

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen



Faculté des Sciences



Département de Physique
Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables

Mémoire de Magister en Physique
Option : Physique Energétique et Matériaux

Présenté par :

Mr. BENAMARA Mekki Abdelkader

Sur le Thème :

Caractérisations Electriques des Hétérostructures
à base d'InP nitruré

Soutenu le 2009, devant le jury:

Mr. B. BENYOUCEF	Professeur - Université de Tlemcen	Président
Mr. N.E. CHABANE SARI	Professeur - Université de Tlemcen	Rapporteur
Mr. K. GHAF FOUR	Professeur - Université de Tlemcen	Examineur
Mr. G. MERAD	Professeur - Université de Tlemcen	Examineur
Mr. B. BOUAZZA	M.C - Université de Tlemcen	Examineur

Remerciements

REMERCIEMENTS

En Premier lieu, je tiens à remercier mon encadreur Mr. N. CHAABANE SARI Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour sa rigueur scientifique, son enthousiasme et suivi, ses multiples compétences et son savoir. Je l'en suis redevable.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude au Mr. B. BENYOUCEF, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir accepter de consacrer une partie de son temps à l'étude de ce mémoire afin de présider mon jury ; ainsi que d'avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaires au niveau de l'Unité de Recherche pour les Matériaux et les Energies Renouvelables (URMER) pour la réalisation de ce projet.

Mes remerciements les plus sincères vont également à Mr. G. MERAD, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, Mr. K. GHAF FOUR, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen ainsi que Mr. B. BOUAZZA , Maître de Conférence à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepter de faire partie du jury.

Il m'est agréable de remercier vivement, Mme Z. SAID AINE pour son aide et ses conseils si précieux ; qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Enfin, Une mention très particulière est adressée à mon épouse Abbassia qui a été toujours présente, qui m'a soutenue, aidée et encouragée tout au long de mon cursus.

Je ne remercierais jamais assez mes collègues de promotion Magister et Ecole doctorale pour leur aide, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Dédicaces

A mes parents
A mon épouse
A ma fille Yasmine
A mon fils Ahmed
A mon Frère & à mes Sœurs
A mes Nièces & Neveux
A toute ma famille

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	07
-------------------	----

CHAPITRE I

INTRODUCTION.....	11
-------------------	----

I.1 MODELE GENERAL D'UN CONTACT M-S.....	11
--	----

I.1.1 Diagramme énergétique du modèle généralisé.....	11
---	----

I.2 ZONE DE CHARGE D'ESPACE.....	14
----------------------------------	----

I.3 MECANISMES DE CONDUCTION DANS UN CONTACT (M-S).....	18
---	----

I.3.1 Emission par dessus la barrière.....	20
--	----

I.3.1.1. Théorie de l'émission

thermoionique.....	21
--------------------	----

I.3.1.2 Courant d'émission thermoionique assistée par effet de

champ.....	23
------------	----

I.3.1.3 Théorie de la

diffusion.....	24
----------------	----

I.3.1.4 Théorie d'émission thermoionique-diffusion

.....	25
-------	----

I.4 CONDUCTION DANS LE MODELE GENERALISE	28
--	----

CONCLUSION.....	29
-----------------	----

<i>Références bibliographiques</i>	3
--	---

0

CHAPITRE II

INTRODUCTION.....	33
-------------------	----

II.1 Dispositif expérimental	33
II.1.1 Bâti ultravide.....	33
II.1.1.1 Système de pompage et de contrôle du vide.....	34
II. 1.1.2 Les différents éléments du bâti ultravide.....	36
<i>II.1.1.2.a Le canon à ions</i>	36
<i>II.1.1.2.b Le canon à électrons</i>	37
<i>II.1.1.2.c Le porte échantillon</i>	37
<i>II.1.1.2.d La source de production d'azote</i>	39
II.1.2 Le système d'analyse	40
II.1.2.1 L'analyseur à champ retardateur (RFA)	40
II.2 Techniques d'analyses	43
II.2.1 L'interaction élastique.....	43
II.2.2 Le libre parcours moyen inélastique.....	44
II.2.3 Réponse d'un substrat à une excitation électronique.....	45
II.2.4 Spectroscopie des électrons Auger (A.E.S)	47
II. 2.4.a. Energies des électrons Auger.....	48
<u>II.2.5 Acquisition et traitement des données</u>	49
<u>II.2.5.a Acquisition des spectres Auger : le logiciel SPECTRO</u>	49
II.2.5.b Le programme CALCULUS.....	53
II. 3 Description des bancs de caractérisations électriques	54

II. 3.1 Description du banc de mesures I(V)	54
II. 3.2 Description du banc de mesures C(V)	55
CONCLUSION	57
<i>Références bibliographiques</i>	58

CHAPITRE III

INTRODUCTION	61
III.1 Préparation des surfaces d'InP (100) avant nitruration	61
III.1.1 Préparation chimique des substrats d'InP (100)	61
III.1.2 Bombardement ionique des substrats d'InP (100) avec des ions Ar ⁺	63
III.2 Analyse structurale après bombardement ionique	67
III.2.1 La transition In _{MNN} : suivi en AES	67
III.2.2 La transition P _{LMM} : Suivi en AES	69
III.3 Elaboration des structures InN/InP	71
III.3.1 Intérêt	71
III.3.2 Nitruration des surfaces d'InP	71
III.3.3 Analyses structurales après nitruration	72
III.3.3.1 La transition In _{MNN} : suivi en AES	72
III. 3.3.2 Résumé du processus de nitruration et modélisations	
théoriques	74
III.3.3.2.a Modélisation théorique des résultats Auger de la transition d'indium In _{MNN}	
.....	75

III.3.3.3 Etude du pic Auger du phosphore : transition P_{LM}	78
III.3.3.3.a La transition P_{LMM} : évolution du rapport du phosphore (P-N)/(P-In)	78
III.3.3.3.b Modélisation théorique du pic Auger de phosphore	82
III.3.3.4 Interprétation des résultats spectroscopiques	84
III.4 Caractérisations électriques	85
III. 4.1 Caractérisation Courant-Tension	85
<i>III. 4.1.a Extraction des différents paramètres des structures nitrurées</i>	88
III. 4.2 Caractérisation capacité-tension	91
<i>III. 4.2.a Extraction des différents paramètres des structures nitrurées</i>	92
CONCLUSION	96
<i>Références bibliographiques</i>	99
CONCLUSION GENERALE.....	102

Introduction

INTRODUCTION

Les nitrures d'éléments III, tel que GaN, AlN, InN sont des matériaux semiconducteurs ayant un fort potentiel pour la micro et la nano électronique grâce à leurs propriétés réfractaires qui permettent d'envisager leur application dans des environnements hostiles (haute température, 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 qui s'est avéré avoir des propriétés supérieures aux autres III-N notamment en ce qui concerne la faible masse effective ainsi que la grande mobilité des électrons. Les semiconducteurs à base de nitrure d'indium peuvent être utilisés pour réaliser des diodes émettrices dans l'infrarouge, des transistors à effet de champs, des structures métal/semiconducteur ainsi que pour des structures de basse dimensionnalité. De plus, l'InN apparaît depuis peu de temps comme un matériau potentiel pour des applications photovoltaïques. 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 ultrafine permettant de faire le lien entre le substrat et le composé nitruré tout en diminuant les contraintes introduites par différences de propriétés entre les deux.

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la réalisation de couches minces d'InN sur InP(100). L'InN est le semiconducteur 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 d'une grande pureté (ne contenant pas de carbone, d'oxygène etc.) mais aussi doit être cristalline de manière à permettre une reprise d'épitaxie par la suite. Afin de réaliser une surface apte pour la croissance de couches épaisses, ces couches élaborées peuvent

jouer le rôle de couches « tampons » pour la croissance de films d'InN plus épais ; et permettre d'obtenir des hétérostructures de bonne qualité électrique et cristallographique.

Ce mémoire est consacré à la nitruration de surface d'InP(100) ; nous présentons les résultats obtenus lors de la nitruration de surface d'InP(100) riche en indium obtenue par bombardement ionique des substrats InP(100) nettoyés chimiquement. L'incorporation d'azote et donc la croissance de couches d'InN sur InP n'a pu être possible qu'après la maîtrise de la surface de départ de l'InP(100). En effet, les îlots d'indium métalliques doivent être créés sur la surface en quantité contrôlée et jouent le rôle de précurseurs pour le processus de nitruration. Les étapes d'élaboration des structures InN/InP ont été suivies pas à pas à l'aide des spectroscopies Auger in-situ qui est une spectroscopie très sensible aux toutes premières couches atomiques du substrat.

L'objectif était d'élaborer de fines couches d'InN (de l'ordre de deux monocouches atomiques) à partir d'une surface d'InP(100) riche en indium et de caractériser ces couches pour déterminer leurs potentialités dans le domaine de l'électronique. Dans un premier temps, des analyses in situ par spectroscopie Auger (AES) au cours de l'élaboration de couches de quelques dizaines d'Angstroms d'épaisseur, ont permis d'accéder à des informations sur la nature de l'interface et des mécanismes de formation de ces films nitrurés. Ces analyses ont été complétées en seconde étape par des études ex-situ effectuées par des mesures courant-tension et capacité-tension. Ces mesures nous ont permis de relier la qualité électrique de ces couches aux processus d'élaboration sous ultravide.

La rédaction de ce mémoire se résume en trois principaux chapitres :

- ✚ Des rappels théoriques sur le comportement électrique des structures métal-semiconducteur font l'objet du premier chapitre.
- ✚ Dans le deuxième chapitre nous nous sommes intéressés au dispositif expérimental qui a servi à l'élaboration des couches de nitrures. Les différentes techniques d'analyse de surfaces AES employées pour contrôler le processus de nitruration et la composition surfacique des substrats nitrurés ainsi que les systèmes de mesures de caractéristiques électriques sont détaillés.
- ✚ Le troisième chapitre se compose de deux parties distinctes :

- Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étape de l'élaboration des couches atomiques de nitrure d'indium sous ultraviolet tout en effectuant un suivi des étapes du processus par des analyses in situ de la surface par des spectroscopies Auger. Des modèles théoriques basés sur une description couche par couche des structures étudiées sont aussi présentés, ils permettent de donner un aspect quantitatif des signaux Auger relevés lors du processus de la nitruration ce qui nous renseigne sur l'état de la surface des substrats de phosphore d'indium.
- Dans une deuxième partie de ce dernier chapitre, nous présentons les résultats de caractérisations électriques obtenus pour différentes structures nitrurées ceci afin d'extraire les différents paramètres électriques de ces dispositifs. Ces résultats sont commentés par des interprétations et par une corrélation entre les résultats électriques et surfaciques.

Chapitre I

Partie Electrique – Rappels Théoriques

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous analysons le modèle général de contact métal-semiconducteur (M-S), que nous réduirons par la suite au cas particulier d'un contact dépourvu de toute couche d'interface. Nous décrivons dans chacun des cas l'ensemble des mécanismes de transport de charges à travers la barrière métal-semiconducteur et le comportement de la hauteur de barrière dans les divers cas cités.

I.1 MODELE GENERAL D'UN CONTACT Metal-Semiconducteur

Une diode Schottky est obtenue par la mise en contact d'un métal et d'un semiconducteur (M-S). Au moment du contact, une barrière est formée à l'interface métal semiconducteur (voir figure [I.1]).

Nous appelons modèle général de contact métal-semiconducteur, un contact doté d'une couche d'interface [1]. Nous entendons par couche d'interface la présence d'une couche d'oxyde ou d'impuretés qui peuvent se déposer à l'interface lors de l'élaboration des contacts [2,3], qui entraîne la présence d'états d'interface.

I.1.1 Diagramme énergétique du modèle généralisé

Le diagramme énergétique d'une structure M-S non polarisée ($V=0$) avec un substrat de type n est représenté par la figure [I.1].

Pour établir l'expression donnant la hauteur de barrière ϕ_{Bn} , il faut adopter que l'épaisseur de la couche d'interface δ de très faible dimension et transparente aux électrons.

En fait le concept de base de ce modèle introduit l'existence d'un dipôle dû aux états de surface. Ainsi, on définit $q\phi_0$ l'énergie qui correspond à ces états de surface distribués de façon continue dans la bande interdite.

L'expression de la densité de charges correspondantes Q_{ss} à l'équilibre thermodynamique est donnée par [4] :

$$Q_{ss}(0) = -qN_{ss}(E_g - q\phi_0 - q\phi_{Bn} - q\Delta\phi) \quad \text{[I.1]}$$

où N_{ss} , E_g , $\Delta\phi$ sont respectivement la densité d'état d'interface, l'énergie de la bande interdite et l'abaissement de la barrière par l'effet Schottky. La quantité ϕ_{Bn} est la hauteur de barrière.

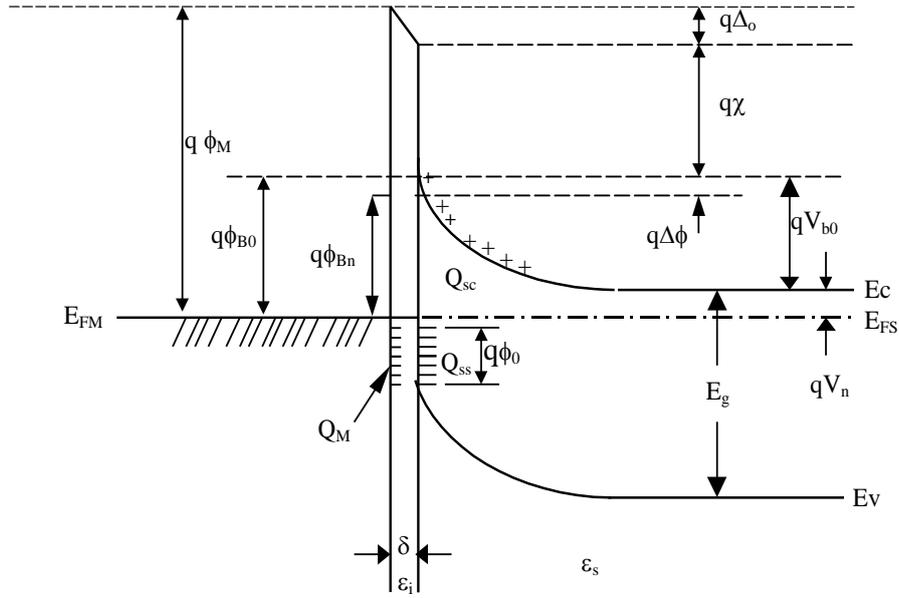


Figure [I-1]: **Diagramme énergétique du modèle généralisé d'un contact M-S à l'équilibre thermodynamique.**

La densité de charge d'espace positive Q_{ss} localisée dans la zone de déplétion du semiconducteur à l'équilibre thermodynamique est exprimée par :

$$Q_{sc}(0) = \left[2q\epsilon_s N_d \left(\phi_{Bn} - V_n + \Delta\phi - \frac{kT}{q} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad [1.2]$$

où ϵ_s , N_d sont respectivement la permittivité et le dopage du semiconducteur et V_n représente la différence de potentiel entre la bande de conduction E_c et le niveau de Fermi E_{FS} du semiconducteur.

A cause de la neutralité électrique et en l'absence de charge d'espace dans la couche interfaciale, il se développe sur la surface du métal une charge négative de densité Q_m donnée par :

$$Q_m(0) = -[Q_{sc}(0) + Q_{ss}(0)] \quad [1.3]$$

Soit Δ_0 le potentiel existant dans l'interface d'épaisseur δ à l'équilibre thermodynamique, en appliquant la loi de Gauss à la charge Q_m , il vient :

$$\Delta_0 = -\delta \frac{Q_m(0)}{\epsilon_i} \quad [1.4]$$

où ϵ_i est la permittivité diélectrique de la couche d'interface.

Nous pouvons également, d'après le diagramme de bandes d'énergie de la figure [I.1], écrire :

$$\Delta_0 = \phi_m - (\chi + \phi_{Bn} + \Delta\phi) \quad [1.5]$$

où χ représente l'affinité électronique du semiconducteur et ϕ_m le travail de sortie du métal.

En éliminant Δ_0 des équations [I.4] et [I.5] et en remplaçant Q_m par son expression donnée par l'équation [I.3], nous trouvons :

$$\phi_m - \chi - \phi_{Bn} + \Delta\phi = \left[\frac{2q\epsilon_s N_d \delta^2}{\epsilon_i^2} \left(\phi_{Bn} + \Delta\phi - V_n - \frac{kT}{q} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{qN_{ss}\delta}{\epsilon_i} (E_g - q\phi_0 - q\phi_{Bn} - \Delta\phi) \quad [1.6]$$

Si on adopte que la couche d'interface δ est suffisamment fine et le dopage du semiconducteur est inférieur 10^{18} cm^{-3} ($N_d < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ainsi que la permittivité du semiconducteur ($\epsilon_s \approx 10\epsilon_i$), on peut exprimer la hauteur de barrière en présence des états d'interface comme suit [3] :

$$\phi_{Bn} = \beta(\phi_m - \chi) + (1 - \beta) \left(\frac{E_{fg}}{q} - \phi_0 \right) - \Delta\phi \quad [1.7]$$

avec

$$\beta = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + q^2 \delta N_{ss}} \quad [1.8]$$

Nous faisons remarquer que si la densité d'état de surface est infiniment grande, le facteur β tend vers zéro ($\beta \rightarrow 0$). Nous retrouvons alors la valeur limite de la hauteur de barrière. Par contre dans

le cas où il y a absence totale d'états de surface, le facteur β tend vers un ($\beta \rightarrow 1$) et nous nous retrouvons dans le cas d'un contact métal-semiconducteur idéal [5].

I.2 ZONE DE CHARGE D'ESPACE

L'étude de la zone de charge d'espace d'une diode Schottky revient à retrouver l'expression de la capacité en fonction de la tension de polarisation en présence et en absence de la densité d'état de surface.

Pour cette étude, nous supposons le semiconducteur homogène avec une densité de donneurs N_d .

D'autre part, nous ferons les hypothèses suivantes :

- ❖ les donneurs sont tous ionisés à la température ambiante ;
- ❖ la zone de charge d'espace est dépourvue de porteurs libres.

La figure [I.2] représente le diagramme énergétique hors équilibre thermodynamique du contact M-S ($V \neq 0$). On peut écrire les expressions [I.1] et [I.2] sous la forme :

$$Q_{ss}(V) = -qN_{ss}(E_g - V_n - V_b - \phi_0) \quad \text{[I.9]}$$

$$Q_{sc}(V) = \left[2q\epsilon_s N_d \left(V_b - \frac{kT}{q} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{[I.10]}$$

où

$$V_b = V_{b0} - V \quad \text{[I.11]}$$

avec V_{b0} , V_b sont respectivement le potentiel de diffusion à l'équilibre et hors l'équilibre thermodynamique.

