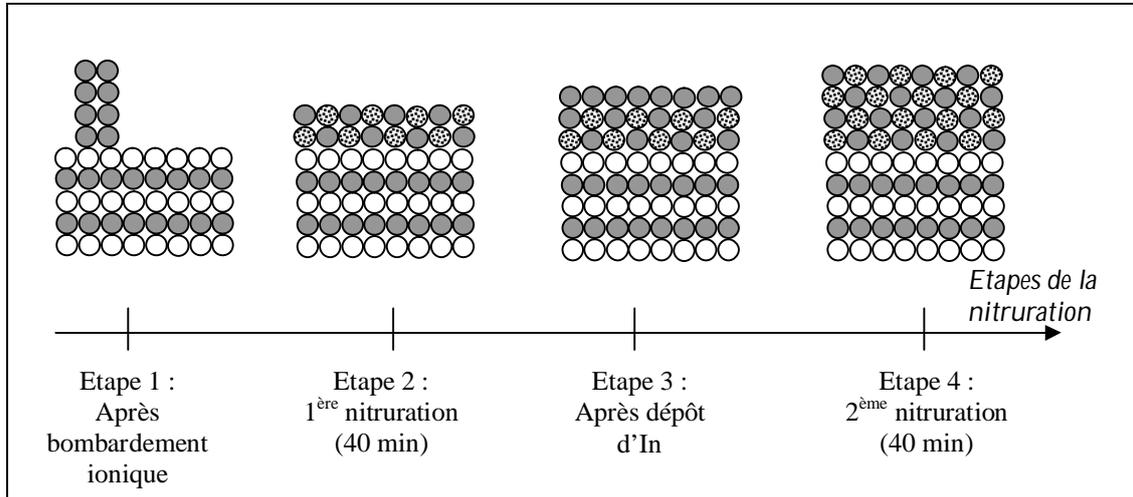


Figure 9 : Schématisation de la surface d'InP(100) en fonction du temps de nitruration.

La figure 10 est une schématisation des différentes modifications de la surface d'InP(100) au cours de la première nitruration (étapes 1 et 2).

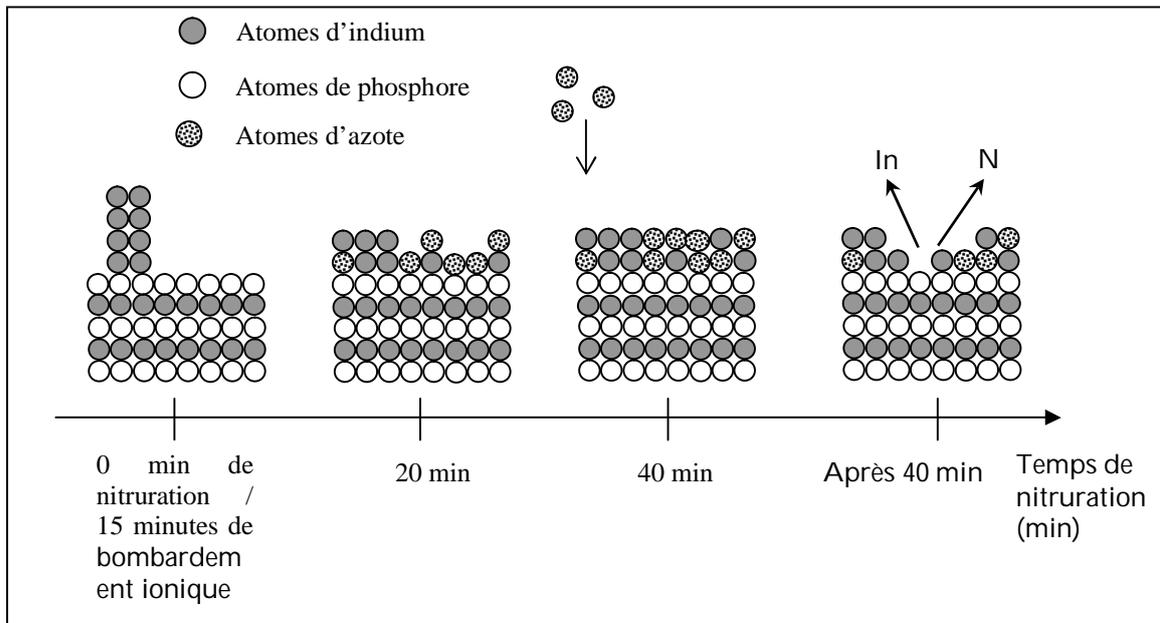


Figure 10 : Schématisation de la surface d'InP(100) lors des différentes étapes du processus de nitruration.

### III-3 Suivi par spectroscopie Auger AES:

#### III.3.1 Etude des transitions Auger $In_{MVN45N45}$ et $N_{KL23L23}$ :

#### Les transitions Auger $In_{MNN}$ et $N_{KLL}$ au cours des différentes étapes de la nitruration :

La figure 11 présente l'évolution des transitions Auger de l'indium et de l'azote en fonction du temps de nitruration (de 0 à 60 min) et au cours des différentes étapes de nitruration. La transition  $N_{KL23L23}$  apparaît, confirmant ainsi la présence d'azote à la surface de l'échantillon.

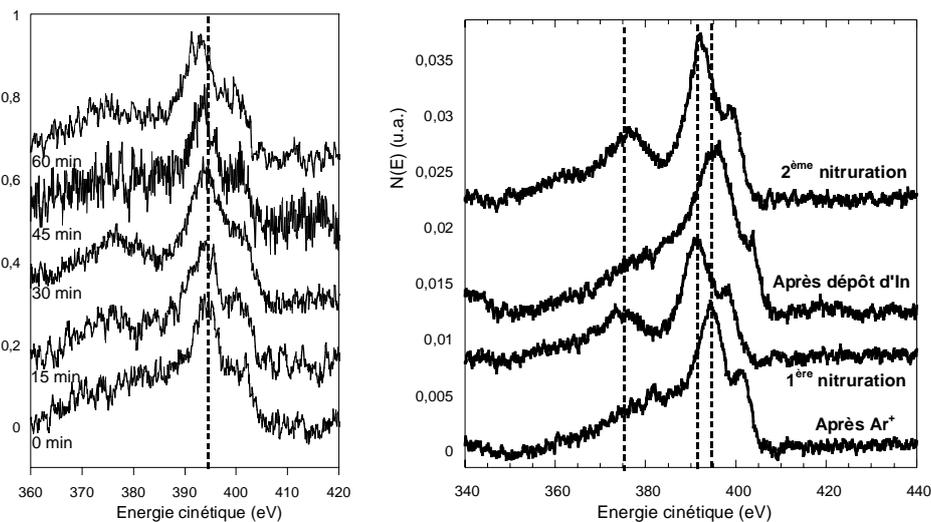


Figure 11 : Décalage en énergie de la transition Auger  $In_{MVN45N45}$  en fonction du temps de nitruration (à gauche), en fonction des différents traitements de surface (à droite).

Il est difficile d'exploiter ces transitions : leurs signaux sont assez faibles comparés au bruit de fond, et très proches en énergie. Cependant il est possible d'observer pour la transition Auger  $In_{MVN45N45}$  un décalage en énergie vers les énergies cinétiques plus faibles lors de la nitruration (figure 11).

#### Décalage en énergie de la transition Auger $In_{MNN}$ :

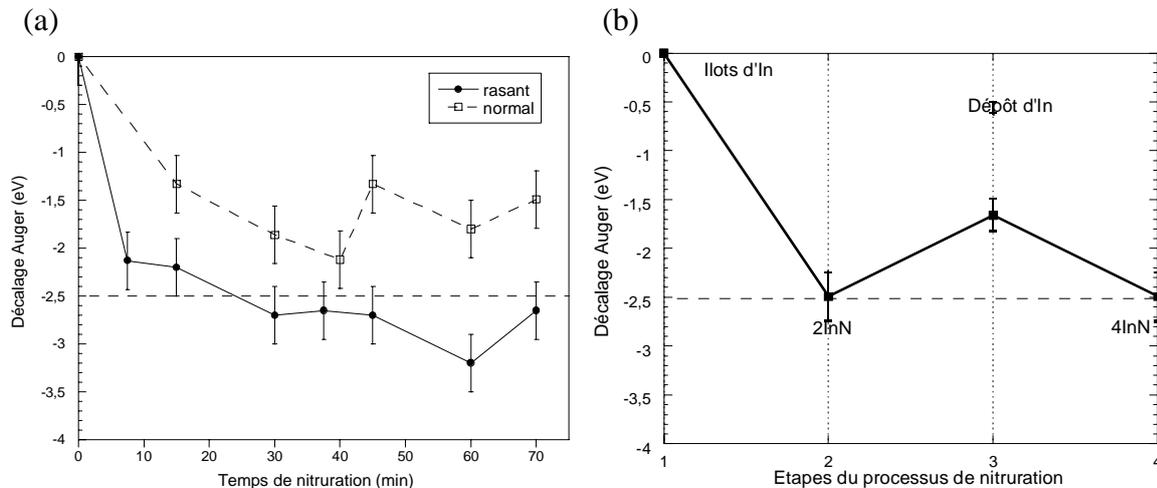
La spectroscopie Auger analyse seulement quelques monocouches en profondeur et a une grande sensibilité chimique. Le décalage des spectres Auger correspond à un décalage chimique lié à un changement d'état chimique des atomes de la surface. Ce décalage en énergie de la transition Auger  $In_{M5N45N45}$  peut être expliqué par la différence d'électronégativité entre les espèces présentes autour des atomes d'indium (voir tableau 7). En effet, la transition  $In_{M5N45N45}$  concerne plutôt les niveaux de valence de l'atome d'indium, c'est-à-dire les niveaux qui vont être affectés par l'environnement chimique de l'atome.

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

Tableau 7 : Electronégativité de différents éléments sur l'échelle de Pauling

Lors de la nitruration, des atomes d'azote vont se lier avec les atomes d'indium provenant des cristallites d'indium métallique. Un nouvel environnement chimique apparaît donc pour les atomes d'indium. Les niveaux électroniques de l'indium vont être plus influencés par les atomes d'azote que par les atomes de phosphore, puisque l'électronégativité de l'azote est plus grande que celle du phosphore.  $E_c^{In-P} > E_c^{In-N}$ , ce qui traduit un décalage du pic Auger vers les plus basses énergies cinétiques.

Nous avons réalisé une étude en fonction de l'angle d'incidence du flux d'azote sur la surface au cours de l'étape 2. La figure 12(a) montre que le décalage de la transition Auger de l'indium est plus prononcé dans le cas d'une nitruration avec un angle rasant ce qui indique un environnement plus riche en azote que dans le cas normal. Cette observation est cohérente avec l'évolution du signal de l'azote qui indique qu'une plus grande quantité d'azote est présente à la surface de l'échantillon dans le cas rasant. Nous avons donc pris par la suite un angle rasant afin de nitrurer les surfaces d'InP(100) pour les étapes 2 et 4.

Figure 12 : Décalage en énergie de la transition Auger  $In_{M5}N_{45}N_{45}$  pour deux angles de nitruration (a) et en fonction des différentes étapes de nitruration (b)

La figure 12(b) montre l'évolution de ce décalage lors des 4 étapes de nitruration définies sur la figure 9. Après la première nitruration, le décalage est de l'ordre de 2.5 eV (étape 2). Après le dépôt d'une monocouche d'In (étape 3), nous notons un décalage prononcé de l'énergie Auger de l'indium vers des énergies cinétiques plus élevées, ce qui indique un environnement riche en indium. Enfin, après la deuxième nitruration (étape 4), un décalage est observé vers les énergies cinétiques inférieures ce qui montre la création de liaisons In-N à la surface.

### III.3.2 Etude de la transition Auger $P_{LMM}$ :

#### Les transitions Auger $P_{LMM}$ avant nitruration :

Nous nous sommes intéressés au pic Auger du phosphore situé à 115 eV. Ce pic Auger comprend trois groupes A, B, C de transitions résumées dans le tableau 8. Le pic Auger du phosphore est décomposé en une somme de trois gaussiennes relatives à ces trois groupes de transitions. Ces transitions qui font intervenir le niveau de valence L sont sensibles à l'environnement chimique. La largeur à mi-hauteur des gaussiennes est de l'ordre de 8 eV.

|                        |                        | Groupe C<br>pris comme référence |                       |  |
|------------------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------|--|
| transitions            | Energie cinétique (eV) | Ecart en énergie (eV)            | Amplitude des signaux |  |
| C                      |                        |                                  |                       |  |
| $L_{III}M_I M_I$       | 103                    | -19                              | 30                    |  |
| $L_{II}M_I M_I$        | 104                    |                                  |                       |  |
| B                      |                        |                                  |                       |  |
| $L_{III}M_I M_{23}$    | 110                    | -10                              | 50                    |  |
| $L_{II}M_I M_{23}$     | 111                    |                                  |                       |  |
| A                      |                        |                                  |                       |  |
| $L_{III}M_{23} M_{23}$ | 117                    | 0                                | 100                   |  |
| $L_{II}M_{23} M_{23}$  | 118                    |                                  |                       |  |

Tableau 8 : Récapitulatif des transitions Auger du pic de phosphore et décomposition du pic Auger du phosphore en mode direct après nettoyage ionique. [12,13]

#### Evolution du signal $P_{LMM}$ en fonction de l'angle de nitruration et du temps de nitruration :

Lors du processus de nitruration, une forte évolution de la forme du pic Auger du phosphore est observée (figures 13 et 16). Le pic n'est plus décomposable en une somme de trois gaussiennes mais en deux séries de trois gaussiennes. Ceci traduit l'apparition d'une nouvelle contribution : P-N. La nouvelle série de gaussiennes est décalée d'environ 8 eV. Ce décalage vers les basses énergies cinétiques est cohérent avec le raisonnement basé sur l'électronégativité exposé ci-dessus dans la mesure où l'atome d'azote est plus électronégatif que l'atome d'indium. Les paramètres utilisés pour ces nouvelles gaussiennes sont les mêmes que ceux déterminés pour le pic de phosphore du substrat nettoyé ioniquement.

La figure 13 présente l'évolution du pic Auger du phosphore en fonction du temps de nitruration. On peut observer que les contributions des gaussiennes liées aux liaisons P-N augmentent jusqu'à 40 minutes de nitruration puis diminuent ensuite.

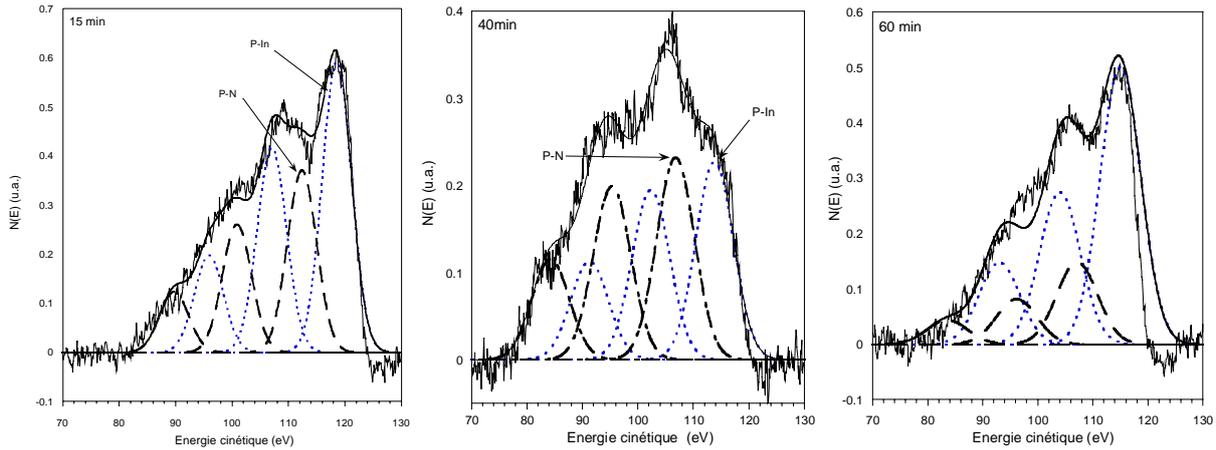


Figure 13 : Evolution du signal Auger  $P_{KLL}$  au cours de différents temps de nitruration ( $t=15$  min, 40 min et 60 min)

La figure 14 présente l'évolution du signal des transitions Auger  $P_{KLL}$  et  $N_{KLL}$  dans le temps et pour deux angles de nitruration.

