

MEMOIRE de Master Recherche

Optoélectronique Microélectronique

Electromagnétisme

Année 2005 - 2006

Sujet : Etude de faisabilité de composés nano-structurés à base d'InP (100) suivi par spectroscopies (AES, EPES, XPS) et microscopies (MEB et AFM)

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

Mémoire soutenu le 29 juin 2006

Par

Encadrants de Stage

DJONDANG Raïssa

Christine ROBERT-GOUMET

Luc BIDEUX

Jury :

BIDEUX Luc

DERUTIN Jean-Pierre

GIL Evelyne

ROBERT GOUMET Christine

REMERCIEMENTS

A toute l'équipe « Surfaces et Interfaces », pour le soutien et l'encadrement tout au long de ce stage de recherche. Partie un peu à l'aveugle, j'espère que nous aurons avancé ensemble sur ce sujet. Spécialement à Christine, pour ta disponibilité et ta sympathie. A Guillaume merci de ne pas avoir eu peur que je fasse sauter le laboratoire. A Sana pour ton assistance et ton soutien moral dans les moments difficiles. A Luc pour tes enseignements et tes réponses qui tombent toujours à pic.

Au laboratoire LASMEA qui m'a accueilli dans ses locaux et m'a permis de réaliser ce stage dans de bonnes conditions.

Je remercie également Mr Thierry DEVERS du LESI de Chartres de m'avoir accueillie et d'avoir réalisé des images MEB sur mes structures. Je n'oublie pas Mme Marylène VAYER du CRMD d'Orléans pour son enseignement et son assistance pour la réalisation des images AFM. Et enfin à Oscar AWITOR qui a permis la collaboration entre l'équipe « Surfaces et Interfaces » du LASMEA et le LESI ainsi que le CRMD. Merci aussi pour le temps pris pour réaliser les masques AAO.

A La Donation Hennequin pour son aide financière cette année.

A mes parents que j'aime tant, si loin et à la fois si proches. A mes frères et sœurs. A toi Régis.

Ce manuscrit est spécialement dédié à ma sœur Pamela en espérant que tu te remettes vite de ta maladie et que ton moral remontera.

INTRODUCTION GENERALE	5
1. CHAPITRE I :	7
1. Introduction :	8
1.1 Contexte de l'étude	8
1.1.1 Propriétés générales des semi-conducteurs III-V	8
1.1.1.1 Structure cristalline	8
1.1.1.2 Propriétés thermiques et gap du nitrure d'indium.....	9
1.1.2 Travaux de l'équipe concernant la nitruration de l'InP (100)	9
1.2 Conditions d'étude et de réalisation des composés nano-structurés à base de phosphore d'indium InP (100)	11
1.2.1 Matériel expérimental	11
1.2.2 Préparation des échantillons.....	12
1.2.2.1 Le nettoyage chimique.....	12
1.2.2.2 Technologie utilisée avant introduction sous ultra vide.....	12
1.2.3 Bombardement ionique	13
1.2.4 Nitruration du phosphore d'indium poreux	15
1.2.4.1 La nitruration	16
1.2.4.2 Cas du recuit	17
1.3 Conclusion	17
1.4 Références :	18
2 CHAPITRE II :	19
2.1 Introduction	20
2.2 Matériel et théories de spectroscopies électroniques	20
2.2.1 Méthodes d'analyses spectroscopiques (théories).....	21
2.2.1.1 Spectroscopie de pic élastique (EPES)	22
2.2.1.2 Spectroscopie Auger (AES).....	23
2.2.1.3 Spectroscopie de photoélectrons (XPS ou ESCA).....	24
2.3 Matériel expérimental	26
2.3.1 La source de rayonnement.....	26
2.3.1.1 Cas des Spectroscopies de Pic Élastique (EPES) et Auger (AES).....	26
2.3.1.2 Cas de la Spectroscopie de photoélectrons (XPS)	26
2.3.2 L'analyseur du faisceau renvoyé par l'échantillon.....	27
2.3.2.1 EPES et AES : l'analyseur à champ retardateur ou RFA.....	27
2.3.2.2 XPS : l'analyseur hémisphérique ou HSA.....	29
2.4 Focalisation du faisceau sur l'échantillon suivi par EPES, analyse par spectroscopie Auger : Problèmes rencontrés	29
2.4.1 Focalisation du faisceau sur l'échantillon	29
2.4.2 Etude de la surface par spectroscopie Auger (AES).....	31
2.4.2.1 Spectres Auger Phosphore et Indium après bombardement ionique.....	31
2.5 Conclusion	32
2.6 Références	34
3 CHAPITRE III :	35
3.1 Introduction	36
3.2 Le microscope électronique à balayage : matériel et méthodes	36
3.2.1 Schéma du dispositif MEB.....	36
3.2.2 Principe de fonctionnement et imagerie.....	37
3.3 Le microscope à force atomique : matériels et méthodes	39

3.3.1	Dispositif de mesure.....	39
3.3.2	Principe de fonctionnement et imagerie.....	40
3.4	Imagerie des nano-structures par microscopie électronique à balayage (MEB)	40
3.4.1	Imagerie	40
3.4.2	Evolution de la profondeur d'attaque en fonction du temps de bombardement.....	44
3.4.3	Evolution de la vitesse d'attaque en fonction du temps de bombardement.....	45
3.5	Imagerie des structures par microscopie à force atomique	46
3.5.1	Imagerie des nano-structures.....	47
3.5.1.1	Cas de la zone non bombardée	47
3.5.1.2	Cas des zones traitées	48
3.6	Conclusion	52
3.7	Références.....	54
4	CHAPITRE IV :.....	55
4.1	Introduction.....	56
4.2	La procédure de fabrication du masque d'alumine poreuse	56
4.3	Etude par microscopie à balayage.....	58
4.4	Conclusion	59
4.5	Références.....	60
	CONCLUSION GENERALE	61

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, la formation de nano-structures sur semi-conducteur connaît un intérêt grandissant du à leur potentiel pour des applications de dispositifs de faible dimensions, particulièrement les dispositifs quantiques et optoélectroniques. Le bombardement d'ion d'énergie faible utilisant des gaz inertes tels que l'argon est désigné comme une simple et prometteuse technique non lithographique, pour la formation de nano-structures de surfaces.

L'apparition de nano-structures après un traitement de surface tels que le bombardement ionique de faible énergie sur des surfaces semi-conductrices initialement planes, est un point de vue scientifique intéressant pour comprendre les mécanismes qui régissent le développement de cette topographie.

L'équipe « Surfaces et interfaces » du LASMEA travaille depuis plusieurs années sur la passivation et la formation d'interfaces sur le phosphore d'indium InP (100). La théorie de B. Gruzza suggère que le bombardement sous certaines conditions expérimentales induit un départ préférentiel du phosphore et la formation d'îlots d'indium à la surface de l'InP. Ces îlots servent de précurseurs pour la réalisation de couches passivantes. Au cours de mon stage de Master de recherche, j'ai réalisé une série d'expériences et de caractérisation afin de maîtriser l'état de la surface du substrat InP (100) masqué après bombardement ionique, nitruration et recuit. Les nano-structures réalisées sur l'InP (100) seront caractérisées par le root mean square ou rms communément utilisé dans les études topographiques. L'InP (100) s'avère être un substrat intéressant pour réaliser des topographies induites par bombardement ionique. Nous avons réalisé des masques sur l'InP de manière à obtenir sur la surface des zones non traitées et des zones traitées. Une première étude a été réalisée à l'aide d'un cache de Molybdène et d'une grille de cuivre, cette grille ayant des trous de $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$.

De manière à réaliser des structures à l'échelle nanométrique nous avons fait appel à des masques d'oxyde d'aluminium poreux, ces masques ont été réalisés par O. Awitor à l'IUT de Clermont-Ferrand et ont des pores de dimensions nanométriques (environ 50 nm de diamètre). Ce stage a pour but de montrer la faisabilité de pores auto-organisés par bombardement ionique sous ultra-vide, ces structures poreuses seront ensuite nitrurées afin de réaliser des piliers d'InN/InP (100).

La production des nano-structures sur InP (100) est en réalité complexe. Le développement de la topographie de surface due au bombardement, dépend d'un grand nombre de facteurs :

- Les facteurs liés au substrat : la topographie de départ, la température du substrat, la composition (dopage), la microstructure, les défauts à la surface.
- Les facteurs liés aux paramètres du bombardement ionique : l'espèce d'ion, l'énergie des ions, l'angle d'incidence, le flux, le temps de bombardement auquel est soumis le substrat.
- Les facteurs liés à l'expérimentation : la pression dans l'enceinte ultra vide, la densité de courant.

Ces paramètres jouent un rôle prépondérant dans la topographie résultante, mais peu de travaux ont été publiés sur l'étude de la surface d'InP (100) bombardée ioniquement à faible énergie et faible courant (E_p variant de 300 à 500eV pour $I_p = 2-3\mu A/cm^2$).

Dans cette étude de faisabilité nous choisirons un gaz inerte (argon), nous garderons constants les paramètres tels que la pression d'argon dans l'enceinte ultra vide, la densité de courant, et nous choisirons de faire varier l'énergie des ions argon entre 300eV et 500eV, ainsi que le temps de bombardement de 20 minutes à 7 heures. Le suivi de la surface pendant les différents traitements sera suivi par spectroscopies électroniques (EPES, AES, XPS) et les topographies de surfaces ont été réalisées par microscopie électronique à balayage et à force atomique (MEB et AFM), à l'Université d'Orléans, à l'IUT de Chartres et au SPM Oklahoma.

Après avoir situé le contexte de l'étude ainsi que les conditions de réalisations des nanostructures sur l'InP (100) dans le chapitre I, nous présenterons les différentes spectroscopies utilisées pour cette étude, le dispositif expérimental ainsi que les observations réalisées au cours des différentes étapes de traitement des surfaces InP(100).

Nous nous pencherons ensuite sur une étude de surface par microscopie électronique et à force atomique. Dans le chapitre II, nous réaliserons par ce biais l'imagerie des structures nanométriques réalisées sur le phosphore d'indium afin de tirer des conclusions sur l'influence des différents paramètres (énergie des ions, temps de bombardement ionique, nitruration, recuit). Nous terminerons enfin par l'étude de faisabilité sur la réalisation de nanostructures sur InP (100) à partir de masques d'oxyde d'aluminium AAO (Anodic Aluminium Oxide).

1. CHAPITRE I :

**Contexte, conditions d'étude et de réalisation des composés nano-structurés
à base de phosphure d'indium InP(100)**

1. Introduction :

Dans ce chapitre introductif, quelques propriétés du phosphure d'indium (InP) et du nitrure d'indium (InN) sont présentées. Ce sont tous deux des semi-conducteurs III-V : l'élément V étant le phosphore (P) ou l'azote (N) et l'élément III étant l'indium (In). Dans l'équipe « Surfaces et Interfaces », le phosphure d'indium sert de substrat permettant de développer des structures M/S (Métal/Semiconducteur), MIS (Métal Isolant Semiconducteur) ou des hétérostructures. Au cours de ce stage nous avons étudié plus particulièrement deux semi conducteurs l'InP et l'InN.

II	III	IV	V	VI
	B	C	N	
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

La particularité du présent propos est de réaliser des nano-structures sur le phosphure d'indium par bombardement d'ions argon de faible énergie sous ultra vide.

Nous présenterons donc les étapes technologiques préalables au bombardement, puis les conditions de ce bombardement et enfin dans certains cas, les nano structures réalisées sur InP(100) seront nitrurées.

1.1 Contexte de l'étude

1.1.1 Propriétés générales des semi-conducteurs III-V

1.1.1.1 Structure cristalline

Une structure cristalline est caractérisée par une organisation spatiale de points, périodique, appelée **réseau** (*lattice*). Les points sont les **noeuds** du réseau (*lattice point*). Un **motif** constitué d'un atome ou d'un groupement d'atomes associé à chaque noeud. L'indium et le phosphore font respectivement partie de la colonne III et V de la classification périodique de Mendeleïv. Ce sont deux colonnes qui génèrent la plupart des semi-conducteurs binaires (GaAs, InSb, InP,...), ternaires et quaternaires.

La majorité des composés binaires cristallisent dans une structure blende de zinc. Cette structure est constituée de 2 réseaux CFC (cubique face centrée), l'un d'Indium, l'autre de phosphore. Chaque atome d'indium (trivalent) a comme plus proches voisins 4 atomes de phosphore (pentavalent) et réciproquement. Le cristal est donc un réseau d'ions In^- et P^+ qui ont tous 4 électrons périphériques [a].

En ce qui concerne les semi conducteurs III-N tels que le GaN, AlN et l'InN ils cristallisent sous deux phases : la phase zinc de blende qui appartient au système cubique et la phase wurtzite appartenant au système hexagonal. Dans les conditions ambiantes seule la phase wurtzite est stable thermodynamiquement pour les couches massives.

1.1.1.2 Propriétés thermiques et gap du nitrure d'indium

L'InN en raison des propriétés thermodynamiques du système $\text{N}_2 + \text{In}$ est difficile à synthétiser. L'énergie de liaison élevée du diazote N_2 et la relative faible énergie de liaison de la molécule d'InN rend la croissance directe de l'InN à partir des constituants In et N_2 quasi impossible [4].

L'InN est métastable jusqu'à environ 650°C , ensuite, il est thermodynamiquement instable. Pour des températures plus élevées, l'InN se décompose de façon préférentielle en indium liquide et en N_2 . Au-delà de 700°C , la décomposition est limitée par le transport des produits de décomposition.

Le gap du nitrure d'indium continue d'alimenter la polémique et les chercheurs ne sont pas encore d'accord sur sa valeur exacte. Certaines études l'ont d'abord fixé aux alentours de 1,9 eV [15], puis des résultats plus récents le situent davantage aux alentours de 0,7 eV [16].

De nouvelles voies se présentent notamment dans la réalisation de couches tampons entre le substrat et les couches d'InN épaisses. C'est dans ce cadre que s'inscrivent les recherches de l'équipe « Surfaces et Interfaces » du LASMEA.

1.1.2 Travaux de l'équipe concernant la nitruration de l'InP (100)

Concernant la nitruration, l'équipe « Surfaces et Interfaces » utilise un concept original basé sur les études menées par B. Gruzza [1] et qui concerne l'état de la surface de l'InP (100) sous un bombardement ionique à l'argon. Sous certaines conditions expérimentales, le bombardement crée des cristallites (îlots) d'indium métallique en surface. Le processus de

nituration consistera ainsi à utiliser ces cristallites et un flux d'azote pour créer du nitrure d'indium en quantité contrôlée.