En se basant sur le diagramme énergétique représenté par la figure [I.2], on peut écrire :

$$\phi_m - \phi_s - V = V_b + \Delta \quad \text{[I.12]}$$

où Δ est le potentiel développé à l'interface pour une tension de polarisation V définie par :

$$\Delta = \frac{\delta}{\epsilon_i} [Q_{sc}(V) + Q_{ss}(V)] \quad \text{[I.13]}$$

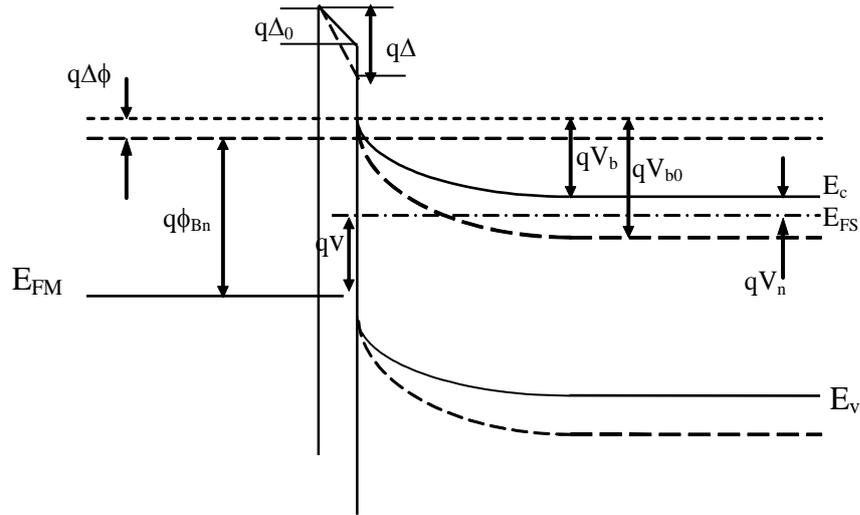


Figure [1.2]: **Diagramme énergétique du modèle généralisé d'un contact M-S hors équilibre thermodynamique.**

En quasi-statique et pour un signal de modulation donné, la tension de polarisation change de V à $V+dV$. En substituant l'équation [I.13] dans la relation [I.12] et par différentiation de l'expression trouvée, on obtient :

$$dV = -dV_b - \frac{\delta}{\epsilon_i} [dQ_{sc}(V) + dQ_{ss}(V)] \quad \text{[I.14]}$$

or

$$dQ_{ss}(V) = qN_{ss} dV_b \quad \text{[I.15]}$$

et

$$dQ_{sc}(V) = C_{sc} dV_b \quad \text{[I.16]}$$

avec

$$C_{sc}(V) = \left(\frac{q\epsilon_s N_d}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(V_b - \frac{kT}{q} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{[I.17]}$$

En remplaçant dans l'équation [I.14], les valeurs de dQ_{sc} et dQ_{ss} , par les expressions données dans les relations [I.15] et [I.16], on obtient :

$$\frac{dV_b}{dV} = -\frac{1}{(1 + \alpha) + C_{sc} / C_i} \quad \text{[I.18]}$$

où C_i est la capacité de la couche d'interface définie par [6] :

$$C_i = \frac{\epsilon_i}{\delta} \quad \text{[I.19]}$$

et α est une constante donnée par :

$$\alpha = \frac{qN_{ss}\delta}{\epsilon_i} \quad \text{[I.20]}$$

La capacité C de la structure est définie par [7] :

$$\begin{aligned} C(V) &= \frac{-dQ_{sc}}{dV} = -\frac{dQ_{sc}}{dV_b} \left(\frac{dV_b}{dV} \right)_{ac} \\ &= C_{sc} \left(\frac{dV_b}{dV} \right)_{ac} \end{aligned} \quad \text{[I.21]}$$

Pour les fréquences suffisamment hautes, les états de surface ne suivent pas le signal de modulation (a.c), donc l'équation [I.14] devient :

$$dV = -dV_b - \frac{\delta}{\epsilon_i} C_{sc} dV_b \quad \text{[I.22]}$$

En substituant l'équation [I.22] dans [I.16], l'expression de la capacité de la structure est :

$$C = \frac{C_{sc} C_i}{C_{sc} + C_i} \quad \text{[I.23]}$$

Pour pouvoir exploiter cette caractéristique, il est préférable de représenter la variation linéaire de la capacité en fonction de la tension appliquée ; c'est pourquoi, nous représentons généralement C^{-2} en fonction de la tension appliquée V :

$$\begin{aligned} \frac{dC^{-2}}{dV} &= \frac{2}{C} \frac{dC_{sc}^{-1}}{dV_b} \left(\frac{dV_b}{dV} \right)_{qs} \\ &= -\frac{2}{q\epsilon_s N_d} \left(\frac{C_{sc} + C_i}{C_{sc} + (1 + \alpha C_i)} \right) \end{aligned} \quad \text{[I.24]}$$

Si la couche d'interface δ est très mince, on a $C_i \gg C_{sc}$ donc $C = C_{sc}$. Cependant, l'expression de $dC^{-2}(V)/dV$ s'écrit :

$$\frac{dC^{-2}}{dV} = -\frac{1}{(1+\alpha)} \frac{2}{q\epsilon_s N_d} \quad [\text{I.25}]$$

Connaissant l'ordre de grandeur de la densité d'état d'interface N_{ss} et l'épaisseur de la couche d'interface, on peut évaluer la concentration des donneurs N_d à partir de la pente de la caractéristique $C^{-2}(V)$.

Le potentiel de diffusion V_{b0} peut être déterminé à partir de la droite d'interpolation de la caractéristique C^{-2} d'où :

$$\begin{aligned} C^{-2} &= \left[\frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_i} \right]^2 \\ &= \left(\frac{2}{q\epsilon_s N_d} \right) \left[\left(V_b - \frac{kT}{q} \right) + \frac{V_1}{4} + V_1^{1/2} \left(V_b - \frac{kT}{q} \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad [\text{I.26}]$$

avec

$$V_1 = \frac{2q\epsilon_s N_d \delta^2}{\epsilon_i^2} \quad [\text{I.27}]$$

En tenant compte de la relation existant entre V_b et V dans l'équation [I.11], on peut écrire :

$$C^{-2} = \left(\frac{2}{q\epsilon_s N_d} \right) \left[\left(V_{b0} - V - \frac{kT}{q} \right) + \frac{V_1}{4} + V_1^{1/2} \left(V_{b0} - V - \frac{kT}{q} \right)^{1/2} \right] \quad [\text{I.28}]$$

L'intersection de la droite d'interpolation avec l'axe des tensions au point V_0 correspond à une capacité nulle ($C^{-2}=0$), donc le deuxième terme de l'équation [I.28] doit être nul, la solution donne :

$$V_0 = V_1^{1/2} \left(V_{b0} - \frac{kT}{q} \right)^{1/2} + (1+\alpha) \left(V_{b0} - \frac{kT}{q} \right) + (1-\alpha) \frac{V_1}{4} \quad [\text{I.29}]$$

Si le dopage du semiconducteur N_d est faible et l'épaisseur de la couche d'interface δ est fine, on peut simplifier l'expression [I.29] à :

$$V_0 = (1+\alpha) \left(V_{b0} - \frac{kT}{q} \right) \quad [\text{I.30}]$$

Dans le cas où il y a absence totale des états d'interface N_{ss} , le facteur α tend vers zéro ($\alpha \rightarrow 0$) nous retrouvons l'expression de la pente dC^{-2}/dV d'un contact métal-semiconducteur idéal [8]:

$$\frac{dC^{-2}}{dV} = \left(-\frac{2}{q\epsilon_s N_d} \right) \quad [1.31]$$

et le potentiel de diffusion donné par l'équation [I.30] se simplifie à :

$$V_{b0} = V_0 + \frac{kT}{q} \quad [1.32]$$

I.3 MECANISMES DE CONDUCTION DANS UN CONTACT (Metal-Semiconducteur)

Dans ce paragraphe, nous allons exposer les différents mécanismes de conduction du courant dans le contact métal- semiconducteur. Nous donnons l'expression du courant dans le modèle simple pour étudier les différents phénomènes qui interviennent dans cette conduction puis nous passons au modèle général.

Les processus de conduction dans un contact Schottky sont essentiellement dus aux porteurs majoritaires.

Plusieurs mécanismes sont à l'origine de ce transport, et peuvent se manifester simultanément ou séparément.

Les différents mécanismes de transport de charges à travers une barrière Schottky, du semiconducteur vers le métal [3, 9], sont représentés par la figure [I.3].

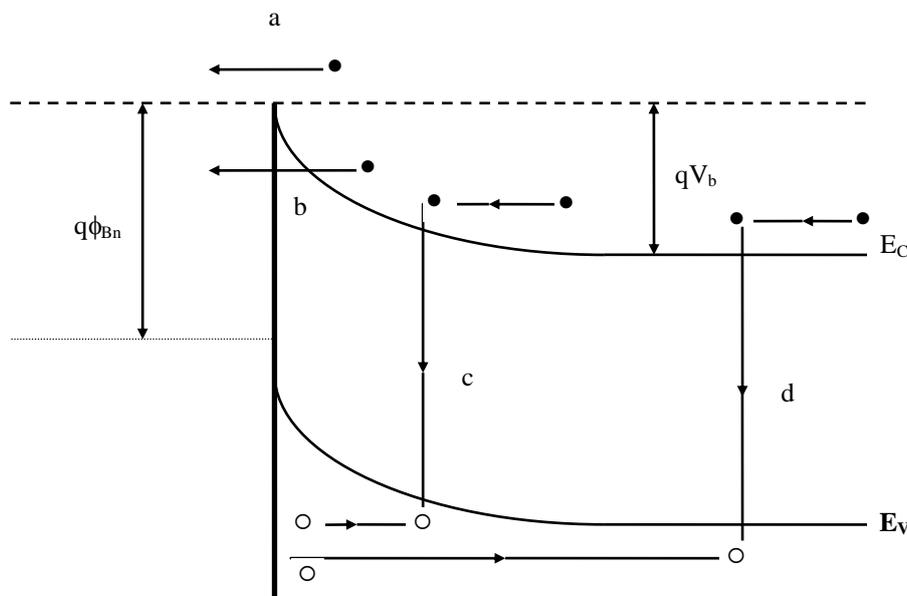


Figure [I.3]: Mécanismes de transport à travers une barrière Schottky sous polarisation directe.

a)- Emission d'électrons par dessus la barrière qui comprend d'une part, le modèle de diffusion existant dans des semiconducteurs faiblement dopés et d'autre part, le modèle thermoïonique se manifestant dans une gamme de dopages relativement élevés.

b)- Emission par effet tunnel se faisant à travers la barrière. Ce phénomène intervient pour des dopages très élevés et dépend de la température ;

c)- Recombinaison dans la zone de charge d'espace ;

d)- Recombinaison dans la région neutre appelée encore injection de trous.

Le processus d'émission d'électrons, par dessus la barrière, est le plus intéressant puisqu'il définit le bon fonctionnement du contact métal–semiconducteur. De ce fait, nous nous intéressons, particulièrement, à la présentation des théories dans ce cas d'émission.

I.3.1 Emission par dessus la barrière

Le courant des majoritaires est conditionné par divers phénomènes physiques dans les différentes régions de la structure. En effet, à l'interface, il est conditionné par l'émission thermoïonique par dessus la barrière de potentiel. Dans la zone de charge d'espace du semiconducteur, il est régi par les phénomènes de diffusion.

Nous considérons successivement chacune de ces régions, dans une structure métal-semiconducteur idéale de type n, avec $\phi_m > \phi_s$ (voir figure [I.4]).

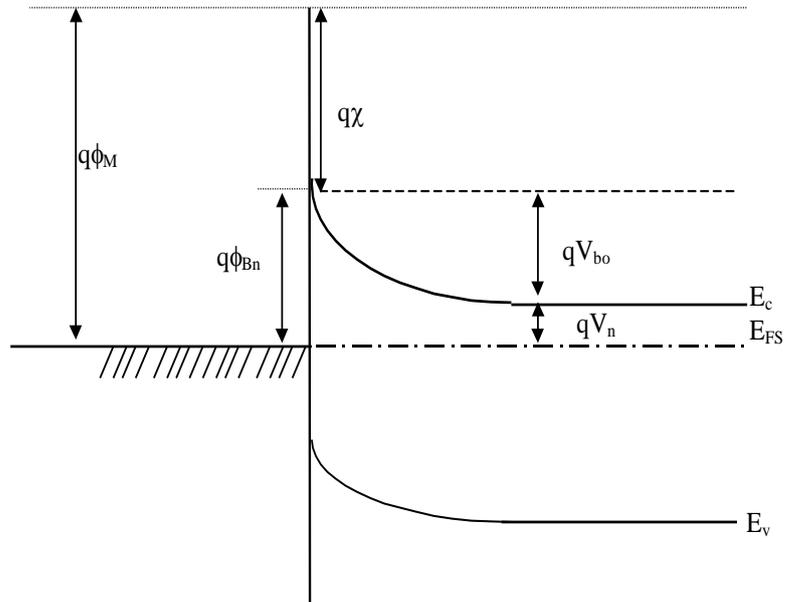


Figure [I.4]: Diagramme énergétique d'un contact M-S idéal à l'équilibre thermodynamique.

I.3.1.1. Théorie de l'émission thermoïonique

La théorie de l'émission thermoionique a été abordée par de nombreux auteurs [3, 10, 11]. Le courant dû à cet effet provient des électrons ayant une énergie supérieure à celle de la hauteur de barrière de potentiel. Sa validité repose sur le respect des hypothèses suivantes :

- ✚ les électrons à l'interface du semiconducteur sont en équilibre thermique avec ceux du volume ;
- ✚ le flux du courant n'affecte pas l'équilibre ;
- ✚ la hauteur de barrière est très supérieure au terme (kT/q) .

Dans ce cas, la densité de courant du semiconducteur vers le métal est alors déduite de la concentration des électrons avec une énergie suffisante afin de surmonter la barrière de potentiel :

$$J_{s \rightarrow m} = \int_{E_{FS} + q\phi_{Bn}}^{\infty} qv_x dn \quad [I.33]$$

où $E_{FS} + q\phi_{Bn}$ est l'énergie minimale requise et v_x la vitesse des porteurs dans la direction du transport.

La densité d'électrons possédant une énergie comprise entre E et $E+dE$ est donnée par :

$$dn = N(E).D(E)dE \quad [I.34]$$

où $N(E)$ et $F(E)$ sont respectivement la densité d'états et la fonction de distribution; ces grandeurs sont exprimées par :

$$N(E) = \frac{4\pi(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (E - E_c)^{1/2} \quad [I.35]$$

$$F(E) = \exp\left[\frac{-(E - E_c + qV_n)}{kT}\right] \quad [I.36]$$

En admettant que toute l'énergie des électrons, dans la bande de conduction, est cinétique, nous écrivons alors :

$$E - E_c = \frac{1}{2} m^* v_{ox}^2 \quad [I.37]$$

et par suite :

$$dn = 2\left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(\frac{-qV_n}{kT}\right) \exp\left(\frac{-m^* v_{ox}^2}{2kT}\right) 4\pi v_{ox}^2 dv_{ox} \quad [I.38]$$

d'où:

$$J_{s \rightarrow m} = \left(\frac{4qm^*k^2\pi}{h^3}\right) T^2 \exp\left(\frac{-qV_n}{kT}\right) \exp\left(\frac{-m^* v_{ox}^2}{2kT}\right) \quad [I.39]$$

m^* est la masse effective d'électron et v_{ox} est la vitesse minimale requise dans la direction x ; donc :

$$\frac{1}{2} m^* v_{ox}^2 = q(V_{b0} - V) \quad [I.40]$$

En remplaçant v_{ox} par son expression dans celle de $J_{s \rightarrow m}$, nous trouvons :

$$J_{s \rightarrow m} = A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}} e^{\frac{qV}{kT}} \quad [\text{I.41}]$$

A^* étant la constante de Richardson et est donnée par l'expression :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad [\text{I.42}]$$

Puisque la barrière, pour les électrons se déplaçant du métal vers le semiconducteur, ne varie pas sous l'effet de la polarisation, le courant dû à ces électrons ne varie pas et est égal à $J_{s \rightarrow m}$ pour une polarisation nulle :

$$J_{m \rightarrow s} = A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}} \quad [\text{I.43}]$$

La densité de courant totale, dans la structure, est par conséquent :

$$\mathbf{J}_t = A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) = \mathbf{J}_{st} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad [\text{I.44}]$$

où J_{st} est le courant de saturation retrouvé par le modèle d'émission thermoionique; ce courant a pour expression :

$$\mathbf{J}_{st} = A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}} \quad [\text{I.45}]$$

1.3.1.2 Courant d'émission thermoionique assistée par effet de champ

Si le transport du courant est contrôlé par l'émission thermoionique d'électrons assistés par effet de champ, la relation de la densité de courant J_{tc} (V) est exprimée par [12,13] :

$$\mathbf{J}_{tc} = \mathbf{J}_s e^{\frac{qV}{E_0}} \quad [\text{I.46}]$$

avec

$$E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{qE_{00}}{kT}\right) \quad [\text{I.47}]$$

E_{00} , E_0 représentent les énergies caractéristiques du semiconducteur relatives à la probabilité de transmission par effet tunnel, avec :

$$E_{00} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{N_d}{m^* \epsilon_s}} \quad [I.48]$$

où le facteur d'idéalité n est relié à l'énergie E_0 par la relation :

$$n = \frac{qE_0}{kT} \quad [I.49]$$

La densité du courant de saturation J_s par le mécanisme d'émission thermoionique d'électrons assisté par effet de champ est fonction de la température, de la hauteur de barrière et outre paramètre du semi conducteur. Ce mécanisme est limité par les valeurs de la température T qui vérifie :

$$kT > \frac{2qE_0}{\text{Ln}[4(\phi_{Bn} - V) / V_n]} \quad [I.50]$$

et

$$\frac{\cosh^2(qE_{00} / kT)}{\sinh^3(qE_{00} / kT)} < \frac{2(\phi_{Bn} + V_n - V)}{3E_{00}} \quad [I.51]$$

donc la densité du courant de saturation J_s est exprimée par :

$$J_s = qA^*T \frac{[\pi E_{00}(\phi_{B0} - V - V_n)]^{1/2}}{k \cosh(qE_{00} / kT)} \exp\left[-\frac{qV_n}{kT} - \frac{q(\phi_{B0} + V_n)}{E_0}\right] \quad [I.52]$$

Les équations [I.50] et [I.51] permettent de déterminer la gamme de température pour laquelle le transport du courant peut être expliqué par le mécanisme d'émission thermoionique assisté par effet de champ.