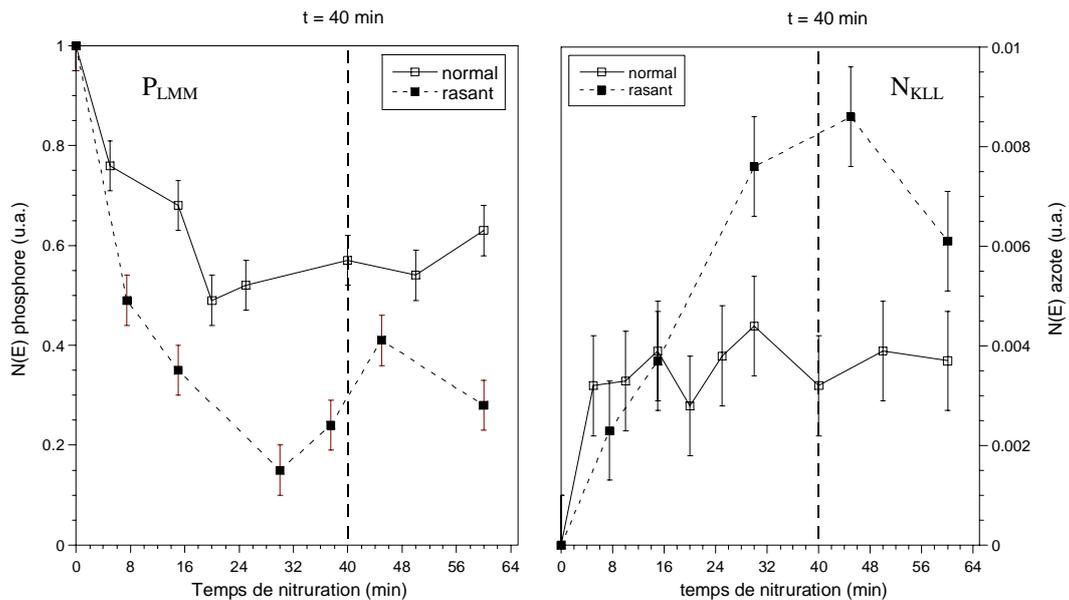


Figure 14 : Variations des signaux des transitions Auger  $P_{LMM}$  et  $N_{KLL}$  en fonction du temps de nitruration et de l'angle d'incidence du flux d'azote.

On note une augmentation du signal de l'azote avec simultanément une atténuation du signal du phosphore suggérant que la surface est recouverte petit à petit d'une couche de nitrure. L'augmentation de l'azote et l'atténuation du phosphore sont moins importantes dans le cas d'un flux normal mais un palier est rapidement atteint (dès la quinzième minute). Une telle saturation a été également reportée dans le cas de la nitruration de GaAs (001) [14]. La quantité d'azote présente et l'atténuation du phosphore dans le cas rasant sont pratiquement de l'ordre du double du cas normal. La différence entre les deux angles de nitruration peut être expliquée par le fait que les atomes d'azote parcourent un trajet plus long au contact des couches quasi-liquide d'indium dans le cas rasant. La probabilité qu'ils forment des liaisons

avec l'indium est donc plus grande. Le résultat de ce processus est résumé sur la figure 10. Remarquons que le maximum du signal d'azote est obtenu pour 40 minutes de nitruration dans le cas rasant.

### Evolution des liaisons P-In et P-N :

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

$$R_{P-N/P-In} = \frac{\sum \text{Surface des gaussiennes relatives aux liaisons } P-N}{\sum \text{Surface des gaussiennes relatives aux liaisons } P-In}$$

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

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

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

Les variations de ces trois rapports sont présentées sur la figure 15 en fonction du temps de nitruration. Les liaisons P-N sont formées en plus grande quantité et plus rapidement dans le cas rasant durant les premières minutes de nitruration. Cependant au maximum du processus, à 40 minutes, le maximum de liaisons P-N apparaît dans le cas normal. Si l'on poursuit l'exposition au flux d'azote, la quantité de liaison P-N décroît.

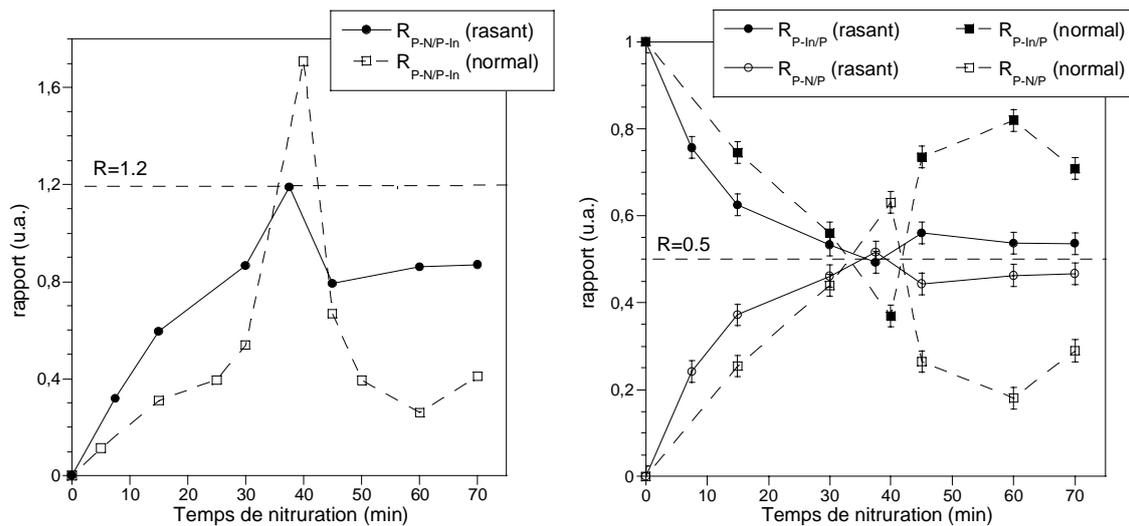


Figure 15 : Variation des rapports  $R_{P-N/P-In}$  (à gauche),  $R_{P-In/P}$  et  $R_{P-N/P}$  (à droite) en fonction du temps de nitruration pour deux angles de nitruration (rasant et normal)

On peut distinguer trois zones :

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

La figure 16 présente les différents pics Auger  $P_{KLL}$  obtenus au cours des différentes étapes de la nitruration.

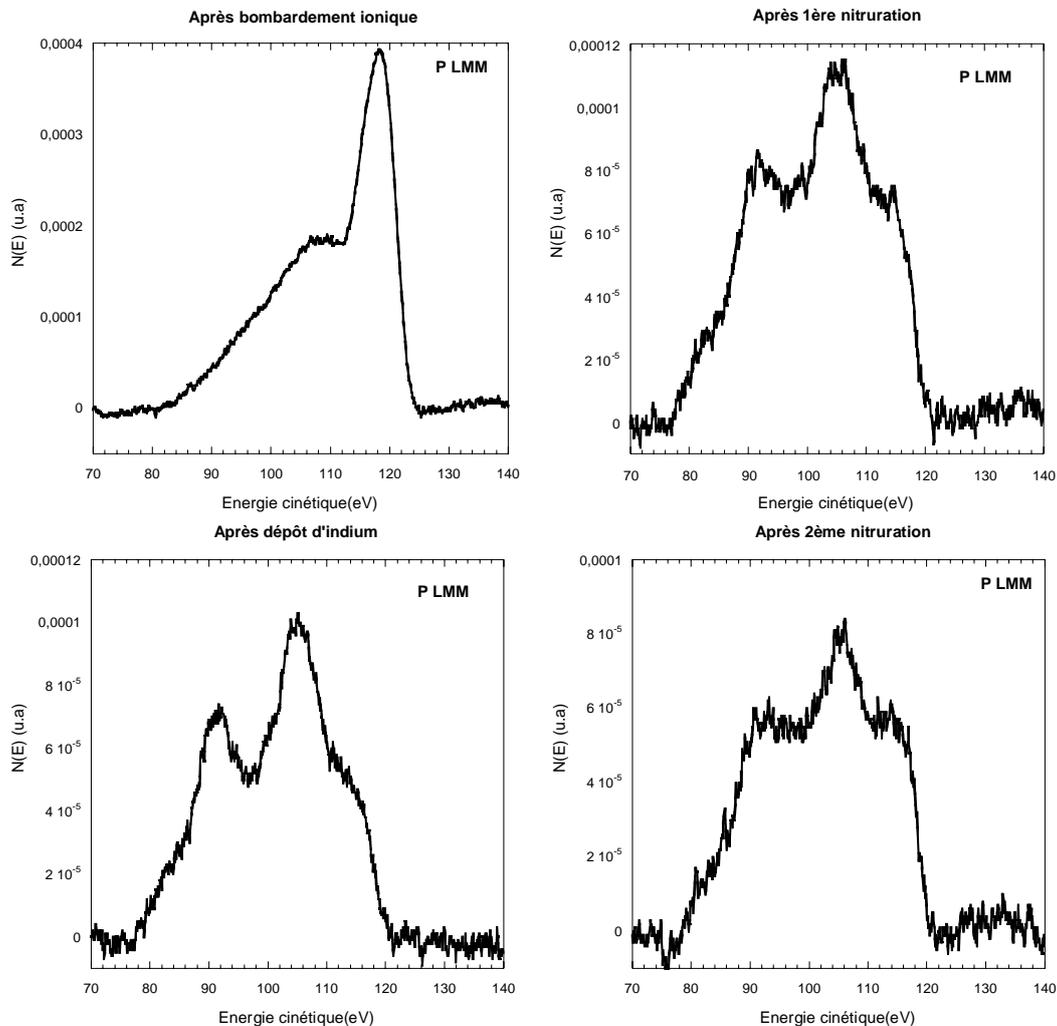


Figure 16 : Evolution du signal Auger  $P_{KLL}$  a) après nettoyage  $Ar^+$ , b) 1<sup>ère</sup> nitruration, c) après dépôt d'In, d) après 2<sup>ème</sup> nitruration.

D'après les remarques précédentes, nous avons réalisé quatre étapes de nitruration afin d'obtenir 4 couches d'InN/InP(100). Les conditions expérimentales lors des étapes 2 et 4 sont les suivantes :

- température du substrat 250°C
- flux rasant d'azote,  $t = 40$  min

Les trois rapports définis précédemment  $R_{P-N/P-In}$ ,  $R_{P-In/P}$ ,  $R_{P-N/P}$  ont été calculés pour les différentes étapes et sont présentés figure 17. Nous pouvons distinguer :

- $R_{P-In/P}$  décroît rapidement (étapes 1 et 2) puis reste constant (étapes 2, 3 et 4)
- $R_{P-N/P}$  augmente lors de la 1<sup>ère</sup> nitruration puis diminue à l'étape 3 lorsque de l'In est évaporé sur la surface puis revient à la valeur obtenue à l'étape 2. Notons qu'à partir de l'étape 2, nous avons toujours  $R_{P-N/P} > R_{P-In/P}$ .

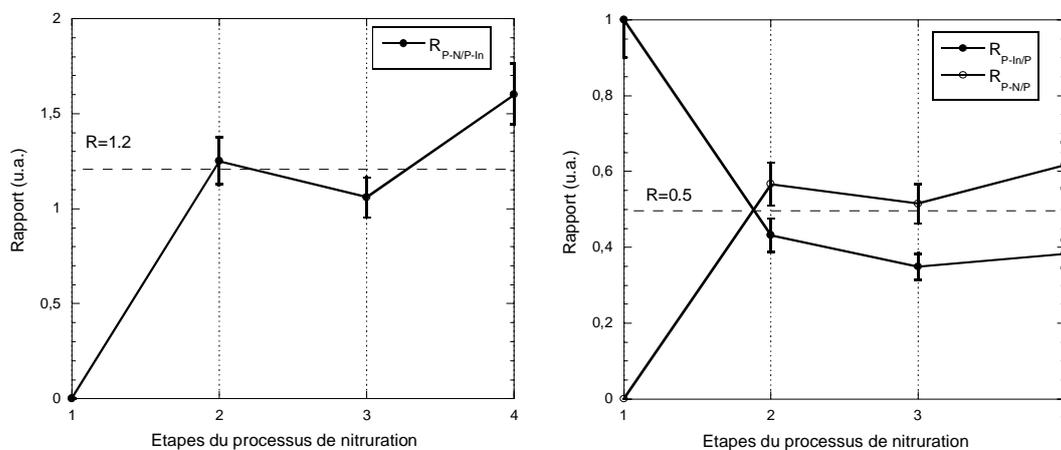


Figure 17 : Variation des rapports  $R_{P-N/P-In}$  (à gauche),  $R_{P-In/P}$  et  $R_{P-N/P}$  (à droite) en fonction des différentes étapes de nitruration

A l'étape 2, nous retrouvons  $R_{P-In/P}=R_{P-N/P}=0.5$  et  $R_{P-N/P-In}=1.2$  correspondant aux valeurs obtenues après 40 minutes de nitruration en flux rasant sur une surface d'InP(100) riche In. Après une monocouche d'indium métallique déposée, les trois rapports diminuent du fait de l'atténuation des signaux par l'indium présent à la surface. Au cours de l'étape 4 correspondant à la deuxième nitruration, le rapport  $R_{P-N/P-In}$  augmente de nouveau ce qui confirme la nitruration de l'indium déposé.

### III-4 Suivi par spectroscopies EPES et EELS:

#### III-4.1 Etude EPES à 600 eV :

Les premiers stades de la nitruration (étape 2) ont été suivis à l'aide de la spectroscopie EPES. La figure 18 représente les variations du coefficient de réflexion élastique à 600 eV en fonction du temps de nitruration. Les deux premiers points ont été obtenus au cours du nettoyage ionique :  $\eta_e$  augmente pour atteindre la valeur de 3.7 % correspondant à la valeur d'une surface InP enrichie en indium ( $\theta = 25\%$  et  $h = 4MC$ ). Au cours de la nitruration, ce coefficient élastique diminue pour atteindre la valeur de 3.1%. L'EPES étant très sensible aux éléments de surface, cette diminution de  $\eta_e$  montre ainsi la présence d'un nouveau composé sur la surface.

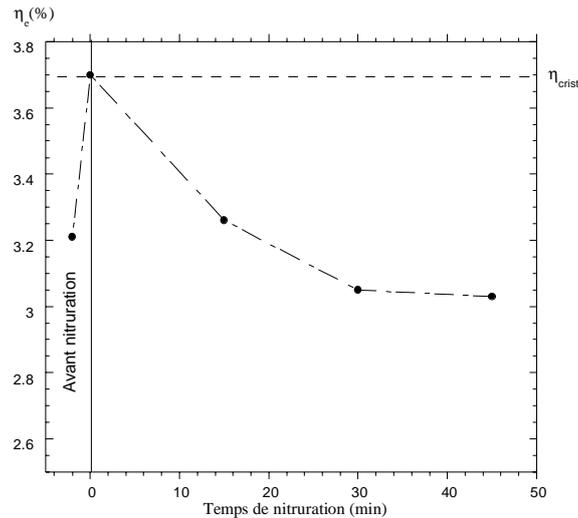


Figure 18 : Evolution du coefficient de réflexion élastique en fonction du temps de nitruration à 600 eV.

#### III.4.2 Evolution des pertes par plasmons :

La figure 19 présente l'évolution des pertes par plasmons à 600 eV et pour quatre temps de nitruration (20, 40 et 60 minutes). Nous pouvons observer que le processus de nitruration affecte de manière significative le spectre de pertes.

Deux phénomènes peuvent être observés :

- le pic de plasmons de volume de l'InP se décale de 14 eV [15] à 16.8 eV
- et un deuxième pic apparaît. Il devient plus grand que le premier aux alentours de 40 minutes de nitruration où il atteint son maximum.

Ces observations viennent confirmer les conclusions précédentes à savoir qu'au delà de 40 minutes de nitruration la surface se dégrade.

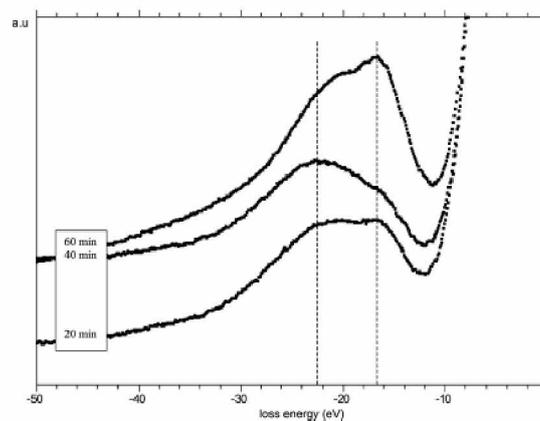


Figure 19 : Evolution des pertes par plasmons à 600 eV pour 20, 40 et 60 minutes de nitruration

Des spectres de pertes d'énergie ont été enregistrés sur des surfaces d'InP(100) juste nettoyées par bombardement  $Ar^+$  et sur des surfaces d'InP(100) nitrurées avant et après recuit à 450°C. Ceux-ci ont été enregistrés avec une énergie de faisceau primaire égale à 1000 eV. A

cette énergie, les simulations Monte-Carlo montrent que plus de 80% des électrons réémis par le substrat (InN ou InP) proviennent des trois premières couches atomiques (voir figure 20).