Ces dernières années, l'équipe a donc étudié [2, 3, 4] :

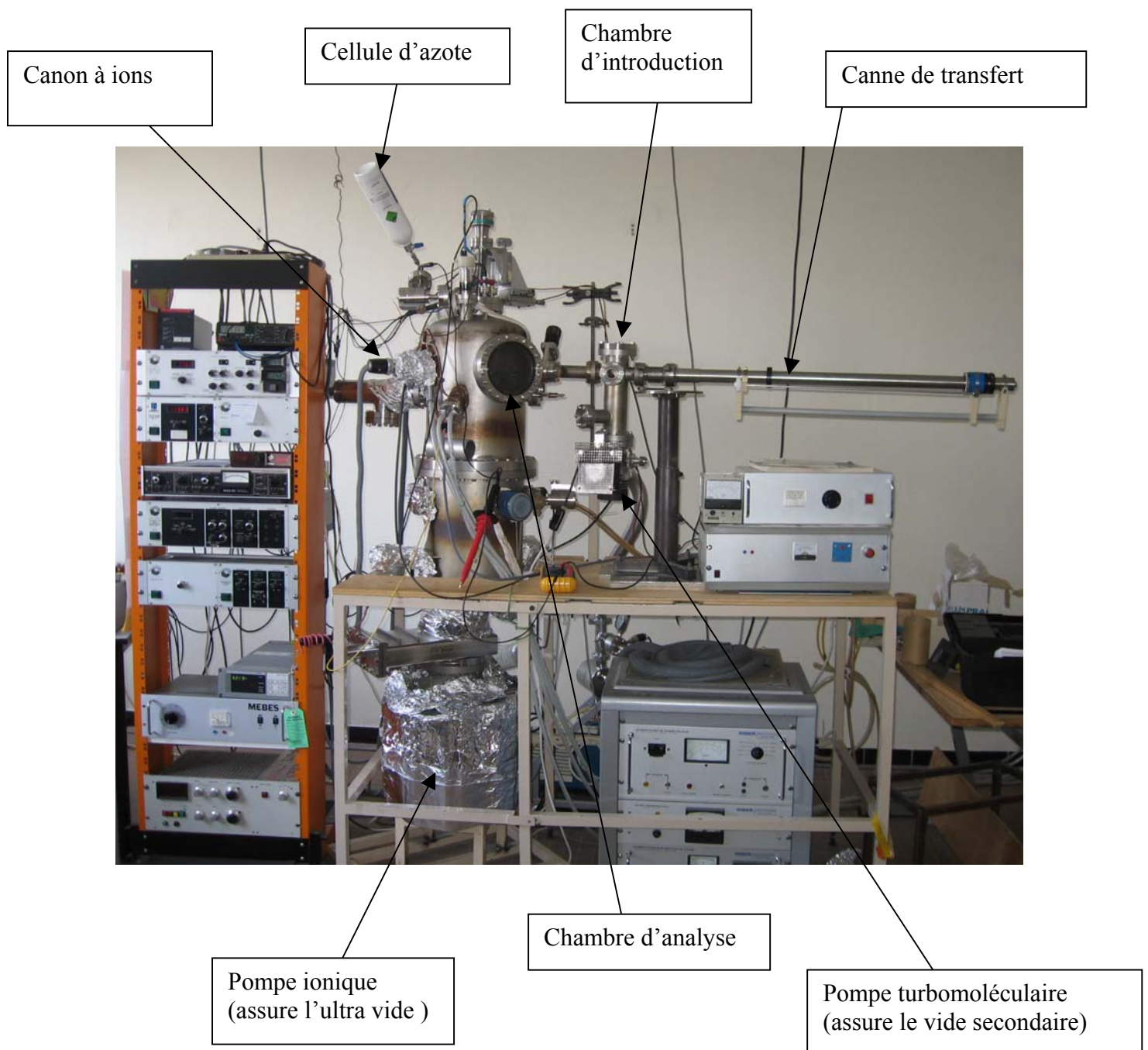
- ✓ L'influence de plusieurs paramètres sur la nituration de substrat d'InP (100), par suivie XPS, AES et EPES tels que :
 - La température du substrat
 - L'angle d'incidence des atomes d'azote sur la surface
 - Le temps de nituration
 - Le recuit de la structure finale
- ✓ Optimisation du processus de nituration afin d'obtenir 2 monocouches d'InN sur InP. Actuellement ces recherches se poursuivent sur les conditions d'obtention de 4 monocouches InN/InP.

Le sujet de mon stage s'inscrit dans ce contexte, je me suis attachée à faire une étude de faisabilité de composés nano structurés à base de phosphure d'indium. En m'appuyant sur les études déjà réalisées dans l'équipe, l'idée est de réaliser des pores auto-organisés par bombardement ionique sous ultra-vide des surfaces d'InP (100), ces surfaces étant préalablement masquées. Ces structures poreuses seront ensuite nitrurées en vue d'obtenir des piliers d'InN/InP (100).

1.2 Conditions d'étude et de réalisation des composés nano-structurés à base de phosphure d'indium InP (100)

1.2.1 Matériel expérimental

L'apparition de nano-structures sur le phosphure d'indium initialement plan, est assujettie aux conditions de travail sous ultra-vide. Le schéma suivant présente le dispositif expérimental d'étude et de réalisation sous ultra-vide utilisé, présent au LASMEA et les éléments principaux du bâti ultra-vide.



Nous avons ensuite visualisé les structures obtenues par microscopie à force atomique au CRMD de l'Université d'Orléans et par microscopie électronique à balayage au LESI de Chartres.

1.2.2 Préparation des échantillons

Avant d'effectuer un premier nettoyage chimique ex-situ, les wafers (N° 8438 à $5,3 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ et N° 8458 à $1,2 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$) d'InP(100) sont clivés afin d'obtenir des échantillons de 1cm^2 environ adapté au porte échantillon implantés dans le bâti ultra-vide.

1.2.2.1 Le nettoyage chimique

La procédure du nettoyage chimique du phosphore d'indium est nécessaire pour éliminer des couches contaminantes telles que le carbone et l'oxygène présents sur la surface du substrat.

La procédure que nous avons utilisée est la suivante :

Etape 1 : Rinçage abondant à l'eau désionisée (2 béciers puis 2 erlenmeyers)

Etape 2 : Nettoyage à l'acide sulfurique (H_2SO_4) pendant 3 minutes dans un bac à ultrasons.

Etape 3 : Rinçage à l'eau désionisée (un bécier puis 2 erlenmeyers), puis passage au bac à ultrasons (2 fois 3 minutes).

Etape 4 : Rinçage au méthanol froid (1 bécier), brassage dans du méthanol chaud (2 fois une minute) puis séchage au dessus du four.

Etape 5 : Décapage au mélange 0,3% de Brome méthanol (3 minutes dans le bac à ultrasons).

Remarque : le mélange à 0,3% s'obtient simplement en ajoutant dans un demi bécier de méthanol 4 gouttes de Brome.

Etapes 6 et 7 : Idem étape 4

1.2.2.2 Technologie utilisée avant introduction sous ultra vide

Une microgrille de cuivre soutenue par un cache en molybdène est déposée (figure 1) sur le phosphore d'indium préalablement nettoyé chimiquement comme expliqué précédemment. La grille fait $10\mu\text{m}$ d'épaisseur et les trous font $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$. L'ensemble est donc ensuite introduit le plus rapidement possible sous ultra vide, afin d'éviter une contamination de la surface.

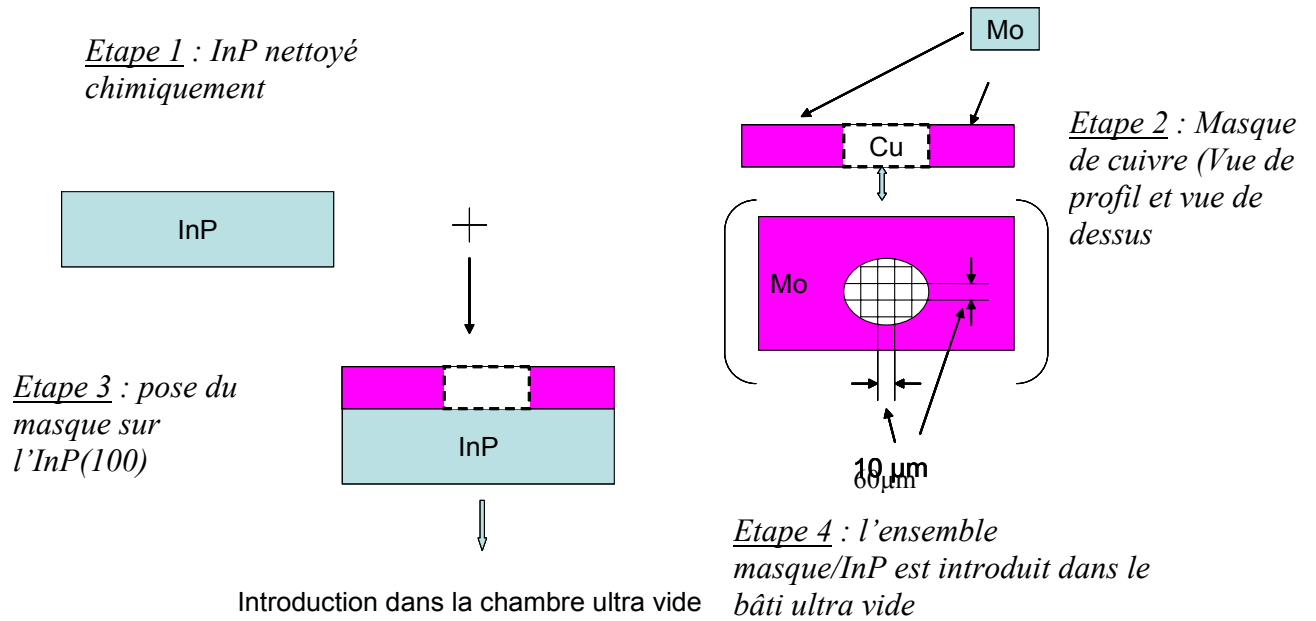


Figure 1 : Schématisation des différentes étapes technologiques avant introduction sous vide

1.2.3 Bombardement ionique

A cette étape de l'étude, on envoie donc un faisceau d'ions argon d'énergie donnée E_p , sur le substrat masqué par le cuivre. Le molybdène empêche le bombardement des zones du substrat situées en dehors de la grille de cuivre. De plus, l'empreinte laissée par la grille de cuivre, délimite les zones bombardées de celles qui ne le sont pas.

Le bombardement ionique réalisé dans cette étude se fait sous un angle d'incidence de 0° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Ce paramètre influence également la topographie résultante.

La figure 2 schématise le processus.

Substrat masqué Mo/Cu soumis
au bombardement ionique

Substrat InP sans masque après le
bombardement ionique

Figure 2 : schématisation du processus de bombardement ionique

Selon la théorie de B.Gruzza [1], le bombardement ionique sous certaines conditions expérimentales, crée des cristallites d'indium. Ce bombardement induit le départ préférentiel du phosphore et un enrichissement de la surface en indium métallique en îlots. Cette étude a été confirmée par d'autres auteurs [9]. La spectroscopie Auger ainsi que l'XPS font apparaître une augmentation du pic d'indium In (MNN) et In_{4d} et l'apparition de liaisons In-In.

Pour certains échantillons (essentiellement bombardés), l'étude par microscopie électronique à balayage a nécessité un clivage afin de réaliser une image de profil et d'estimer la profondeur d'attaque p (voir figure 2). Pour l'étude par microscope à force atomique cette étape n'est pas nécessaire.

Plusieurs paramètres vont influencer la morphologie de la surface [12, 13,14] :

- L'énergie des ions argons E_p (eV)
- La densité de courant I_p ($\mu A/cm^2$)
- La pression P (Torr) d'argon introduit dans l'enceinte (pureté 99,99998 %)
- Le temps de bombardement ionique t (min)

Plusieurs travaux [10,11,12,13] ont été publiés concernant des surfaces d'InP(100) bombardés avec des énergies allant de 500 eV à 3000 eV et des densités de courant de l'ordre de $100\mu A/cm^2$ à $300\mu A/cm^2$ et sous différents angles d'incidence. Mais aucune étude n'a été

réalisée avec des énergies et des courants plus faibles. Pour un angle d'incidence de 0° par rapport à la normale à la surface, nous avons alors choisi de reprendre $E_p = 300\text{eV}$ et 500eV , $I = 2\text{-}3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ qui est la dose permettant de réaliser des îlots d'indium sur des surfaces d'InP (100) non masquées. Le temps de bombardement est aussi un paramètre important et va varier de 20 minutes à 7 heures.

Nous avons choisi de garder un paramètre fixe qui est la pression d'argon dans l'enceinte ($P = 10^{-4}$ Torr). Nous avons travaillé avec 2 énergies 300 eV et 500 eV, de manière à faire une étude de morphologie de surface en fonction de l'énergie primaire des ions.

Le tableau suivant résume les différents paramètres appliqués lors d'un bombardement sur des surfaces InP (100) masquées par Mo/Cu.

Nom échantillon	Pression (Torr)	Energie des ions (eV)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Temps de bombardement ionique (min)
2104B	$2,6 \cdot 10^{-4}$	300	2	20
2104C	$2,6 \cdot 10^{-4}$	500	2,43	20
1503B	$1,3 \cdot 10^{-4}$	500	2,8	120
0903B	$1,5 \cdot 10^{-4}$	500	3	210
1303A	10^{-4}	500	3	300
1503A	$1,3 \cdot 10^{-4}$	500	2,8	420

Cette première série d'échantillon nous a permis d'estimer la profondeur atteinte et d'observer les nano-structures présentes sur la surface.

1.2.4 Nitruration du phosphore d'indium poreux

Sur une surface d'InP comportant des zones bombardées et d'autres pas, il s'agit d'observer par l'AFM l'impact de la nitruration et du recuit sur la rugosité de surface. Deux échantillons ont bien sûr été d'abord bombardés (soit avec 300eV soit avec 500eV), nitrurés (mêmes conditions de nitruration par flux d'azote), avant d'être recuits à 450°C pendant 15 minutes.

Le tableau suivant résume les différents traitements des surfaces InP (100) masquées. Une deuxième série d'échantillon nous a permis d'étudier l'évolution des nano-structures au cours de la nitruration et d'un recuit.

	Nom de l'échantillon	Bombardement ions argon	Nitruration (250°C, 40 min)	Recuit (450°C, 15 min)
E = 300 eV	2104B	Oui		
	2104A	Oui	Oui	
	2704	Oui	Oui	Oui
E = 500 eV	2104C	Oui		
	2604A	Oui	Oui	
	2604B	Oui	Oui	Oui

1.2.4.1 La nitruration

La nitruration d'une surface d'InP (100) peut avoir plusieurs intérêts comme :

- La réalisation d'une couche tampon d'InN préalable à la croissance d'un film d'InN plus épais.
- La passivation thermique de la surface de l'InP (100), en effet ce semi-conducteur III-V a une température de dissociation relativement faible de l'ordre de 350°C.

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour la nitruration de la surface d'InP (100), comme l'utilisation d'un faisceau d'ions azote [5], l'exposition à un plasma N₂ [6] ou encore une nitruration favorisée par un dépôt de métaux alcalins [7,8].

L'équipe « Surfaces et Interfaces » utilise un flux d'azote pour créer du nitrure d'indium. Les surfaces d'InP (100) sont bombardées de manière à obtenir des surfaces ayant des îlots de hauteur 4 monocouches et de recouvrement 25% (c'est-à-dire une monocouche d'In sur la surface). Cette étape est maîtrisée et suivie par AES (les paramètres sont $E_p = 300\text{eV}$, $I_p = 2\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $t = 15\text{-}20$ minutes). Le film de nitrure se forme par « consommation » de ces cristallites d'indium par les espèces azotées. A 40 minutes, la totalité des cristallites d'indium est consommée. Il n'est alors plus possible de former de l'InN : le processus de nitruration s'arrête. Il est important de signaler qu'au-delà, des phénomènes engendrant la destruction des couches nitrurées deviennent alors prépondérants comme l'endommagement du film sous effet d'érosion du flux d'azote (sputtering) et sous l'effet de la température.

La nitruration se fait à la température de $T = 250^\circ\text{C}$, à une densité de courant des ions azote $I = 0,6\mu\text{A}$ et pendant $t = 40$ min. La pression est toujours maintenue à $P = 10^{-4}$ Torr.

Ces paramètres ont été affinés lors de la thèse de M. Petit [4]. Nous avons repris ces paramètres afin de nitrurer les surfaces InP masquées.

1.2.4.2 Cas du recuit

Le recuit est le fait de chauffer la structure réalisée à haute température. Un recuit à 450°C pendant 10 minutes d'une structure de 2InN/InP a pour effet de cristalliser ces couches d'InN. En effet, grâce au cliché de diffraction par électrons de faible énergie, il a été montré qu'avant le recuit aucun motif n'était visible. Tandis qu'après le recuit, il est possible de discerner clairement les tâches de diffraction. Nous avons réalisé la même expérience sur nos structures masquées.

Cette deuxième série d'échantillon nous a permis d'étudier l'évolution des nano-structures observées après le bombardement ionique sur InP (100) masquées au cours de la nitruration et du recuit.

1.3 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter le contexte de ce stage de Master et sa place au sein des travaux de l'équipe « Surfaces et Interfaces ». Il présente également de façon simple les différentes étapes technologiques qui nous ont permis de réaliser les nano-structures sur le phosphore d'indium. Dans le chapitre suivant, les différentes étapes de traitement des surfaces ont été suivies spectroscopies électroniques (EPES, AES, XPS) et par microscopies électroniques à balayage (MEB) et à champs proche (AFM).

1.4 Références :

[1] B. Gruzza

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

[2] L Bideux, Y. Ould-Metidji, B.Gruzza, V. Matolin

Surf. Interface Anal. ; 34 . (2002) : 712-715,

[3] Y. Ould-Metidji

Thèse de docteur de l'université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, n° d'ordre : DU 1382

[4] M. Petit

Thèse de docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, n° d'ordre : DU 1534

[5] J.S.Pan, A.T.S. Wan, C.H.A. Huan, H.S. Tan, K.L. Tan, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 29 (1996) 2997-3002.

[6] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Leo, E.A. Arene, *J. Vac. Sci Technol. A*, vol 17, N°4 (1999), p 2194-2201

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

[8] P. Soukiassian, H.I. Stanberg, T. Kendelewicz, *Appl. Surf.Sci.* 56-58 (1992) 772-776.