En haute température, dans le cas où $qE_{00} \ll kT$, l'équation [I.47] se réduit à $E_0 = kT/q$. La pente $1/E_0$ de la caractéristique $\text{Ln}(J_{TC}) = f(V)$ dépend directement de la température. Ce cas correspond de l'émission thermoionique.

En basse température, le paramètre E_0 est presque constant puisque le terme E_{00} est très supérieur à kT . Par conséquent, la pente de la caractéristique $\text{Ln}(J_{tc}) = f(V)$ est constante et est indépendante de la température. Le mécanisme dominant est donc l'émission par effet de champ [14].

I.3.1.3 Théorie de la diffusion

Dans ce cas, nous considérons les effets des collisions des électrons à l'intérieur de la zone de charge d'espace [15, 3]. La densité de courant des électrons à travers la zone de déplétion est donnée par la somme de la composante de courant de conduction et celle du courant de diffusion, en tenant compte des hypothèses suivantes :

- le libre parcours moyen des électrons est petit devant la largeur w de la zone de charge d'espace ;
- la hauteur de barrière est très supérieure au terme (kT/q) ;
- la concentration des porteurs aux points $x=0$ et $x= w$ est indépendante du flux du courant et est identique à celle de l'équilibre.

Le courant dans la zone de charge d'espace dépend du gradient de concentration $\partial n/\partial x$ et du champ électrique ξ ; par conséquent, il s'écrit sous la forme :

$$J(x) = \left[n(x)\mu_n \xi + D_n \frac{\partial n}{\partial x} \right] = qD_n \left[-\frac{qn(x)}{kT} \frac{\partial V(x)}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial x} \right] \quad [\text{I.53}]$$

où D_n est la constante de diffusion des électrons dans le semiconducteur définie par :

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{kT}{q} \quad [\text{I.54}]$$

En multipliant l'expression précédente par $e^{-qV(x)/kT}$ et en intégrant entre 0 et w , nous avons:

$$J \int_0^w e^{-\frac{qV(x)}{kT}} dx = qD_n \left[n(x)e^{-\frac{qV(x)}{kT}} \right]_0^w \quad [\text{I.55}]$$

En utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$\bullet \text{ pour } \begin{cases} V(0) = -\phi_{Bn} \\ n(0) = N_c e^{-\frac{q\phi_{Bn}}{kT}} \end{cases} \quad [\text{I.56}]$$

$$\bullet \text{ pour } \begin{cases} V(w) = -(V_n - V) \\ n(w) = N_c e^{-\frac{qV_n}{kT}} \end{cases} \quad [\text{I.57}]$$

substituant les équations [I.56] et [I.57] dans la relation [I.55], on obtient :

$$\mathbf{J}_d = \mathbf{J}_{sd} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad [\text{I.58}]$$

J_{sd} étant la densité de courant de saturation de la structure retrouvée par le modèle de diffusion et exprimée par :

$$\mathbf{J}_{sd} = \frac{q^2 \mathbf{D}_n N_c}{kT} \left[\frac{2qN_d (V_{b0} - V)}{\epsilon_s} \right]^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}} \quad [\text{I.59}]$$

I.3.1.4 Théorie d'émission thermoionique-diffusion

Des nombreux auteurs ont étudié les phénomènes de diffusion et de l'émission thermoionique [3, 15].

Dans les deux modèles, les expressions du courant sont proportionnelles à $(e^{qV/kT} - 1)$, la seule variation entre les deux modèles réside dans les expressions du courant de saturation J_{st} et J_{sd} .

La figure [I.5] présente le diagramme énergétique hors équilibre d'une diode Schottky.

L'expression de la densité de courant dans la zone de déplétion est définie par :

$$J_n = -q\mu_n n(x) \frac{d\phi(x)}{dx} \quad [\text{I.60}]$$

où μ_n , $\psi(x)$ sont respectivement la mobilité d'électrons et le potentiel électrostatique du semiconducteur et $n(x)$ est la densité d'électrons hors équilibre exprimée par :

$$n(x) = N_c \exp \left[-\frac{q(\phi(x) - \psi(x))}{kT} \right] \quad [\text{I.61}]$$

En remplaçant $n(x)$ par son expression donnée par l'équation [I.61] et en intégrant entre x_m et w avec $\phi(w) = -V$, on obtient :

$$e^{\frac{-q\phi(w)}{kT}} - \frac{J_n}{kTN_c\mu_n} \int_{x_m}^w e^{\frac{-q\psi(x)}{kT}} dx = e^{\frac{-q\phi(x_m)}{kT}} \quad [\text{I.62}]$$

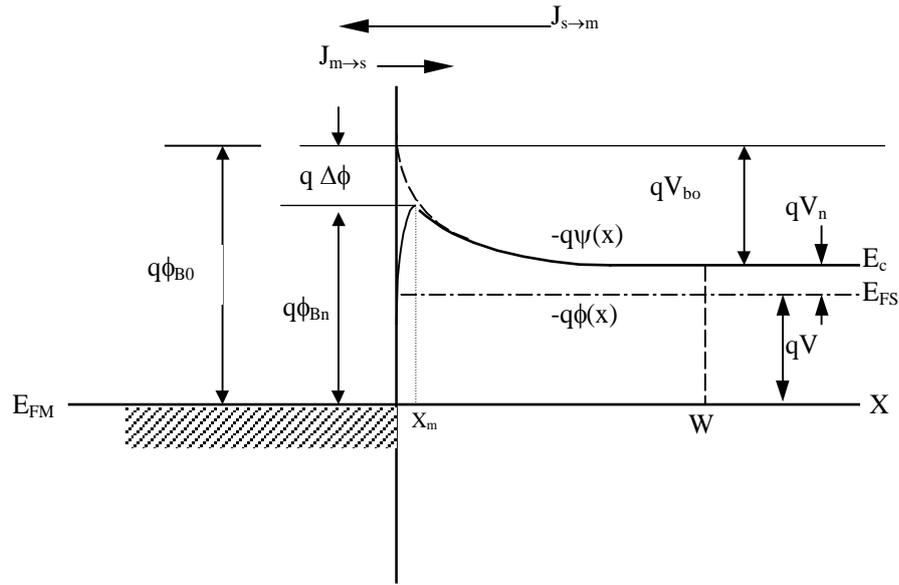


Figure [I.5]: **Diagramme énergétique d'un contact M-S idéal.**

La seconde région est située entre le métal et la valeur $x = x_m$, la densité de courant dans cette région est fonction de la vitesse de recombinaison V_{Rn} .

$$J_n = qV_{Rn} [n(x_m) - n_0(x_m)] \quad [\text{I.63}]$$

avec

$$V_{Rn} = \frac{A^* T^2}{qN_c} \quad [\text{I.64}]$$

N_c est la densité d'état effective des électrons et V_{Rn} la vitesse de recombinaison.

$n_0(x_m)$, $n(x_m)$ sont respectivement la densité des électrons au point $x = x_m$ avant et après le contact :

$$n_0(x_m) = N_c e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}} \quad [\text{I.65}]$$

$$n(x_m) = N_c \exp\left[-\frac{q(\phi(x_m) + \phi_{Bn})}{kT}\right] \quad [\text{I.66}]$$

En se basant sur les équations [I.65] et [I.66], on peut écrire l'expression [I.63] sous la forme:

$$\frac{J_n}{qN_c V_{Rn}} e^{\frac{q\phi_{Bn}}{kT}} + 1 = e^{\frac{-q\phi(x_m)}{kT}} \quad [I.67]$$

En éliminant le terme $e^{-q\phi(x_m)/kT}$ entre les équations [I.62] et [I.67], l'expression de la densité de courant d'émission thermoionique-diffusion est :

$$J_{td} = \frac{qN_c V_{Rn}}{1 + V_{Rn}/V_{Dn}} e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}} (e^{qV/kT} - 1) \quad [I.68]$$

où V_{Dn} est la vitesse de diffusion donnée par [16, 17] :

$$V_{Dn} = \left[\frac{q}{kT\mu_n} \int_{x_m}^w e^{\frac{-q(\psi(x)+\phi_{Bn})}{kT}} dx \right]^{-1} \quad [I.69]$$

Les différents mécanismes de transport du courant diffèrent par la densité de courant de saturation J_s . Ce dernier dépend des vitesses de recombinaison V_{Rn} et de diffusion V_{Dn} .

* Si $V_{Dn} \gg V_{Rn}$, le rapport $\frac{qN_c V_{Rn}}{1 + V_{Rn}/V_{Dn}}$ de l'équation [I.68] tend vers $qN_c V_{Rn}$. C'est alors

le processus thermoionique à travers la couche d'interface qui domine (J_t). Pour un semiconducteur de très grande mobilité, l'équation $V_{Dn} \gg V_{Rn}$ est généralement vérifiée :

* Si $V_{Dn} \ll V_{Rn}$, le rapport $\frac{qN_c V_{Rn}}{1 + V_{Rn}/V_{Dn}}$ de l'équation [I.68] se réduit à $qN_c V_{Dn}$, et c'est le

processus de diffusion à travers la couche d'interface (J_d) qui domine, généralement l'équation $V_{Dn} \ll V_{Rn}$ est vérifiée pour un semiconducteur de faible mobilité.

I.4 CONDUCTION DANS LE MODELE GENERALISE

En présence d'une couche d'oxyde à l'interface, la formation du contact intime métal-semiconducteur ne se fait que par le biais des pièges qui se trouvent dans cette couche. Par ailleurs, elle diminue le flux d'électrons transmis du semiconducteur vers le métal. Elle entraîne en outre, un abaissement de la hauteur de barrière ϕ_{Bn} d'une quantité proportionnelle à la chute de tension Δ_0 à travers la couche d'oxyde (figure [I.1]).

Afin de traduire l'influence de la densité d'états d'interface N_{ss} sur la caractéristique courant-tension, l'expression de la densité de courant s'écrit [18, 19] :

$$\mathbf{J}_n = \mathbf{J}_s \left(1 - e^{-\frac{qV}{kT}} \right) e^{\frac{qV}{nkT}} \quad [\text{I.70}]$$

n est le facteur d'idéalité traduisant l'effet de la densité d'état d'interface N_{ss} sur les caractéristiques électriques d'une diode Schottky [14] :

$$n = 1 + \frac{\delta}{\epsilon_i} \left[\frac{\epsilon_s}{w} + qN_{ss} \right] \quad [\text{I.71}]$$

J_s est la densité du courant de saturation définie par [19, 20] :

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{A}^{**} \mathbf{T}^2 e^{-\frac{q\phi_{Bn}}{kT}} \quad [\text{I.72}]$$

avec A^{**} est la constante de Richardson effective exprimée par :

$$A^{**} = A^* \frac{m^*}{m_e} \quad [\text{I.73}]$$

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons exposé quelques rappels théoriques concernant la structure métal–semiconducteur, ainsi que les différents processus de transport de courant dans un contact Schottky tel que l'émission par-dessus la barrière en exposant éventuellement la théorie de l'émission thermoionique et la théorie de diffusion et l'émission par effet tunnel ainsi que la recombinaison dans la zone de charge d'espace et dans les zones neutres. Ces phénomènes peuvent se manifester simultanément ou séparément.

Références Bibliographiques

- [1] R. Legros
Physique des semiconducteurs (Technologie des diodes) Ed. Eyrolles 1974.
- [2] A. M. Cowley and S. M. Sze
J. Appl. Phys., 36 (1965) 3212.
- [3] S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981), 245.
- [4] E. H. Rhoderik
IEE, 129 (1972) 1.
- [5] W. Schottky
Naturwiss, 26 (1938) 843.
- [6] P. Chattopadhyay and B. Raychudhuri
Solid State Electronics, 36 (1993) 605.
- [7] A. M. Cowleg
J. Appl. Phys., 37 (1966) 3024.
- [8] S. Fonash
J. appl. phys., 54 (1983) 1966.
- [9] C. R. Crowell and S. M. Sze
Solid State Electronics, 9 (1966) 1035.
- [10] E. L. Murphy, R. H. Good

- Physical Review, 102 (1956) 6.
- [11] E. H. Rhoderick
Metal-semiconductor contacts, Clarendon Press Oxford (1980).
 - [12] F. Pandovani and R. Stratton
Solid State Electronics, 9 (1966) 695.
 - [13] C. R. Crowell and V. Rideout
Solid State Electronics, 12 (1969) 89.
 - [14] P. Cova. and A. Singh
Solid state electronics, 33 (1990) 11.
 - [15] Ching Yan Wu
Appl. Phys., 53 (1982) 5947.
 - [16] S. R. Dhariwal and B. M. Deoraj
Semicond. Sci. Technol., 8 (1993) 372.
 - [17] Z. Benamara, B. Akkal, A. Boudissa, L. Bideux, B. Gruzza,
Microelectronics journal, 30 (1999) 659-664
 - [18] A. Singh
Solid State Electronics, 26 (1983) 815.
 - [19] H. C. Card, E. H. Rhoderik
J. Appl. phys., 4 (1971) 1589.
 - [20] A. K. Srivastava, B. M. Arora and S. Guha
Solid State Electronics, 24 (1980) 185.
 - [21] T. Arizumi, M. Hirose
J. Appl. Phys., 8 (1969) 749.
 - [22] P. Chattopadhyay
Solid State Electronics, 38 (1995) 739.

 - [23] P. Chattopadhyay and A. N. Daw
Solid State Electronics, 28 (1985) 831.
 - [24] P. Chattopadhyay
Solid State Electronics, 36 (1993) 1641.
 - [25] E. H. Nicollian and A. Goetzberger
Bell syst. Tech. J., 46 (1967) 1055.
 - [26] K. Ploog and H. J. Queisser
Physical Review Letters, 57 (1986) 1080.
 - [27] A. Singh
Solid State Electronics, 28 (1985) 223.

Chapitre II

Montages expérimentaux et techniques d'analyses

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental (bâti ultravide et ses éléments) utilisés pour la réalisation des couches nitrurées d'une part et nous exposerons, d'autre part, la théorie de spectroscopie Auger utilisée dans notre étude. Nous verrons aussi les différents bancs de mesures qui ont servis pour le relevé des caractéristiques électriques des structures nitrurées.

II.1 Dispositif expérimental

II.1.1 Bâti ultravide



Figure [II.1] : Photographie du bâti ultravide.

Les divers appareils que contient le bâti et destinés aux études et expériences sur les surfaces des échantillons sont représentés sur la figure [II.1].

Le bâti ultravide a été utilisé pour réaliser les couches nitrurées et leurs analyses. Il est composé d'une chambre d'introduction rapide d'échantillons, ainsi que d'une chambre d'analyse et de dépôt qui contient donc les sources d'évaporation de matériaux et le spectromètre RFA. Une canne de transfert permet de faire circuler l'échantillon entre ces deux chambres.

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

II.1.1.1 Système de pompage et de contrôle du vide

L'objet de ce paragraphe est de décrire en détail le système de pompage et de contrôle du vide qu'on retrouve au niveau de la chambre d'analyse.

L'ultravide, nécessaire à l'obtention des échantillons de bonne qualité, est obtenu grâce à un système de pompage à trois étages.

Le tableau [II.1] représente les plages d'utilisation des différentes pompes.

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

Tableau [II.1] : **Tableau récapitulatif des plages d'utilisation des différentes pompes.**

❖ *Vide primaire*

Le pompage primaire qui permet d'atteindre la pression de 10^{-1} Pa, est réalisé grâce à une pompe à palettes équipée d'un filtre à zéolithes. L'utilisation des zéolithes évite l'éventuelle remontée d'huile en direction de l'enceinte ou de la pompe secondaire. La vitesse de pompage des pompes que nous utilisons est de l'ordre de 5 m^3 par heure.

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

❖ *Vide secondaire*

Une pompe turbo-moléculaire permet ensuite d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa. Cette pompe est constituée également d'un rotor comportant un ensemble de roues à ailettes, tournant à très grande vitesse ($72000 \text{ tr.min}^{-1}$) dans un stator comportant également une succession de couronnes à ailettes déflectrices. Les molécules gazeuses sont alors dirigées vers les couronnes à ailettes déflectrices, puis ces molécules gazeuses sont dirigées vers les étages inférieurs où elles sont évacuées à l'aide de la pompe primaire.

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

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

❖ *Ultravide*

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

Son fonctionnement met en œuvre deux phénomènes :

- L'ionisation des molécules de gaz restantes dans l'enceinte.

- Le piégeage des molécules ionisées par adsorption sur des plaquettes de titane.

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

II. 1.1.2 Les différents éléments du bâti ultravide

Le bâti ultravide possède un certain nombre d'appareils qui sont :

1. Chambre d'introduction d'échantillons ;
2. Source d'azote de type plasma à décharge ;
3. Porte échantillons chauffants ;
4. Canon à ions ;
5. Canon à électron ;
6. Analyseur à champ retardateur RFA.

II.1.1.2.a Le canon à ions

Le nettoyage in situ de nos échantillons est réalisé par bombardement ionique au moyen d'un canon à ions de type RIBER (modèle CI10). Son principe est basé sur l'ionisation de particules d'Argon préalablement introduites dans la chambre d'analyse et de dépôt par une vanne micro fuite jusqu'à une pression de 10^{-3} Pa. De l'argon pur à 99,999 % est alors ionisé (Ar^+) et focalisé perpendiculairement à notre échantillon. Il en résulte une éjection des atomes de la surface vers le vide.

Plusieurs paramètres doivent être optimisés lors du nettoyage des substrats. L'énergie des ions Ar^+ varie entre 0.15 et 1 keV dans le cas de nos expériences et afin de réduire au maximum les effets secondaires, les perturbations superficielles, et l'échauffement local sous le faisceau, le canon à ions a été utilisé à de faibles énergies (200 à 300 eV). La densité de courant est de

l'ordre de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'intensité du filament de chauffage est fixée à 4 A. La régulation de ce dernier permet d'avoir un nettoyage constant tout au long de la durée du bombardement.

II.1.1.2.b Le canon à électrons

Les canons à électrons de type Omicron (250/406) permettent d'effectuer des analyses de Spectroscopie des Electrons Auger et Spectroscopie de Pertes d'Énergie (EELS). Ce type de canons est constitué d'un filament de tungstène chauffé par effet Joule, d'une cathode (wehnelt) polarisée négativement par rapport au filament et d'une anode polarisée positivement. Les électrons sont attirés ainsi vers l'anode et l'énergie du faisceau est égale à la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Dans notre cas, l'énergie des électrons varie entre 0 et 5 keV.