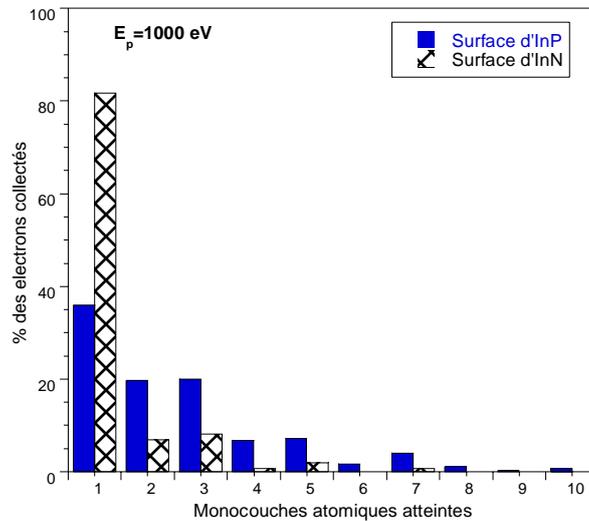


Figure 20: Pourcentage d'électrons recueillis en fonction de leur profondeur d'échappement et de la nature du substrat (InP ou InN)

L'emploi de cette énergie convient donc à l'analyse des monocouches de composés nitrurés créés à la surface des substrats d'InP. Nous allons mettre en évidence un changement de la surface après nitruration et après recuit en calculant la section efficace différentielle inélastique  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$  déterminée à partir des spectres EELS et de la méthode de Touggard [16,17].  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$  est la probabilité pour un électron de perdre l'énergie  $E_n$  durant son libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$ . Les figures 21 et 22 présentent la quantité  $\lambda_i(E)K(E, E_n)$  en fonction de la perte d'énergie  $E_n$  respectivement pour une surface d'InP(100) bombardée ioniquement et pour une surface d'InP(100) nitrurée et nitrurée recuite.

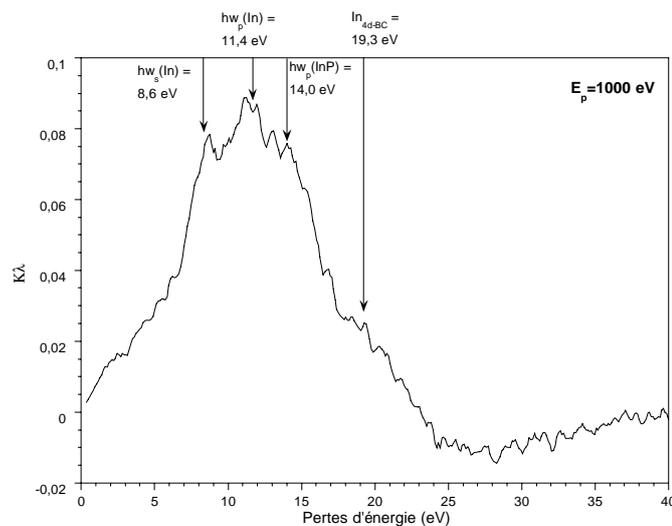


Figure 21: spectres de pertes d'énergie d'un substrat d'InP(100) nettoyé ioniquement. Energie du faisceau primaire : 1000 eV.

Sur la figure 21, nous distinguons le plasmon de surface de l'indium métallique ( $hw_s(\text{In})=8,6$  eV) du aux cristallites d'indium créés par le bombardement ionique. A 11,4 eV, se trouve le plasmon de volume de l'indium métallique. A 14 eV, nous observons le plasmon de volume de l'InP [15]. Enfin à 19,3 eV apparaît la transition interbande entre le niveau de cœur 4d et la bande de conduction de l'indium.

Après la nitruration de nouvelles structures apparaissent, visibles sur la figure 22. Nous observons des structures à 6,2 eV, 15 eV et 20 eV. K.A Mkhoyan et al. [18] attribuent la structure à 6,2 eV à une transition interbande de l'InN. La structure aux alentours de 15 eV serait due au plasmon de volume de l'InN et le pic à 20-21 eV à des transitions interbandes entre le niveau de cœur 4d de l'indium et la bande de conduction. Nous pouvons remarquer que les transitions sont visibles plus nettement après le recuit. Ceci semble indiquer –comme pour les bandes de valence- que le recuit a un effet de recristallisation des couches d'InN.

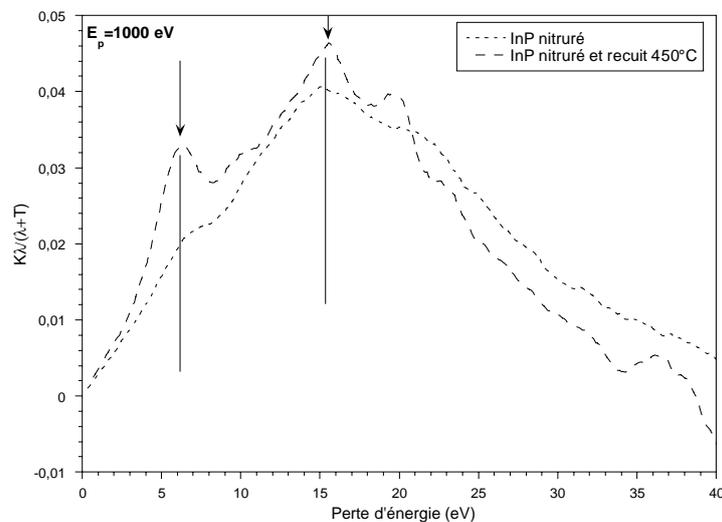


Figure 22 : spectres de pertes d'énergie à 1000 eV après nitruration et après recuit.

### III-5 Suivi par spectroscopie de photoélectrons XPS :

Les échantillons nitrurés ont été analysés par XPS au LASMEA et par SR-XPS au synchrotron ELETTRA de Trieste. Pour ces analyses, les échantillons ont été transférés d'un bâti à un autre et ont donc subi un passage à l'atmosphère ce qui explique la présence de contributions dues aux oxydes dans les spectres des niveaux de cœur.

#### III.5.1 Evolution des niveaux de cœur $In_{4d}$ et $P_{2p}$ :

L'évolution du niveau de cœur  $In_{4d}$  au cours de la nitruration présente un décalage en énergie de la position du maximum du pic des photoélectrons (figure 23). Ce décalage peut être le résultat de deux phénomènes :

- d'une part, un phénomène de charge de l'échantillon dû à la création du film nitruré « isolant » à la surface. Ce phénomène n'a pas été mis en évidence au cours de nos expériences.
- et d'autre part, l'apparition puis l'augmentation d'une contribution située vers les plus hautes énergies de liaison pouvant être attribuée aux liaisons In-N. Notons que le décalage est le plus important aux alentours de 40 minutes de nitruration.

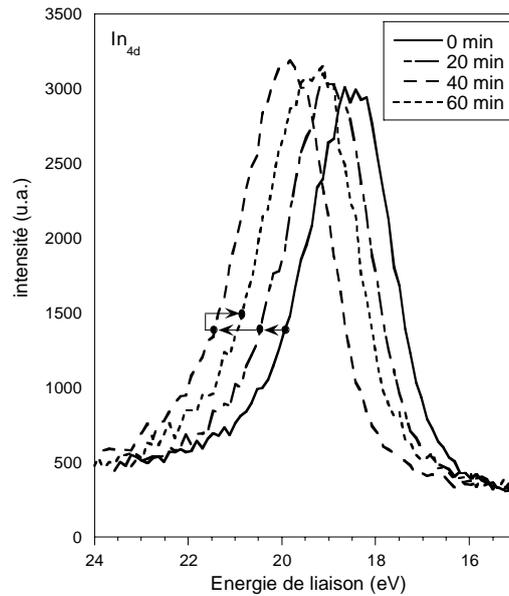


Figure 23 : Evolution du niveau de cœur  $In_{4d}$  après nitruration à différents temps

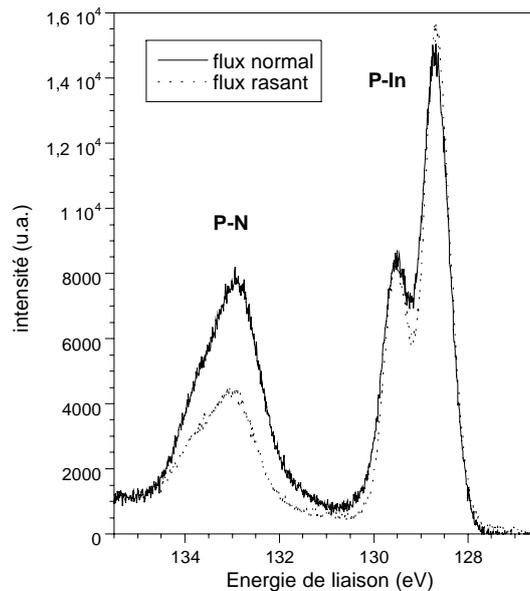


Figure 24 : Comparaison des niveaux de cœur  $P_{2p}$  pour deux échantillons d' $InP(100)$  nitrurés selon un flux rasant et un flux normal d'azote pendant 40 minutes.

Quant au niveau de cœur  $P_{2p}$  son analyse montre clairement l'apparition d'une nouvelle contribution lors de la nitruration des substrats d' $InP(100)$ . Elle est située à environ 4 eV vers les plus hautes énergies de liaisons par rapport aux liaisons P-In (voir figure 24). Cette contribution peut-être attribuée à des liaisons P-N. Ceci confirme les observations faites en spectroscopie Auger sur les transitions du phosphore  $P_{LMM}$ , et valide la décomposition du pic Auger en gaussiennes correspondantes à des liaisons P-In et P-N. L'observation en SR-XPS de deux échantillons nitrurés pendant 40 minutes, l'un sous un flux rasant l'autre sous un flux normal d'azote (figure 24) confirme la plus grande quantité de liaisons P-N formées dans le dernier cas.

### III.5.2 Décomposition des niveaux de cœur $In_{4d}$ et $P_{2p}$ :

Pour décomposer les niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$  après la nitruration, il est nécessaire de déterminer quels sont les différents environnements chimiques des atomes d'indium lorsque la surface est nitrurée. (voir figure 25). Nous supposons ici que les couches de nitrure d'indium formées sont stœchiométriques et recouvrent toute la surface.

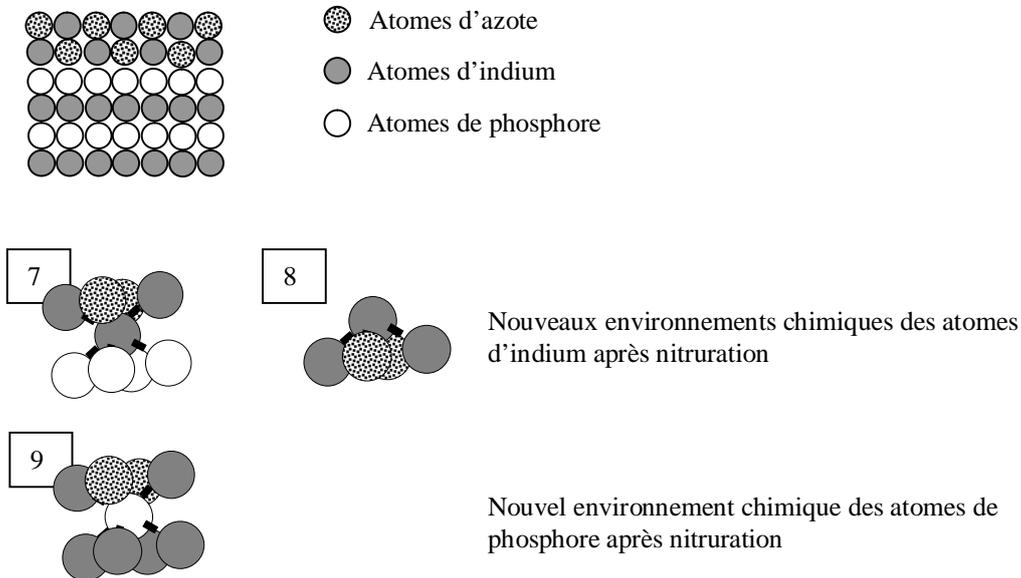


Figure 25 : Schéma des différents environnements chimiques des atomes d'indium et de phosphore après nitruration

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

- q environnement 7 : atomes d'indium situés dans les couches de nitrure ( $In-N_{(volume)}$ ).
- q environnement 8 : atomes d'indium situés à la surface des couches de nitrures ( $In-N_{(surface)}$ ).
- q environnement 9 : atomes de phosphore présents à l'interface entre le substrat d' $InP(100)$  et les couches de nitrure (P-N).

Ainsi les environnements susceptibles d'être observés sur un substrat nitruré sont les environnements 1, 3, 4 (voir figure 6) : si le processus de nitruration n'a pas « consommé » toutes les cristallites d'indium métallique, 7 et 8 pour les atomes d'indium, 5 et 9 pour les atomes de phosphore.

Les résultats présentés ici ont été obtenus avec un analyseur hémisphérique dont la résolution ne nous permet pas de discerner les environnements 2, 4, 6 et 8.

Le tableau suivant récapitule les paramètres des doublets utilisés pour la décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  enregistrés avec l'analyseur hémisphérique du laboratoire.

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

Tableau 9 : Tableau des paramètres de décomposition des niveaux de cœur *In<sub>4d</sub>* et *P<sub>2p</sub>*

### Niveaux de cœur *P<sub>2p</sub>* :

La figure 26 présente la décomposition d'un niveau de cœur *P<sub>2p</sub>* d'un substrat ayant été nitruré 20 minutes.

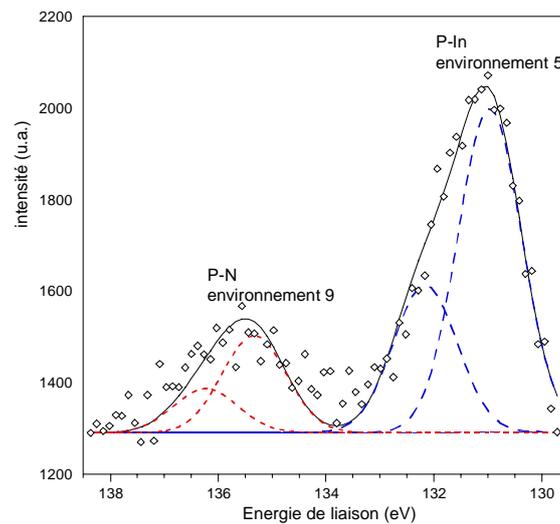


Figure 26 : Décomposition du niveau de cœur *P<sub>2p</sub>* après 20 min de nitruration

De la même manière qu'avec les transitions Auger *P<sub>LMM</sub>*, nous avons défini l'équivalent du rapport  $R_{N/In(Auger)}$  pour l'XPS :

$$R_{P-N/P-In}(xps) = \frac{\sum \text{Surface des gaussiennes relatives aux liaisons } P - N}{\sum \text{Surface des gaussiennes relatives aux liaisons } P - In}$$

L'évolution de ce rapport est reportée sur la figure 27. On observe la même évolution entre les deux rapports  $R_{P-N/P-In(Auger)}$  (figure 15) et  $R_{P-N/P-In}(xps)$  (figure 27) : la quantité de liaisons P-N formée est maximale à 40 minutes de nitruration. Au-delà, la quantité de liaisons décroît.

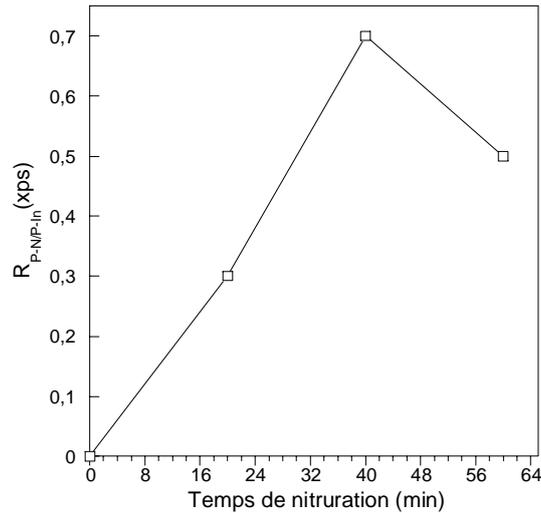


Figure 27 : évolution du rapport  $R_{P-N/P-In}$ (xps) en fonction du temps de nitruration (flux d'azote rasant par rapport à la surface de l'échantillon)

#### Niveaux de cœur $In_{4d}$ :

La figure 28 présente les décompositions des niveaux de cœur  $In_{4d}$  avant nitruration ( $t=0$ min) et après 40 minutes de nitruration en flux rasant. Sur ces spectres, on remarque une petite contribution située aux plus hautes énergies de liaison (vers 22 eV). Elle peut être attribuée aux oxydes présents à la surface de l'échantillon suite au transfert entre les deux enceintes ultra-vide. Pour ne pas surcharger les graphiques, les gaussiennes-lorentziennes relatives à cette contribution n'ont pas été tracées sur la figure.