[9] S. W. MacLaren, J.E. Baker, N.L. Finnegan, C. Loxton, *J. Vac. Sci Technol. A* 10(3), (1992).

[10] Johan B. Malherbe, N.G Van der Berg, R.Q. Odendaal, F. Krok, M. Szymonski, *Sol. Ener. Mat & Sol. Cells* 90 (2006) 1504-1512.

[11] Yoshihiko Yuba, Sumiaki Hazama, Kenji Gamo, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B* 206 (2003) 648-652.

[12] B. Ziberi, F. Frost, M. Tartz, H. Neumann, B. Rauschenbach, *Thin Sol. Films* 459 (2004) 106-110.

[13] S.Kan, R.Liu, C.H. Sow, A.T.S. Wese, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res B* (2006).

[14] Johan B. Malherbe, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res B* 212 (2003) 258-263.

[15] T. L Tansley and C.P. Foley, *J. Appl.Phys*, 59, 3241 (1986)

[16] M.C. Johnson, C.J.Lee, E.D. Bourret-Courchesne, S.L. Konsek, S. Aloni, W.Q.Han, A. Zettl, *Appl. Phys. Let*, vol 85, numéro 23 (2004).

Site internet :

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

2 CHAPITRE II :

**Evolution de la surface d'InP (100) au cours de différents traitements
Etude par spectroscopies électroniques (AES, EPES, XPS)**

2.1 Introduction

Les spectroscopies que nous avons employées sont basées sur le recueil d'électrons émis par le substrat soumis à une excitation. Dans l'ensemble de mes travaux de l'équipe, on utilise deux sources principales d'excitation :

- ✓ Excitation au moyen d'un faisceau d'électrons focalisé sur la surface
- ✓ Excitation par un faisceau de photons

Ces excitations provoquent l'ionisation des atomes de surface et par la même l'émission d'électrons.

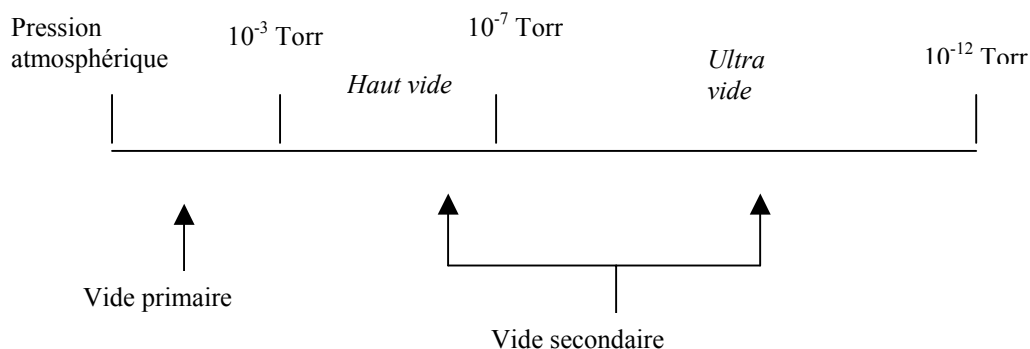
Les spectroscopies associées sont les suivantes :

- La spectroscopie Auger (AES)
- La spectroscopie du pic élastique (EPES)
- La spectroscopie de photoélectrons (XPS)

La spectroscopie Auger montre des limites à cause de la technologie utilisée. La présence du cache Mo/Cu et la faible surface excitée réduit l'intensité du signal. La spectroscopie utilisée est celle du pic élastique qui permettra de positionner l'échantillon en face de l'analyseur et permettre ainsi de réaliser des spectres Auger. Quand à la spectroscopie de photoélectron elle est présentée ici à titre indicatif et nous montreront l'intérêt qu'on aurait eu à l'appliquer dans la présente étude si nous avions eu plus de temps.

2.2 Matériel et théories de spectroscopies électroniques

L'équipe « Surfaces et Interfaces » du LASMEA travaille en environnement ultra-vide.



Le vide primaire est obtenu grâce à une pompe à palettes. Le haut vide s'obtient avec une pompe turbo moléculaire. L'ultra vide quant à lui s'obtient grâce à une pompe ionique.

L'analyse des échantillons par les spectroscopies électroniques nécessite que tout le système soit installé dans un bâti UHV (description chapitre II). Les principaux éléments d'une installation d'études des surfaces sont au nombre de 4 :

Le bâti ultra-vide et son système de pompage, l'échantillon, la source de rayonnement, l'analyseur du faisceau de particules émises par l'échantillon.

2.2.1 Méthodes d'analyses spectroscopiques (théories)

Les spectroscopies utilisées ici reposent toutes sur l'interaction de la matière avec un rayonnement. Comme nous l'avons vu plus haut ce rayonnement peut être de type électronique (électrons) ou de type photonique (photons X). La figure 1 représente les différentes profondeurs d'émission des différentes particules émises par la surface. La profondeur maximale de détection dépend de l'énergie du faisceau incident et du numéro atomique de l'échantillon.

Les électrons Auger ont des énergies comprises entre 30 et 1000eV et proviennent des 2-3 premières couches atomiques, ils nous renseignent sur la surface. Les électrons rétrodiffusés élastiquement ont des énergies comprises entre 100 et 2000eV. Les photoélectrons eux, ont une énergie entre 200 et 2000eV.

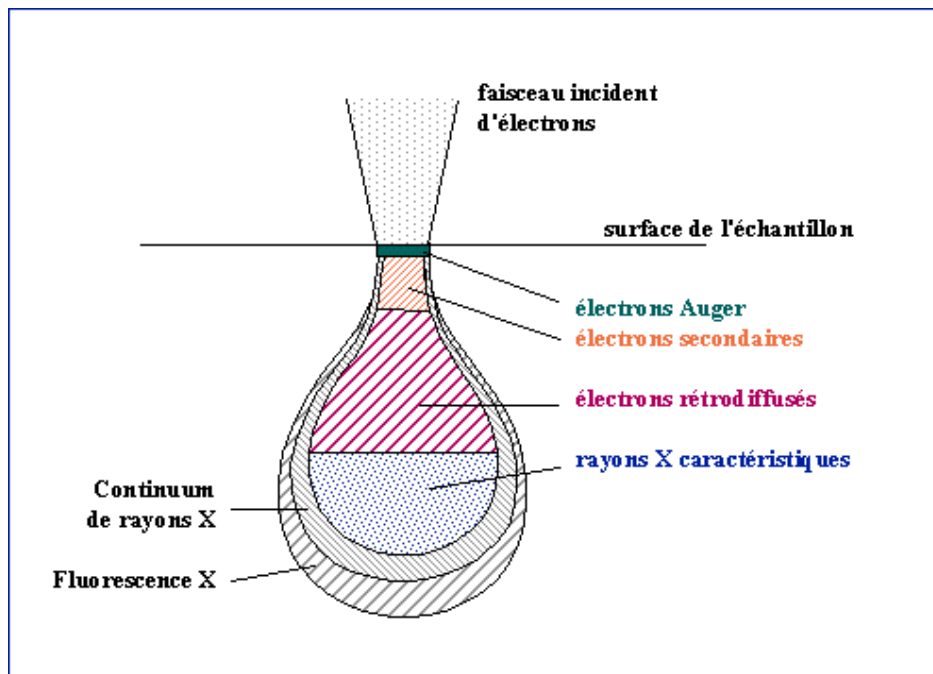


Figure 1 : Schéma de la poire de diffusion

2.2.1.1 Spectroscopie de pic élastique (EPES)

La spectroscopie du pic élastique n'existe que dans le cas où la source d'excitation est un faisceau d'électrons.

Elle concerne les électrons réfléchis élastiquement par la surface de l'échantillon et qui constituent le pic élastique. Ce spectre EPES permet le calcul du rendement de rétrodiffusion ou coefficient de réflexion élastique. Ce coefficient est facilement déterminé par la mesure de deux courants électriques : le courant primaire I_o et le courant des électrons réfléchis élastiquement par le substrat I . Ce courant I est obtenu en mesurant la hauteur du pic élastique

[1]. On a $\eta_e = \frac{I}{I_o}$

Une simulation informatique basée sur les méthodes Monte Carlo a été développée au LASMEA et permet de simuler le cheminement des électrons dans la matière en tenant compte de leurs interactions. La simulation donne de façon précise :

- Le nombre d'électrons réfléchis élastiquement
- Leur angle de réémission
- La profondeur atteinte par les électrons incidents

Ce programme permet d'analyser des corps purs, binaires, ternaires ou quaternaires. Il peut différencier les couches de surface des couches de volume (on peut donc étudier les dépôts).

La nature de l'interaction subie par l'électron incident sera déterminée par les distances de parcours élastique et inélastique que l'on génère statistiquement. Ces distances dépendent des libres parcours moyens associées et obéissent à une loi de Poisson.

Les λ_i sont calculés à partir de la formule IMFP-TPP2M créée par Tougaard [6]. Cette simulation nous permet de calculer le coefficient de réflexion élastique η_e .

Ce coefficient élastique η_e varie en fonction du numéro atomique Z de l'échantillon étudié et de l'énergie primaire [2]. Nous nous servirons de cette propriété principale afin de dissocier le Molybdène ($Z=42$), du cuivre ($Z=29$) lors de nos expériences réalisées avec le cache de Mo/Cu sur InP (100).

Tout changement dans les premières couches atomiques fera modifier la valeur de η_e , d'autant plus que le nombre d'électrons détectés sera 1000 fois plus élevé qu'en spectroscopie Auger.

2.2.1.2 Spectroscopie Auger (AES)

L'effet Auger [3,4] découvert en 1923 par P. Auger consiste en l'émission d'électrons secondaires caractéristiques de la structure électronique d'un atome initialement ionisé par un faisceau d'électrons primaires ou de photons. Un processus de désexcitation de l'atome intervient et conduit à l'émission d'un électron Auger dont l'énergie cinétique caractérise l'atome bombardé.

La figure 2 représente le principe de l'émission Auger.

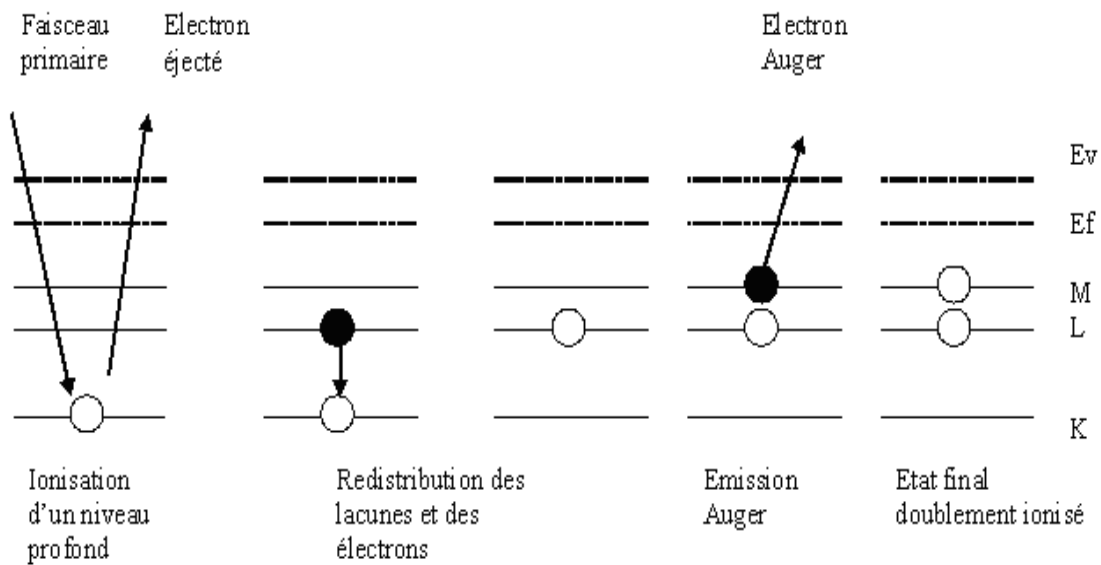


Figure 2 : Schéma de principe de l'émission Auger

Les trois étapes du processus de l'émission Auger : sont les suivantes :

Etape 1 : Ionisation d'un niveau profond K caractérisée par l'énergie de liaison E_K de l'électron avant son éjection

Etape 2 : Création d'un trou qui sera ensuite comblé par un électron d'un niveau supérieur L, d'énergie E_L , c'est la relaxation.

Etape 3 : Emission caractérisée par l'énergie de liaison E_M de l'électron émis.

Notons tout de même que l'excès d'énergie $E_K - E_L$ permet l'émission de photons X. Toutefois, la probabilité d'émettre un électron Auger (à des énergies primaires habituelles utilisées) est beaucoup plus grande.

L'énergie de l'électron Auger dans le vide pour un atome isolé est alors :

$$E_{KLM} = E_K - E_L - E_M - e_A$$

Le terme e_A est un paramètre de correction qui tient compte du réajustement des interactions coulombiennes dues à l'ionisation totale.

A ce niveau d'étude nous considérerons que les énergies E_M et E_L sont les énergies de liaison des électrons Y et Z dans l'atome au repos. De plus nous admettrons que lorsque l'on détermine l'énergie théorique d'un électron Auger réémis par un solide, il faut soustraire le travail de sortie du matériau dans l'équation précédente.

Selon les éléments, les électrons Auger proviennent en quasi-totalité d'une profondeur allant de 5 à 20 Angstrom sous la surface. L'intensité du signal peut être relié à la quantité d'éléments présents dans le volume analysé, et l'étude détaillée de la position des pics et de leur décalage en énergie permet de tirer des informations sur l'environnement chimique des atomes du substrat.

D'un point de vue qualitatif l'interprétation des signaux Auger est aisée, le spectre enregistré qu'il soit en mode direct ou dérivé est comparé à ceux répertoriés dans la littérature [5].

Par contre l'étude quantitative s'avère plus complexe pour diverses raisons telles que les libres parcours moyens inégaux, la difficulté de relier l'intensité du signal Auger avec la concentration de l'élément observé.

2.2.1.3 Spectroscopie de photoélectrons (XPS ou ESCA)

La spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for chemical Analysis) ou XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la photo émission. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. L'XPS repose donc sur l'ionisation des niveaux profonds par le biais d'un photon X et l'émission d'un photoélectron.

Le principe de la spectroscopie ESCA consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photo-émis lors de l'irradiation par un faisceau mono énergétique de photons X.

Les électrons émis possèdent une énergie cinétique mesurable qui est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} h\nu &= E_B + \varphi + E_C \\ \Rightarrow E_C &= h\nu - E_B - \varphi \end{aligned}$$

E_c représente l'énergie cinétique du photon incident.

$h\nu$ est l'énergie du photon incident.

E_B est l'énergie de liaison de l'orbitale atomique dont provient l'électron émis.

ϕ est le travail d'extraction des électrons de l'échantillon.

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieur à $h\nu$ peut être extrait.

L'intérêt que nous aurions eu à faire de la spectroscopie de photoélectrons sur nos échantillons est la suivante :

- L'XPS une méthode d'analyse de surface

Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen. Le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et l'on montre que 98% du signal provient d'une profondeur inférieure à $3\lambda \sin \theta$. L'ESCA est donc une méthode d'analyse de surface. Elle est aussi une méthode non ou peu destructive, ceci compte tenu des faibles doses utilisées pour les photons incidents.

- L'XPS une méthode d'analyse chimique

Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie d'orbitales de 0.1 à quelques eV.

Cette variation est appelée « déplacement chimique » car il dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature et du nombre d'atomes entourant l'atome émetteur. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques, l'identification de composés, la détermination des degrés d'oxydation, etc...

Il est donc clair que l'XPS pourrait donner des résultats complémentaires notamment sur les liaisons chimiques au cours des différents traitements de nos surfaces d'InP (100). Cependant, nous n'avons pas eu assez de temps pour réaliser cette étude.

2.3 Matériel expérimental

La partie du bâti ultra vide a déjà été détaillée dans le paragraphe 1.3 du chapitre I.

2.3.1 La source de rayonnement

2.3.1.1 Cas des Spectroscopies de Pic Élastique (EPES) et Auger (AES)

La source de rayonnement utilisée dans le cadre des études par spectroscopie de pic élastique et de la spectroscopie Auger est un canon à électrons. Dont les paramètres sont donnés ci-dessous.

Les conditions d'acquisition des spectres Auger et de pic élastique sont également résumés ici.