II.1.1.2.c Le porte échantillon

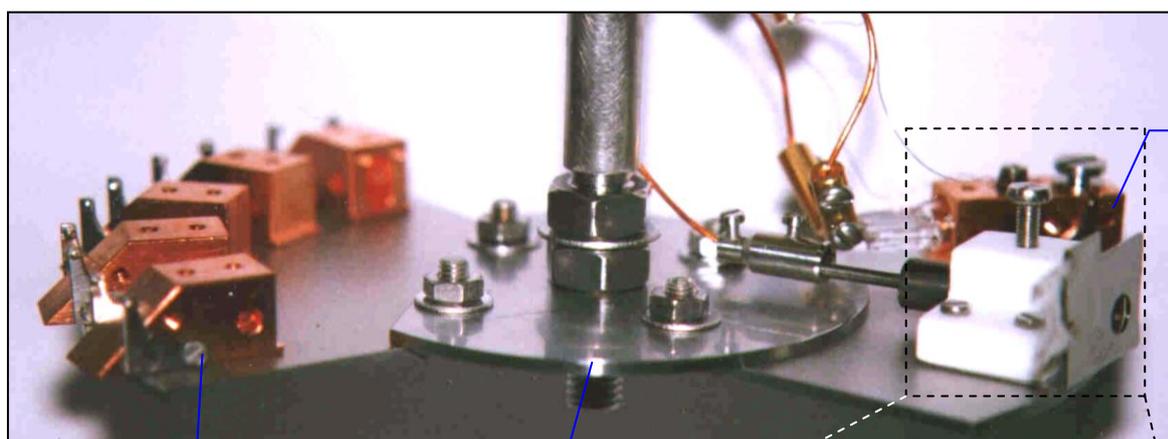
La chambre d'analyse et de dépôt est équipée d'une plate-forme en acier inoxydable amagnétique accueillant les portes échantillons.

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

Le porte échantillon, fabriqué en cuivre pour une bonne conduction thermique et électrique, est constitué de deux parties : une partie solidaire de la plate-forme et une partie mobile (4) sur laquelle est fixé l'échantillon. C'est cette partie mobile qui est transférée du parking à la position d'analyse. Le porte échantillon dans la position d'analyse se différencie de ceux dans la partie parking par la présence d'une lampe halogène (5) permettant le chauffage éventuel de l'échantillon jusqu'à 350°C , il est aussi lié à un thermocouple chrome/Alumel pour le contrôle de la température et d'un fil électrique mesurant le courant échantillon lorsque celui-ci est soumis au faisceau électronique d'analyse. Notons la présence d'une cage de Faraday dans la partie « analyse » de la plate-forme permettant de mesurer l'intensité du faisceau primaire d'électrons.

La connaissance de la valeur de ce courant est en effet indispensable pour la spectroscopie électronique.

Une cage de faraday, isolée du porte échantillon par une céramique (6), permet de mesurer l'intensité du faisceau primaire. De plus, pour éviter toute charge éventuelle de cette céramique, une plaque métallique.



Côté analyse (2)

Côté «parking» (1)

Plate-forme

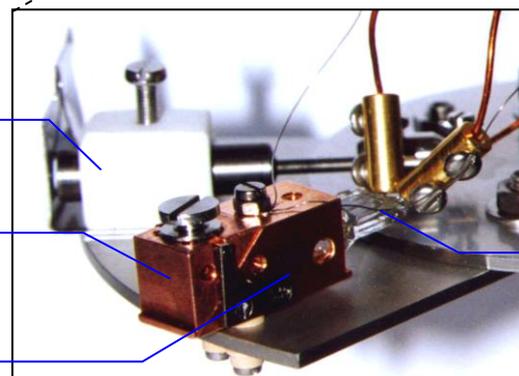
Partie fixe

percée est placée devant la céramique.

Céramique de la Cage de faraday (6)

Porte échantillon, partie mobile (4)

Porte échantillon, partie fixe (3)



e

Lampe halogène (5)

Figure [II. 2] : **Plate-forme recevant les portes échantillons.**

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

II.1.1.2.d La source de production d'azote

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

Dans ce type de sources, la molécule N_2 est cassée dans un plasma créé par une différence de potentiel entre l'anode et la cathode. La source que nous utilisons, (voir figure [II.3]) se présente sous la forme d'un tube dont l'axe principal est dirigé vers le substrat. La cathode est reliée à la masse et comporte un trou d'un diamètre de 1,5 mm qui permet aux atomes et aux ions d'azote de sortir dans la chambre de dépôt. Dans cette configuration, la pression dans le tube est environ une fois et demi supérieure à la pression dans la chambre de dépôt (environ 1 Pa). L'anode cylindrique est isolée avec un tube en quartz. Cette géométrie de la source, implique que le champ électrique dirige les ions vers le trou de la cathode.

Une alimentation continue de tension de 0 V à 2000 V est appliquée sur l'anode. Le courant de décharge entre les électrodes est d'environ 5 mA.

Cependant, elle produit un taux d'ions élevé. En effet, le courant mesuré sur l'échantillon pendant les expériences est de l'ordre de quelques micros ampères par cm^2 .

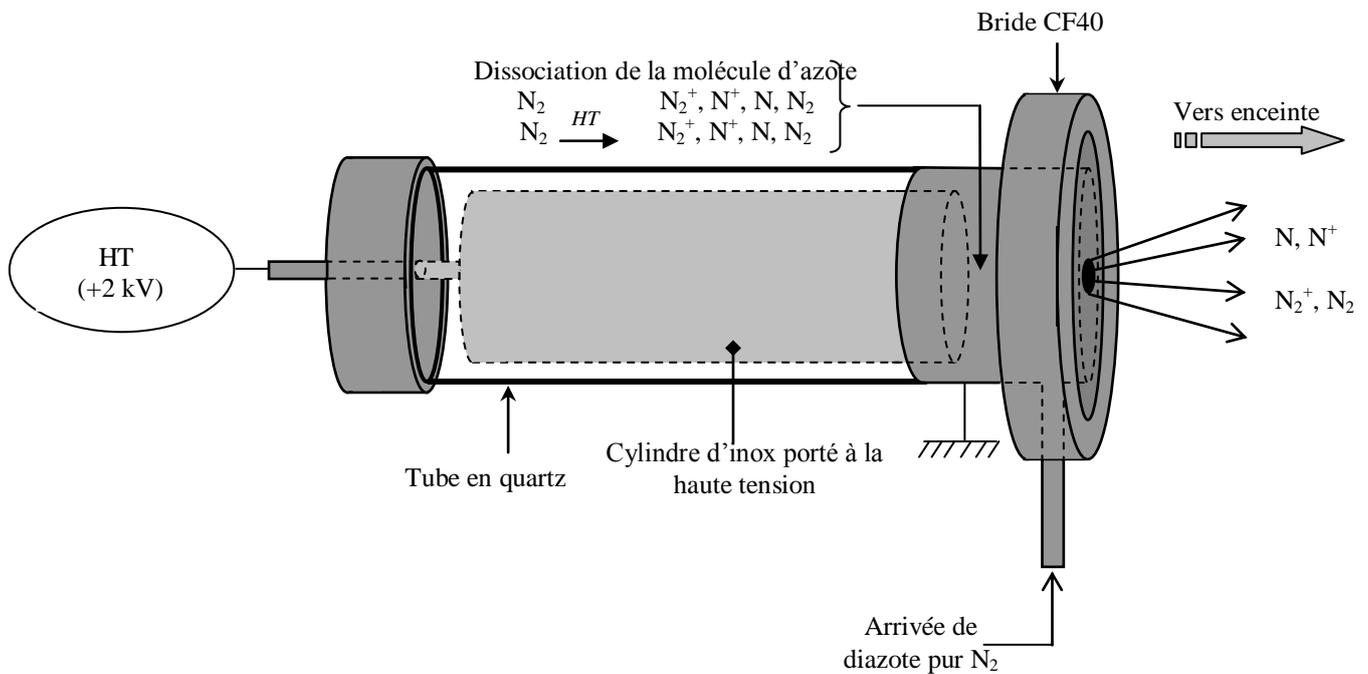


Figure [II.3] : Schéma de la source d'azote de type à décharge plasma utilisée au cours de ce travail [2].

II.1.2 Le système d'analyse

L'enceinte ultravide est équipée d'un analyseur à champ retardateur (RFA). Cet analyseur a pour objet de collecter et de trier les électrons suivant leur énergie. Nous allons décrire son principe de fonctionnement.

II.1.2.1 L'analyseur à champ retardateur (RFA)

Il est constitué principalement de trois éléments (figure [II.4]) :

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

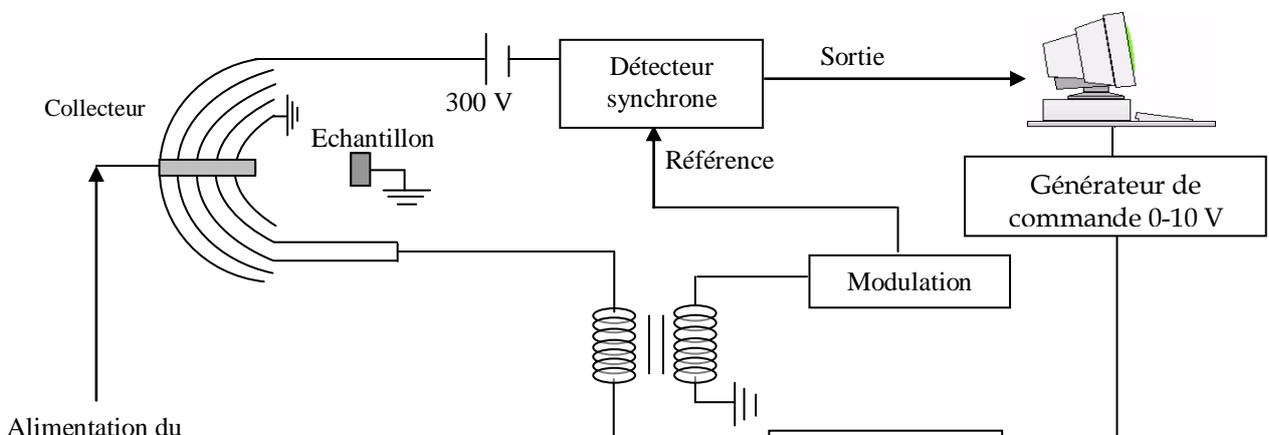


Figure [II. 4] : Schéma de principe de l'appareillage RFA.

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

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

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

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

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

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

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

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

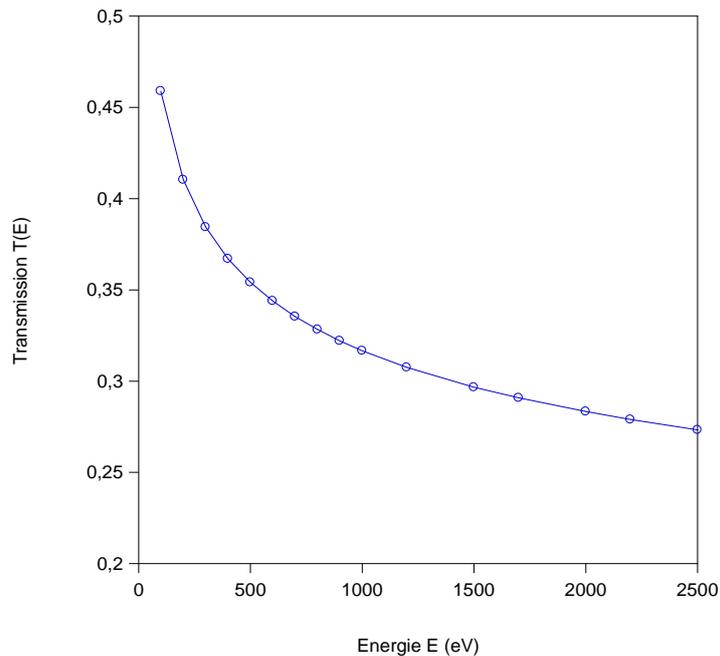


Figure [II.5] : Courbe de transmission $T(E)$ pour un analyseur à champ retardateur (RFA).

Le spectre est obtenu en enregistrant la variation de l'intensité du signal à la sortie de la détection synchrone en fonction de l'énergie pour notre étude les spectres sont enregistrés en mode direct. Après détection et traitement, le signal est transmis à un ordinateur qui pilote toute la manipulation.

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

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

supérieure. Il en résulte un niveau de fond continu. Cette faible résolution rend plus difficile les acquisitions expérimentales fines.

II.2 Techniques d'analyses

Les spectroscopies que nous avons mises en oeuvre sont basées sur le recueil d'électrons émis par un substrat soumis à une excitation. Ces électrons proviennent d'une interaction avec le matériau. Ils suivent un cheminement élastique, c'est à dire sans perte d'énergie, dans la matière jusqu'à ressortir du matériau. Dans notre étude, nous avons utilisé une source d'excitation d'un substrat donné au moyen d'un faisceau d'électrons focalisé sur la surface. Cette excitation provoque l'ionisation d'atomes du substrat et par conséquent l'émission d'électrons. D'autres électrons peuvent ensuite être émis par des phénomènes de relaxation au sein du matériau.

II.2.1 L'interaction élastique

Les électrons recueillis élastiquement sont ceux qui n'ont subi aucune perte d'énergie, autrement dit, aucune interaction inélastique. Un électron subit une interaction élastique lorsqu'il y a diffusion coulombienne avec les atomes du substrat. A la sortie de cette interaction, seule la direction des électrons incidents est modifiée d'un angle θ (figure [II.6]).

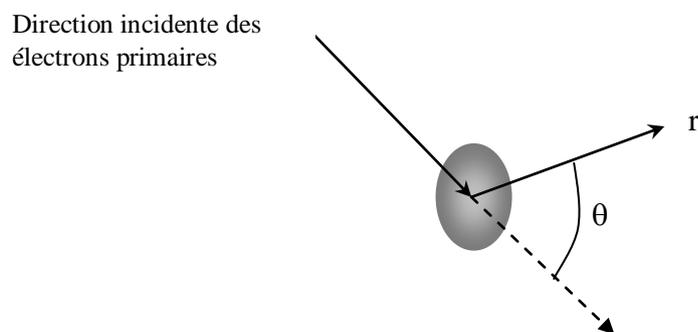


Figure [II.6] : Schématisation d'une interaction élastique.

II.2.2 Le libre parcours moyen inélastique

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

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

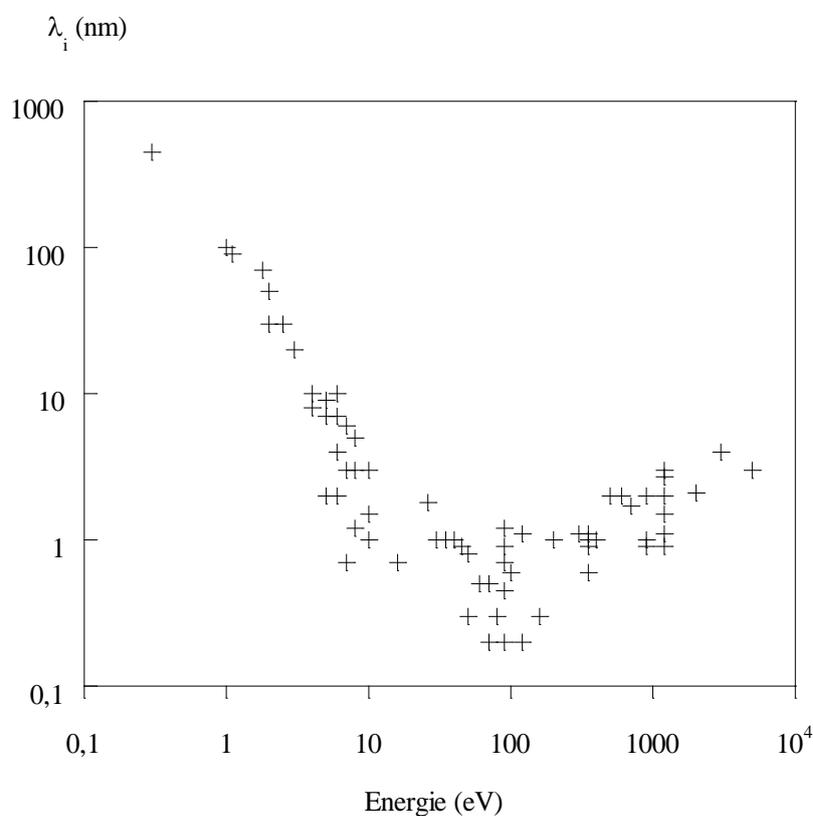


Figure [II.7] : Valeur du libre parcours moyen en fonction de l'énergie [11].

La formule IMFP-TPP2M a pour expression :

$$\lambda_i = \frac{E}{\left[E_p^2 \left(\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right) \right]} \quad \text{[II.1]}$$

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

- le nombre d'électrons de valence par atome ou molécule N_v ;
- la densité volumique ρ ;
- l'énergie de la bande interdite du matériau E_g ;
- le poids atomique ou moléculaire M .

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

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

Notons également que pour des valeurs d'énergies inférieures à 100 eV, la valeur du libre parcours moyen inélastique est entachée d'une grande incertitude comme le montre la courbe établie (figure [II.7]) par Seah et Dench [11] à partir de différents éléments.

II.2.3 Réponse d'un substrat à une excitation électronique

Les méthodes d'analyse des surfaces sont basées sur l'étude de la réponse spectrale d'un substrat, soumis à un faisceau d'électrons monocinétique d'énergie primaire E_0 et d'intensité de courant I_0 . Un exemple typique de la distribution des électrons réémis [13] est représenté sur la figure [II.8].