Notons une apparition des contributions relatives à l' $In-N$  (environnement 7) à 40 minutes de nitruration. A cet instant, il n'y a plus de contributions relatives à l'indium métallique. Il semble que toutes les cristallites d'indium créées par le bombardement ionique aient été consommées pour former des couches nitrurées. Ces contributions  $In-N$  passent par un maximum à 40 minutes puis diminuent de nouveau et les contributions relatives à l'indium métallique réapparaissent. L'évolution de la quantité des liaisons  $In-N$  suit la même évolution que celle des liaisons  $P-N$  traduite par le rapport  $R_{N/In}$ .

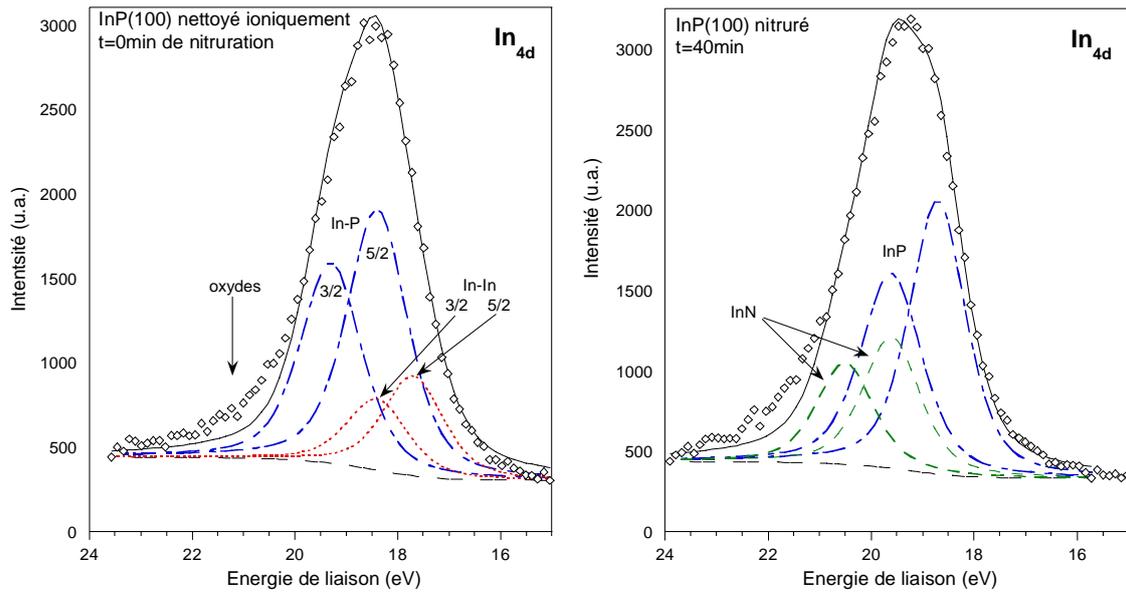


Figure 28: Décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  en fonction du temps de nitruration (orientation du flux : rasant).  $InP$  = environnement 1,  $In-In$  = environnement 3,  $In-N$  = environnement 7.

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

- L'intensité théorique provenant des atomes d'indium de l'environnement 1 s'écrit :

$$I_1 = \frac{\alpha^{h+1}}{1 - \alpha^2} i_{In}$$

avec  $h$  : nombre de monocouches d' $InN$  formées en supposant que ces couches recouvrent toute la surface et qu'elles sont stœchiométriques

$\alpha = 0,8$  : coefficient d'atténuation du signal d'indium à travers une couche d'indium avec

$$\alpha = \exp\left(-\frac{d}{0,96 \lambda_i}\right)$$

Raie  $Mg_{K\alpha}$  ( $h\nu = 1253,6$  eV)

$\lambda_i(In) = 1,4$  nm

$d$  est l'épaisseur d'une monocouche traversée par le signal, 0,96 est une constante spécifique de l'analyseur.

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

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

Le graphe 29 représente l'évolution du rapport  $I_7/I'_1$  en fonction du nombre de monocouches de nitrure d'indium. Les points expérimentaux correspondent à trois temps de nitruration.

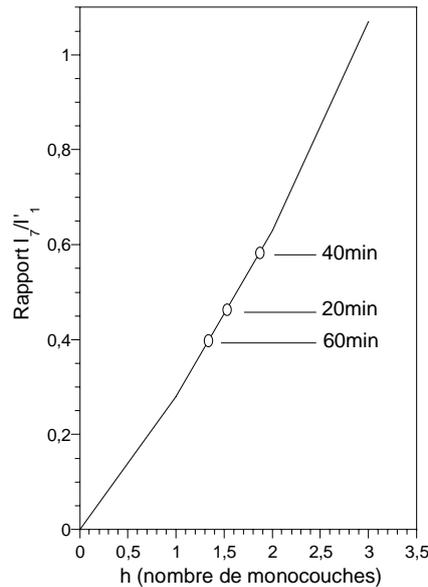


Figure 29 : évolution du rapport théorique  $\frac{I_7}{I'_1}$  et points expérimentaux.

A 40 minutes, la valeur expérimentale du rapport  $I_7/I'_1$  est de 0,59. D'après l'évolution théorique de ce rapport, deux monocouches ont été formées. A ce temps d'exposition au flux d'azote, le processus de nitruration atteint son maximum avec la quasi-totale consommation des cristallites d'indium pour former deux couches de nitrure d'indium.

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

### III-6 Morphologie des couches d'InN : Observation par microscopie à transmission TEM ex-situ

Afin de contrôler l'homogénéité des couches d'InN formées sur les surfaces d'InP(100), nous avons observé un échantillon d'InP(100) nitruré sous UHV pendant 40 minutes en flux rasant d'azote en microscopie électronique haute résolution à transmission (collaboration K. Douadi, université Claude Bernard (Lyon I)). Les images obtenues sont présentées sur la figure 30.

L'épaisseur de la couche nitrurée est relativement homogène. Sur le cliché (figure 30), nous distinguons trois grandes zones différenciables grâce à leur niveau de gris. La différence de niveau est liée à une différence de densité atomique : la partie la plus foncée correspond au substrat InP : nous distinguons parfaitement l'empilement régulier des atomes du cristal. La zone centrale grisée correspond aux couches nitrurées. Enfin la zone la plus claire, totalement amorphe, correspond à la colle utilisée pour le processus d'amincissement.

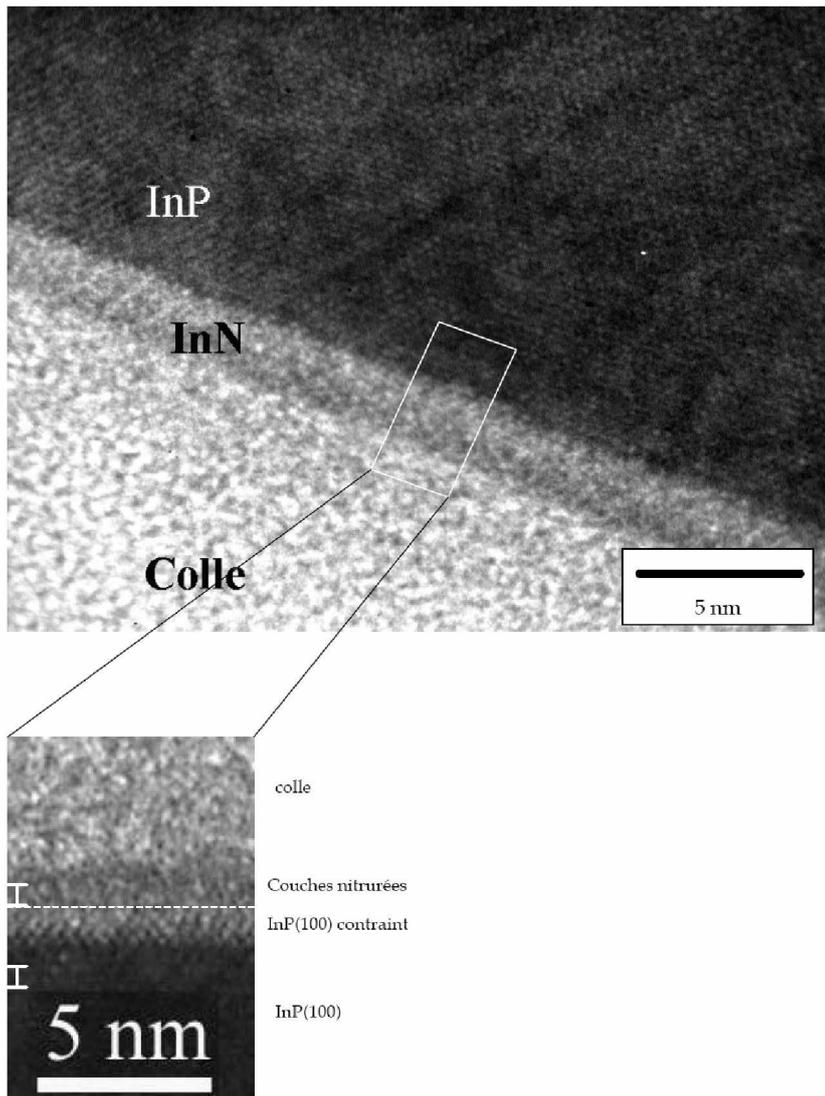


Figure 30 : Cliché d'un substrat d'InP(100) nitruré 40 minutes sous flux rasant d'azote en microscopie HRTEM.

Si nous réalisons un grossissement de la zone nitrurée : elle se divise en deux sous-parties :

- une zone côté InP(100) où l'on peut encore distinguer une certaine régularité d'empilement des atomes, qui correspond à de l'InP contraint par le bombardement ionique lors du nettoyage de l'échantillon.

- Au-dessus viens la zone nitrurée amorphe. Il est cependant assez difficile de la distinguer à cause de la perte de résolution d'un manque de contraste par rapport à la colle.

En se reportant à l'échelle indiquée sur le cliché, la zone nitrurée a une épaisseur d'environ  $\frac{1}{4}$  de la marque de référence. Ce qui équivaut à 1,2 ou 1,3 nm, épaisseur compatible avec les conclusions tirées des différentes spectroscopies et des modèles associés qui indiquaient une épaisseur de deux monocouches atomiques.

#### IV- Etude du recuit des structures InN/InP(100) :

##### IV-1 Etude SR-XPS au synchrotron de Trieste (Italie) :

La meilleure résolution en énergie disponible avec l'analyseur phobios 150 présent sur la chambre ultra-vide de la ligne MSB du synchrotron de Trieste, nous a permis d'observer les environnements chimiques des différents atomes présents à la surface des substrats d'InP(100) nitrurés que nous ne pouvions détecter avec l'appareillage du laboratoire. Nous avons analysé des échantillons d'InP(100) nitrurés 40 minutes avec un flux rasant d'azote, conditions expérimentales qui paraissent être les plus favorables à la nitruration d'après les résultats précédemment exposés. Sur les couches nitrurées formées nous avons ensuite étudié l'effet d'un recuit à une température de 450°C. L'échelle des énergies de liaison a été calibrée à l'aide du pic Au4f<sub>7/2</sub> obtenu sur un échantillon d'or pur.

##### IV-1.1 Le niveau de cœur In<sub>4d</sub> :

La figure 31 présente le niveau de cœur In<sub>4d</sub> après 40 minutes de nitruration sous un flux rasant. Il est possible de distinguer la contribution de surface de l'InN (environnement 8) ainsi que la contribution due à l'indium métallique (environnement 3). Cela signifie qu'il demeure une quantité résiduelle d'indium métallique : les cristallites ne sont pas complètement consommées par les espèces azotées arrivant sur la surface. Deux raisons peuvent expliquer cette présence d'In-In : - soit la surface d'InP(100) a été trop longtemps bombardée, ce qui a entraîné une plus grande quantité d'indium métallique sur la surface de départ - soit le temps de nitruration n'a pas été suffisant.

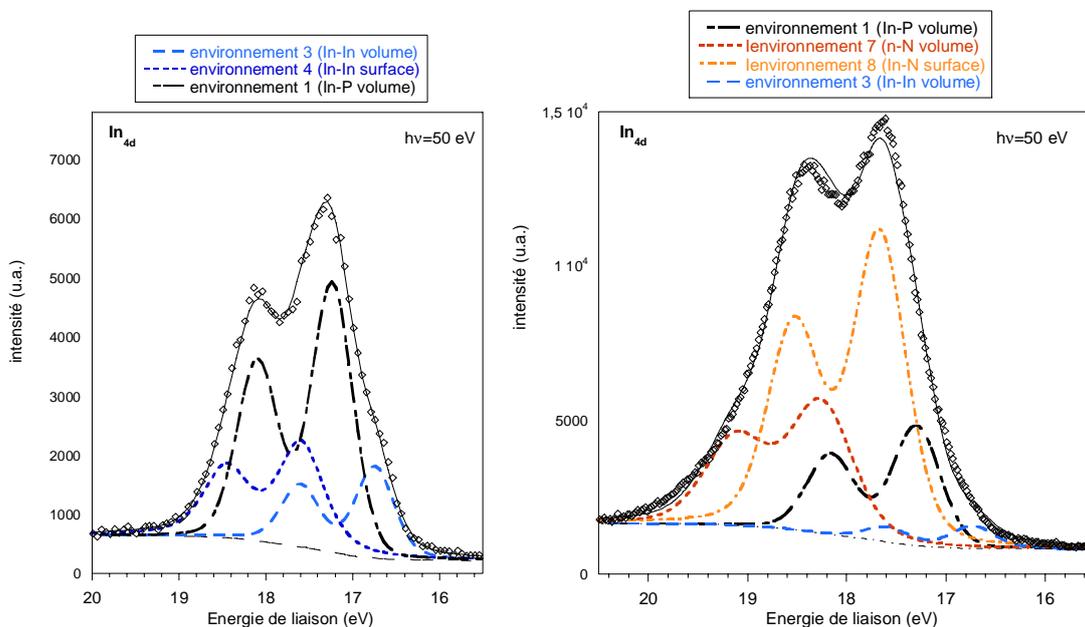


Figure 31 : niveau de cœur In<sub>4d</sub> d'un échantillon d'InP(100) après bombardement ionique (à gauche) et après nitruration de 40 minutes en flux rasant (à droite)

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

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

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

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

$$I_7 = (0,5\alpha) i_{In} = 0,25i_{In}$$

$$I_8 = 0,5i_{In}$$

Le rapport théorique  $\frac{I_7 + I_8}{I_1'}$  est égal à 4,52. Le rapport expérimental vaut 4,49. Cette valeur

expérimentale très proche de la valeur théorique confirme la présence de deux monocouches d'InN sur la surface.

Ce substrat recouvert de deux monocouches de composé nitruré a ensuite été exposé à l'intérieur de l'enceinte ultravide à une température de 450°C. Cette température est supérieure à la température de congruence du phosphore d'indium (370°C). La figure 32 présente la superposition des pics de photoélectron du niveau de cœur  $In_{4d}$  pour un substrat chauffé à 450°C, un substrat nitruré 40 minutes en flux rasant et ce même substrat nitruré recuit à 450°C.

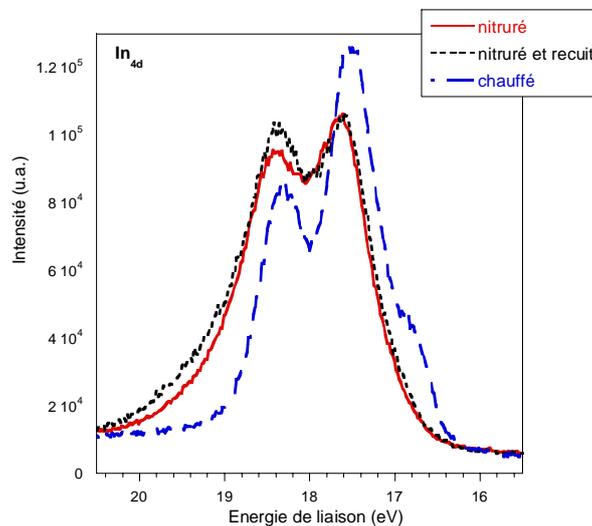


Figure 32 : superposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  de substrats d'InP(100) chauffé à 450°C, nitruré 40 min en flux rasant et nitruré et recuit à 450°C.

Le tableau 10 récapitule l'évolution de la quantité des différents types de liaison selon l'état du substrat. Les nombres donnés représentent le rapport de l'aire des contributions de chaque type de liaisons sur l'aire totale du pic.

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

Tableau 10 : Evolution de la quantité des différents types de liaison selon l'état du substrat

Il n'y a pas d'évolution significative entre l'échantillon nitruré et l'échantillon nitruré recuit : le film de nitrure ne présente pas de signe de destruction (les liaisons In-N n'évoluent quasiment pas) et la quantité d'indium métallique n'augmente pas contrairement à ce qui peut être observé sur un substrat d'InP seul soumis à cette température (évaporation préférentielle du phosphore et augmentation du signal de l'indium métallique). La figure 33 représente l'évolution de l'intensité des différentes contributions lors du processus de nitruration.