Paramètres :

Canon à électrons :

$E_p = 2200\text{eV}$ Courant primaire $I_p = 10\text{-}11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Courant filament : 2,4 Emission : 5

Spectres Auger (AES)		Spectres pic élastique
<u>Auger direct :</u>	<u>Auger dérivé</u>	<u>Spectres EPES</u>
- Déphasage de 90°	- Fréquence 2f	- Déphasage de 90°
- Filtre Notch/Pass	- Filtre Notch/Pass	- BF à 0,8 volts
- BF à 0,6 Volts	- BF à 4 volts	(BF : générateur basse
- Sensibilité de 50	- Sensibilité de 20	fréquence)

2.3.1.2 Cas de la Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

On utilise pour cette spectroscopie une source de rayons X. Une anode d'un matériau donné est soumise à une haute tension positive, elle est placée en face d'un filament émissif.

Les électrons accélérés par la différence de potentiel viennent frapper le métal. Le freinage des électrons donne lieu à une désexcitation par émission X, l'énergie du rayonnement dépendra du matériau.

La source idéale serait monochromatique. Les sources X les plus communément utilisées et notamment celles du laboratoire sont des tubes à rayons X à anode d'aluminium ou de magnésium.

Elles délivrent une raie principale intense (qui est utilisée pour la spectroscopie) mais aussi des raies satellites et un fond continu (dû au rayonnement de freinage des électrons) qui produisent des contributions parasites : la largeur des raies utilisées ici est de l'ordre de 1eV.

2.3.2 L'analyseur du faisceau renvoyé par l'échantillon

2.3.2.1 EPES et AES : l'analyseur à champ retardateur ou RFA

La photographie ci-après est celle d'un analyseur hémisphérique dont le schéma de principe est détaillé plus loin.



Le schéma de principe est le suivant :

Le RFA est l'un des plus anciens spectromètres d'électrons mis au point. Il est composé d'une optique comportant quatre grilles $G_{1,2,3,4}$ et un écran collecteur. Les quatre grilles constituent un filtre passe haut pour les électrons.

La grille G_1 est à la masse de façon à assurer un espace sans champ entre elle-même et l'échantillon, relié à la masse également. Dans cet espace, les électrons émis par l'échantillon ne sont ni déviés ni décélérés.

Les grilles G_2 et G_3 sont portées à un potentiel retardateur V_R . Ce potentiel définit une barrière pour les électrons : seuls ceux possédant une énergie supérieure à eV_R seront susceptibles de franchir les grilles.

L'écran collecteur, porté à un potentiel de 300 V, permet de collecter les électrons filtrés à la sortie des grilles en les accélérant.

La grille G_4 placée entre les grilles G_3 , G_4 et l'écran permet de soustraire ce dernier à l'influence du potentiel appliqué aux grilles.

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

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

Où E est l'énergie des électrons réémis par la surface. N(E) est la distribution énergétique. E₀ l'énergie des ions primaires et V_R le potentiel retardateur appliqué sur G₂ et G₃. T(E) est la transmission de l'analyseur RFA (T(E) = 0,96326 * E^{-0,161}). N(E) représente la distribution énergétique des électrons collectés.

Remarque : L'avantage du RFA est sa grande acceptance indispensable pour faire de l'EPES (car liée à l'angle solide de réception), cependant, le principe de fonctionnement basé sur un champ retardateur engendre un important bruit de fond. Ce qui peut poser problème pour des acquisitions expérimentales fines en AES.

Pour extraire le signal utile du bruit de fond, l'énergie de passage des électrons est modulée : une tension sinusoïdale ΔE = k sin(ωt) est superposée à la tension appliquée aux grilles, on peut écrire le courant de sortie du collecteur sera alors :

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

Ainsi l'on détecte le signal avec une détection synchrone à la fréquence ω (spectres Auger direct), on obtiendra k $\frac{dI(E)}{dE}$ (k petit devant E). On démontre que $\frac{dI(E)}{dE} \propto -T(E)N(E)$

De même on peut détecter la composante du signal en 2ω (spectres Auger dérivé).

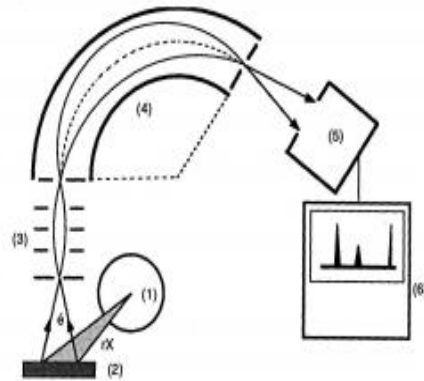
C'est-à-dire que l'on détecte le signal en $\frac{k^2}{2!} \frac{d^2 I(E)}{dE^2}$, on a donc la dérivée du résultat de

l'équation précédente. On démontre que $\frac{d^2 I(E)}{dE^2} \propto T(E) \frac{dN(E)}{dE}$

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

2.3.2.2 XPS : l'analyseur hémisphérique ou HSA

Le bâti ultra vide est équipé également d'un analyseur hémisphérique décrit par la figure suivante :



Trois lentilles cylindriques $L_{1,2,3}$ (3) de filtrage composent l'optique d'entrée de l'analyseur. L_1 et L_3 sont portés à un potentiel retardateur V_R qui freine les électrons jusqu'à l'énergie de passage E_p . La lentille L_2 permet de focaliser le faisceau d'électrons vers l'entrée des hémisphères. Entre ceux-ci est appliqué une différence de potentiel $\Delta V = kE_p$, k constante dépendant de l'analyseur, qui réalise un second filtrage des électrons.

A la sortie des hémisphères, les électrons sont recueillis par un channeltron de gain 2×10^8 sous une tension d'alimentation de 3,2kV.

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

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

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

Où $T(E)$ est la transmission de l'analyseur HSA : $T(E) = AE^{-1,5}$; A une constante réelle et E l'énergie cinétique de l'électron.

2.4 Focalisation du faisceau sur l'échantillon suivi par EPES, analyse par spectroscopie Auger : Problèmes rencontrés

2.4.1 Focalisation du faisceau sur l'échantillon

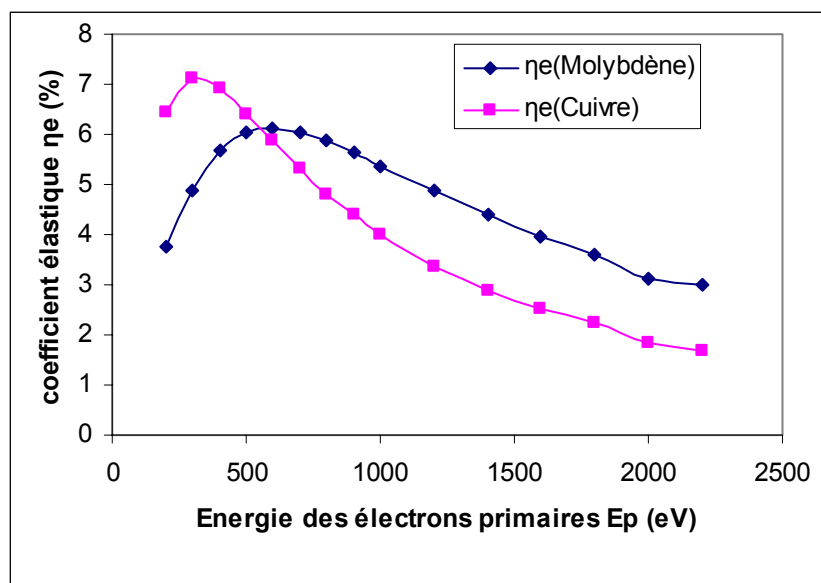
L'InP (100) est masqué par un cache composé d'une partie en Molybdène et d'une grille de cuivre comme présenté en 1.3.2. De manière à positionner cette surface correctement en face du canon à électrons et de l'analyseur RFA, une étude EPES a été nécessaire. En effet,

le diamètre du faisceau d'électrons est de 1mm et le diamètre de la grille de cuivre est de 3mm. On ne dispose pas de hublot sur le bâti UHV permettant de positionner la surface de l'InP (sous la grille) exactement en face du canon à électrons pour réaliser un suivi par Auger. Nous avons donc fait appel à la spectroscopie de pic élastique.

Le choix de la spectroscopie élastique est basé sur le fait qu'elle dépend du numéro atomique Z des éléments. Ici le molybdène ($Z = 42$) et le cuivre ($Z = 29$) ont des numéros atomiques différents assez éloignés pour faire apparaître une évolution différente du coefficient de réflexion élastique η_e en fonction de l'énergie primaire E_p . Le tableau suivant et la figure résume le résultat de deux simulations Monte Carlo.

Molybdène Z=42			Cuivre Z=29		
λ_i (nm)	E_p (eV)	η_e (%)	λ_i (nm)	E_p (eV)	η_e (%)
5,93	200	3,778	5,38	200	6,437
7,38	300	4,899	6,76	300	7,14
8,8	400	5,676	8,1	400	6,94
10,18	500	6,03	9,4	500	6,42
11,53	600	6,13	10,67	600	5,87
12,85	700	6,05	11,9	700	5,31
14,14	800	5,88	13,1	800	4,82
15,41	900	5,65	14,29	900	4,42
16,65	1000	5,38	15,45	1000	4,02
19,08	1200	4,87	17,72	1200	3,36
21,45	1400	4,4	19,94	1400	2,89
23,77	1600	3,98	22,11	1600	2,52
26,05	1800	3,6	24,23	1800	2,22
28,28	2000	3,13	26,32	2000	1,86
30,49	2200	3	28,38	2200	1,7

Ces valeurs permettent de tracer la courbe d'évolution du coefficient élastique en fonction de l'énergie.



Sur la figure, on distingue deux régions :

- Pour des énergies inférieures à 500 eV η_e (cuivre) $>$ η_e (Molybdène)
- Pour des énergies inférieures à 500 eV η_e (cuivre) $<$ η_e (Molybdène)

Nous avons mis à profit ces résultats théoriques pour positionner correctement l'InP (100) masqué. A une énergie donnée, nous avons déplacé petit à petit l'échantillon en X, Y et h (hauteur), de manière à observer l'évolution du pic élastique.

En effet, la hauteur du pic élastique est proportionnelle au coefficient de réflexion élastique. Ainsi, pour $E_p = 400$ eV, nous avons cherché à obtenir un pic élastique maximum, ce qui prouve le bon positionnement de la surface par rapport au canon. Pour confirmer cette observation, nous avons réalisé la même opération à $E_p = 1200$ eV. Une fois le positionnement correct, une étude AES a pu être réalisée.

2.4.2 Etude de la surface par spectroscopie Auger (AES)

Nous avons suivi l'évolution des pics Auger du phosphore et de l'indium au cours des différentes opérations.

2.4.2.1 Spectres Auger Phosphore et Indium après bombardement ionique

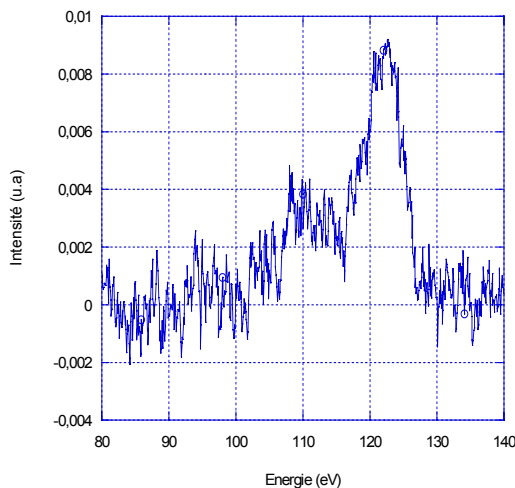


Figure 4 : Spectre Auger du phosphore après le bombardement ionique d'argon sur InP (100) masqué par la grille de cuivre

Figure 5 : Spectre Auger du phosphore après le bombardement ionique d'un InP (100) non masqué pouvant être décomposé en une somme de trois gaussiennes.

La figure 5 représente le pic Auger P (LMM) réalisé sur un InP (100) masqué. Le pic de phosphore est atténué. Ce pic Auger comprend trois groupes de transitions LMM. Le pic peut être décomposé en une somme de trois gaussiennes relatives à ces groupes de transitions. Ces transitions sont sensibles à l'environnement chimique du phosphore. Pour un InP masqué Mo/Cu, il a été difficile de faire cette décomposition pour l'échantillon masqué. Après la nitruration de cette surface aucun signal de phosphore n'a pu être enregistré. Nous n'avons pas pu suivre son évolution après la nitruration.

Nous avons procédé aux mêmes remarques pour le signal Auger de l'In et de l'azote à titre d'exemple, les figures 6 et 7 représentent un spectre Auger de l'Indium avant et après nitruration.

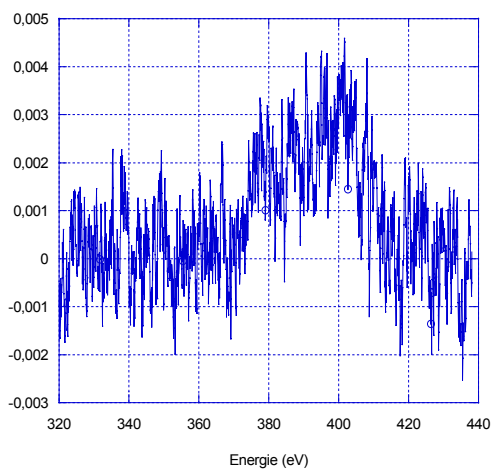


Figure 6 : *Spectre Auger du de l'indium après bombardement ionique sur InP(100) masqué par le grille de cuivre*

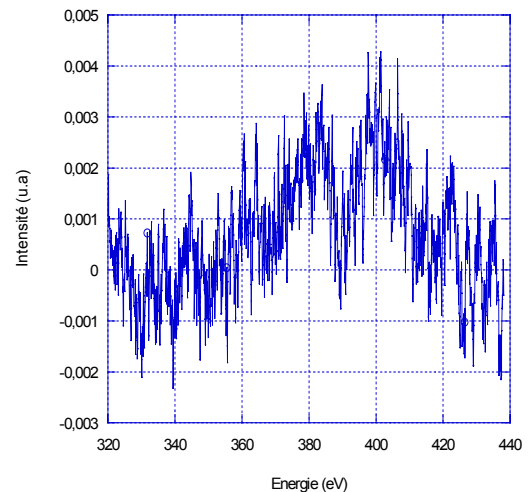


Figure 7 : *Spectre Auger de l'indium après nitruration sur InP(100) masqué par le grille de cuivre*

2.5 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons eu beaucoup de mal à positionner l'échantillon, c'est pourquoi nous avons fait appel à l'EPES qui s'est avéré ici être la plus efficace. Dans un second temps, nous nous sommes heurtés au fait que le signal Auger collecté était de très faible intensité. En effet, le diamètre de la grille est de 3mm et le diamètre du faisceau est de 1mm, la décomposition des spectres s'est avérée impossible et donc la spectroscopie Auger nous a apporté très peu d'information. Nous nous sommes donc basé sur les connaissances de l'équipe. Afin de

pouvoir coupler les spectroscopies électroniques et les observations en imagerie, il sera important de réaliser un cache Mo/Cu plus petit afin d'avoir une surface d'InP non masquée plus importante.

2.6 Références

[1] B. Gruzza

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

[2] L. Bideux

Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, n° d'ordre:609 (1994)

[3] P. Auger, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 177 (1923) 169

[4] P. Auger, *J. Phys. Rad* 6 (1926) 205

[5] Handbook

[6] S. Tanuma, *Surf. Interf. Anal.* Vol21, 165 (1993)

3 CHAPITRE III :

Etude de surfaces par microscopies électronique et à champs proche (MEB et AFM)

3.1 Introduction

Il existe 2 types de microscopes électroniques :

- ✓ Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM)
- ✓ Le microscope électronique à transmission (MET ou TEM)

Certains dispositifs couplent les deux en un seul appareil et permet ainsi de passer assez facilement de l'un à l'autre.

Quand au terme microscopie à champs proche désigne une famille de techniques de caractérisation des surfaces née au début des années 1980.

- ✓ le microscope à effet tunnel ou STM (scanning tunnelling microscopy)
- ✓ le microscope à force atomique ou AFM (atomic force microscopy).

Le principe commun de ces techniques consiste à déplacer une pointe-sonde extrêmement fine au voisinage du matériau étudié, en maintenant constante une interaction physique donnée entre la pointe et la surface grâce à l'ajustement permanent de leur distance relative. On obtient ainsi une cartographie de l'échantillon qui traduit plus ou moins fidèlement la topographie de la surface.