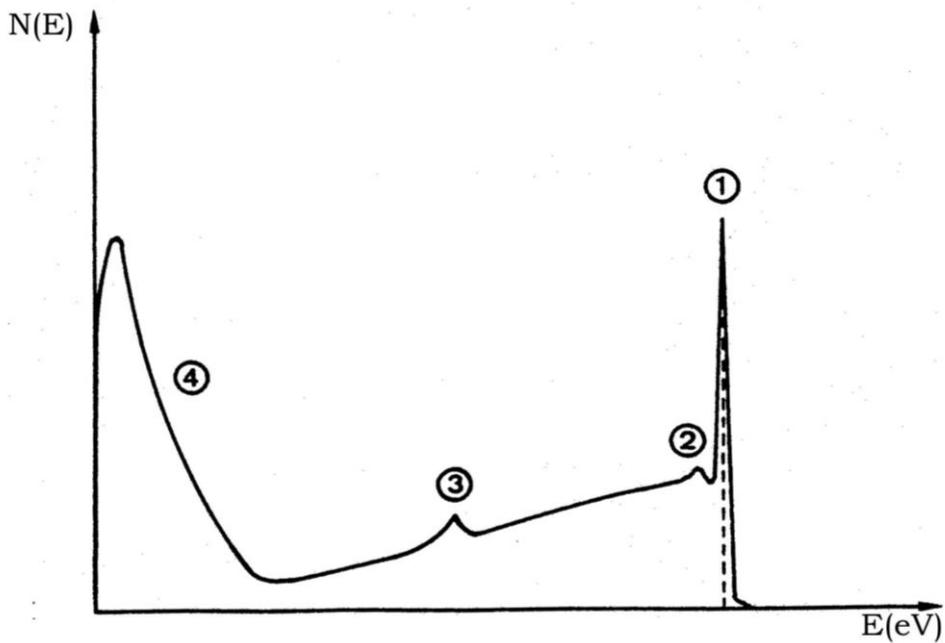


Figure [II.8] : Réponse spectrale d'un échantillon soumis à un faisceau électronique.

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

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

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

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

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

II.2.4 Spectroscopie des électrons Auger (A.E.S)

L'effet Auger a été découvert en 1923 par Pierre Auger [12]. Lorsqu'un solide est excité par un rayonnement X ou par un faisceau d'électrons, il y a émission d'électrons, tels que les électrons Auger ou les électrons secondaires.

Dans notre cas, nous avons effectué des analyses par spectroscopie Auger avec une excitation électronique de l'échantillon.

La figure [II.9] résume les processus mis en jeu dans l'émission Auger.

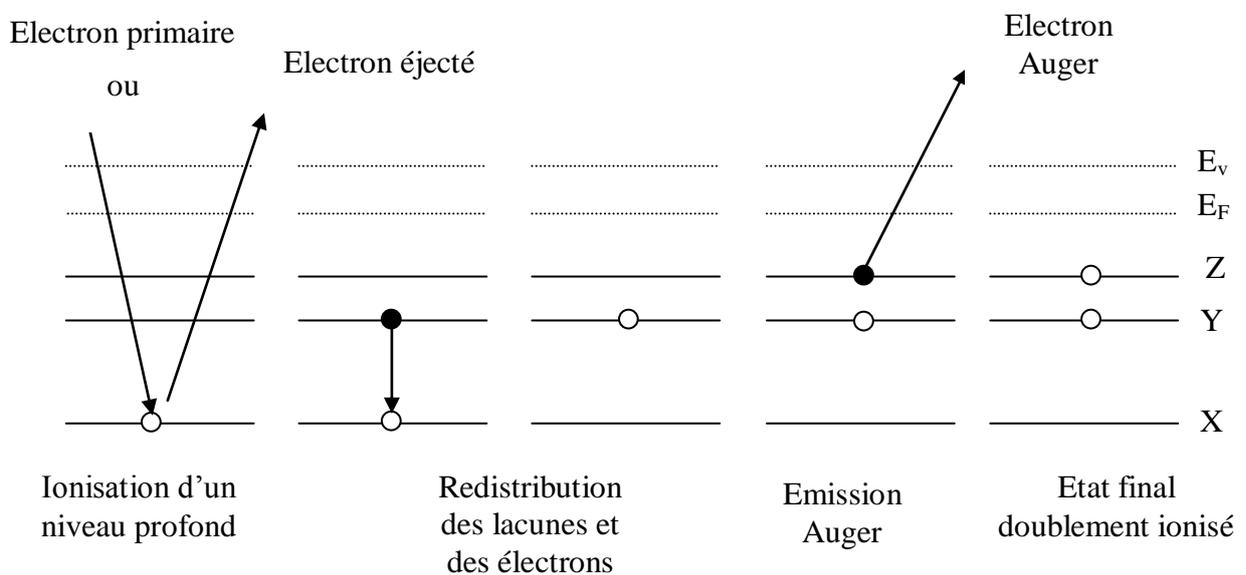


Figure [II.9] : Schéma de principe de l'émission Auger.

Suite à l'excitation par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement X, un atome d'un niveau profond X est ionisé. Il va émettre un électron secondaire qui résulte de la désexcitation de cet atome initialement ionisé. Lorsque cet électron est éjecté, il y a formation d'une lacune qui va être comblée par un électron provenant d'un niveau électronique supérieur Y. L'excédent d'énergie lié à ce processus peut être libéré sous deux formes : soit sous la forme d'un photon d'énergie $E_X - E_Y$, c'est à dire de la fluorescence, soit sous la forme d'un transfert d'énergie à un électron d'un niveau supérieur Z : c'est l'effet Auger.

II. 2.4.a. Energies des électrons Auger

L'énergie cinétique de l'électron Auger émis selon une première approximation est de la forme :

$$E_{XYZ} = E_X - E_Y - E_Z \quad \text{[II.2]}$$

Cependant, cette équation ne tient pas compte des états intermédiaires ionisés. En effet, il faut tenir compte de la modification des interactions coulombiennes due à l'ionisation initiale.

En tenant compte de l'effet de correction des états intermédiaires ionisés, un terme correctif correspondant à un réajustement des interactions coulombiennes est ajouté à l'équation ci-dessus :

$$E_{XYZ} = E_X - E_Y - E_Z - e_A \quad \text{[II.3]}$$

Chung et Jenkins [13] ont établi une formulation empirique de la valeur de l'énergie des électrons Auger. Ils considèrent que l'énergie de liaison effective pour un niveau doublement ionisé est égale à la valeur moyenne des énergies de liaison correspondantes des éléments de niveau atomique Z et Z+1.

$$E_{XYZ} = E_X - 1/2[(E_Y(Z) + E_Y(Z+1))] - 1/2[E_Z(Z) + E_Z(Z+1)] \quad \text{[II.4]}$$

Cette approche permet, dans la majorité des cas, de retrouver les énergies de liaison à quelques pourcents près, caractéristiques des atomes excités et d'identifier par conséquent les

espèces chimiques présentes à la surface d'un substrat [14,15]. En effet, les électrons considérés en spectroscopie Auger sont fortement absorbés dans le solide car ils sont de faible énergie. Ceux qui arrivent à la surface proviennent essentiellement d'une profondeur de quelques valeurs du libre parcours moyen inélastique λ_i . Ce paramètre est défini comme étant la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques.

II.2.5 Acquisition et traitement des données

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

Nous avons en effet utilisé les logiciels SPECTRO et CALCULUS, développés et mis au point au laboratoire LASMEA pour fonctionner sous un environnement Windows XP avec Labview.

II.2.5.a Acquisition des spectres Auger : le logiciel SPECTRO

Pour le programme SPECTRO, il faut introduire des données qui concernent le spectre à enregistrer (voir figure II.10), tel que:

- ✚ Calibrage ;
- ✚ Saisie des paramètres d'acquisition ;
- ✚ Acquisition /multiplexage/oscilloscope ;
- ✚ Lecture de spectre ;
- ✚ Configuration ;

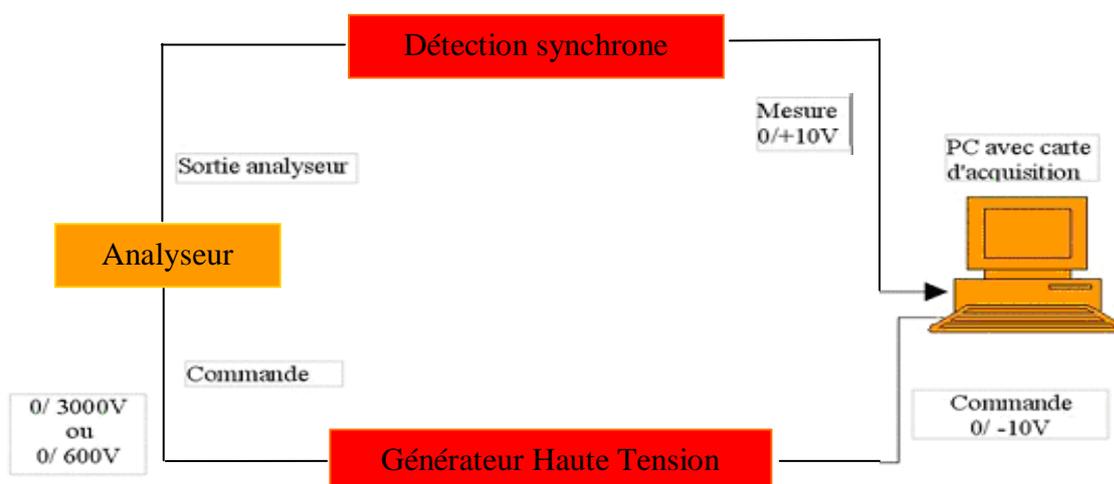


Figure [II.10] : **Synoptique du système de spectroscopie électronique.**

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

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

Calibrage

Cette fonction permet de calibrer la commande du générateur haute tension en fonction de la valeur affichée sur ce dernier (figure [II.11]). On envoie une valeur comme commande et la valeur affichée sur la rampe montre un décalage de quelques Volts. Ce décalage doit être compensé afin de réaliser des mesures en énergies correctes.

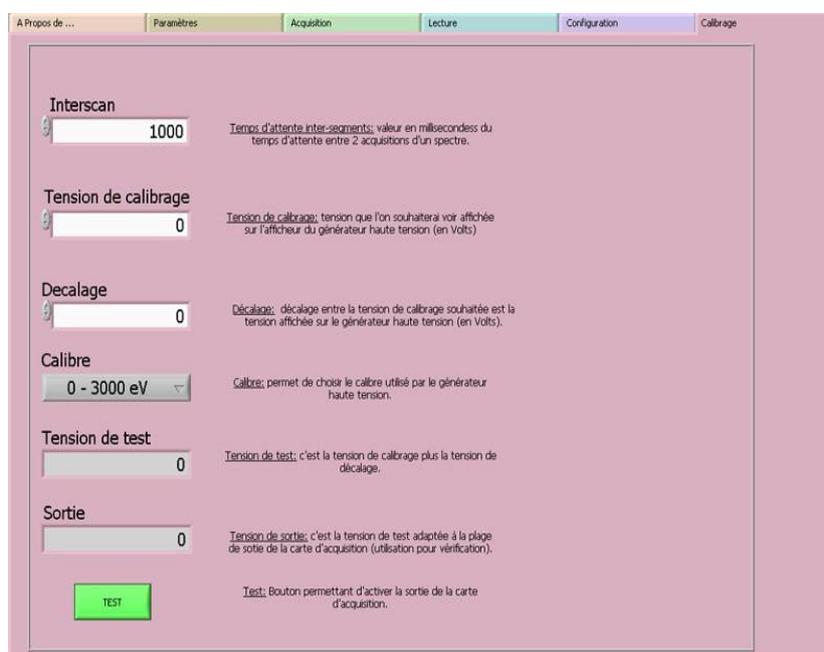


Figure [II.11] : **Fenêtre des options possibles pour le calibrage.**

Sur ce panneau, on trouve les réglages suivants :

- **Calibre** : l'analyseur possède plusieurs calibres (0-600 Volts et 0-3000 Volts), il est donc

nécessaire de prendre en compte ce paramètre.

- Temps d'attente inter segment : c'est le temps d'attente entre les différentes acquisitions de plusieurs spectres. Ce temps est nécessaire pour que l'analyseur à électrons ait le temps de se stabiliser lorsque l'on passe de 600 eV à 400 eV par exemple (acquisition suivante), afin d'éviter une dérive de mesures au début de l'acquisition.

- Tension de calibrage : La tension à laquelle on effectue le calibrage, elle sert à vérifier si l'énergie envoyée à la rampe est la même que celle affichée.

Saisie des paramètres d'acquisition

Ce panneau (figure [II.12]) permet de régler les différents paramètres relatifs à une acquisition de spectre.

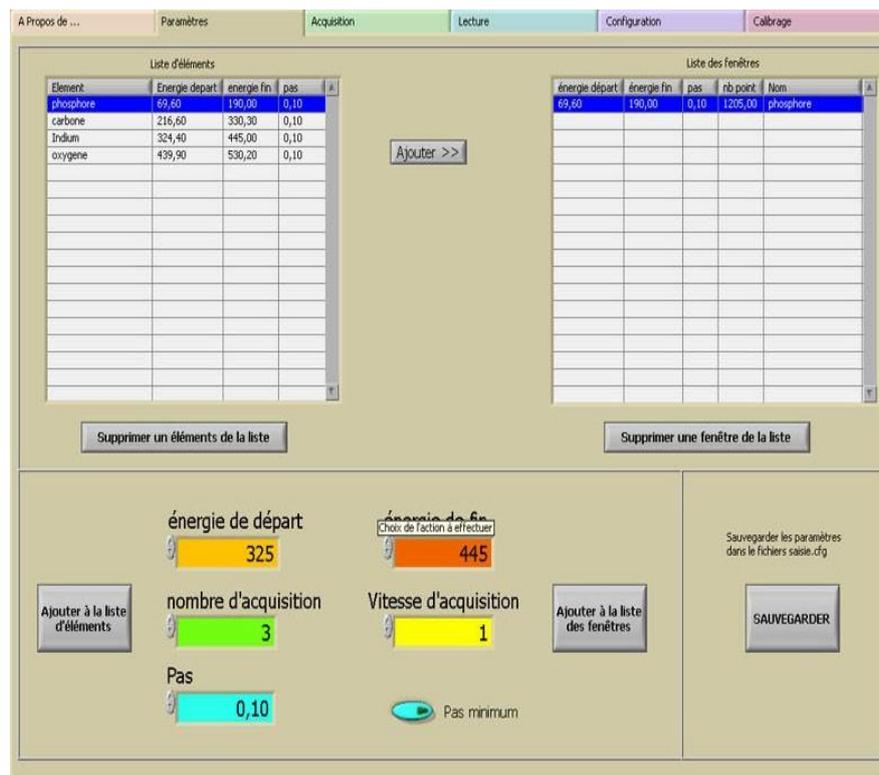


Figure [II.12] : Fenêtre pour ajuster les paramètres d'acquisition.

Les paramètres d'acquisition sont :

- Énergie minimale : valeur de l'énergie de départ pour l'enregistrement du spectre.

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

Un tableau résume les paramètres d'acquisition déjà utilisés pour certains spectres. Par exemple: lorsque l'on travaille sur des échantillons de phosphore d'Indium (InP), les paramètres d'acquisition permettant l'enregistrement sont définis et il suffit de faire un double clic sur la ligne souhaitée pour que les paramètres soient pris en comptes pour l'acquisition des spectres. Ce tableau est défini par l'utilisateur, il s'agit du fichiers « éléments » de type fichier texte, donc modifiable facilement avec n'importe quel éditeur de texte. Chaque ligne du fichier correspond à un élément. Les paramètres sont les suivants :

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

Acquisition / Multiplexage / Oscilloscope

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

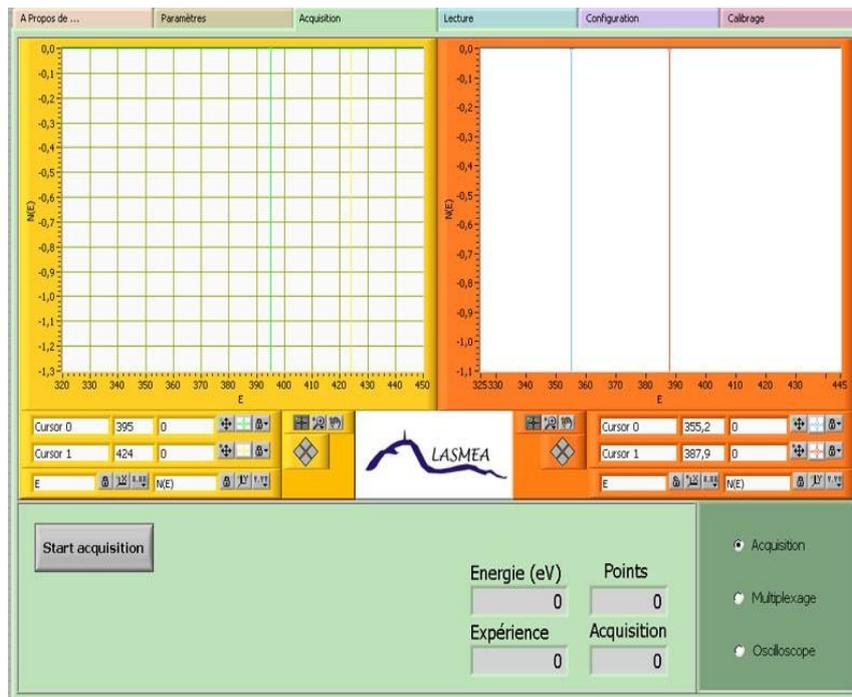


Figure [II.13] : Fenêtre d'acquisition.

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

II.2.5.b Le programme CALCULUS

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

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

Pour suivre l'état des surfaces, il est nécessaire de connaître la position des pics Auger, leur évolution en fonction des différents traitements (par exemple nitruration de la surface) etc. .C'est pourquoi, pour un meilleur suivi, il est important d'avoir la possibilité de traiter les spectres rapidement et «en temps réel». C'est pour cette raison que le logiciel « CALCULUS» a été développé (figure [II.14]).