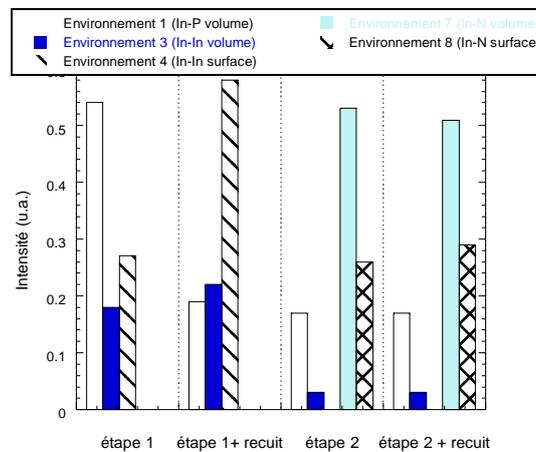


Figure 33 : Evolution des différentes contributions liées à l'In au cours de la nitruration

L'étape 1 est une surface d'InP(100) bombardée ioniquement. Nous observons après recuit à 450°C (étape1+recuit), une augmentation sensible de la quantité d'indium métallique sur la surface. Cependant pour une surface d'InP nitrurée (étape 2), nous notons aucune évolution des différentes espèces présentes en surface après recuit à 450°C. L'échantillon nitruré est stable à la température du recuit. Les couches de nitrure jouent donc un rôle de passivation thermique pour les surfaces d'InP(100).

IV-1.2 Les niveaux de cœur  $P_{2p}$  et  $N_{1s}$ :

L'observation des niveaux  $P_{2p}$  et  $N_{1s}$  confirme les conclusions tirées de l'analyse du niveau de cœur In4d. La figure 34 présente les spectres des niveaux de cœur  $P_{2p}$  sur trois surfaces différentes :

- InP(100) après bombardement ionique
- InP(100) après une première nitruration (formation de 2 couches d'InN/InP(100))
- InP(100) nitruré puis recuit à 450°C.

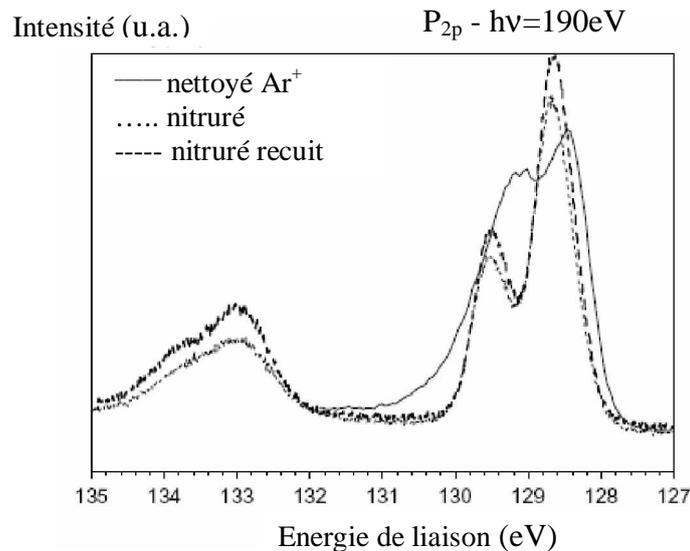


Figure 34 : Niveau de cœur  $P_{2p}$  d'un échantillon d'InP(100) après bombardement ionique (à gauche) et après nitruration de 40 minutes en flux rasant avant et après recuit (à droite)

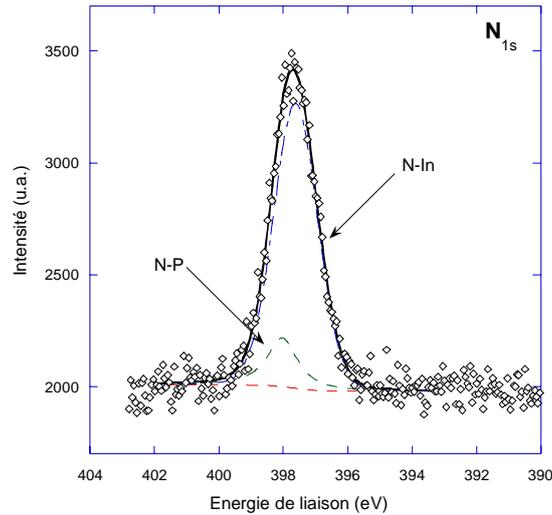
Le tableau 11 donne l'évolution de l'intensité des pics des photoélectrons des deux niveaux de cœur.

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

Tableau 11 : Evolution de l'intensité (normalisée) des pics de photoélectrons  $P_{2p}$  et  $N_{1s}$

L'intensité du pic de photoélectrons du niveau de cœur  $N_{1s}$  reste constante (figure 35) : il n'y a pas d'évaporation de l'azote due à la température. Les couches nitrurées restent stables sous l'effet du recuit.

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


 Figure 35 : Niveau de cœur  $N_{1s}$  obtenu sur une surface d'InP nitruré 40 minutes.

#### IV-1.3 Paramètres de décomposition des niveaux de cœur $In_{4d}$ et $P_{2p}$ :

Le tableau 12 résume les différents paramètres de décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$  des substrats nitrurés :

| <b><math>In_{4d}</math></b>  |                                       |  |                                |
|--|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| Contributions  | Environnement 1<br><i>In-P volume</i> | Environnement 3<br><i>In-In volume</i> | Environnement 8<br><i>In-N</i> |
| Position absolue (eV)  | $17.2 \pm 0.05$                       | $16.70 \pm 0.05$                       | $18.30 \pm 0.05$               |
| Ecart par rapport à :<br>environnement 1<br>( <i>In-P volume</i> ) |                                       | -0.5                                   | + 1.1                          |
| FWHM (eV)  | 0.56                                  | 0.62                                   | 0.63                           |
| %Lor/Gauss   | 13                                    | 54                                     | 27                             |
| Spin-orbit (eV)  | 0.86                                  | 0.86                                   | 0.86                           |
| Branching Ratio  | 1.45                                  | 1.45                                   | 1.45                           |
| <b><math>P_{2p}</math></b>   |                                       |  |                                |
| Contributions  | Environnement 5<br><i>P-In volume</i> | Environnement 6<br><i>P-In surface</i> | Environnement 9<br><i>P-N</i>  |
| Position absolue (eV)  | $129.05 \pm 0.05$                     | $128.40 \pm 0.05$                      | $133.00 \pm 0.05$              |
| Ecart par rapport à :<br>Environnement 5<br>( <i>P-In volume</i> ) |                                       | - 0.6                                  | + 4.0                          |
| FWHM (eV)  | 0.70                                  | 0.70                                   | 0.95                           |
| %Lor/Gauss   | 9                                     | 9                                      | 9                              |
| Spin-orbit (eV)  | 0.9                                   | 0.9                                    | 0.9                            |
| Branching Ratio  | 1.95                                  | 1.95                                   | 1.95                           |

 Tableau 12 : Paramètres de décomposition des pics de photoélectrons  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$

## IV-1.4 Evolution de la bande de valence :

Les spectres de bande de valence montrent une modification de leur structure lors de la nitruration (figure 36 et 37).

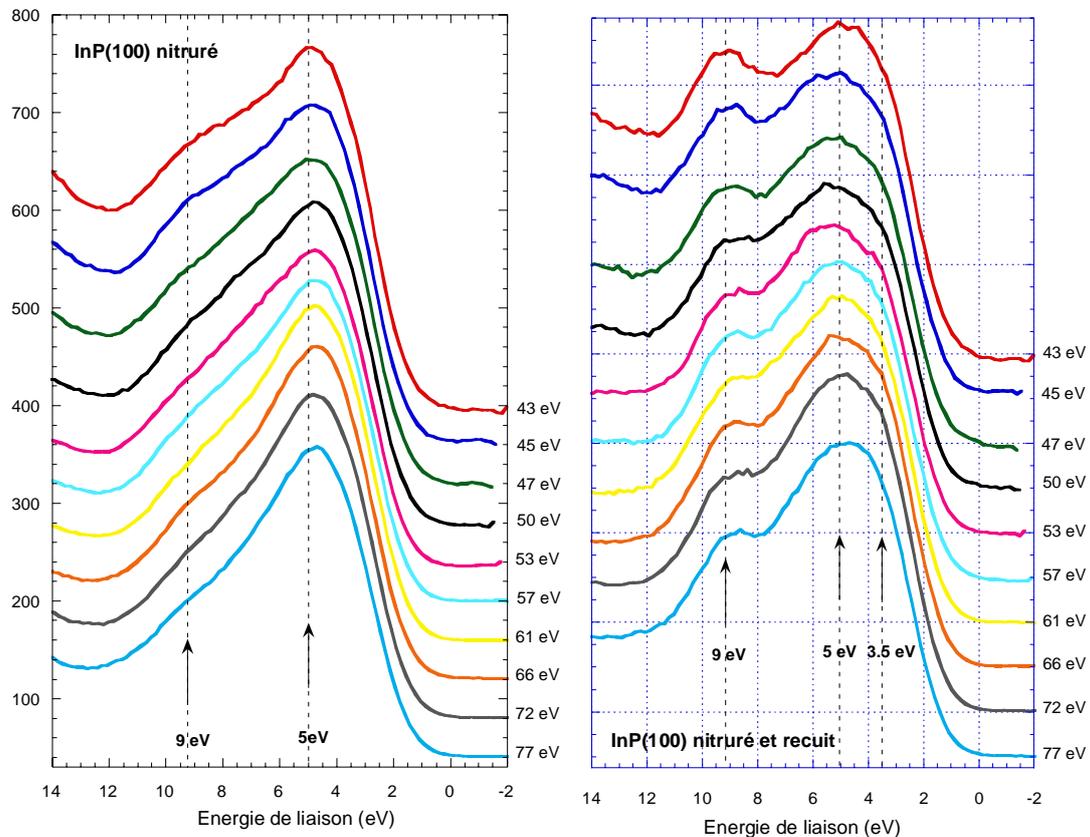


Figure 36 : Evolution du spectre des bandes de valence obtenu sur une surface d'InP(100) nitrurée et d'InP(100) nitrurée-recuit à 450°C

Sur la figure 37, nous observons pour une surface d'InP(100) bombardée ioniquement :

- un épaulement à 0 eV indiquant la présence d'indium métallique sur la surface.
- trois pics caractéristiques correspondant aux trois types d'électrons de la bande de valence d'un semi-conducteur III-V :
  - 10.3 eV représente les électrons de type s
  - 6 eV correspond aux électrons sp
  - 2 eV représente les électrons de type p

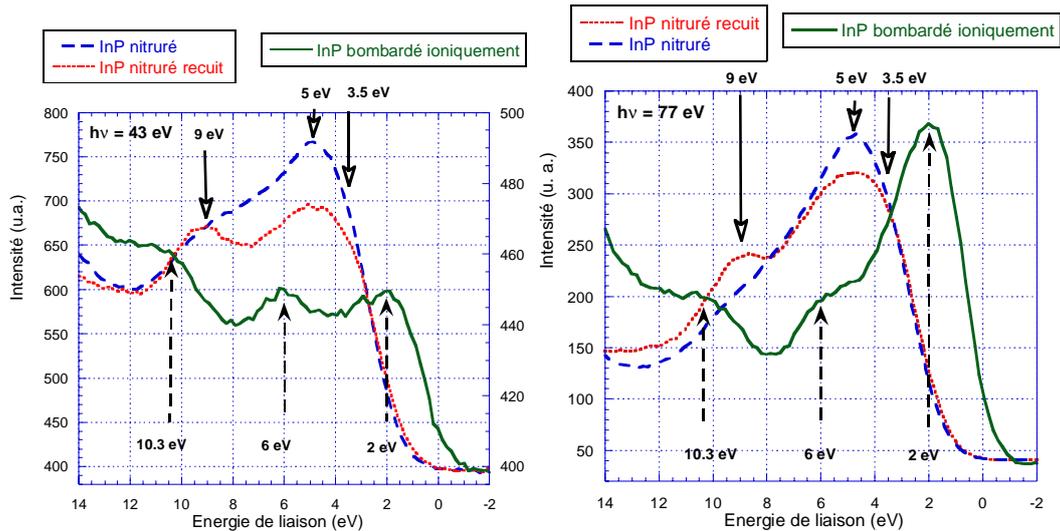


Figure 37 : Spectres des bandes de valence obtenus sur une surface d'InP(100) bombardée ioniquement, sur une surface nitruration et après recuit à 450°C à deux énergies différentes (43 eV et 77 eV)

Après nitruration, nous n'observons pas de changements significatifs de la bande de valence en fonction de l'énergie du faisceau (figure 36). Cependant, en comparant les spectres obtenus avant et après nitruration (figure 37), nous pouvons voir que de nouvelles structures sont apparues à 3,5 eV, 5 eV et 9 eV après la nitruration. Ces trois structures sont plus marquées après le recuit peut être en raison d'un réarrangement ou une recristallisation des couches nitrurées sous l'influence du chauffage. Cette remarque a été soulignée par différents auteurs [19-21] dont les résultats ont été obtenus avec différentes sources  $\text{AlK}_{\alpha}$ ,  $\text{HeI}$ ,  $\text{HeII}$  et par rayonnement synchrotron sur des surfaces d'InN [20] et sur des films minces déposés sur du Si[21].

#### IV-2 Etude LEED lors du recuit des structures 2InN/InP(100) :

Le cliché LEED (figure 38) a été obtenu après recuit à 450°C d'une surface 2InN/InP(100). Afin d'étudier la cristallinité de la surface, nous avons choisi une énergie du faisceau électronique de 50 eV. Un cliché sur une surface de mica a été réalisé dans les mêmes conditions afin d'avoir une référence.

Des points de diffraction sont observés. Le cliché obtenu montre une reconstruction (4x1) avec quelques points provenant d'une structure (4x2). Cette structure (4x2) a déjà été observée sur une surface d'InP(100) riche indium [22]. La structure principale (4x1) est attribuée ici aux couches d'InN formées sur la surface d'InP(100). La spectroscopie XPS montre la présence d'azote après recuit de la structures InN/InP(100) à 450°C. L'épaisseur de la couche d'InN étant très faible, cette couche est certainement contrainte par le substrat InP(100).

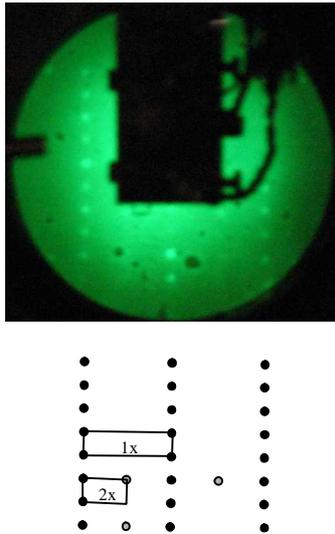


Figure 38 : cliché LEED obtenu sur une surface 2InN/InP(100) recuit à 450°C

### V- Détermination des offsets de bandes à l'interface InN/InP

Outre l'étude de la chimie d'interface, la spectroscopie de photoémission permet d'étudier la structure électronique d'hétérostructures. En effet, il est possible de déterminer pour une hétérostructure l'articulation des bandes d'énergie aux interfaces entre matériaux. Cette approche permet au final de dessiner relativement simplement la structure électronique de l'hétérostructure en polarisation nulle, information précieuse pour la compréhension ultérieure de mesures électriques. L'XPS est très utilisée pour les mesures de discontinuité (offset) de bandes de valence à l'interface dans les hétérojonctions. La méthode utilisée ici est celle proposée par Kraut *et al.* [23,24], qui repose sur le repérage par XPS de la position relative du maximum de bande de valence d'un matériau par rapport à un niveau de cœur.