Nous ne détaillons ici que les microscopes utilisés pour notre étude à savoir le microscope à balayage et le microscope à force atomique (AFM).

3.2 Le microscope électronique à balayage : matériel et méthodes

3.2.1 Schéma du dispositif MEB

Nous donnons sur la figure 1, le schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage. Les détails sur le principe de formation des images sont donnés plus loin dans la partie I.1.b de ce chapitre.

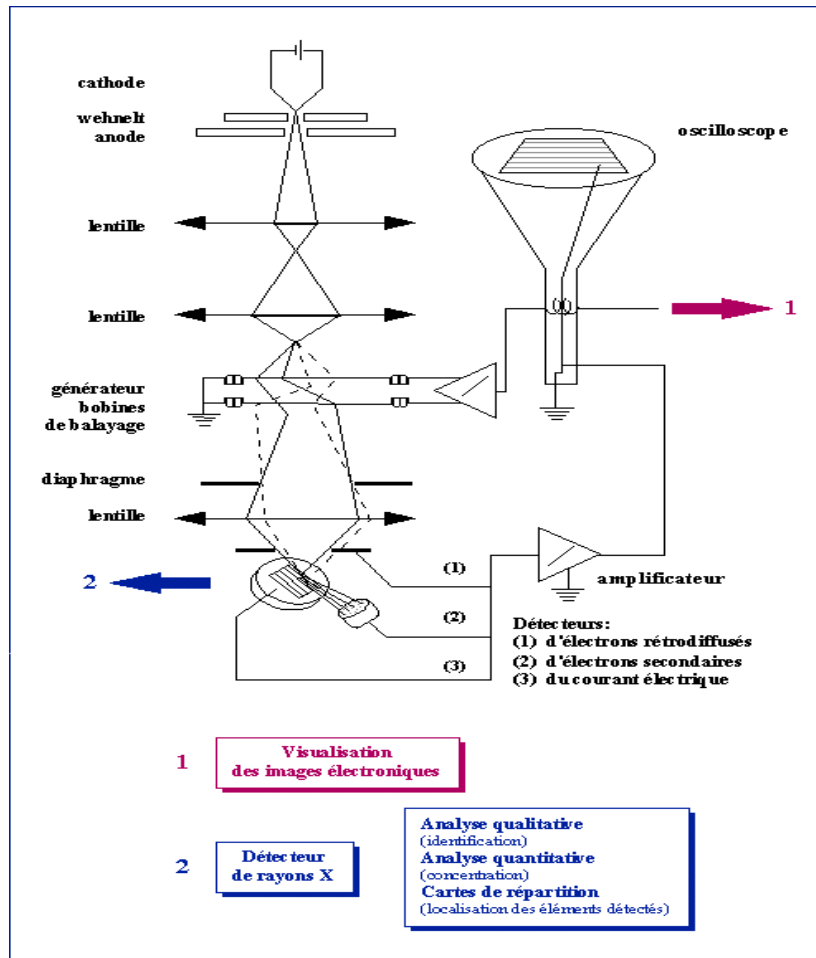
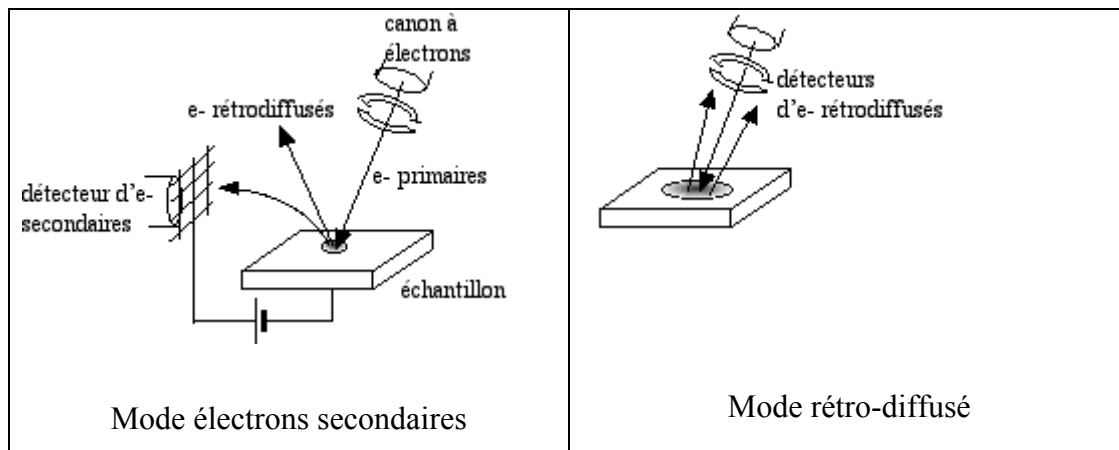


Figure 1 : Le dispositif de mesure du microscope électronique à balayage

3.2.2 Principe de fonctionnement et imagerie

La technique de formation des images MEB est proche de celle utilisée en télévision. Il s'agit de la formation d'une image séquentielle, constituée point par point en un temps qui dépend de la fréquence de balayage. Il est possible d'observer des échantillons massifs avec une grande profondeur de champ. Cette dernière qualité associée à un contraste d'image particulier, contribue à fournir une impression de vision en relief.

On peut faire de l'imagerie en deux modes :



✓ Imagerie en électrons secondaires

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

De plus la quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface. Plus la surface est rasante plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante. On obtient un effet topographique (une pente apparaît plus lumineuse qu'un plat).

✓ Imagerie en électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important, le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450nm). La quantité d'électrons dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission augmente avec le numéro atomique.

On obtient donc un contraste chimique, et les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent en plus sombre. En revanche le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc plate.

Pour notre étude nous nous sommes limités à l'imagerie d'électrons secondaires car la plus à même de faire ressortir les détails topographiques que nous recherchions.

De façon générale pour le MEB les échantillons peuvent être de taille courante (cm), ils doivent partiellement conduire l'électricité.

Pour nos différents échantillons, aucune préparation particulière n'a été faite. Nous avons effectué un clivage afin d'obtenir une image de coupe et ainsi estimer la profondeur d'attaque des ions argon sur le substrat d'InP (100). Ce travail a été réalisé au LESI de Chartres sous la direction de Mr Thierry DEVERS ainsi qu'aux Etats-Unis au Laboratoire Scanning Probe Microscope of Center for Semiconductor Physics in nano-structures.

3.3 Le microscope à force atomique : matériels et méthodes

3.3.1 Dispositif de mesure

Nous donnons ci-après (figure 2) le schéma du dispositif de mesure d'un microscope à force atomique sous deux aspects : un général et l'autre plus détaillé. Le fonctionnement toutefois reste le même.

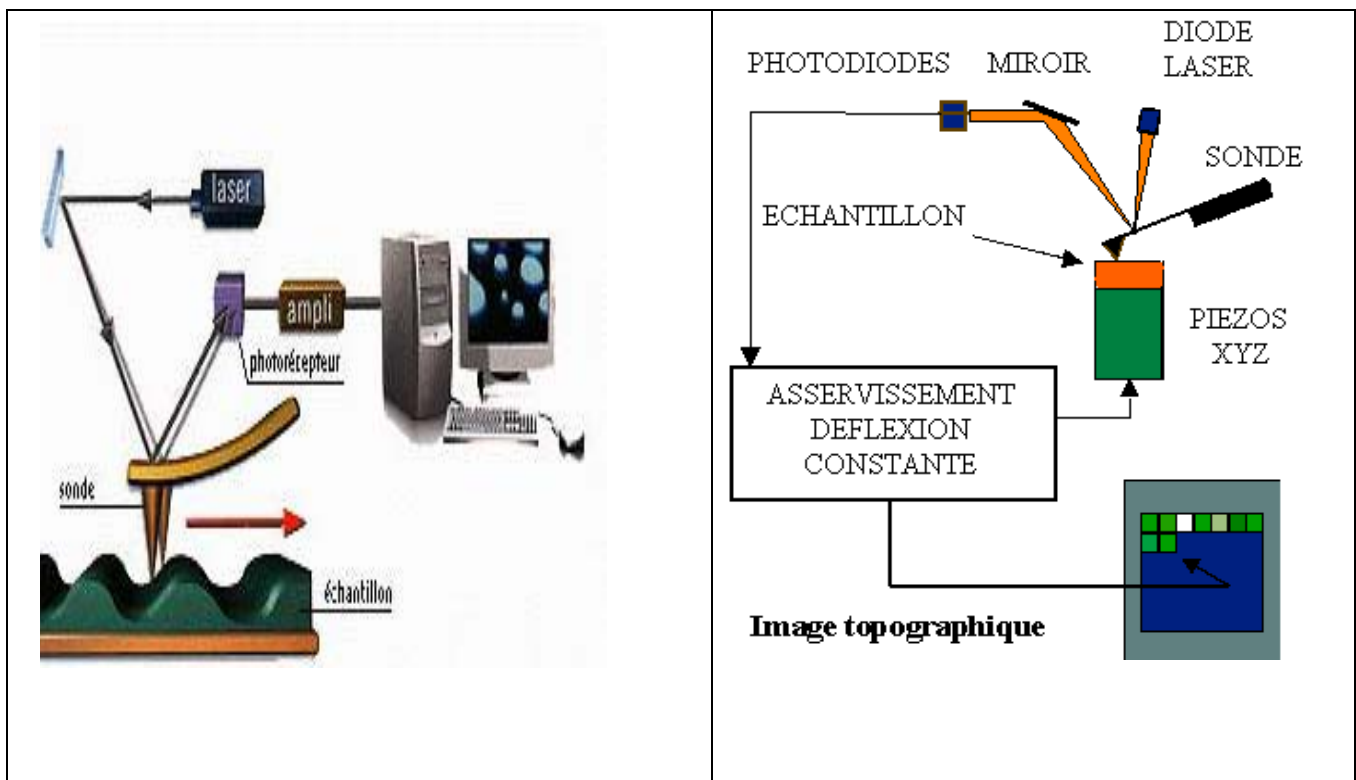


Figure 2 : Deux vues possibles du dispositif de mesure en microscopie à force atomique

3.3.2 Principe de fonctionnement et imagerie

L'AFM mesure la force (forces de Van der Waals) qu'exerce l'échantillon sur la pointe placée à l'extrémité d'une lame flexible (voir figure 2).

Un faisceau laser se réfléchit sur le ressort puis illumine une photodiode. Le détecteur mesure alors la déflexion de la lame. Cette déflexion est proportionnelle à la force d'interaction entre les atomes de la pointe et de la surface. Une fois le contact pointe surface établi, l'échantillon est déplacé de manière à effectuer un balayage de la surface et de maintenir constante la déflexion. L'image ainsi obtenue est constituée par les déplacements horizontaux et verticaux de l'échantillon par rapport à la pointe. L'AFM permet d'établir le relief de surface à l'échelle nanométrique. Cette partie du travail a été réalisée au CRMD d'Orléans avec Mme Marylène VAYER. L'AFM utilise la version Nanoscope IV de Digital Instruments. Les mesures ont été conduites à l'air libre.

3.4 Imagerie des nano-structures par microscopie électronique à balayage (MEB)

3.4.1 Imagerie

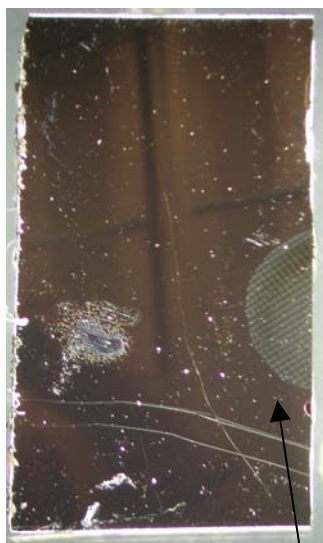
Nous avons voulu faire une première étude par MEB sur l'influence du temps de bombardement sur des surfaces InP (100). Nous avons choisi de fixer l'énergie des ions à $E_p = 500\text{eV}$, le courant échantillon à $I_p = 2\text{-}3\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ainsi que la pression à $P = 1,3 \cdot 10^{-4}$ Torr

Le temps de bombardement varie entre 120 minutes et 420 minutes. Les images ont été réalisées sur des surfaces masquées avec une grille de cuivre et à différents temps.

Le tableau 1 résume les différents paramètres des échantillons étudiés, la température est de 20°C et la divergence du faisceau est de 10° .

	Temps de bombardement (min)	Paramètres bombardement fixés (E = 500 eV)
Echantillon 1503B	120	I = 2,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ P = 1,3 10^{-4} Torr
Echantillon 0903B	210	I = 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ P = 1,5 10^{-4} Torr
Echantillon 1303A	300	I = 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ P = 10^{-4} Torr
Echantillon 1503A	420	I = 2,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ P = 1,3 10^{-4} Torr

Tableau 1 : Présentation des différents échantillons réalisés pour l'étude par microscopie électronique à balayage.



Photographie de l'échantillon l'empreinte de la grille de cuivre est parfaitement visible

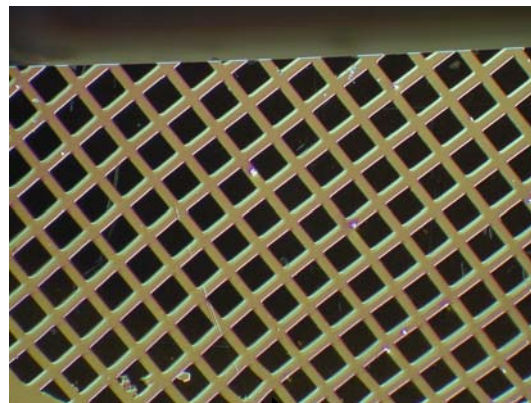


Image MEB de l'empreinte de la grille. Les zones sombres sont les zones bombardées et les zones claires correspondent aux mailles de la grille de cuivre (zones non bombardées)

Figure 3 : Photographie d'une surface InP (100) et empreinte laissée par la grille de cuivre et image MEB de la zone d'empreinte.

A partir des images MEB de la figure 3, nous nous sommes placé ensuite dans une zone bombardée on effectue une image MEB, On peut réaliser une image perpendiculaire ou tiltée d'un angle donné. Les figures 4 et 5 sont obtenues sur deux surfaces d'InP (100) masquées après bombardement de 2 et 7h respectivement.

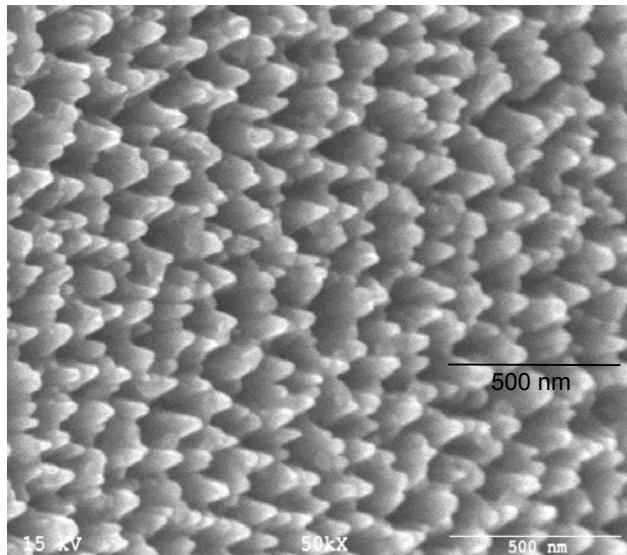
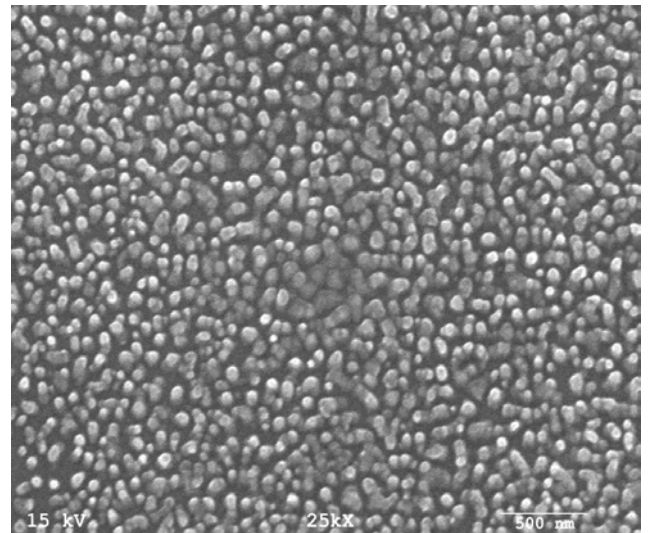


Figure 4 : Image tiltée de l'échantillon 1503A bombardé pendant 7h



500 nm

Figure 5 : Image perpendiculaire de l'échantillon 1503B bombardé pendant 2h

Les figures 4 et 5 représente les nano-structures obtenues sur les surfaces InP (100) présente à l'intérieur des trous de la grille de cuivre. Ces résultats seront plus tard comparés à ceux obtenus avec le microscope à force atomique. Nous observons déjà que la formation de ces nano structures qui apparaissent sur la surface, dépend du temps de bombardement ionique. Plus le temps est important plus les ilots formés sont de taille importante.