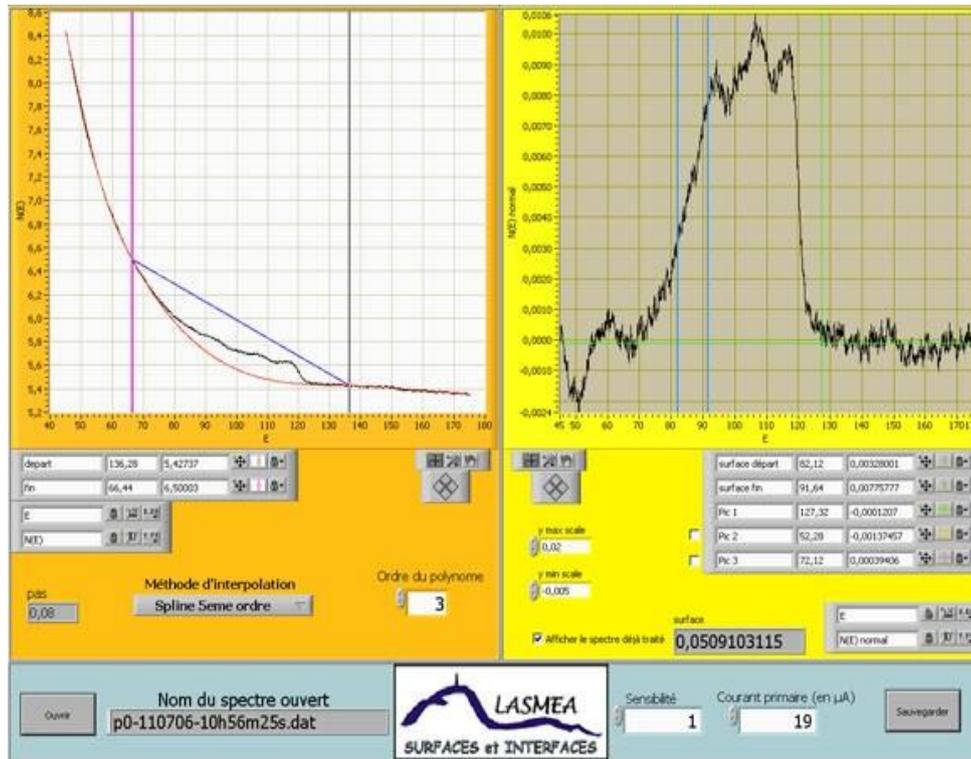


Figure [II.14] : Fenêtre de traitement des spectres, exemple de traitement d'un spectre de phosphore après nitruration.

Le fonctionnement du logiciel est simple : lorsque l'on appuie sur le bouton ouvrir, une boîte de dialogue (figure [II.14]) s'ouvre pour choisir le fichier à exploiter.

Le spectre est affiché sur la fenêtre de gauche, il suffit alors de déplacer 2 curseurs de manière à encadrer les pics obtenus. Le polynôme rendant compte du niveau de fond est alors calculé. Ce polynôme est soustrait en temps réel.

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

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

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

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

II. 3 Description des bancs de caractérisations électriques

II. 3.1 Description du banc de mesures I(V):

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

Dans une application de mesure, le substrat repose sur un plateau métallique (porte substrat), qui est relié au banc et considéré comme masse. Le contact avant est obtenu par l'intermédiaire de la sonde par laquelle on polarise l'échantillon. A partir des contacts avant et arrière, on polarise le substrat. La figure [II.15] illustre le circuit de mesure.

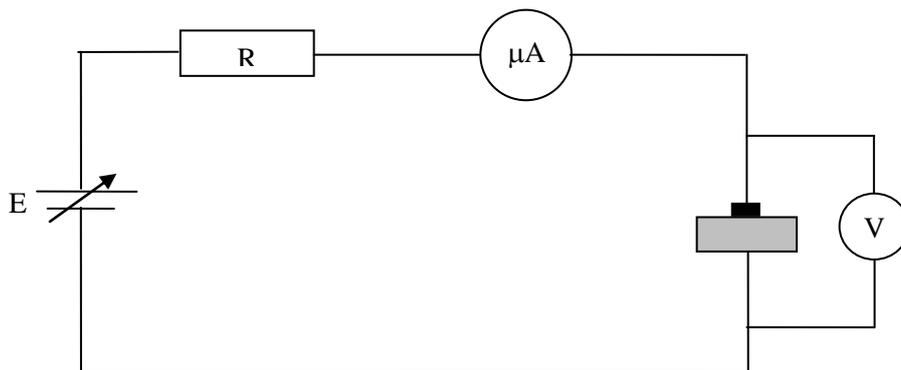


Figure [II.15] : Circuit de mesure de la caractéristique I(V).

II. 3.2 Description du banc de mesures C(V) :

Les mesures en haute fréquence (1MHz) sont réalisées à l'aide d'un banc de mesure capacité-tension de modèle «**KEITHLEY Test System. 590 CV Analyser**». Le banc fonctionne en automatique, il est constitué d'un oscillateur, un détecteur de phase et un générateur de rampe. Le tout est piloté par un ordinateur relié par une carte d'interface au banc de mesure. Le logiciel adapté avec le banc de mesure nous facilite la manipulation, et les résultats sont directement visualisés sur le moniteur. Le banc fonctionne de la façon suivante : L'oscillateur fournit une tension de modulation à l'échantillon sous test. Cette tension sert également de signal de référence au détecteur de phase. La démodulation du signal appliqué sur l'autre entrée du détecteur produit une tension continue proportionnelle à la composante de courant relative à la capacité ou à la conductance. Le principe de mesure est donné par la figure [II.16].

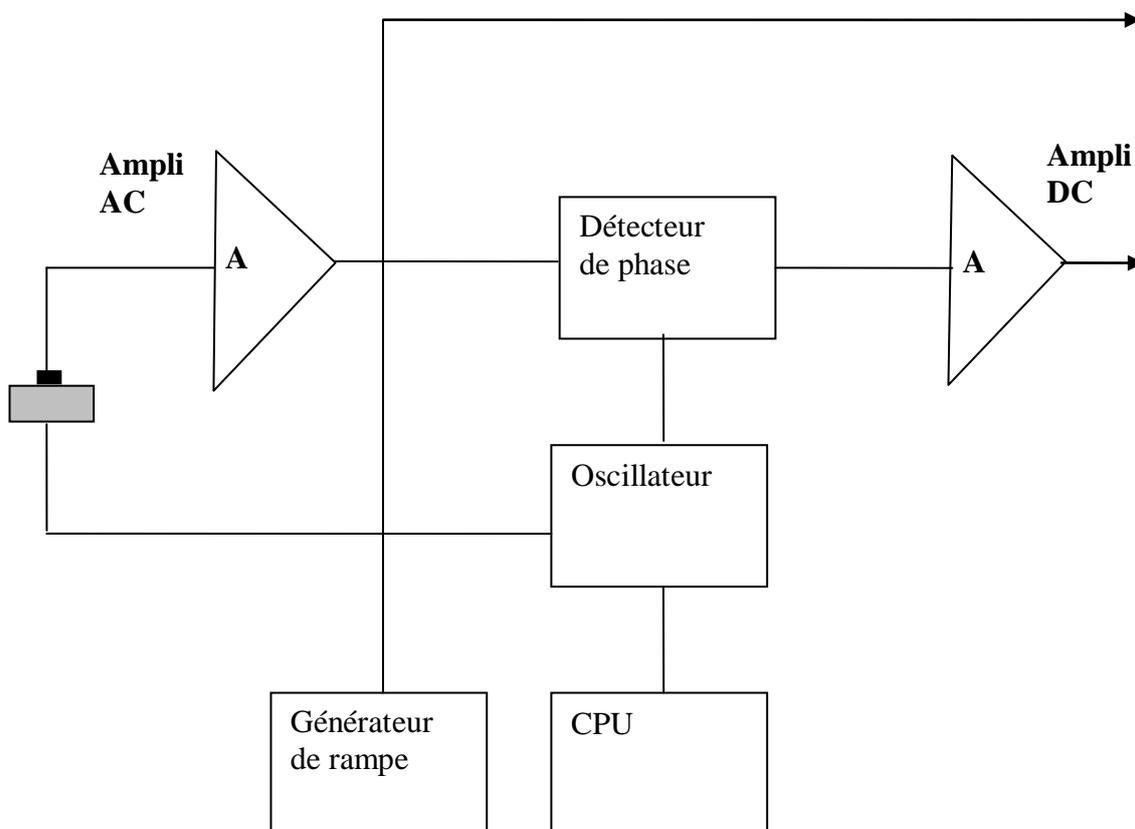


Figure [I.16] : Principe de la mesure C(V) en haute fréquence.

CONCLUSION

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des différents moyens expérimentaux utilisés pour l'étude de la nitruration des substrats de phosphure d'indium. Le bâti ultravide dans lequel se déroule la réalisation des couches nitrurées par évaporation d'azote à l'aide d'une cellule de production de plasma d'azote de type plasma à décharge ainsi que leurs éléments ont été détaillés dans ce chapitre. Les techniques d'analyses de surfaces (spectroscopie Auger) que nous avons employé pour le suivi du processus de la nitruration et les bancs de caractérisations électriques des structures Hg/InN/InP réalisées ont été également décrits.

Références bibliographiques

- [1] Le vide et ses Intervenants
Guide à l'usage des utilisateurs de techniques du vide
Vide 98, SFV.
- [2] A. Richardt, A.M. Durand
La pratique du vide et des dépôts de couches minces
Edition In Fine, 1995.
- [3] Y. Ould-Metidji
Thèse de docteur d'université. Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, N° DU 1382
- [4] Y. Huttel
Thèse de docteur en science, Orsay (1995), N°4022.
- [5] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben
Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy.
Edité par J. Chastain. Publié par Perkin-Elmer corporation (1992).
- [6] D. Briggs and M.P. Seah
Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy

- Edité par D. Briggs and P. Seah (1983).
- [7] Microcaractérisation des solides. Méthodes d'observation et d'analyse
Edité par M. Ammou
Centre Régional d'Analyse des Matériaux CNRS, 1989.
- [8] K.M.G. Siegbahn, Prix Nobel de Physique en 1924.
Nobel lectures, Elsevier Publishing Compagny, Physics (1922-1941)
- [9] R. Scmid, K. H. Gaukler, H. Seiler
Scanning electron microscopy (Chicago : SEM) 1983/II 501
- [10] B. Gruzza, P. Bondot, A. Porte, C. Jardin, G. Gergely
Acta Physica Polonica A, 81, (1992) 159
- [11] G. Gergely
Vacuum 33 (1983) 89
- [12] P. Auger
Compt. Rnd. Acad. Sci. Paris 177 (1923) 169.
- [13] M.F. Chung, L.H. Jenkins
Surface Science 22 (1970) 479.
- [14] J. J. Lander
Physical Rev. 102 (1953) 1382.
- [15] G.A. Harrower
Physics Rev. 102 (1956) 340.
- [16] Wolstenholme
Materials World, vol 7(1999) 412.
- [17] G. Margaritondo
Introduction to Synchrotron Radiation
Edité par Oxford University (1988)
- [18] B. Agius, M. Froment
Surfaces interfaces et films minces, observations et analyse
Edition Dunod (1990).
- [19] S. Tanuma, C.J. Powell, D. R. Penn
Surf. Interf. Anal., Vol. 21, 165 (1993)
- [20] S. Tougaard
Quases IMFP-TPP2M: Calculation of inelastic electron mean free path by
TPP2M, Ver 2.1. Copyright © 1998-2000
- [21] C. Jardin
Thèse de docteur d'Etat, Université Claude Bernard, Lyon (1981) N° 81-36.

- [22] A. Adams, F.H. Read
Journal of Physics E, 5, (1972), 156-160.

Chapitre III

Elaboration & Caractérisations Surfacique et Electrique des Structures InN/InP

INTRODUCTION

L'objectif de notre travail est l'élaboration des couches de nitrure d'indium sur des substrats InP(100) tout en réalisant une étude des propriétés physiques, surfaciques et électriques de ses structures. Les différentes étapes de nitruration ont été suivies par des analyses in situ par spectroscopie AES puis par des mesures C(V) et I(V) ex-situ. Ces mesures nous ont permis de relier la qualité de ces couches aux processus d'élaboration sous ultravide.

III.1 Préparation des surfaces d'InP (100) avant nitruration

Les substrats de phosphore d'indium utilisés dans cette étude proviennent de la société Crystal Impact. Ils se présentent sous la forme de plaquettes circulaires d'un diamètre d'environ 50mm et d'une épaisseur de 400 μ m. Ils ont été réalisés par tirage de Czochralski et sont ensuite

découpés suivant le plan cristallographique (100). Ces plaquettes ont subi un polissage mécano-chimique, ce qui leur confère une surface de qualité optique, mais le séjour prolongé à l'atmosphère ambiante provoque la pollution de la surface par diverses impuretés (carbone et oxydes). Afin de remédier à ce problème de contamination, nous procédons dans un premier temps à un nettoyage chimique ex-situ.

III.1.1 Préparation chimique des substrats d'InP (100)

Le processus de nettoyage est composé de bains successifs de méthanol, d'acide sulfurique et de brome [3]. La succession de bains est telle qu'elle évite les mélanges acide-alcool (qui favorise la formation de carbone) et brome-eau nuisible à la qualité optique de la surface. La séquence de nettoyage est représentée sur la figure [III.1].

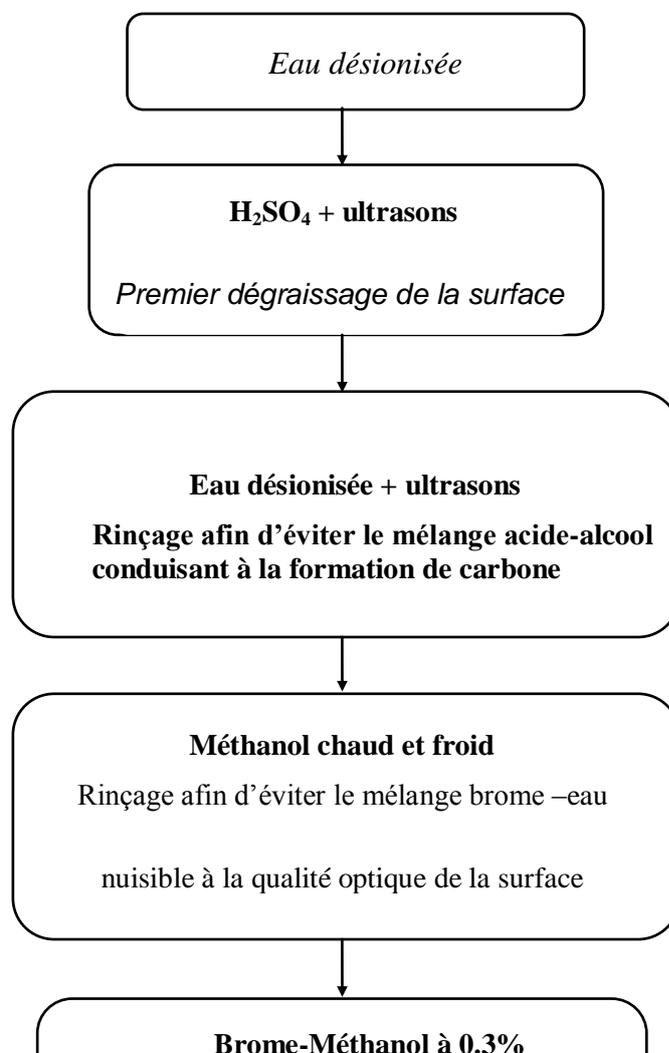


Figure [III.1] : **Séquence de nettoyage chimique des substrats d'InP (100)** [3].

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

III.1.2 Bombardement ionique des substrats d'InP (100) avec des ions Ar^+

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

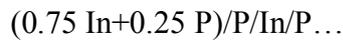
Celui-ci est réalisé au moyen d'un canon à ions conventionnel (RIBER CI 10) décrit dans le chapitre II.

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

- Pression d'argon dans l'enceinte : 10^{-3} Pa.
- Energie cinétique des ions argon : 300 eV.
- Densité de courant du faisceau : $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

L'analyse Auger montre que toute trace de contamination a disparu et les pics d'oxygène et de

carbone n'apparaissent plus. Des travaux antérieurs ont été réalisés pour déterminer la composition de la surface juste propre [5]. L'interprétation des spectres Auger expérimentaux a pu être réalisée en utilisant des modèles d'empilement de différentes monocouches. Il en résulte deux sortes possibles de composition :



ou



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

Il est clairement apparu que seul le modèle $(0.75 \text{ In} + 0.25 \text{ P})/\text{P}/\text{In}/\text{P} \dots$ est valable [5] (Figure [III.2]).

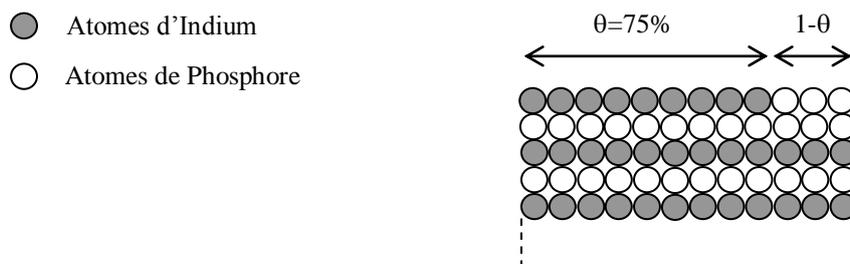


Figure [III.2] : Représentation de la surface d'InP (100) propre juste après un nettoyage ionique.

Les spectres obtenus ont permis d'en déduire une évolution rapide de la surface sous l'effet du

faisceau d'argon. En effet, sous l'effet de bombardement ionique, il se produit un départ préférentiel des atomes de phosphore et la création d'indium métallique sous forme de petites cristallites à la surface de l'InP (100) avec une taille nanométrique [7]. Ces cristallites couvrent en moyenne 25% de la surface avec une hauteur moyenne de 4 monocouches atomiques. L'évolution de la surface d'InP (100) sous l'effet du bombardement ionique est schématisée sur la figure [III.3].

D'après les travaux précédents[2], juste après le nettoyage chimique, la surface des substrats d'InP(100) est principalement contaminée par un peu moins de deux monocouches de carbone et ces couches de carbone sont éliminées au bout de six minutes de décapage ionique. La surface correspond alors à celle modélisée par la figure [III.3 (b)]. Il y a ensuite formation des cristallites d'indium entre environ la sixième et la dixième minute de bombardement et la surface se stabilise vers 15 min. Cette valeur a été choisie d'après des travaux antérieurs [2].