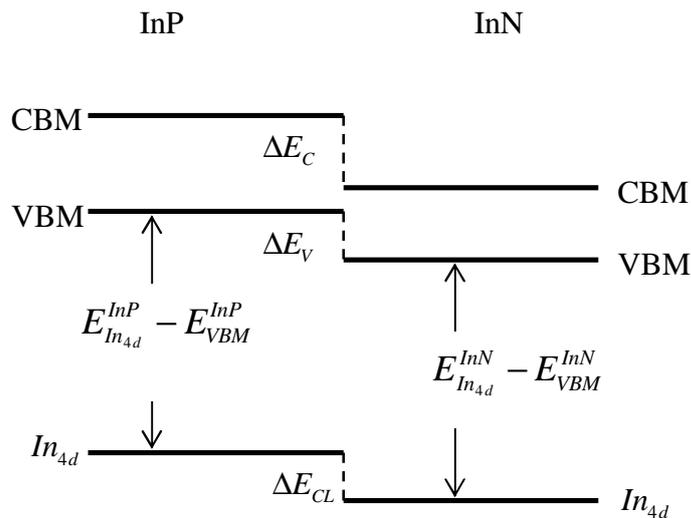


Figure 39 : Principe de la mesure des offsets de bandes à l'interface de l'hétérojonction InN/InP

La spectroscopie SR-XPS a été très utilisée pour mesurer la discontinuité de la bande de valence  $\Delta E_v$  à l'interface d'hétérostructures. Nous avons utilisé ici une méthode similaire à celle de Kraut et al [23,24] pour déterminer l'offset de bande de l'InN/InP(100). La figure 39 représente le diagramme de bande de l'InN/InP, l'offset de bande (VBO) peut être calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta E_v = \Delta E_{CL} + (E_{In4d}^{InP} - E_{VBM}^{InP}) - (E_{In4d}^{InN} - E_{VBM}^{InN}) \text{ avec } \Delta E_{CL} = (E_{In4d}^{InN} - E_{In4d}^{InP})$$

Avec :  $\Delta E_v$  : offset de bande de la bande de valence

$\Delta E_{CL}$  est la différence d'énergie du niveau de cœur  $In_{4d}$  dans l'InP et l'InN mesurée dans l'hétérojonction 4InN/InP

$(E_{In4d}^{InP} - E_{VBM}^{InP})$  et  $(E_{In4d}^{InN} - E_{VBM}^{InN})$  sont les constantes de volume obtenues par XPS sur des matériaux purs.

En connaissant les valeurs de la bande interdite de l'InP et de l'InN, il nous est possible de déduire de l'offset de bandes de valence la valeur de l'offset de bandes de conduction:

$$\Delta E_C = E_g^{InP} - E_g^{InN} + \Delta E_v$$

Où  $E_g^{InP}$  et  $E_g^{InN}$  sont les valeurs des gaps de l'InP et l'InN massifs respectivement.

Les figures 40 et 41 présentent les spectres des niveaux de cœur et de la bande de valence pour un InP(100) bombardé, et pour l'hétérostructures InN/InP(100). Un échantillon de 4 monocouches d'InN (c'est à dire de l'ordre de 2 nm d'épaisseur), a été utilisé afin de déterminer l'offset de la bande de valence (VBO) à l'interface InN/InP. Comme le libre parcours moyen des photoélectrons est de l'ordre de 1.5-2 nm pour des énergies cinétiques de 1000 eV, la contribution  $In_{4d}$  attribuée aux couches InN et la contribution  $In_{4d}$  attribuée au substrat InP peuvent être observées simultanément. La position du maximum de la bande de valence (VBM) est déterminée par extrapolation linéaire du début du spectre de valence. Cette méthode linéaire a été largement utilisée pour déterminer le VBM des semi-conducteurs [25] avec une précision d'environ 0.05 eV. Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$E_{VBM}^{InP} = 0.51 \pm 0.05 eV \text{ et } E_{VBM}^{InN} = 0.60 \pm 0.05 eV$$

Le tableau 13 suivant résume les différentes valeurs mesurées.

| $In_{4d}$   | $P_{2p}$  | $N_{1s}$                                |
|---|---|---|
| $E_{In_{4d}}^{InP} = 17.20 \pm 0.05 eV$                   | $E_{P_{2p}}^{InP} = 128.40 \pm 0.05 eV$                 | $E_{N_{1s}}^{InN} = 397.56 \pm 0.05 eV$ |
| $E_{In_{4d}}^{InN} = 17.70 \pm 0.05 eV$                   | $E_{P_{2p}}^{InN} = 133.00 \pm 0.05 eV$                 |   |
| $ \Delta E_{CL}  = E_{In_{4d}}^{InN} - E_{In_{4d}}^{InP}$ | $ \Delta E_{CL}  = E_{P_{2p}}^{InN} - E_{P_{2p}}^{InP}$ |   |
| $ \Delta E_{CL}  = 0.50 \pm 0.05 eV$                      | $ \Delta E_{CL}  = 4.60 \pm 0.05 eV$                    |   |

Tableau 13 : Paramètres des différents niveaux de cœur permettant le calcul de  $\Delta E_C$

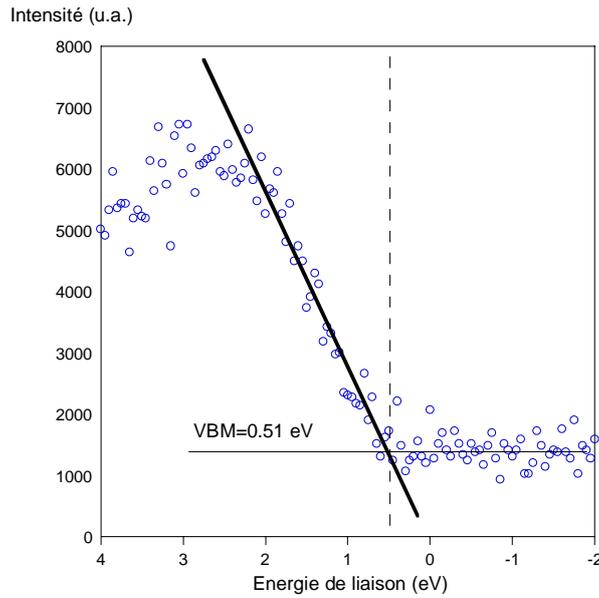


Figure 40 : Détermination du maximum de bande de valence pour un substrat d'InP en utilisant la méthode linéaire. Les points correspondent au spectre de photoémission Expérimental, les droites à l'extrapolation linéaire.

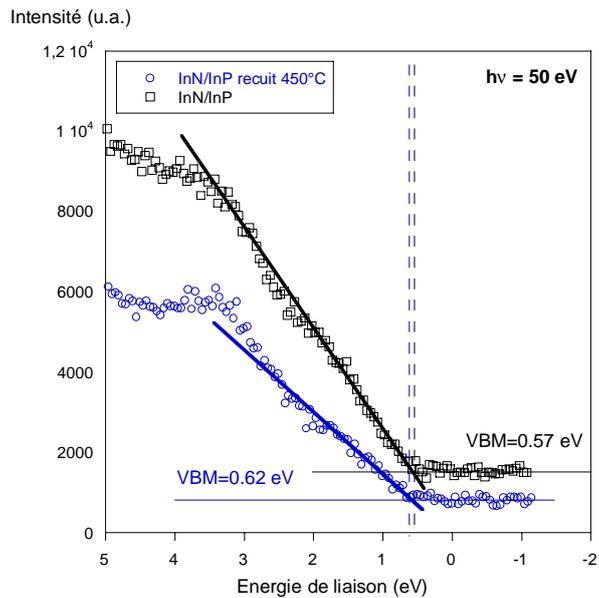


Figure 41 : Détermination du maximum de bande de valence dans l'InP nitruré en utilisant la méthode linéaire. Les points correspondent au spectre de photoémission Expérimental, les droites à l'extrapolation linéaire.

Deux calculs d'offset différents ont été réalisés : l'un à partir du niveau de cœur In<sub>4d</sub> et l'autre à partir des niveaux de cœur P<sub>2p</sub> et N<sub>1s</sub> :

**Calcul à partir du niveau de cœur  $In_{4d}$  :**

$$E_{In_{4d}}^{InP} - E_{VBM}^{InP} = 17.20 - 0.51 = 16.69 \pm 0.05 \text{ eV}$$

$$E_{In_{4d}}^{InN} - E_{VBM}^{InN} = 16.1 \pm 0.1 \text{ eV} \quad ([26,27])$$

$$|\Delta E_{CL}| = E_{In_{4d}}^{InN} - E_{In_{4d}}^{InP} = 0.50 \text{ eV}$$

D'où les offsets de la bande de valence et de la bande de conduction pourront s'écrire :

$$\Delta E_v = 0.5 + 16.69 - 16.1 = 1.09 \text{ eV}$$

$$\Delta E_c = E_g^{InP} - E_g^{InN} + \Delta E_v = 1.73 \text{ eV}$$

En prenant  $E_g^{InP} = 1,34 \text{ eV}$  et  $E_g^{InN} = 0,7 \text{ eV}$

**Calcul à partir des niveaux de cœur  $P_{2p}$  et  $N_{1s}$  :**

$$\Delta E_{CL} = |E_{N_{1s}}^{InN} - E_{P_{2p}}^{InP}| = 397.56 - 128.40 = 269.16 \text{ eV}$$

$$E_{P_{2p}}^{InP} - E_{VBM}^{InP} = 128.40 - 0.51 = 127.89 \text{ eV}$$

$$E_{N_{1s}}^{InN} - E_{VBM}^{InN} = 396 \text{ eV} \quad ([26,27])$$

D'où

$$\Delta E_v = 269.16 + 127.89 - 396 = 1.05 \text{ eV}$$

$$\Delta E_c = E_g^{InP} - E_g^{InN} + \Delta E_v = 1.69 \text{ eV}$$

Le schéma 42 suivant résume la structure de bandes obtenues pour une hétérostructure InN/InP(100). Les valeurs de l'InN massif ont été déterminées et publiées dans [26] puisqu'il ne nous a pas été possible de faire les mesures sur un InN massif.

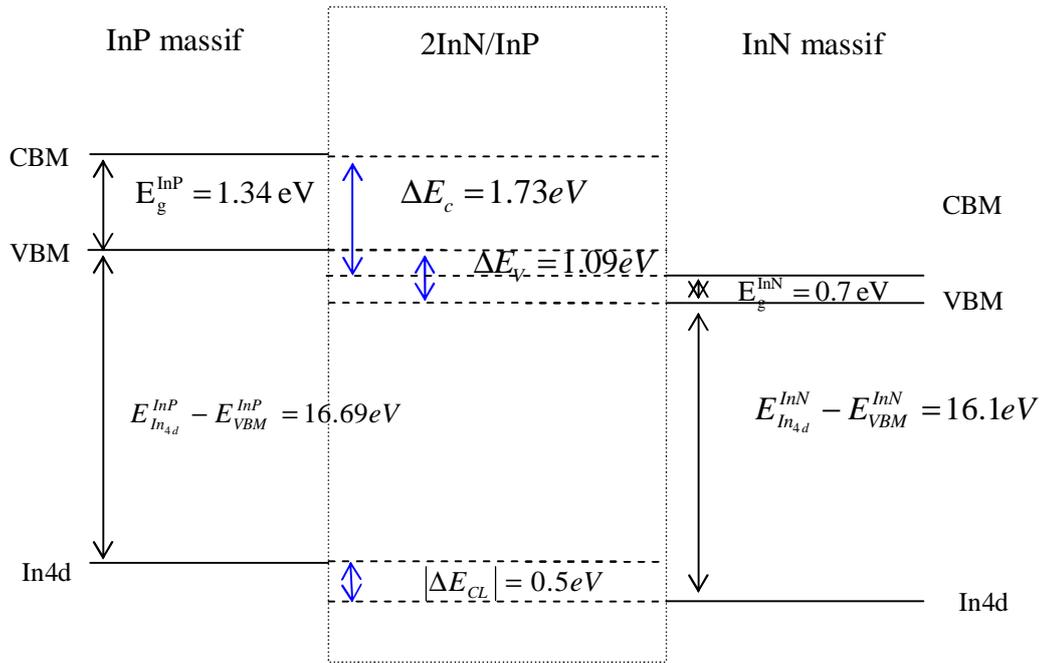


Figure 42 : Schématisation de l'offset de bande de valence et de conduction à l'interface InN/InP(100) obtenue à partir de l'In<sub>4d</sub>

Ces deux calculs sont en très bon accord et nous ont permis de connaître la structure de bande de l'hétérostructure InN/InP. Ces informations pourront permettre de comprendre les différentes mesures électriques réalisées sur ces structures.

Nous avons présenté ici les résultats émanant des spectroscopies électroniques réalisés au cours des différents processus de nitruration. Nous avons pu comprendre les phénomènes se produisant à la surface d'un substrat d'InP(100). Nous avons pu optimiser les conditions de nitruration afin :

- tout d'abord de réaliser deux couches d'InN/InP(100) à partir d'une surface d'InP(100) riche indium
- et ensuite de réaliser un épaissement de la couche InN à l'aide d'un dépôt d'un monocouche d'indium puis une deuxième nitruration. Quatre couches d'InN ont alors pu être élaborées sur InP(100).

Les résultats obtenus sont cohérents avec les mesures de photoluminescence effectuées sur des échantillons d'InP(100) nitrurés par l'université de Monastir (Tunisie) et les mesures électriques I(V) et C(V) réalisées par l'université de Sidi-Bel Abbès (Algérie). Au cours de différents programmes d'échanges avec plusieurs laboratoires étrangers, nous avons pu observer qu'il existe donc une corrélation entre la quantité de couches nitrurées créées à la surface des substrats d'InP et la qualité de la passivation due à ces couches.

## VI- Etude électrique des hétérostructures Hg/InN/InP(100)

L'InN a un fort potentiel dans le domaine de la microélectronique, Chen et al[28] ont démontré que dans les structures Schottky métal/InN/GaN, la jonction entre les deux matériaux InN et GaN montre un fort caractère redresseur. La hauteur de barrière obtenue sur ce type d'hétérostructures est supérieure à celles obtenues sur d'autres contacts Schottky de

type métal /GaN. C'est au regard de cette potentialité que cette étude électrique a été initiée au cours d'une coopération avec l'université de Sidi Bel Abbès. L'objectif de ces travaux était de corréler la qualité des films minces d'InN avec les mesures électriques de ces différentes hétérostructures.

En collaboration avec l'université de Sidi Bel Abbès, des mesures électriques I(V) ont été réalisées sur des hétérostructures de Hg/2InN/InP(100) à 1MHz. Nous présentons ici les résultats obtenus sur des couches nitrurées à deux angles de flux d'azote (rasant et normal).

Les paramètres tels que le courant de saturation  $I_s$ , la hauteur de barrière  $\phi_{BN}$ , la résistance série  $R_s$  ont été calculés à partir des caractéristiques I(V) et logI(V). Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 14.

|                         | $\phi_{BN} (eV)$ | $I_s (A)$      | $R_s (\Omega)$ | $V_d (V)$ |
|-------------------------|------------------|----------------|----------------|-----------|
| <i>InN/InP (rasant)</i> | 0,66             | $6.10^{-5}$    | 50             | 2,16      |
| <i>InN/InP (normal)</i> | 0,85             | $3,16.10^{-8}$ | 340            | 2,43      |

Tableau 14 : Paramètres électriques obtenus sur deux surfaces nitrurées, une en flux rasant, l'autre en flux normal.

Les expressions permettant de relier le courant I au potentiel V s'écrivent :

$$I(V) = I_s \exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nk_B T}\right)$$

Où V: tension direct appliqué  
n : facteur d'idéalité

La hauteur de barrière  $\phi_{BN}$  est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\phi_{BN} = kT \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_s}\right)$$

Où  $A^*$  : est la constante de Richardson  
 $J_s$  : le courant de densité de surface.

La figure 43 présente les caractéristiques directes et inverses I(V) obtenues sur deux surfaces d'InP nitrurées : l'une en flux rasant, l'autre en flux normal.

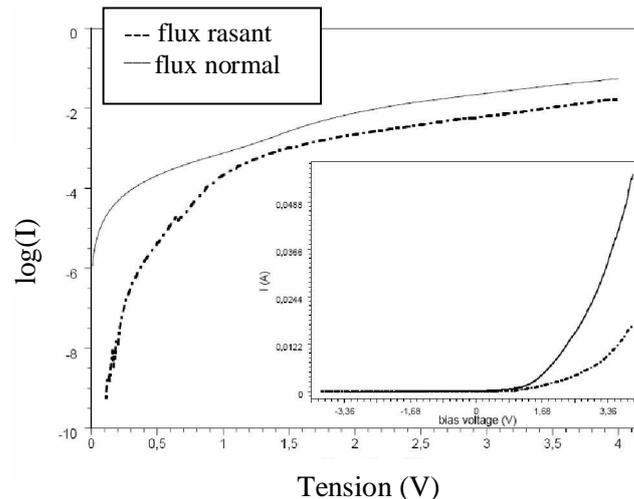


Figure 43 : Mesures  $I(V)$  obtenues pour une diode Schottky Hg/InN/InP réalisés en flux normal et rasant

Une différence significative est observée sur ces deux structures. Les courants directs possèdent une forme exponentielle, et nous pouvons noter que le courant direct obtenu pour un flux rasant est bien supérieur à celui obtenu pour un flux normal. Ces observations montrent que l'effet de passivation de ces films minces dépend de l'angle d'incidence du flux d'azote c'est-à-dire de la qualité des couches InN. Nous avons clairement montré qu'il existe une corrélation significative entre les caractéristiques physico-chimiques (qualité des films, concentration d'azote) et les propriétés électriques des hétérostructures InN/InP. Ces résultats mettent en avant l'importance du contrôle des conditions de nitruration. Des études sont en cours avec l'université de Sidi Bel Abbès pour caractériser électriquement les structures 4InN/InP en courant-tension  $I(V)$  ainsi qu'en capacité-tension  $C(V)$ .