La deuxième partie de cette étude MEB est de pouvoir estimer la profondeur d'attaque. Pour cela, l'échantillon a été clivé et nous visualisé la topographie de surface sur la tranche. Bien sur nous ne montrerons que 2 images d'échantillon sur les 4 sachant que le même principe a été suivi pour les échantillons 1503A bombardé 7h l'image est la suivante :

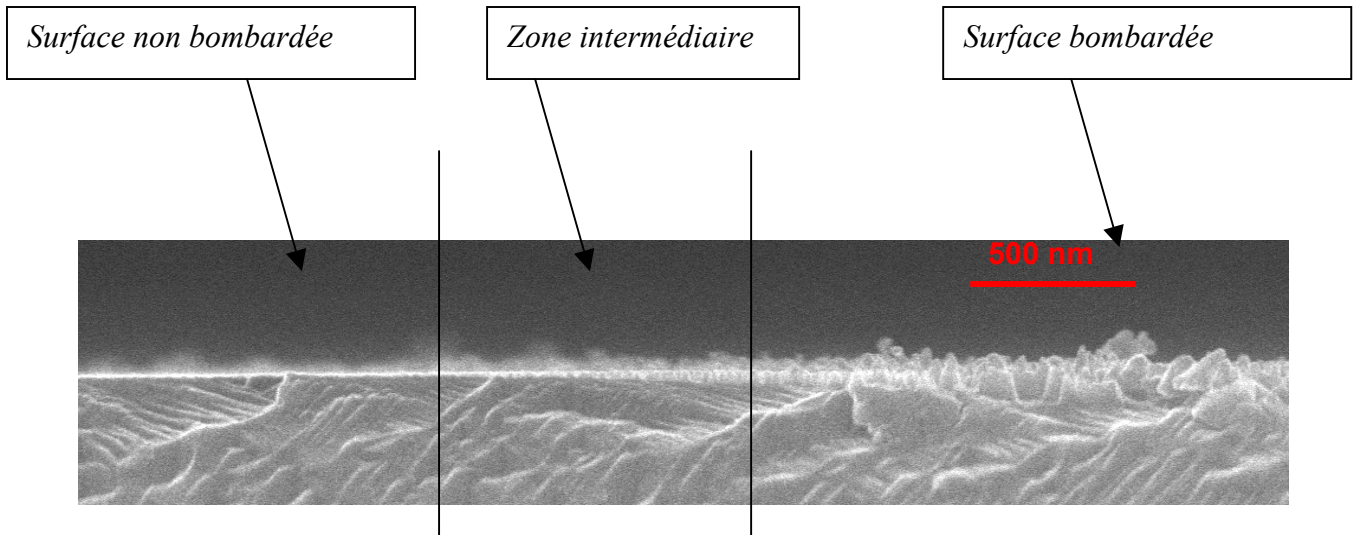


Figure 6 : Vue de profil de l'échantillon 1503A préalablement clivé bombardé 2h

Pour l'échantillon 1503B bombardé 2h l'image est la suivante :

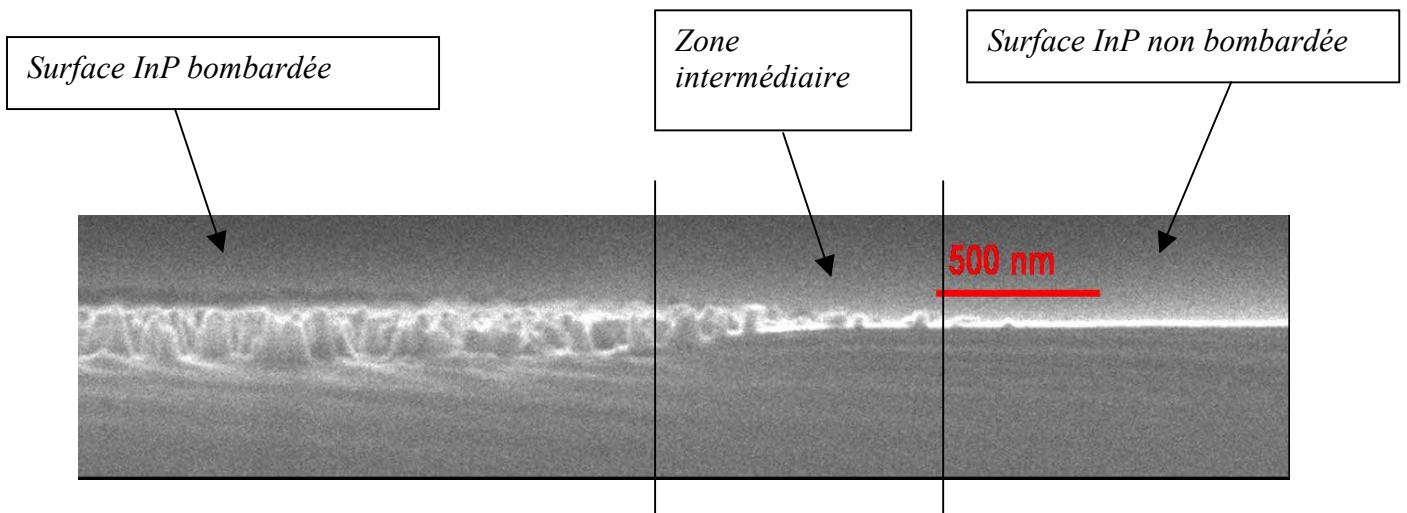


Figure 7 : Vue de profil de l'échantillon 1503 (bombardé 7h) prise à un grossissement différent de l'image précédente figure 5

Les figures 6 et 7 représente la surface d'InP (100) vue de profil. Sur l'ensemble des échantillons nous observons :

- une zone plate (à gauche sur l'image de l'échantillon 1503A et à droite pour l'échantillon 1503B), correspondant à la surface de l'InP recouvert par le cuivre et donc n'ayant pas subi le bombardement des ions argon.
- Une zone perturbée avec des structures disparates plus petites : zone intermédiaire
- Une zone avec de nombreux piliers de hauteur et de configuration assez uniforme au fur et à mesure que l'on se place dans la zone bombardée.

Nous avons défini la profondeur d'attaque des ions argon ou Etch Depth en comparant le niveau de l'InP non bombardé et le niveau de base des îlots. Cette valeur nous permettra ensuite de déduire la vitesse d'attaque ou Etch Rate.

3.4.2 Evolution de la profondeur d'attaque en fonction du temps de bombardement

Le tableau 2 résume les différentes profondeurs d'attaques obtenues pour l'ensemble des échantillons.

Echantillon	Etch Depth (nm)	Temps de bombardement (min)
1503B	50	120
0903B	64	210
1303A	90	300
1503A	110	420

Tableau 2 : présentation des différents échantillons et de la profondeur d'attaque correspondante

Ces résultats nous permettent de tracer la courbe d'évolution de la profondeur d'attaque en fonction du temps de bombardement auxquels nous avons soumis les différents échantillons.

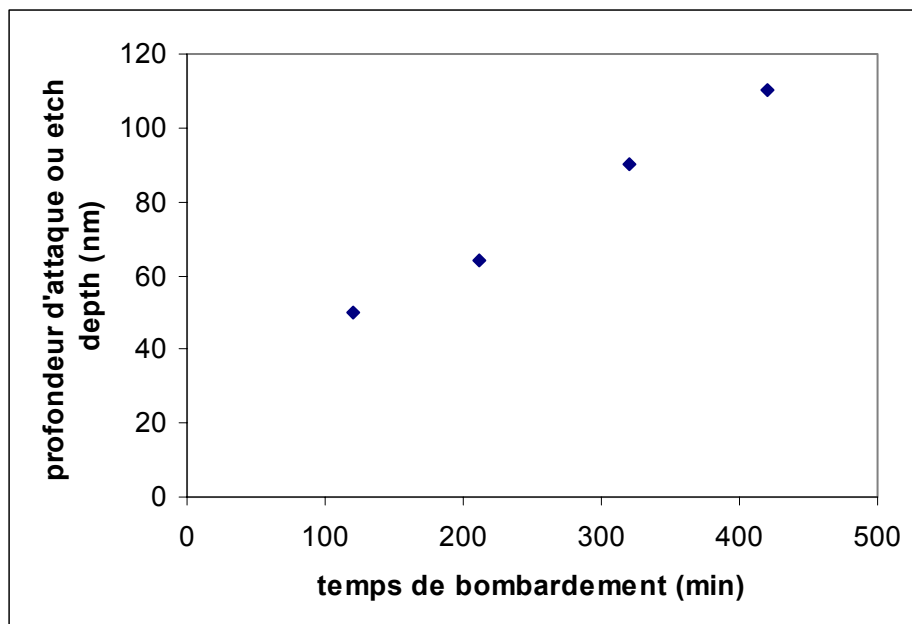


Figure 8 : Courbe d'évolution de la profondeur d'attaque en fonction du temps de bombardement

La figure 8 montre l'évolution de la profondeur en fonction du temps de bombardement à l'énergie de 500 eV. Elle suit une évolution quasi linéaire. Dans le domaine situé entre 100 et 400 min de bombardement, en s'appuyant sur les travaux de B. Gruzza [1] et sur nos différents observations, nous pouvons affirmer que plus le bombardement sera long plus la surface du phosphure d'indium sera perturbée. Ces nano-structures sont composées essentiellement d'In métallique et ont une forme de piliers.

3.4.3 Evolution de la vitesse d'attaque en fonction du temps de bombardement

Après avoir réussi à estimer la profondeur d'attaque, nous avons pu calculer la vitesse d'attaque correspondante par le formule simple :

$$ER(A^\circ / \text{min}) = \frac{ED(A^\circ)}{t(\text{min})}$$

(ER le Etch Rate, ED le Ecth Depth et t le temps)

Ce qui permet alors de tracer la courbe d'évolution de la vitesse d'attaque en fonction du temps de bombardement.

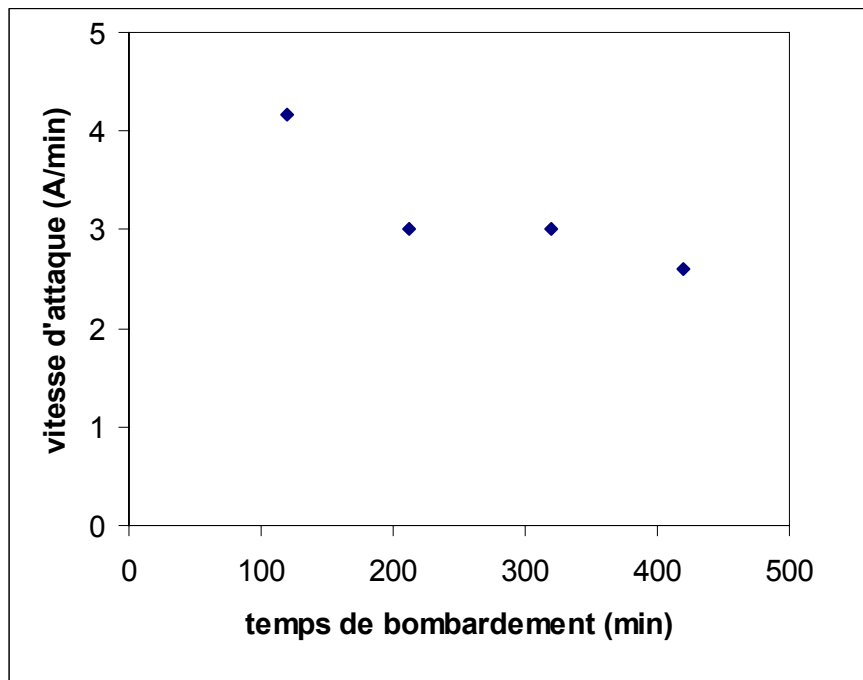


Figure 9 : Courbe d'évolution de la vitesse d'attaque en fonction du temps de bombardement pour les quatres échantillons

Sur la figure 9 nous observons d'abord une chute rapide de la vitesse de 4 à 3 A°/min (pour un courant de 2,8μA/cm²), puis cette vitesse se stabilise à environ 3A°/min, lorsque le temps de bombardement varie entre 3h30 et 5h. Si on prolonge davantage le bombardement, la vitesse diminue encore mais beaucoup moins rapidement, elle passe de 3A°/min à 2,16A°/min.

Lorsqu'on bombarde la surface d'InP avec des ions de gaz noble tel que l'argon, nous avons d'abord un départ préférentiel du phosphore et ce qui induit aussi un excès d'indium sur la surface [2]. La vitesse diminue puis devient constante probablement à cause de l'appauvrissement de la surface en phosphore et l'indium lui s'agglomère en amas structurés et ordonnés.

3.5 Imagerie des structures par microscopie à force atomique

Après avoir observé au MEB des surfaces du phosphore d'indium InP (100) masquées différemment bombardés, nous nous proposons de les soumettre au microscope à force atomique afin d'avoir de nouvelles informations sur la topographie de surface.

le tableau 3 ci-dessous l'ensemble des conditions expérimentales des différents échantillons.

	Nom échantillon	Bombardement ionique d'argon	Nitruration	Recuit
E = 300 eV	2104B	I=2μA/cm ² P=2.6 10 ⁻⁴ T t = 20min		
	2104A	Idem sauf P=10 ⁻⁴ T	250°C I=0.6μA t = 40 min	
	2704	Idem	Idem	T= 450°C t = 15 min
E = 500 eV	2104C	I=2.43μA/cm ² P=2.6 10 ⁻⁴ T t=20 min		
	2604A	Idem sauf P=2.1 10 ⁻⁴ T	250°C I=0.6μA t=40 min	
	2604B	Idem sauf P=10 ⁻⁴ Torr	Idem	T=450°C t=15 min

Tableau 3 : Présentation des échantillons différemment traités pour l'étude par AFM

On dispose donc de 3 séries de 2 échantillons bombardés soit à 300eV soit à 500eV:

- Une série d'échantillons bombardés ioniquement
- Une série d'échantillons nitrurés (bombardés ioniquement puis nitrurés)
- Une série d'échantillons bombardés nitrurés puis recuits à 450°C.

3.5.1 Imagerie des nano-structures

Nous avons d'abord commencé par localiser l'empreinte de la grille de cuivre. Une fois détectée nous avons d'abord réalisé une image des deux zones dont voici un exemple pour un grandissement donné :

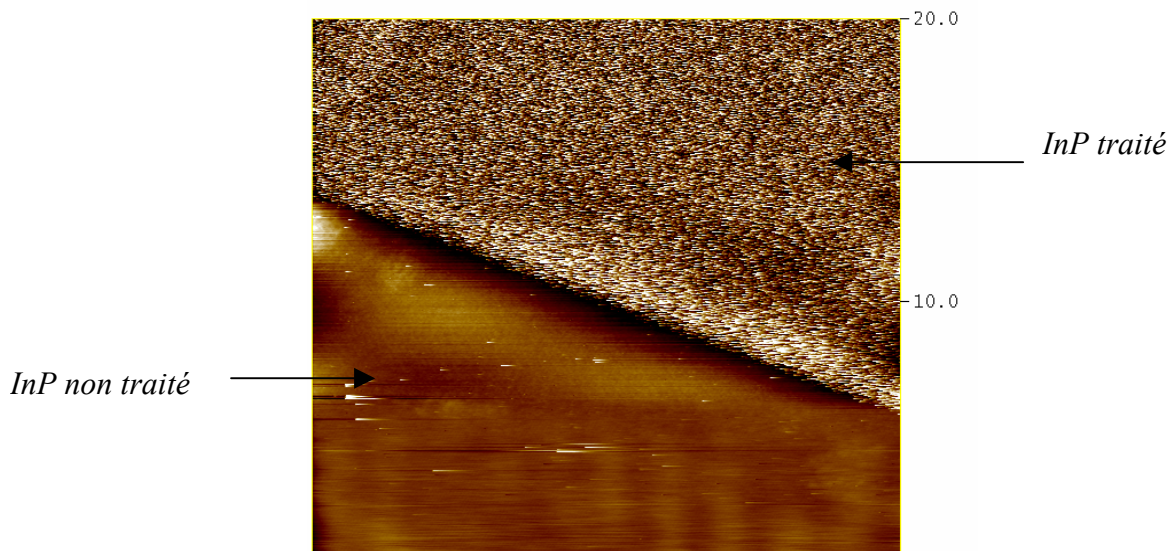


Figure 10 : Image focalisée sur la zone de séparation entre une zone de l'InP (100) bombardées et l'autre non

3.5.1.1 Cas de la zone non bombardée

Nous avons effectué plusieurs relevés de la surface non bombardée permettant ainsi d'estimer sa rugosité moyenne rms afin d'avoir une référence sur cette surface. La surface du wafer d'InP (100) était parfaitement plane au départ nous nous attendons à avoir une rugosité quasi nulle. L'image cette zone est la représentée sur la figure 11.