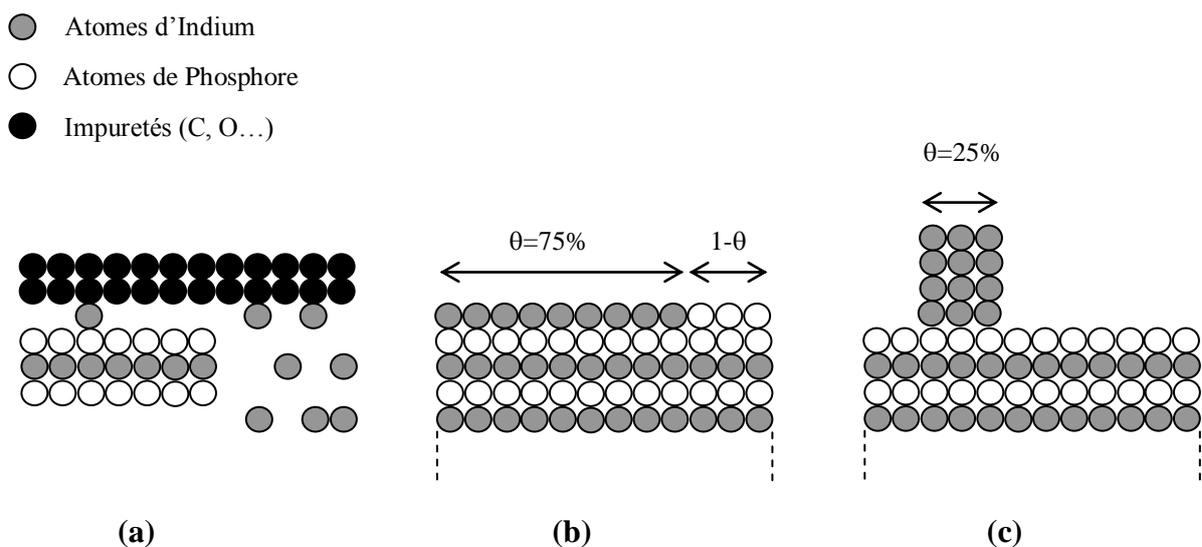


Figure [III.3] : Représentation de la surface d'InP (100) : a) surface juste avant le bombardement ionique, b) surface propre après le bombardement ionique c) surface après un bombardement ionique prolongé : présence de cristallites d'indium métallique [5]

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

En se basant sur les travaux antérieurs, nous avons effectué un bombardement ionique après avoir vérifié notre surface de départ et remarqué la présence d'oxyde après le nettoyage chimique. Nous avons remarqué que pour une même durée de bombardement, nous n'avons pas forcément la même quantité d'indium métallique en surface nécessaire pour la nitruration pour le même type de substrat, ceci est dû au fait que la surface de départ (quantité initiale de contaminants) est différente d'un échantillon à l'autre. D'où la nécessité d'utiliser la courbe de calibration (voir figure III.4) qui nous permet d'estimer le temps de bombardement ionique nécessaire pour chaque surface et de calculer le rapport des intensités des pics Auger du phosphore et d'indium de manière à obtenir la quantité d'indium voulue pour l'obtention des couches nitrurées de bonne qualité.

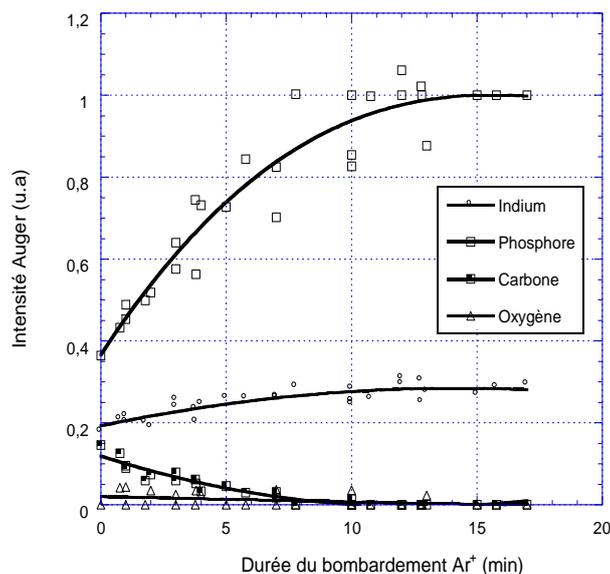


Figure [III.4] : Evolution des signaux Auger du carbone, de l'indium, de l'oxygène et du phosphore en fonction de la durée de bombardement ionique.

Les variations des pics Auger I_P , I_{In} , I_C et I_{Ox} correspondant respectivement au phosphore, à l'indium, au carbone et à l'oxygène sont présentées en fonction de la durée du bombardement ionique sur la figure ci-dessus. Nous remarquons que les hauteurs de pics des signaux Auger In et P conservent un niveau constant, dès la disparition du carbone et de l'oxygène, malgré le prolongement du bombardement ionique [4]. Pour une surface exempte de contamination (Ox et C), le rapport P/In reste constant et égal à 4.

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

III.2 Analyse structurale après bombardement ionique

Pour notre étude, nous avons choisi deux séries d'échantillons d'InP(100) la première série d'échantillons regroupe des échantillons nitrurés; la deuxième série regroupe les échantillons InP nitrurés et un recuit dans le but de recristalliser les couches de nitrures d'indium obtenues. Le processus de nitruration se fait dans le bâti ultravide avec la source de production de plasma d'azote de type plasma à décharge décrite dans le chapitre II. Ce type de sources permet de produire une grande quantité de plasma d'azote les caractéristiques de ces structures sont présentées dans le tableau [III.1] :

	N_d (cm^{-3}) (fournisseur)	Rapport P/In avant bombardement	Temps de nitruration (min)	Flux de N_2 (angle d'incidence)	Recuit
Série 1	10^{15}	1.879	37 à 40 min	rasant	-
Série 2	10^{15}	2.02	37 à 40 min	rasant	{t=15min;T=450°C}

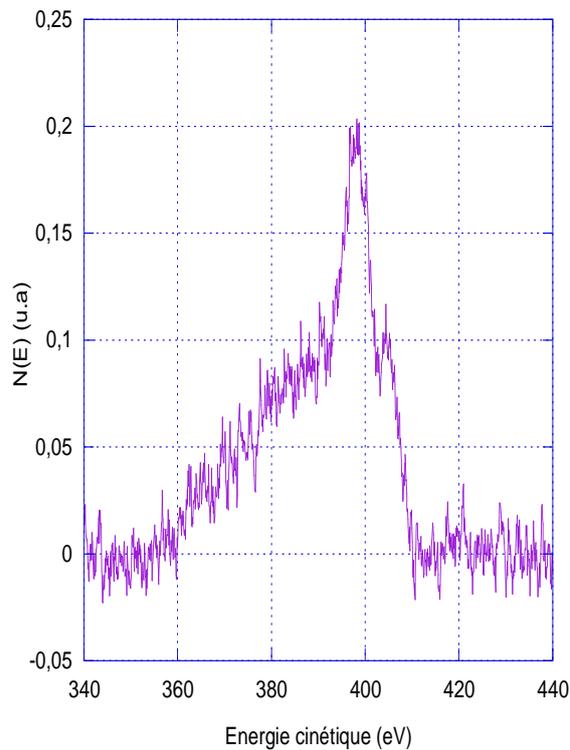
Tableau [III.1] : Tableau des principales caractéristiques des séries étudiées.

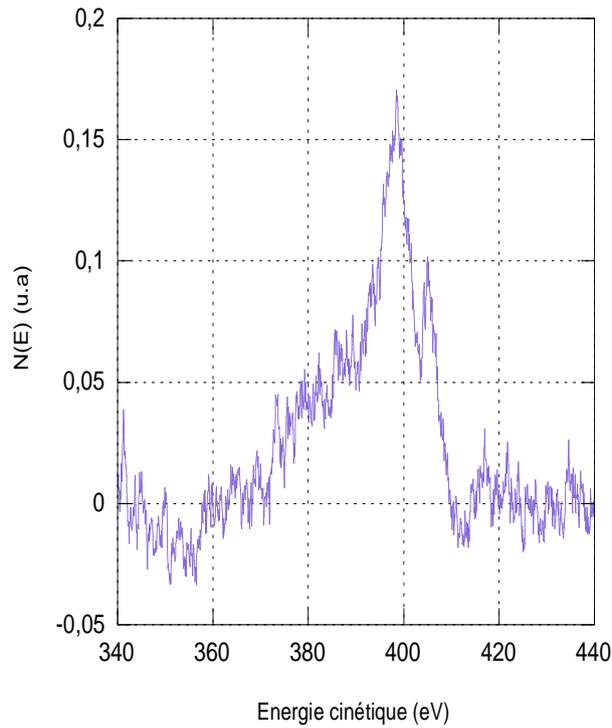
III.2.1 La transition In_{MNN} : suivi en AES

Un nettoyage ionique in situ par bombardement avec des ions d'Argon a été effectué sur les deux séries :

- ❖ Pour la première série le rapport P/In juste après introduction des échantillons dans le bâti ultravide est de 1.879 ce qui nous a permis d'estimer le temps de bombardement à 12 min environ en se basant sur la courbe de calibration.
- ❖ le rapport P/In pour la deuxième série après introduction des échantillons dans le bâti ultravide est de 2.02 ce qui nous a permis de déterminer le temps de bombardement de la même façon et qui est de 10 min environ (figure [III.4]).

Un suivi de l'étape de bombardement par spectroscopie Auger nous a permis d'effectuer un suivi surfacique et de faire un relevé des signaux In et P.





(a) Série 1

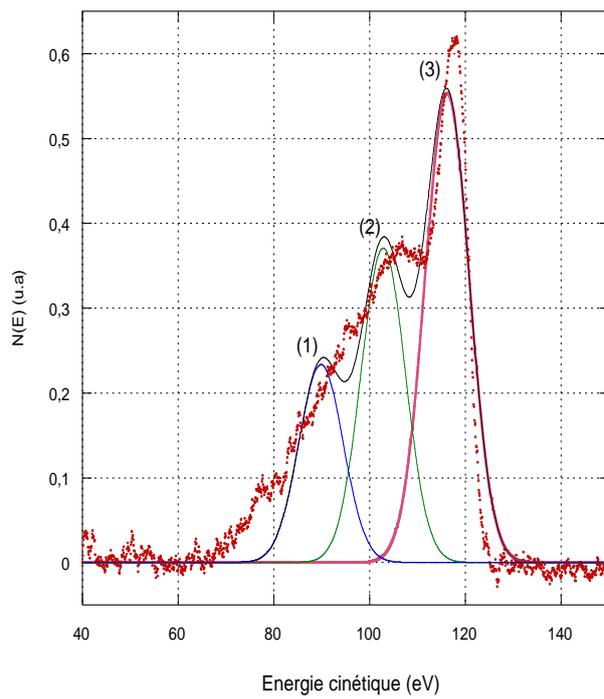
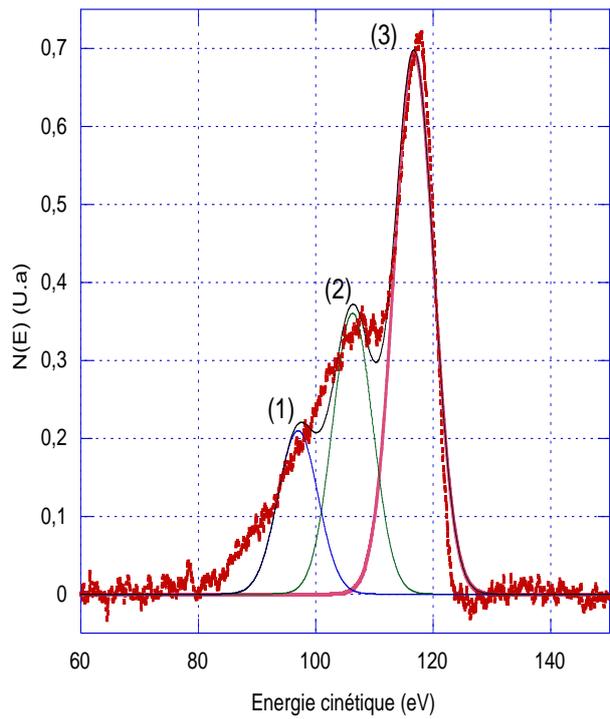
(b) Série 2

Figure [III.5] : Evolution du pic d'indium après bombardement ionique.

La figure [III.5] représente l'évolution des pics Auger d'indium en fonction de l'énergie cinétique pour les deux séries d'échantillons après nettoyage qui apparaissent aux alentours de 400 eV ; on remarque une quantité assez importante d'indium en surface qui vient de la présence des cristallites d'indium métallique à la surface du substrat.

III.2.2 La transition P_{LMM} : Suivi en AES

La figure [III.6] présente les spectres Auger du phosphore après le nettoyage ionique de la surface d'InP (100).



a) Série 1

b) Série 2

Figure [III.6] : Pic Auger du phosphore après bombardement ionique.

Ce pic peut être décomposé en trois gaussiennes, caractéristiques des trois groupes de transitions Auger LMM du phosphore (1), (2) et (3). Ces transitions sont associées aux liaisons P-In du substrat. La largeur à mi-hauteur de ces transitions est de l'ordre de 9 ± 0.5 eV.

(1) est le signal total des transitions Auger $L_3 M_1 M_1$ et $L_2 M_1 M_1$, représenté par le pic situé à 97 eV en énergie cinétique.

(2) est le signal total des transitions Auger $L_3 M_1 M_{23}$ et $L_2 M_1 M_{23}$, représenté par le pic situé à 106 eV en énergie cinétique.

(3) est le signal total des transitions Auger $L_3 M_{23} M_{23}$ et $L_2 M_{23} M_{23}$, représenté par le pic situé à 116 eV en énergie cinétique.

Le tableau [III.2] donne une comparaison entre les paramètres expérimentaux des gaussiennes caractéristiques des trois groupes de transitions Auger LMM du phosphore (1), (2) et (3) et les paramètres théoriques donnés dans la littérature [6] ; on remarque que les pics expérimentaux sont en assez bon accord avec les valeurs théoriques des transitions.

Groupe de transitions	Ecart en énergie (eV) (groupe 3 pris comme référence)	Amplitude des signaux (groupe 3 pris comme référence)
(1)	Expérience	- 19
	Théorie	- 14
(2)	Expérience	- 9
	Théorie	- 7
(3)	Expérience	0
	Théorie	0

Tableau [III.2] : Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques des trois groupes des transitions intervenant dans le pic Auger du phosphore [6].

III.3 Elaboration des structures InN/InP

III.3.1 Intérêt

La surface, après nettoyage ionique, est perturbée et présente de nombreux défauts, ce qui ne la rend pas prête à l'élaboration de composants électroniques. En effet, des études sur des diodes Schottky élaborées sur une telle surface ont montré une mauvaise interface avec une migration de phosphore lors d'un dépôt d'or [8, 9, 10]. Cette diffusion a été interprétée par le fait que les premières couches du substrat possèdent un plus grand nombre de dislocations et de défauts que le volume. Donc la passivation des surfaces ou la croissance de film de nitrures jouant, le rôle de précurseur pour le dépôt des couches épaisses est un point crucial pour la réalisation des composants de hautes performances à base d'InP [11].

De nombreux travaux ont été effectués pour la nitruration des surfaces d'InP [1, 2]. Des expériences de spectroscopie Auger ont démontré que les atomes d'azote se combinent avec les atomes d'indium métallique présents en surface pour former une couche tampon d'InN préalable à la croissance d'un film d'InN plus épais. Cependant, une fois que la quantité d'Indium métallique présente à la surface est consommée par les atomes d'azote pour former 2 monocouches d'InN/InP, le processus s'inverse. En effet, les couches de nitrures réalisées se détériorent après un prolongement de plus de 40 min sous flux d'azote.

III.3.2 Nitruration des surfaces d'InP

La réalisation des couches d'InN sur des substrats InP(100) a été effectuée, dans le bâti ultravide équipé de l'analyseur à champ retardateur et du canon à électrons coaxial permettant d'effectuer des analyses par spectroscopie d'électrons Auger au cours des différentes étapes de nitruration.

La réalisation des monocouches d'InN est obtenue par consommation de cristallites d'indium métallique présents en surface de l'InP bombardé soumis à un flux d'azote actif (N , N^+) produit par la source de type plasma à décharge (Glow Discharge Cell), la pression d'azote dans l'enceinte est de 10^{-1} Pa. Le courant échantillon est mesuré pendant les expériences pour s'assurer

de la stabilité du plasma dans la source. La densité de ce courant est de l'ordre de $0.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette valeur indique une présence importante d'espèces ionisées N^+ et N_2^+ dans le flux d'azote, la création de plasma se fait à une tension de 2000 V. Pendant l'exposition au flux d'azote, le substrat d'InP (100) est maintenu à une température de 250°C . Cette température permet d'activer les espèces neutres et ioniques en surface, favorisant ainsi la nitruration. Elle a été choisie d'après des travaux antérieurs réalisés sur la nitruration des substrats d'InP(100) [1].

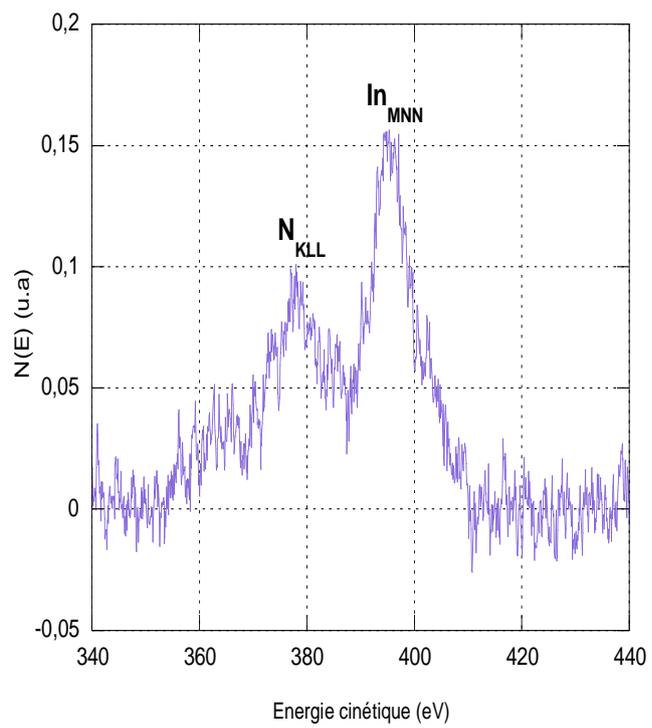
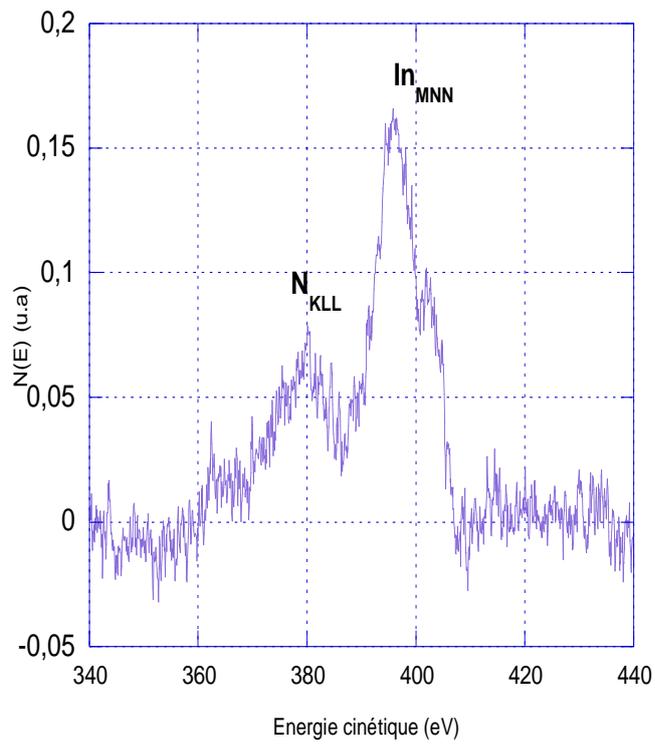
Nous avons calculé les rapports expérimentaux des intensités des pics Auger du phosphore et d'indium qui est de $R_{\text{expP/In}}=3.67$ pour les deux séries (ceci nous permet de dire que nous avons une quantité de cristallites d'indium équivalente à quatre monocouches avec un recouvrement de 25%). Le temps de nitruration a été estimé à 40 min.