### Conclusions sur l'élaboration de couches minces d'InN/InP(100)

Nous avons présenté ici, une méthode originale de nitruration de surfaces (100) de l'InP. Ce processus s'appuie sur la connaissance de la quantité d'indium métallique présent à la surface de l'InP(100) après bombardement ionique ou lors d'un dépôt par évaporation d'indium sur les structures InN/InP(100). Les spectroscopies électroniques associées à des modèles théoriques se sont avérées être des méthodes d'analyse très fines pour la compréhension des phénomènes de surface.

Les couches minces d'InN présentent plusieurs intérêts :

- d'un point de vue thermique, nous avons vu que les surfaces d'InP nitrurées sont stables à 450°C, température supérieure à la température de dissociation de l'InP.
- d'un point de vue de la croissance de couches épaisses III-N, ces fines couches de nitrure jouent le rôle de « couches tampons » entre le substrat et l'adsorbat.

## VII- Références bibliographiques

- [1] R. Vašina, V. Kolařík, P. Doležel, M. Mynář, M. Vondráček, V. Cháb, J. Slezák, C. Comicioli and K. C. Prince, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 467 (2001) 561.
- [2] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 5, (2003) 2779
- [3] S.P. Fu, Y.F. Chen, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1523
- [4] C.A. Chang, C.F. Shih, N.C. Chen, T.Y. Lin, K.S. Liu, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 6131
- [5] S. Vaddiraju, A. Mohite, A. Chin, M. Meyyappan, G. Sumanasekera, B. W. Alphenaar, M. K. Sunkara, Nanoletters, vol 5, n°8, (2005), 1625-1631
- [6] E. Trybus, G. Namkoong, W. Henderson, S. Burnham, W. A. Doolittle, M. Cheung, A. Cartwright, Journal of Crystal Growth 288 (2006) 218-224
- [7] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Leo, and E. A. Irene, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 17 (1999) 2194-2201
- [8] Luc Bideux, Thèse de docteur d'université. Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, N° d'ordre : 609 (1994)
- [9] B. Gruzza, B. Achard, C. Pariset, Surf. Sci. 162 (1985) 202.
- [10] C. Jardin, D. Robert, B. Achard, B. Gruzza, C. Pariset, Surf. Interface Anal. 10(1987) 301
- [11] E. Dudzik, C. Muller, I.T. McGovern, D.R. Lloyd, A. Patchett, D.R.T. Zahn, T. Johal, R. McGrath, Surf. Sci. 344 (1995) 1-10
- [12] I. Aksenov, Y. Nakada, H. Okumura, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) 2510-2520
- [13] W. A. Coglán, R.E. Clausing Oak Ridge National Laboratory, Nov 1971, A catalog of calculated Auger transitions for the elements
- [14] Y. Ould-Metidji, Thèse de docteur d'université. Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, N° d'ordre : 1382 (2002)
- [15] B. Gruzza, These de docteur es sciences physiques de l'université B. Pascal. N°389
- [16] S. Tougaard, J. Kraer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1651.
- [17] S. Tougaard, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 137.
- [18] Mkhoyan, K. A.; Silcox, J.; Alldredge, E. S.; Ashcroft, N. W.; Lu, H.; Schaff, W. J.; Eastman, L. F., Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1407
- [19] Q. X. Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Wakahara, A. Yoshida, Phys. Rev. B 58 (1998) 15304
- [20] Q.X. Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Wakahara, A. Yoshida, Phys. Rev. B 58 (1998) 15304.
- [21] Y. Bu, L. Ma, M.C. Lin, J. Vac. Sci. Technol. A 11 (1993) 2931.
- [22] Y. Chao, Phys. Rev. B 66 (2002) 075323.
- [23] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, S. P. Kowalczyk, Phys. Rev. Lett. 44(1980) 1620
- [24] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, S. P. Kowalczyk, Phys. Rev. B 28, (1983) 1965
- [25] D.E. Eastman, W.D. Grobman, J.L. Freeouf, M. Erbudak, Phys. Rev. B 9 (1974) 3473

- [26] C.F. Shih, N.C. Chen, P.-H. Chang, K.S. Liu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7892
- [27] P.D.C. King, T.D. Veal, P.H. Jefferson C.F. McConville, T. Wang, P.J. Parbrook, H. Lu, W.J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 132105
- [28] N.C. Chen, P.H. Chang, Y.N. Wang, H.C. Peng, W.C. Lien, C.F. Shih, C.A. Chang, G.M. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 87, (2005) 212111

**Contrats, programmes associés à ce travail :**

- 2004-2006    **CMCU** : entre l'Université Blaise-Pascal et l'université de Monastir (Tunisie)
- 2002-2004    **POLONIUM** : Ce programme d'Action Intégrée PAI avec l'Académie des Sciences de Pologne (Varsovie)
- 2000-2001    **BARRANDE** : Ce programmes d'Action Intégrée PAI avec l'Université Charles de Prague (République Tchèque)
- 1997-2002    **CMEP** entre l'Université Blaise-Pascal et l'université de Sidi Bel Abbès (Algérie)
- 2006 -2009    **CMEP TASSILI** entre l'Université Blaise-Pascal et l'université de Sidi Bel Abbès (Algérie)

**Run au Synchrotron ELLETRA (Italie)**

*Projet n°2003170* : - Responsable du projet : Luc BIDEUX  
- Du 17/12/2003 au 21/12/2003 (7 Shifts)  
- Beamline : MATERIALS SCIENCE (MSB)

*Projet n°2004465* : - Responsable projet : Christine ROBERT-GOUMET  
- Du 10/05/2005 au 16/05/2005 (18 shifts)  
- Beamline : MATERIALS SCIENCE (MSB)

**Mémoires et Thèses :**

Etude de la nitruration d'InP(100) par spectroscopies AES et EPES  
NDYAJ Jilali, DEA de Physique option Matériaux, juin 2002

Etude de la nitruration de surfaces InP(100)  
PEDENON Sophie, Maitrise de Sciences Physiques, juin 2003

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

Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphure d'indium(100)  
PETIT Matthieu, Thèse docteur-Ingénieur, soutenue le 8 novembre 2004

Etude par AFM/STM de couches de nitrures d'indium sur InP(100)  
DEFELIX Romain, stage d'ingénieur 2<sup>ème</sup> année CUST, septembre 2006

BEN KHALIFA Sanaa, Thèse d'Université, soutenance prévue en Juin 2008

CHELDA Samir, Thèse d'Université, soutenance prévue en septembre 2009

**Liste des publications associées :**

**1- Surface Science, In Press, (2008)**

S. Chelda, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier

*Effect of surface roughness on EPES and AREPES measurements: Flat and crenels silicon surfaces*

**2- Accepté à Journal of Crystal Growth**

S. BenKhalifa, F. Saidi, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza, H. Maaref, L. Bideux, F. Hassen  
*Study of thin Indium Nitride layers on InP (100) by Auger electron spectroscopy and photoluminescence.*

**3- Applied Surface Science, 254 (2008) Pages 4150-4153**

L. Bideux, G. Monier, V. Matolin, **C. Robert-Goumet**, B. Gruzza

*XPS study of the formation of ultrathin GaN film on GaAs(100)*

**4- Applied Surface Science 253 (2007) 4445–4449**

**C. Robert-Goumet**, M. Petit, L. Bideux, B. Gruzza, G. Monier, V. Matolin, T. Skala, N. Tsud, K.C. Prince

*Combined EELS, LEED and SR-XPS study of ultra-thin crystalline layers of indium nitride on InP(1 0 0)—Effect of annealing at 450°C*

**5- Surface Science 601 (2007) 3722**

M. Krawczyk, A. Bilinski, J.W. Sobczak, S. Ben Khalifa, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza, G. Monier

*Interaction of hydrogen with InN thin films elaborated on InP(100)*

**6- Surface Science 601 (2007) 4531**

S. Ben Khalifa, B. Gruzza, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, G. Monier, F. Saidi, R. M'Ghaieth, M. Hjiri, R. Hamila, F. Hassen, H. Maaref, G. Bremond, L. Beji  
*Study of porous III-V Semiconductors by electron spectroscopies (AES and XPS) and optical spectroscopy (PL). Effect of ionic bombardment and nitridation process*

**7- Materials Science and Engineering C 26 (2006) 378 – 382**

S. Arabasz, B. Adamowicz, M. Petit, B. Gruzza, **Ch. Robert-Goumet**, T. Piwonski, M. Bugajski, H. Hasegawa

*Room temperature photoluminescence studies of nitrated InP(100) surfaces*

**8- Applied Surface Science 252 (2006) 7890–7894**

Z. Benamara, N. Mecirdi, B. Bachir Bouiadjra, L. Bideux, B. Gruzza, **C. Robert**, M. Miczek, B. Adamowicz

*XPS, electric and photoluminescence-based analysis of the GaAs (1 0 0) nitridation*

**9- Surface Interface Analysis, 37 (2005) 615–620**

M. Petit, **C. Robert-Goumet**, L. Bideux, B. Gruzza

*Passivation of InP(100) substrates: first stages of nitridation by thin InN surface overlayers studied by electron spectroscopies*

**10- Materials Science and Engineering A 437(2006) 254-258**

A. Talbi, Z. Benamara, B. Akkal, B. Gruzza, L. Bideux, C. Robert, C. Varenne, N. Chami  
*Nitridation of InP(100) substrates studied by XPS spectroscopy and electrical analysis*

**11- Applied Surface Science, 234 (2004) 451-456**

M. Petit, C. Robert-Goumet, L. Bideux, B. Gruzza, Z. Benamara, N. Bachir Bouiadjra, V. Matolin  
*Auger electronic spectroscopy and electrical characterisation of InP(100) surfaces passivated by N<sub>2</sub> plasma*

**12- Applied Surface Science, 212-213 (2003) 601 – 606**

M. Petit, Y. Ould-Metidji, C. Robert, L. Bideux, B. Gruzza, V. Matolin  
*First stages of the InP(100) surfaces nitridation studied by AES, EELS and EPES*

**13- Vacuum 67 (2002) 125-129**

B. Gruzza, B. Akkal, L. Bideux, Z. Benamara, C. Robert  
*Study and characterization of the structures Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si and Au/Al<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si*

**14- Applied Surface Science, 175-176 (2001) 656-662**

B. Gruzza, S. Merle, L. Bideux, C. Robert, L. Kover, J. Toth, V. Matolin  
*UHV aluminium oxide on silicon substrates : electron spectroscopies analysis and electrical measurements*

**15- Vacuum 63 (2001) 229-232**

Y. Ould-Metidji, L. Bideux, V. Matolin, B. Gruzza, C. Robert  
*Nitridation of InP(100) surface studied by AES and EELS spectroscopies*

**16- Vacuum (2001) , vol. 62 , no 4 , 315 - 320**

S. Tizi, Z. Benamara, M. Chellali, A. Talbi, B. Gruzza, S. Merle, C. Robert  
*Effect of InSb buffer layer in MIS structures based on InP*

**17- Mater. sci. eng., B, Solid-state mater. adv. technol., vol. 77 , no 1 (2000), 19 - 23**

M. Chellali, B. Akkal, S. Tizi, Z. Benamara, B. Gruzza, C. Robert, L. Bideux  
*Effect of InSb layer on the interfacial and electrical properties in the structures based on InP*

**18- Surface and Interface Analysis 26 (1998) 177-181**

L. Bideux, S. Merle, C. Robert, B. Gruzza, Z. Benamara, S. Tizi, M. Chellali  
*Passivation of III-V compounds used for Metal-Insulator-InP(100) structures*

**19- Synthetic Metals 90 (1997) 229-232**

Z. Benamara, S. Tizi, M. Chellali, B. Gruzza, L. Bideux, C. Robert  
*Electrical characterization of alumina layers deposited by evaporation cell on Si and restructured InP substrates*

**20- Surface Science 352/354 (1996) 407-410**

L. Bideux, C. Robert, B. Gruzza, V. Matolin, Z. Benamara  
*Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>condensation on Si(100) and InP(100) substrates*

**21- Thin Solid Films, vol 289, 1-2 (1996) 295-299**

V. Matolin, V. Nehasil, L. Bideux, **C. Robert**, B. Gruzza

*Vacuum evaporation of thin alumina layers*



### **Partie 3. Nouvelle voie de recherche et premiers résultats : nanopores III-V organisés**

---

La zone superficielle d'un matériau, c'est-à-dire les quelques premières couches atomiques, est une partie très importante de celui-ci. Nous avons pu mettre en évidence les changements de surfaces à l'aide de différentes spectroscopies électroniques (EPES, AES, XPS). Ces spectroscopies se sont avérées, en effet, capables de limiter leur domaine d'investigation aux premières couches atomiques et ont donc permis d'étudier plusieurs types de structures. En s'appuyant sur notre savoir-faire nous nous sommes intéressés à une nouvelle voie de recherche concernant la faisabilité de « graver » les surfaces d'InP(100) par bombardement ionique sous ultra-vide à partir de membranes d'alumine. Une des perspectives de ce travail est de concevoir des boîtes quantiques enfouies d'III-N en réalisant une nitruration de ces surfaces III-V nanoporeuses.

Pour cela, nous avons dû, dans un premier temps, optimiser la préparation des membranes d'alumine en collaboration avec O. Awitor de l'IUT de Clermont-Ferrand. Ces membranes d'oxyde d'aluminium (AAO) sont réalisées par voie électrochimique. Celles-ci possèdent des pores de taille nanométrique.

Nous avons alors déposé pour notre étude, ces membranes AAO sur des surfaces d'InP(100).

- La première étape consiste à réaliser des « nano-trous » de profondeur contrôlée par bombardement ionique sous ultravide sur les surfaces d'InP. Différents paramètres expérimentaux sont en cours d'optimisation comme par exemple : l'énergie des ions, le temps de bombardement, la divergence du faisceau. Les pores ainsi obtenus sont de taille nanométrique et sont répartis de manière contrôlée.
- La deuxième étape concerne la nitruration de ces pores à l'aide d'une source d'azote couplée à une cellule d'évaporation d'indium sous ultravide.

Ces différents traitements de surface sont contrôlés in situ par spectroscopies électroniques ainsi que par microscopies électroniques à balayage ex-situ. Nous allons voir que les premiers résultats, présentés ici, sont très prometteurs.

#### ***I- Les membranes d'alumine (AAO) :***

Les membranes d'alumine poreuses sont des structures poreuses naturellement organisées et arrangées en un réseau hexagonal (structure en nid d'abeilles) (figure 1). Les pores sont très verticaux, leur diamètre peut varier entre 20 et 200 nm et leur rapport d'aspect (hauteur/largeur) peut être très élevé (>500). Leur méthode de fabrication par voie électrochimique, dans un environnement non contraignant, air ambiant, les rends particulièrement adaptées pour la fabrication de nano-composants. Ces membranes ont déjà été utilisées comme masque pour la croissance de nano-fils thermo-électriques [1], de matériaux magnétiques [2], pour la croissance de matériaux multiples [3], et nous leur trouverons plus loin une application comme masque pour la gravure des surfaces d'InP(100).

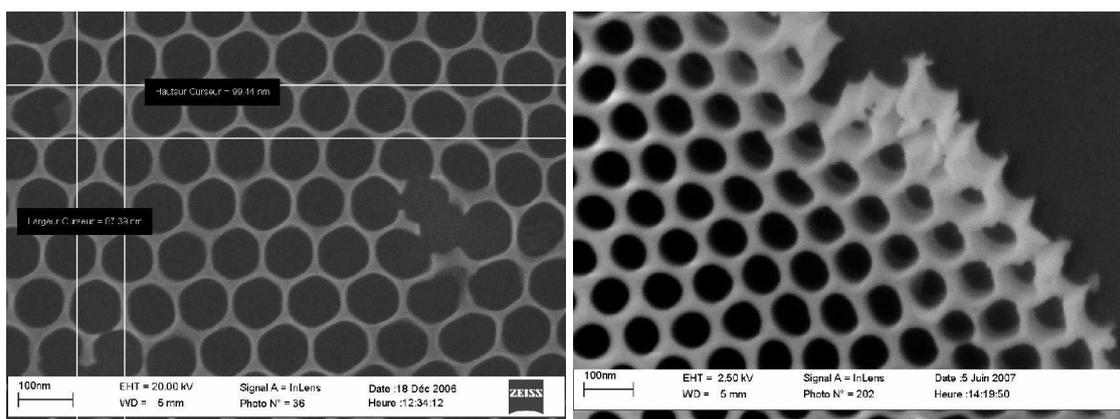


Figure 1 : Image MEB d'un masque AAO ayant des pores d'environ 90 nm de diamètre

## II- Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie XPS

Nous avons déposé le masque d'alumine sur nos surfaces d'InP(100). La taille des pores du masque AAO est de 60 nm, la distance entre eux est de 100 nm et le masque fait environ 500 nm d'épaisseur. Nous avons alors bombardé cette surface AAO/InP (100) avec les paramètres résumés dans le tableau suivant :

| <i>Paramètres :</i>     | <i>Valeurs :</i>            |
|-------------------------|-----------------------------|
| Energie des ions argon  | 300 eV                      |
| Densité des ions argon  | 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |
| Divergence du faisceau  | 10°                         |
| Température du substrat | 20 °C                       |
| Temps de bombardement   | 60 min<br>Ou 120 min        |

Tableau 1 : paramètres du bombardement ionique des surfaces InP(100)

La figure 2 représente les surfaces d'InP(100) bombardées à l'aide d'ions argon à travers un masque d'alumine. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Nous n'observons pas d'endommagement de la membrane d'alumine sous l'effet du bombardement ionique.
- Des pores ont été créés à la surface de l'InP. La membrane d'alumine a servi de masque à la gravure, puisque seules les zones laissées découvertes par les pores de la membrane ont été gravées. Ainsi le motif de la membrane a été transféré à la surface du semi-conducteur.
- Les images en coupe montrent que la profondeur des pores peut être estimée à environ 60 nm après un bombardement ionique de 2h. Les pores possèdent une forme conique.
- Nous observons que les pores créés n'ont pas tout à fait le même diamètre que les pores observés sur la membrane d'alumine. Ceci est dû à l'épaisseur du film AAO et à la divergence du faisceau ionique.
- Des îlots situés sur le bord des pores sont visibles. S'agit-il d'agrégats d'indium métallique ?