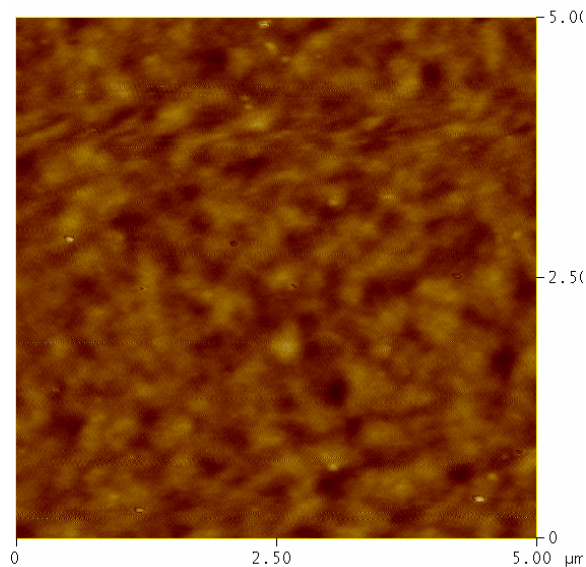


Figure 11: Image AFM d'un échantillon InP (100) non traitée

La rugosité moyenne donnée par l'AFM pour ces zones d'échantillons est de $rms = 0,200$ nm environ. Cette valeur assez élevée provient certainement du fait que les images ont été réalisées à pression atmosphérique. L'InP est un semi-conducteur qui s'oxyde et se carbone rapidement.

3.5.1.2 Cas des zones traitées

Afin de mieux observer l'évolution de la surface lors des différents traitements nous avons condensé les images 2D sur la figure 12, suivies par les images 3D sur la figure 13. Le tableau 4 résume les dimensions des structures présentes à la surface (diamètre et hauteur) ainsi que la valeur de la rugosité moyenne de surface ou rms résultante.

Sur les figures 12 a), b), nous observons l'apparition de structures plus ou moins rondes dont les tailles sont inférieures à 80nm de hauteur et à 100nm de diamètre. Ces structures sont régulièrement réparties et ressemblent à des grains sur les images 2D. Nous avons également vu cette répartition sur la surface de l'InP (100) par microscopie MEB figure 5 de ce chapitre. Quand aux images 3D qui montrent des cônes nous retrouvons un schéma identique sur la figure 4. Il existe donc une concordance entre les résultats MEB et AFM obtenus pour ces deux types de surfaces. Le seul paramètre qui varie est l'énergie des ions incidents. Pour $E_p = 300$ eV, les cônes sont de plus petites tailles et plus nombreux sur la surface. A 500eV ils sont plus importants mais moins nombreux.

$E = 300 \text{ eV}$, $t = 20 \text{ min}$, $\alpha_{\text{incidence}} = 0^\circ$

$E = 500 \text{ eV}$, $t = 20 \text{ min}$, $\alpha_{\text{incidence}} = 0^\circ$

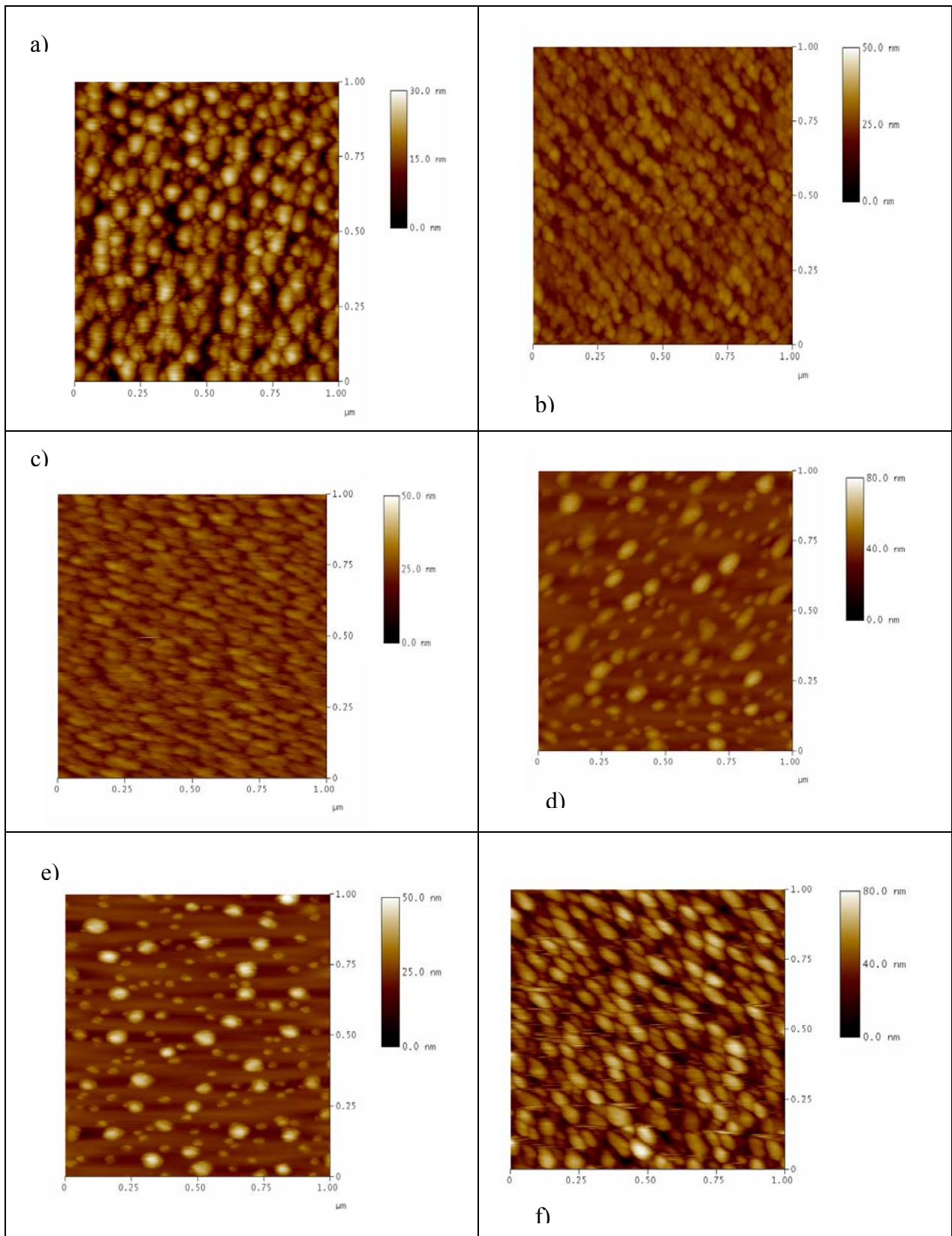


Figure 12 : Images AFM 2D des échantillons traités à 300 eV a) après bombardement ; c) après nitruration ; e) après recuit et des échantillons traités à 500 eV b) après bombardement ; d) après nitruration ; f) après recuit.

$E = 300 \text{ eV}, t = 20 \text{ min}, \alpha_{\text{incidence}} = 0^\circ$

$E = 500 \text{ eV}, t = 20 \text{ min}, \alpha_{\text{incidence}} = 0^\circ$

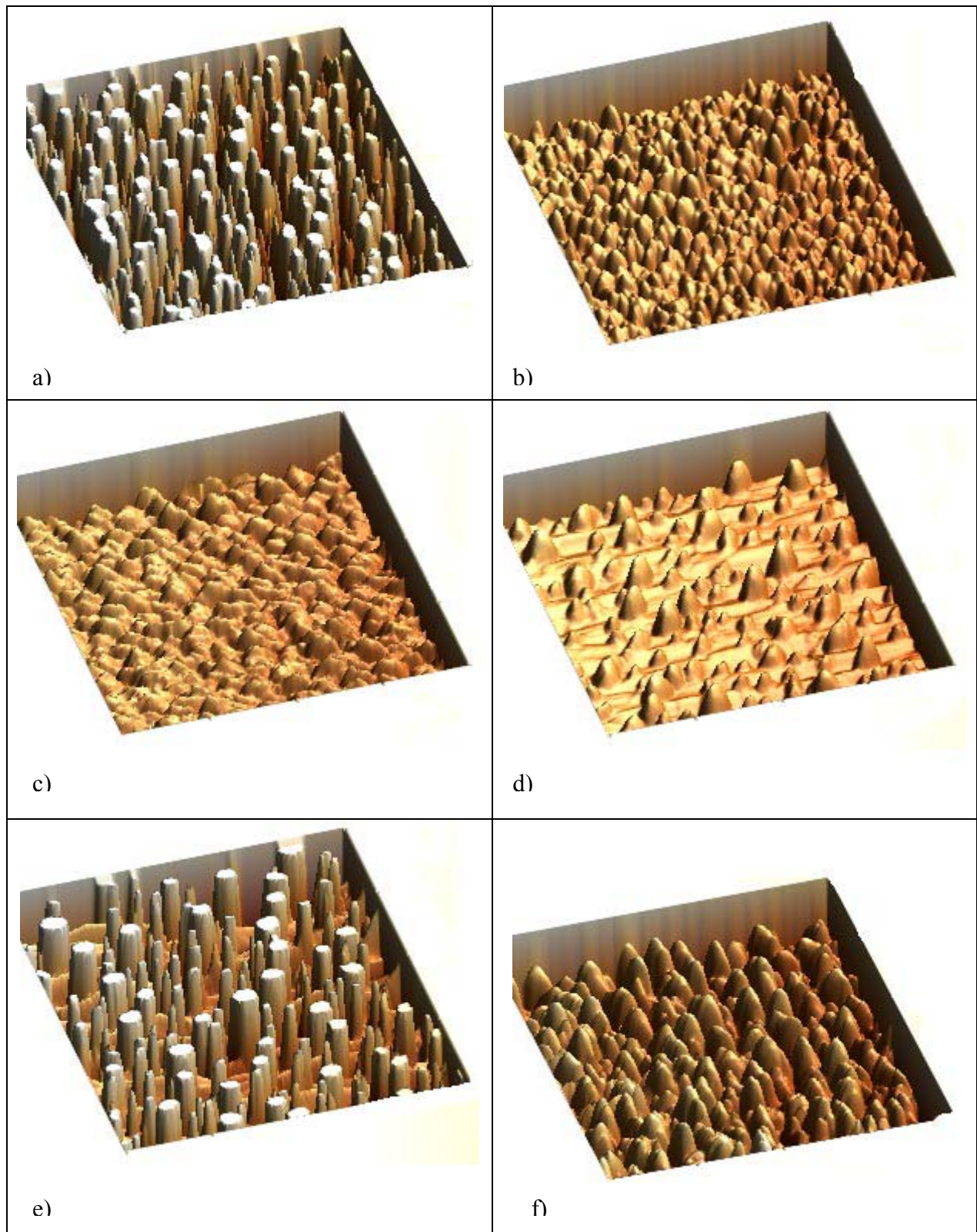


Figure 13 : Images AFM 2D des échantillons traités à 300 eV a) après bombardement ; c) après nitruration ; e) après recuit et des échantillons traités à 500 eV b) après bombardement ; d) après nitruration ; f) après recuit.

Ces cônes sont constitués d'indium métallique qui s'est aggloméré du au départ préférentiel du phosphore sous l'effet du bombardement ionique.

Lorsqu'on fait la nitruration, nous remarquons que la taille des cônes devient plus faible. Les atomes d'azote se lient avec les atomes d'indium présents à la surface. Cependant nous observons que les cônes de l'échantillon bombardé à 500eV de taille plus importante. En effet, la quantité d'indium à la surface était telle que nous n'avons pas assez d'azote pour nitrurer cette surface. Enfin après le recuit, il apparaît de nouveau des cônes plus hauts que lors de la nitruration.

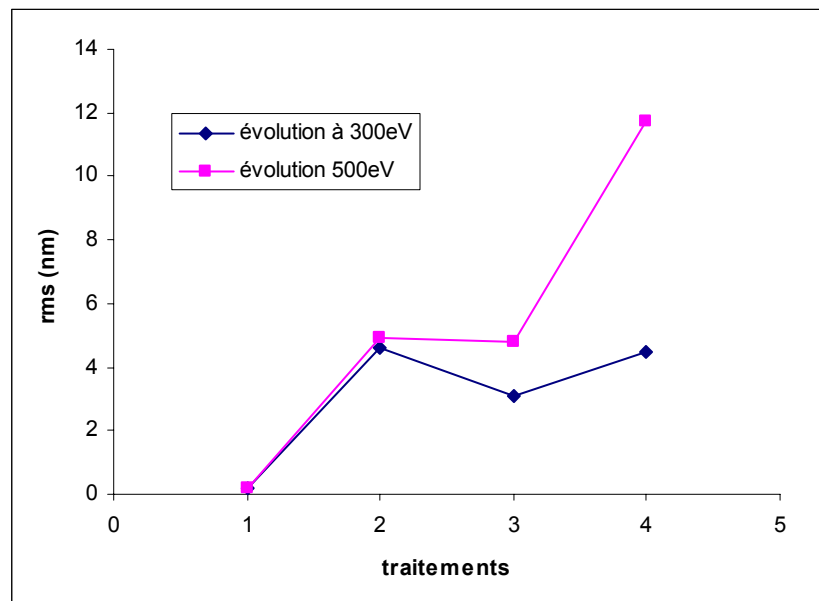
Pour l'ensemble des échantillons les dimensions des structures obtenues (hauteur, diamètre) et la rugosité de surface résultante sont résumées dans le tableau 4 suivant. Ce sont des structures de taille nanométrique qu'on espérait réaliser.

	Echantillon	Hauteur des structures	Diamètre des structures	Rms
E = 300eV	2104B (bombardé)	20 à 25 nm	2 populations 25 à 35nm 50 à 75 nm	4,670 nm
	2104A (bombardé, nitruré)	35 à 45 nm	Forme ovale Largeur : 20 à 30 nm Longueur : 75 à 100nm	3,070 nm
	2704 (bombardé, nitruré, recuit)	35 à 45 nm	2 populations 30 nm 80 nm	4,471 nm
E = 500eV	2104C (bombardé)	35 à 40 nm	20 à 35 nm	4,904 nm
	2604A (bombardé, nitruré)	60 à 70 nm	2 populations 20 à 40 nm 60 à 80 nm	4,821 nm
	2604B (bombardé, nitruré, recuit)	60 à 70 nm	Forme ovale Largeur : 40 nm Longueur : 100 nm	11,731 nm

Tableau 4 : tableau récapitulatif des valeurs de dimensions des structures obtenues sur les différents échantillons ainsi que de la rugosité de surface

Dans le tableau récapitulatif, pour les deux énergies utilisées la rugosité moyenne de surface augmente fortement lorsque l'on passe de la surface d'InP (100) initialement 0,2 nm à une surface bombardée. Lorsque l'on nitre cette surface la rugosité diminue. Lorsqu'enfin on recuit l'échantillon la rugosité augmente à nouveau et très fortement pour l'énergie de 500eV. La nitruration de ces deux surfaces très différents a été réalisée à l'aide des paramètres optimisés pour des surfaces bombardées avec les paramètres suivants : 300eV , 2 μ A/cm², 15-20 minutes.