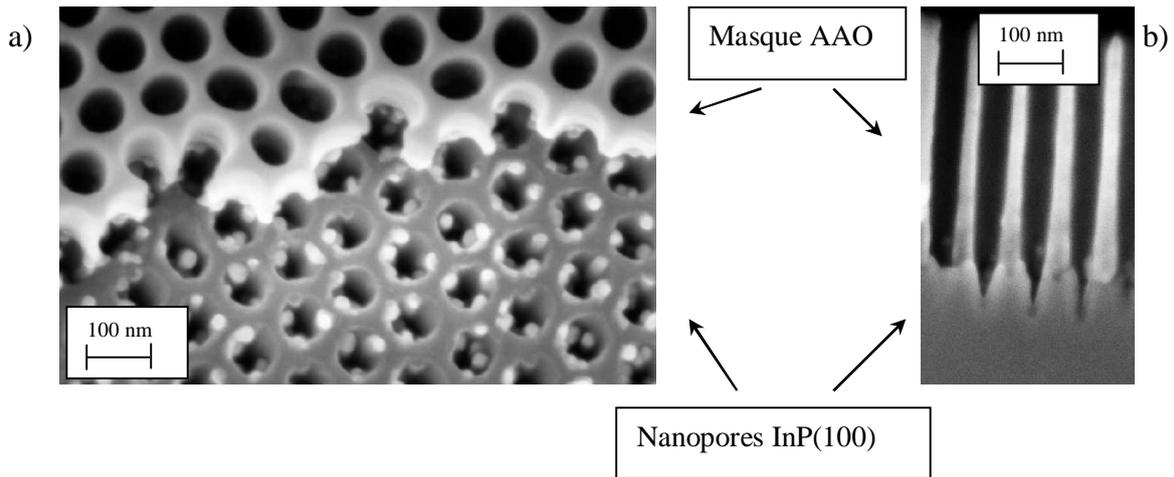


Figure 2 Images MEB a) d'une surface AAO/InP(100) après bombardement ionique  $Ar^+$  de 2h et b) vue en tranche

Ces premières observations prouvent la faisabilité de réaliser des pores auto-organisés sur une surface d'InP(100) par bombardement ionique sous ultra-vide à l'aide d'une membrane AAO. A notre connaissance, cette technique n'a pas été encore investiguée. Nous avons réalisé une étude par spectroscopie XPS de différentes surfaces au cours du traitement afin de déterminer la composition de surface. Les figures 3, 4 et 5 présentent les images MEB des différentes surfaces associées à leurs analyses XPS.

La figure 3 présente les résultats obtenus avant tout traitement. La surface d'InP est oxydée. A partir des pics de photoélectrons  $P_{2p}$  et  $In_{4d}$  enregistrés, les contributions P-O et In-O en plus faible quantité sont visibles.

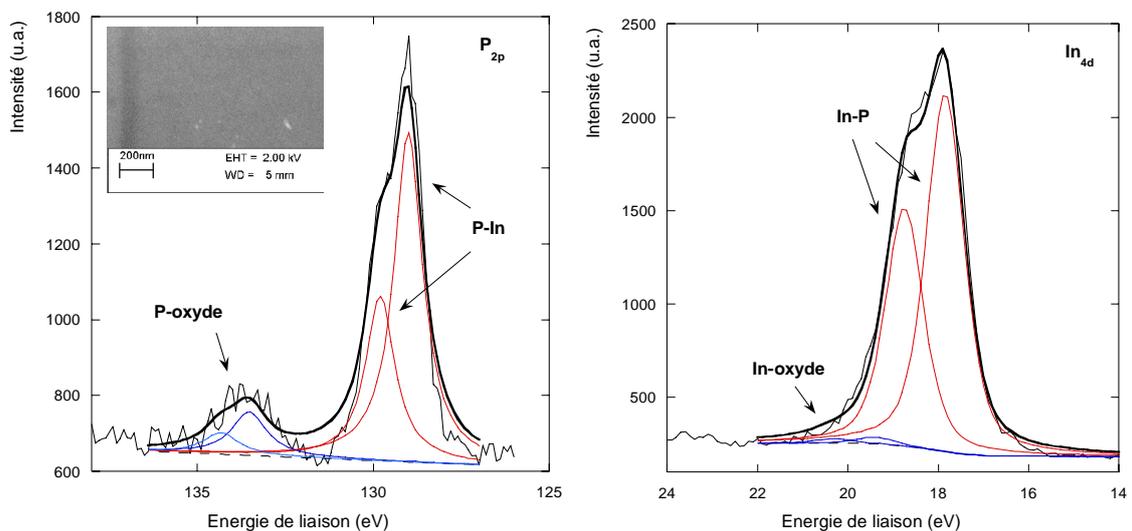


Figure 3 : Image MEB de la surface d'InP(100) non masquée avant traitement, et spectres des niveaux de coeur  $P_{2p}$  et  $In_{4d}$  et leur décomposition

Les figures 4 et 5 présentent les résultats obtenus sur une surface d'InP non masquée et sur une surface d'InP masquée respectivement après un bombardement ionique de 2h. Nous

pouvons observer dans un premier temps que les contributions P-O et In-O disparaissent. De plus, des liaisons In-In sont présentes sur les deux surfaces.

Ces premiers résultats confirment la présence d'îlots d'indium métallique sur la surface d'InP nanoporeuse.

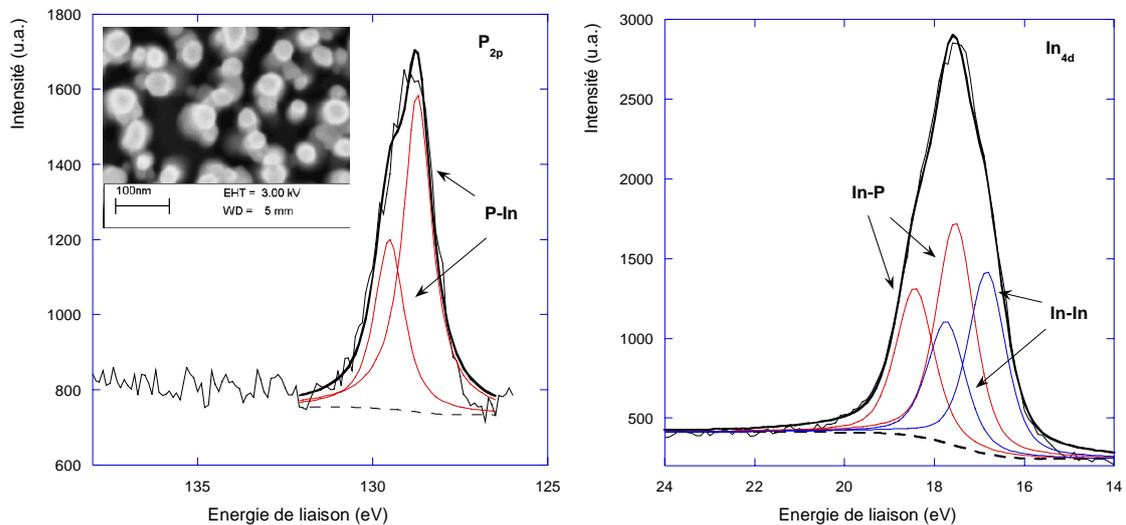


Figure 4 : Image MEB de la surface d'InP(100) non masquée après 2h de bombardement ionique Ar<sup>+</sup> et spectres des niveaux de coeur P<sub>2p</sub> et In<sub>4d</sub> et leur décomposition.

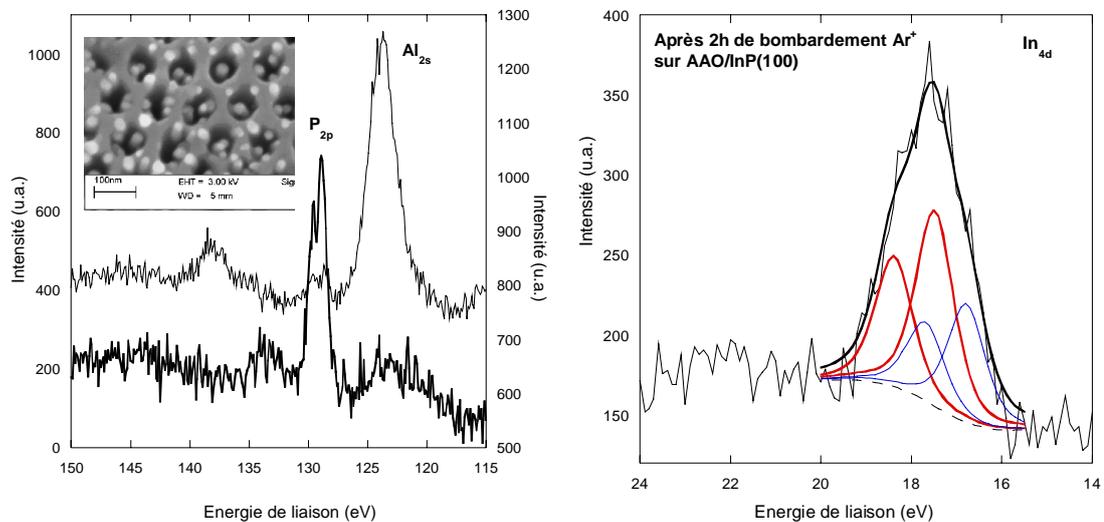


Figure 5 : Image MEB de la surface d'InP(100) masquée après 2h de bombardement ionique Ar<sup>+</sup>, spectres des niveaux de coeur P<sub>2p</sub> et In<sub>4d</sub> et leur décomposition.

Ces résultats sont prometteurs pour de nouvelles expérimentations. Une étude plus poussée devra être réalisée en faisant varier l'énergie des ions, le temps de bombardement ainsi que le diamètre des pores. Des modélisations des signaux de photoélectrons sont en cours de développement. Ces premiers résultats ont permis de montrer le travail amorcé en matière de bombardement d'un substrat de phosphore d'indium masqué par une couche d'alumine d'épaisseur et de géométrie connues. Le masque AAO permet de réaliser des trous

de taille nanométriques ayant une configuration contrôlée. Ces premiers résultats sont prometteurs et une fois le bombardement ionique bien maîtrisé nous envisageons de nitrurer ces « trous nanométriques » de manière à faire croître des piliers d'InN sur InP (100) ou de réaliser des couches enfouies d'InN. Les différentes spectroscopies électroniques présentes au LASMEA pourront être couplées à de l'imagerie EPES, en cours de développement.

- [1] M. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, and A.M. Stacy. *Mat.*, 15 (2003) 35, 1003
- [2] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, and U. Gosele. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001)1360
- [3] H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio. *Adv. Mat.*, 12 (2000) 1031



## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a fait l'objet d'un contrat européen COPERNICUS et de nombreux échanges scientifiques avec des pays étrangers au travers de plusieurs soutiens : Barrande, Balaton, CMEP, CMCU, PAI. Les structures que nous voulons étudier sont de plus en plus petites. Cette perspective nous pousse à optimiser nos programmes Monte Carlo de manière à adapter la technique à une échelle subnanoscopique. Ces changements sont rendus obligatoires pour certaines technologies comme par exemple :

- l'étude de structures nano-poreuses réalisées à l'aide de membranes d'alumine par voie électrochimique. Cette technique permet de réaliser des arrangements contrôlés de nano-pores ou de nano-piliers sur différentes surfaces.
- le développement d'une imagerie EPES. La connaissance des couches atteintes par les électrons élastiques viendra renforcer l'interprétation des images obtenues expérimentalement.

L'expérience acquise au cours de ces années sur les différentes méthodes d'analyse par spectroscopies électroniques ainsi que sur la connaissance des surfaces d'InP nitrurées ou non, nous permet d'envisager la réalisation d'hétérostructures basées sur des surfaces III-V poreuses. Nous avons démontré, dans un premier temps, la faisabilité de réaliser des nanopores dans l'InP de manière non lithographique. Les nanopores créés à la surface de l'InP par bombardement ionique sous ultravide sont ordonnés de manière hexagonale et sont de diamètre uniforme. Avec une surface ainsi transformée, nous pouvons envisager des applications en capteurs de gaz, en effet la surface spécifique est d'autant plus grande que la surface est poreuse. En optimisant le processus de nitruration des nanopores d'InP, une perspective intéressante serait de réaliser des couches enfouies d'InN dans l'InP ou des piliers d'InN sur InP. L'étude pour des applications de ces différentes structures a fait l'objet d'un dépôt de dossier « International Joint Project Grants » avec l'université de Durham en Angleterre.



## **Annexe : Publications les plus significatives**

## REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier **Bernard GRUZZA**, professeur à l'Université Blaise-Pascal, responsable de l'équipe « Surfaces et Interfaces » du LASMEA, de m'avoir intégré dans son équipe depuis plus de 10 ans. Je le remercie de m'avoir accordé sa confiance et de m'avoir fait profiter de ces différentes coopérations scientifiques internationales.*

*Je remercie **Alain DUBUS**, professeur à l'Université Libre de Bruxelles et **Guy LELAY**, professeur à l'Université de Provence de Marseille qui ont accepté de rapporter ce travail et d'avoir participer à mon jury.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement **Dyorgy GERGELY**, directeur de recherche à l'Institut de Physique Appliquée de l'Académie des Sciences de Hongrie, d'avoir fait ce long chemin pour venir assister à mon jury.*

*Je tiens à remercier également **Vladimir MATOLIN**, professeur à l'université Charles de Prague pour avoir accepté de participer à mon jury, malgré tous ces déplacements entre la France, l'Italie et le Japon, et pour l'enthousiasme qu'il a apporté tout au long de notre collaboration sur l'aspect nitruration de surfaces.*

*Ce mémoire présente le travail de toute une équipe et je suis heureuse de remercier ici, **Luc BIDEUX**, professeur de l'Université Blaise-Pascal pour avoir participé à ce jury et également d'avoir travaillé à mes côté depuis maintenant de longues années, merci pour ses conseils et son humour ainsi que **Guillaume MONIER**, assistant-ingénieur et doctorant à ses heures perdues, merci pour son aide précieuse pour les manips et le café !*

*Je remercie également toutes les personnes croisées lors des coopérations, tout particulièrement **Zineb BENAMARA**, professeur à l'université de Sidi Bel Abbès ainsi que toute son équipe du laboratoire AMEL, **Miroslaw KRAWCZYK**, chercheur à l'institut Physique-Chimie de l'Académie des Sciences de Pologne.*

*Je remercie tous les étudiants qui ont participé aux différents travaux présentés dans ce manuscrit. Tout particulièrement, **Matthieu PETIT**, Maitre de Conférence à Marseille, **Samir CHELDA**, doctorant de l'équipe, **Mihaela FLORI**, Assistant-Professor, **Bienvenu ZEFACK**, étudiant en Master Qualité, **Raïssa DJONDANG**, doctorante à l'INSA de Lyon, **Sanaa BEN KHALIFA**, ATER à l'université Paris Descartes, ainsi que **Nicolas DALLE**, **Sebastian ARABASZ**, **Sandrine ROBIDAS** et **Radek KAPSA**.*

*Je n'oublierai certainement pas les filles du LASMEA....merci **Fanfan**, merci **Krikri**, merci **Zeve** et merci **Yam** pour leur soutien et leur bonne humeur.*

*Et je terminerai par remercier très fort ma petite famille : Elodie, Adeline et Etienne...*