On peut également tracer la courbe d'évolution de la rugosité moyenne de surface en fonction des différents traitements subis par les échantillons figure 14. Pour les traitements en abscisse 1) InP plan, 2) InP bombardé, 3) InP nitruré, 4) InP recuit



Les couches d'InN jouent le rôle de passivation thermique. En effet, l'InP (100) commence à se dissocier aux alentours de 350°C. Le recuit réalisé ici est de 450°C, la rugosité de surface à 300eV reste raisonnable. A 500eV, on a une grande perturbation de la surface et ensuite pas assez d'azote pour nitrurer ce qui entraîne la dissociation de l'InP après recuit.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de réaliser l'imagerie des structures présentes sur le phosphore d'indium masqué par étude en microscopie de balayage. Il en ressort que sur les surfaces exposées à

l'érosion par les ions argon, des structures en piliers ou coniques apparaissent. Le phosphore d'indium soumis à un bombardement est érodé à sa surface se traduisant par le départ préférentiel du phosphore et la naissance de structures riches en indium. Les images MEB permettent enfin d'estimer la profondeur d'attaque des ions et d'en déduire la vitesse d'attaque en fonction du temps de bombardement auxquels sont soumis les échantillons. La profondeur augmente avec l'augmentation du temps de bombardement, tandis que la vitesse diminue puis devient constante. En nous appuyant sur les conclusions obtenues sur ces surfaces InP (100) masquées par un cache de Mo/Cu, nous avons voulu réaliser les mêmes tests sur des surfaces masquées par l'oxyde d'aluminium poreux, ayant des pores de dimensions nanométriques. Le recuit a pour conséquence la passivation thermique des couches InN créés. Nous observons une réapparition des cônes sur les surfaces recuites beaucoup plus prononcées pour une surface bombardée à 500eV.

3.7 Références

[1] B. Gruzza

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

[2] S.Kan, R.Liu, C.H. Sow, A.T.S. Wese, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res B* (2006).

[3] M.P. Seah, S.J. Spencer, P.J. Cumpson, J.E. Johnstone, *Appl. Surf.Sci* 144-145 (1999) 151-155

[4] Johan B. Malherbe, N.G Van der Berg, R.Q. Odendaal, F. Krok, M. Szymonski, *Sol. Ener. Mat & Sol. Cells* 90 (2006) 1504-1512.

[5] B. Ziberi, F. Frost, M. Tartz, H. Neumann, B. Rauschenbach, *Thin Sol. Films* 459 (2004) 106-110.

[6] F. Frost, D. Hirsch, A. Schindler, *Appli. Surf. Sci* 179 (2001) 8-12

4 CHAPITRE IV :

**Etude de faisabilité de nano-structures sur InP (100) avec masque AAO
(Anodic Aluminium Oxide)**

4.1 Introduction

Les premiers essais de réalisation de nano-structures sur InP (100) ont été développés à partir d'une grille de cuivre. Cependant, cette grille de cuivre ne possède pas des dimensions nanométriques ($60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$). C'est pourquoi nous avons fait appel à une autre technique qui est l'utilisation de films d'oxyde d'aluminium poreux comme masque pour imprimer des rangées de trous ordonnées de dimensions nanométriques.

La croissance des films d'oxyde d'aluminium sera réalisée par voie électrochimique. Ces films sont ensuite attaqués chimiquement pour réaliser des pores. Les films sont composés de rangées hexagonales de pores avec un diamètre allant de 15 à 100 nm et une épaisseur de 100 nm à quelques dizaines de microns. C'est une méthode originale et relativement rapide pour fabriquer des nano-structures. Des observations par microscopie électronique ont été réalisées au cours de ce stage afin de vérifier l'état de surface de ces films. Les films sont ensuite posés sur les surfaces d'InP (100).

4.2 La procédure de fabrication du masque d'alumine poreuse

La fabrication de masque à base d'oxyde d'aluminium ou Aluminium Oxide (AAO) a été assurée par O. Awitor à l'IUT de Clermont-Ferrand. Les différentes étapes sont résumées ci-après. La feuille d'aluminium de départ est pure à 99,999%.








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

Figure 1 : Résumé des différentes étapes de la fabrication d'un masque AAO

Nous le rappelons simplement ici.

L'anodisation

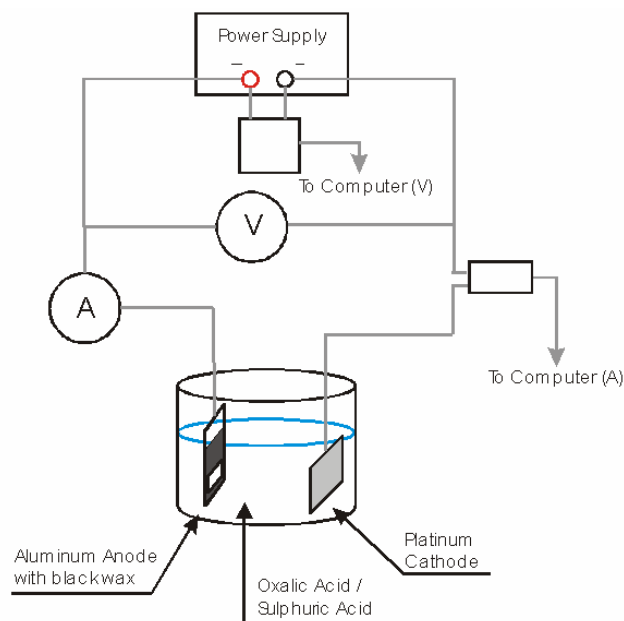
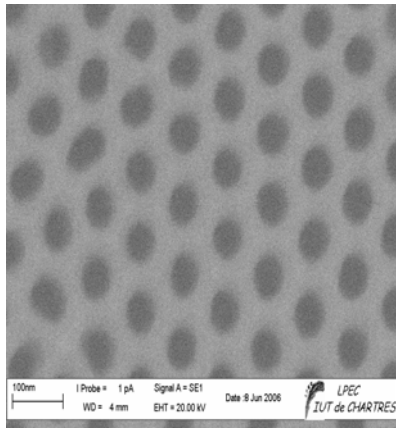


Figure 2 : Dispositif expérimental permettant de réaliser l'anodisation de l'aluminium

Afin de réaliser le masque AAO obtenu, des images MEB ont été réalisées (figure 3). Une fois le masque AAO déposé, les surfaces AAO/InP sont ensuite introduite sous ultra vide afin de subir un bombardement ionique d'argon.

Sur Si (111)



Sur Si (100)

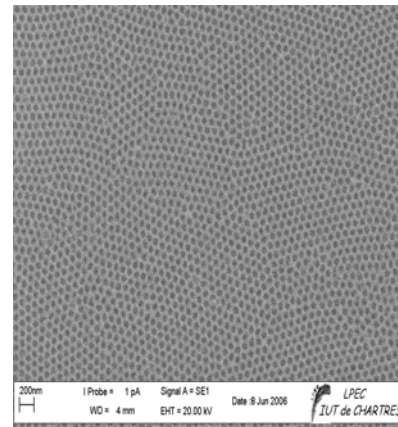


Figure 3 : Image MEB d'un masque AAO déposé sur Si (111) et Si (100)

4.3 Etude par microscopie à balayage

La taille des pores du masque AAO est de 50 nm, la distance entre eux est de 105 nm et le masque fait 1 μm d'épaisseur. Le bombardement à 300eV et à $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 15 minutes permet la formation de cristallites d'indium métallique à la surface pour un recouvrement de 25%. Nous avons choisi de reprendre ces paramètres mais d'augmenter le temps de bombardement. Nous avons alors bombardé cette surface AAO/InP (100) avec les paramètres suivants qui correspondent

Energie: 300eV Densité de courant : $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Temps: 1h 30 min Température: 20 °C Divergence du faisceau: 10°

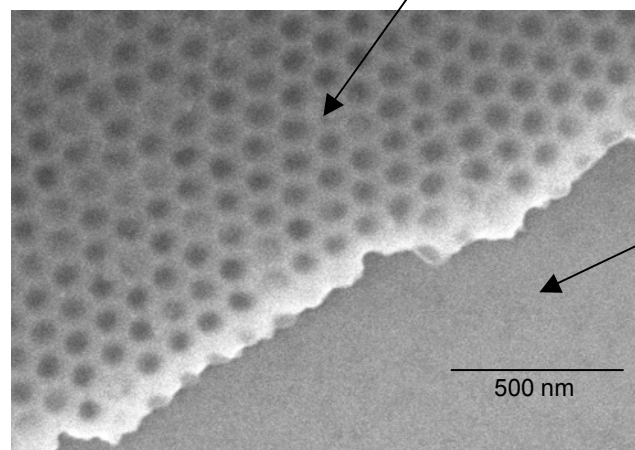
InP(100)

Masque
AAO

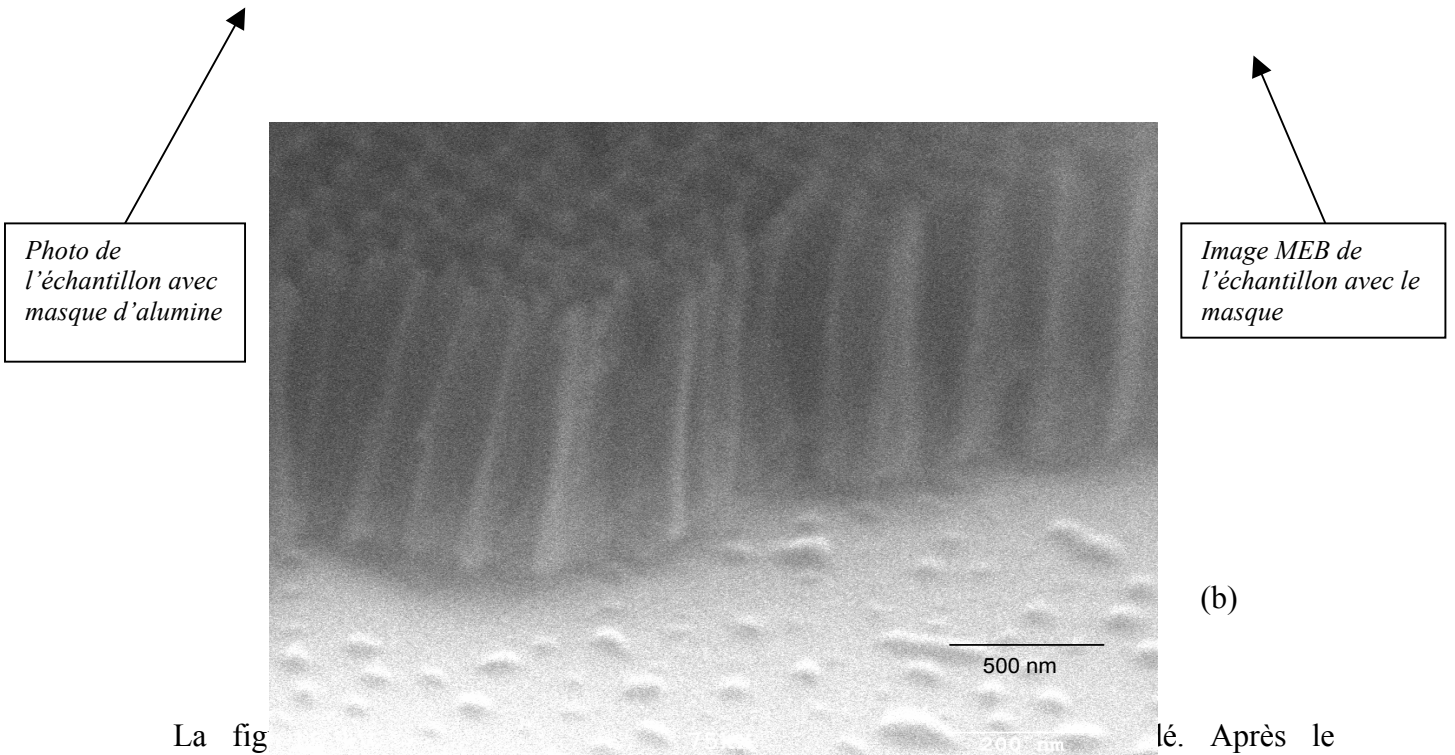


(a)

Masque AAO



InP(100)
non
masqué



La fig

lé. Après le

Figure 4 : Image MEB d'un masque AAO déposé sur InP(100) (InP avant bombardement (a) après bombardement (b))

On peut apercevoir de l'impact du bombardement sur la surface de InP (100). Nous observons une inhomogénéité des trous sur l'InP (100). Nous attribuons ceci à l'épaisseur du masque AAO.

Nous nous sommes posés plusieurs questions au vu de ce résultat. L'énergie des ions argon est-elle perturbée à basse énergie et à basse densité de courant par le masque ? La littérature suggère de travailler à des énergies plus élevées (keV) ou à de fortes densités de courant (souvent $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) [1, 2, 3, 4, 5]. Cependant, 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.

4.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer le travail amorcé en matière de bombardement d'un substrat de phosphure 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). Mais la complexité du processus d'interaction ion/solide nécessite de tester davantage les théories et de réaliser plus d'études expérimentales afin de faire des prédictions solides.

4.5 Références

- [1]. J.B. Malherbe, *crit.Rev. Solid State Mater. Sci.* 19 (1994) 129.
- [2] J.B. Malherbe, in: P. Chakraborty (Ed), *ion Beam Analysis of surfaces and interfaces of Condensed Matter Systems*, Nova Science, New York, 2003, p. 357 (Chapter 11)
- [3] M. A. Makew, R. Cuerno, A. -L Barabási, *Nucl. Instr. And Meth. B* 197 (2002), 185
- [4] Yoshihiko Yuba, Sumiaki Hazama, Kenji Gamo, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B* 206 (2003) 648-652.
- [5] B. Ziberi, F. Frost, M. Tartz, H. Neumann, B. Rauschenbach, *Thin Sol. Films* 459 (2004) 106-110.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au processus de fabrication de structures de taille nanométriques à la surface de l'InP (100) par utilisation d'un bombardement ionique (au travers d'une grille de cuivre) de faible énergie (300eV et 500eV) et de faible densité de courant (2-3 μ A/cm²). Les dimensions de ces structures et la rugosité de surface qui en résulte peuvent être contrôlées par les paramètres du processus de bombardement ionique (temps de bombardement, énergie des ions, angle d'incidence, densité de courant,...). C'est dans ce cadre que s'est inscrit le présent mémoire

Nous sommes partis d'un cache de Molybdène/Cuivre posé sur la surface de l'InP (100) et nous avons ensuite introduit l'ensemble dans un bâti ultra-vide afin d'effectuer les différentes étapes de traitements de surface. La première difficulté a été de positionner l'échantillon afin de réaliser le suivi de l'évolution de la surface par spectroscopie Auger. Nous nous sommes servis de la spectroscopie EPES, spectroscopie très sensible au numéro atomique des éléments et à l'énergie primaire du faisceau incident. Une fois l'échantillon correctement positionné en face de l'analyseur RFA, les spectres Auger du phosphore et de l'Indium ont été réalisés. Cependant, à cause de la faible intensité du signal recueilli par l'analyseur (due à la présence du cache de Mo/Cu et au peu de surface excitée), cette étude par spectroscopie Auger n'a pu être étendue. L'idée a donc été ensuite d'effectuer un suivi de la surface de l'InP (100) par microscopies MEB et AFM.

Sur la surface d'InP (100) bombardée par les ions argon, nous observons l'apparition de grains (2D) ou de cônes (3D) qui selon les travaux précédents de B.Gruzza, correspondant à la formation des cristallites d'indium. Grâce à l'imagerie MEB nous avons pu estimer la profondeur et la vitesse d'attaque des ions argon. Ces paramètres dépendent du temps de bombardement et de l'énergie des ions. Grâce à l'imagerie par AFM nous avons montré que les différents traitements (bombardement ionique, nitruration, recuit), font apparaître des structures de dimensions différentes (inférieures à 80 nm de hauteur et inférieures à 100 nm de diamètre), ce qui induit une variation dans la rugosité de surface. A une énergie donnée (300eV), la rugosité moyenne de surface caractérisée par le root-mean square (rms), est moins élevée après la nitruration qu'après le bombardement ionique. Il augmente à nouveau après le recuit de l'échantillon. Ce qui confirme les différents travaux réalisés dans la thèse de M. Petit

Enfin, en nous appuyant sur les observations faites au MEB et en AFM, nous avons étendu les tests à des surfaces InP (100) masquées par de l'oxyde d'alumine poreux (AAO),

dont les pores sont de dimensions nanométriques. Par ce procédé, nous avons montré qu'il était possible de réaliser les structures au travers des pores. Toutefois, des expériences supplémentaires doivent être menées pour maîtriser le processus de formation des nanostructures au travers du masque AAO. L'imagerie devra être couplée aux différentes spectroscopies électroniques présentes au LASMEA. De plus, l'équipe « Surfaces et Interfaces » est en train de se doter d'une imagerie Auger qui sera une technique très complémentaire.