III.3.3 Analyses structurales après nitruration

L'évolution des éléments indium, phosphore et azote des deux séries d'échantillons après nitruration et après recuit a été étudiée in situ par spectroscopie d'électrons Auger (l'énergie primaire des électrons étant égale à 2200 eV).

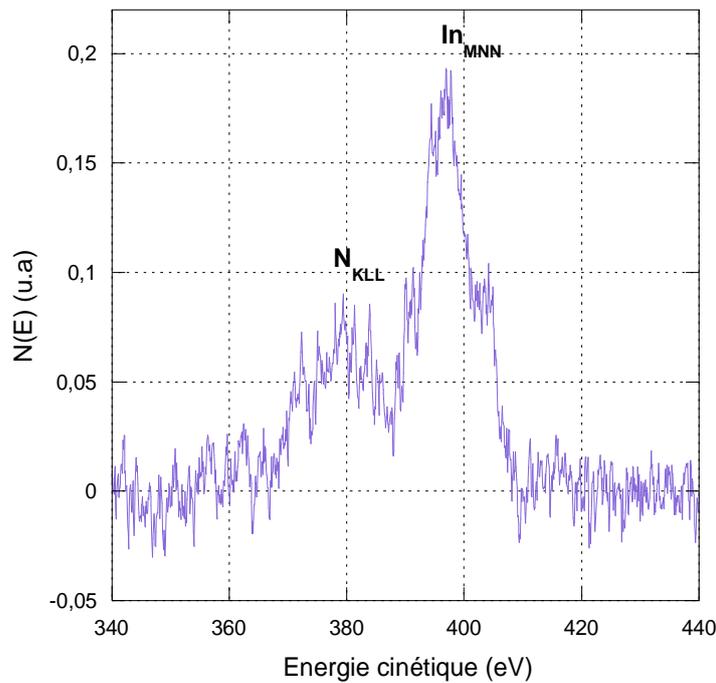
III.3.3.1 La transition In_{MNN} : suivi en AES

Nous avons effectué un suivi in situ de l'évolution des pics Auger d'indium In_{MNN} après le processus de nitruration (Série 1) et après nitruration et recuit (Série 2). La figure [III.7] présente les transitions Auger d'indium et d'azote obtenues.



a) Série 1 : après nitruration

b) Série 2 : après nitruration.



c) Série 2 : après recuit.

Figure [III.7] : Evolution du pic d'indium et d'azote après nitruration.

Nous remarquons que la transition N_{KLL} apparaît après nitruration (figure [III.7 a) et b]), confirmant ainsi la présence de l'azote en surface du substrat. Ces atomes d'azote ont consommé les cristallites d'indium créées après bombardement ionique afin de former les couches d'InN. L'apparition des atomes d'azote a été accompagnée d'une atténuation du signal d'indium par rapport à un InP nettoyé ioniquement.

Nous avons calculé le rapport des intensités des signaux expérimentaux d'indium après bombardement et après nitruration, et nous avons trouvé un rapport $R_{exp\ In}$ qui est de 0.87 et 0.89 pour les deux séries respectivement.

Pour la série d'échantillons qui a subi un recuit à $T=450^{\circ}C$ pendant une durée de 15 min (figure [III.7 c]), nous remarquons que l'intensité du signal d'azote s'est légèrement atténuée par rapport à celui avant recuit alors que celle du signal d'indium a augmenté avec un rapport $In_{après\ recuit}/In_{après\ bombardement}$ supérieur à 1, ceci indique que la quantité d'InN présente en surface a diminué laissant réapparaître le signal d'indium avec une quantité plus importante.

III. 3.3.2 Résumé du processus de nitruration et modélisations théoriques

Les deux premières monocouches de nitrure d'indium se forment au bout de 37 à 40

minutes sous flux d'azote rasant. La totalité des cristallites d'indium est consommée. La figure [III.8] résume les étapes d'élaboration des deux monocouches d'InN/InP (100).

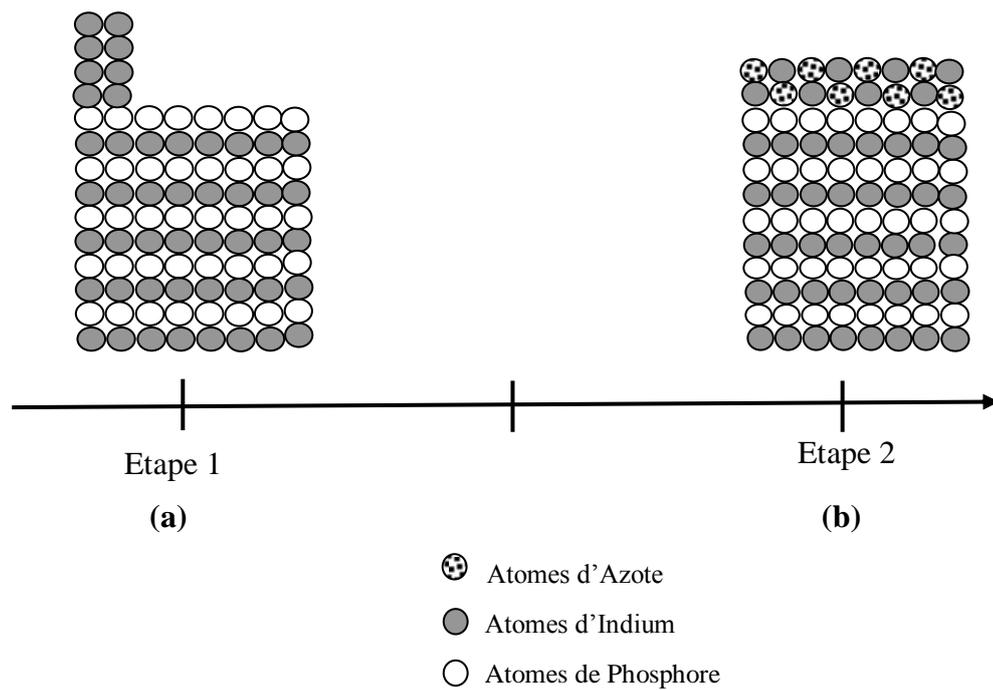


Figure [III.8] : Schématisation des différentes étapes du processus de la formation de la structure InN/InP(100).

III.3.3.2.a Modélisation théorique des résultats Auger de la transition d'indium

In_{MNN}

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

Modèle après nettoyage ionique

Après nettoyage ionique, la surface d'InP(100) est schématisée sur la figure [III.9].

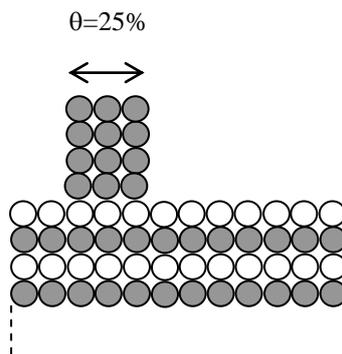


Figure [III. 9] : Représentation de la surface d'InP (100) après bombardement ionique.

Le signal d'indium que l'on va calculer ici tient compte de : la contribution surfacique due aux cristallites d'indium métallique formées par départ préférentiel du phosphore lors du bombardement ionique et qui couvre 25% de la surface ($\theta=25\%$) sur une hauteur h de 4 monocouches.

- La contribution volumique due à l'indium du substrat.

$$I_{\text{indium}} = 0.25 (1 + \alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 + \alpha_{\text{In}}^3) i_{\text{In}} \quad (\text{contribution des cristallites } I_{\text{In-In}})$$

$$+ (0.25 \alpha_{\text{In}}^4 + 0.75) (\alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^3 + \dots \alpha_{\text{In}}^{2n+3}) i_{\text{In}} \quad (\text{contribution de l'indium du substrat } I_{\text{In-P}})$$

Donc :

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

$$I_{\text{In-P}} = (0.25 \alpha_{\text{In}}^4 + 0.75) \frac{\alpha_{\text{In}} \cdot i_{\text{In}}}{1 - \alpha_{\text{In}}^2}$$

L'intensité théorique du pic d'indium

$$I_{\text{indium}} = 0.25 (1 + \alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 + \alpha_{\text{In}}^3) i_{\text{In}} + (0.75 + 0.25 \alpha_{\text{In}}^4) \frac{\alpha_{\text{In}} \cdot i_{\text{In}}}{1 - \alpha_{\text{In}}^2}$$

avec :

i_{In} : le signal d'une monocouche d'indium.

Modèle après nitruration :

Après la nitruration, et en faisant l'hypothèse que deux monocouches d'InN stœchiométriques recouvrent toute la surface du substrat d'InP (100), la nouvelle structure peut être schématisée selon la figure [III.8. b].

L'intensité théorique du signal Auger d'indium après nitruration est donnée par :

$$I_{\text{In}} = I_{\text{In-N}} + I_{\text{In-P}}$$

$I_{\text{In-N}}$: contribution de l'indium lié à l'azote.

$I_{\text{In-P}}$: contribution de l'indium du substrat.

$$I_{\text{In-N}} = 0.5 \left(1 + \alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 + \dots + \alpha_{\text{In}}^{h-1} \right) i_{\text{In}}$$

$$I_{\text{In-P}} = \frac{\alpha_{\text{In}}^{h+1}}{(1 - \alpha_{\text{In}}^2)} i_{\text{In}}$$

$$I_{\text{In}} = 0.5(1 + \alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 + \dots + \alpha_{\text{In}}^{h-1}) + \frac{\alpha_{\text{In}}^{h+1}}{(1 - \alpha_{\text{In}}^2)} i_{\text{In}}$$

Le rapport théorique $R_{\text{th In}} = \frac{I_{\text{In}}(\text{après nitruration})}{I_{\text{In}}(\text{après bombardement})}$ permet de donner la valeur théorique du rapport des intensités du pic Auger total de l'indium après nitruration par l'intensité du pic Auger total de l'indium après bombardement. Il est donné par :

$$R_{\text{th In}} = \frac{0.5(1 + \alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 + \dots + \alpha_{\text{In}}^{h-1}) + \frac{\alpha_{\text{In}}^{h+1}}{(1 - \alpha_{\text{In}}^2)}}{0.25(1 + \alpha_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 + \alpha_{\text{In}}^3) + (0.75 + 0.25\alpha_{\text{In}}^4) \frac{\alpha_{\text{In}}}{(1 - \alpha_{\text{In}}^2)}}$$

avec

h : le nombre de monocouches d'InN formées ;

α_{In} : le coefficient d'atténuation du signal Auger à travers une couche d'indium ;

i_{In} : le signal d'une monocouche d'indium;

α_{In} : le coefficient d'atténuation du signal Auger d'indium à travers une couche d'atomes de phosphore ou d'indium, il est donné par :

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

Cette formule est valable pour l'analyseur à champ retardateur RFA

$\lambda_{i_{\text{In}}}$: le libre parcours moyen inélastique des électrons Auger d'indium [17];

0.85 est la constante spécifique en AES résultant d'une intégration sur les directions possibles d'émission des électrons Auger [22];

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

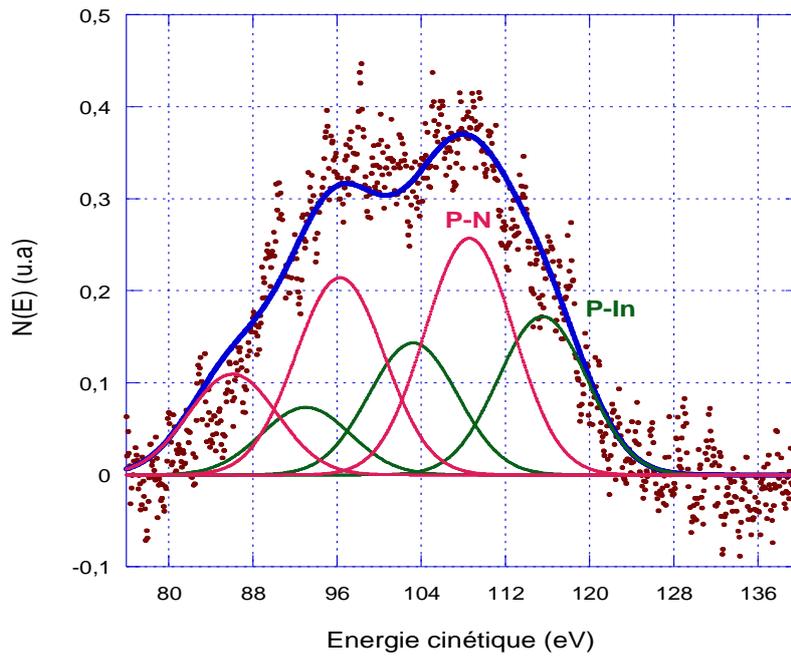
Dans ce cas $\alpha_{\text{In}} = 0.73$.

Pour $h=2$, on aura un rapport théorique de $R_{\text{th In}} = 0.873$. En comparant ce rapport théorique avec les rapports trouvés expérimentalement, on peut dire que nous avons bien formé les deux monocouches d'InN voulues ($R_{\text{exp In}}$ varie entre 0.87 et 0.89).

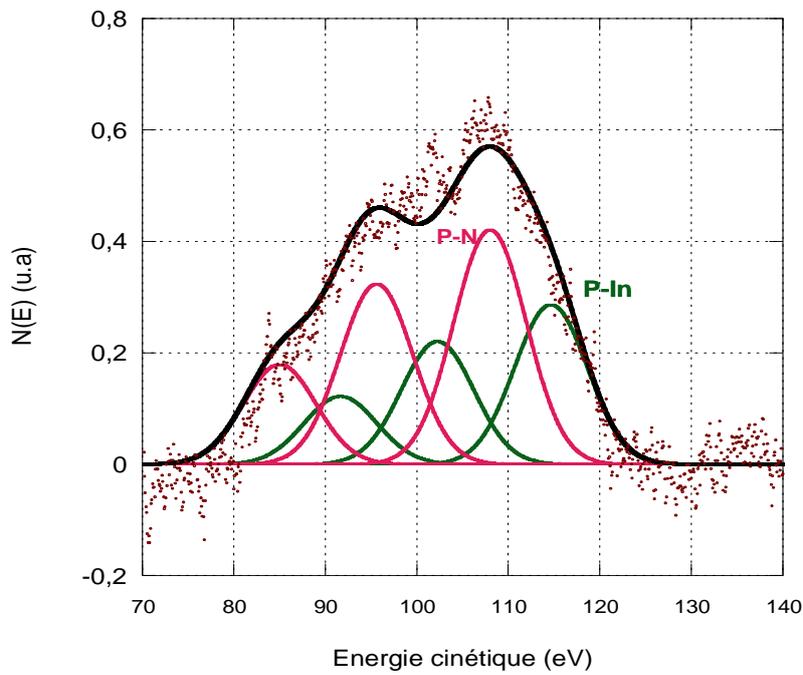
III.3.3.3 Etude du pic Auger du phosphore : transition P_{LMM}

III.3.3.3.a La transition P_{LMM} : évolution du rapport du phosphore (P-N)/(P-In)

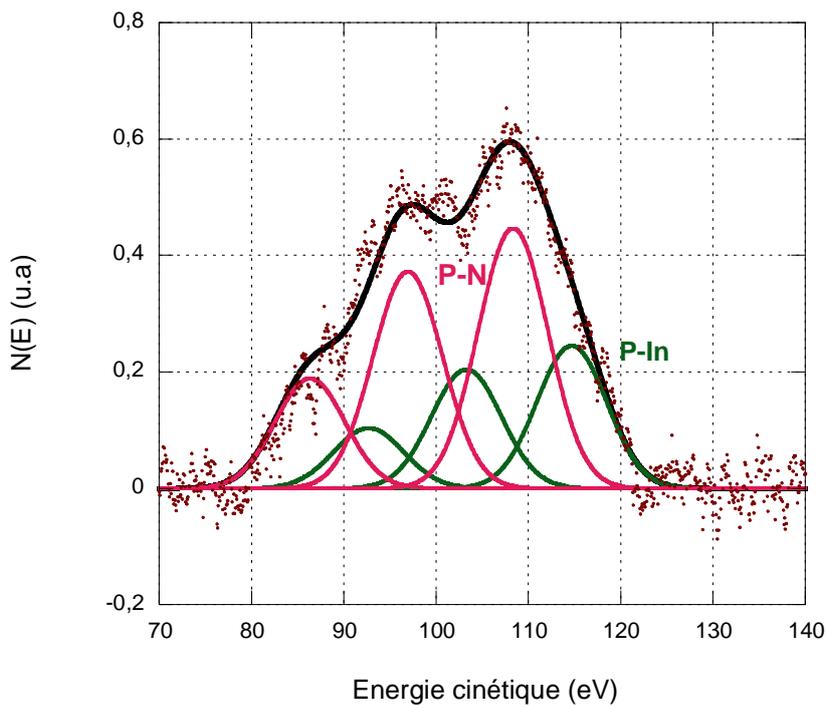
La figure [III.10] présente respectivement les spectres Auger obtenus en mode direct des transitions LMM du phosphore après nitruration et après recuit des échantillons étudiés.



(a) série 1 : après nitruration



(b) série 2 : après nitruration



(c) série2 : après recuit

Figure [III. 10] : Décomposition du pic Auger du phosphore après nitruration.

Après nitruration, on observe une forte évolution de la forme du pic Auger du phosphore. On remarque une apparition des liaisons P-N après la nitruration. Ces liaisons sont présentées par une série de trois gaussiennes liées aux liaisons P-In présentes sur le pic de phosphore du

substrat nettoyé [19]. Ce deuxième groupe de trois gaussiennes qui apparaît est décalé de 8 eV vers les plus basses énergies cinétiques.

Pour voir l'évolution du pic Auger du phosphore après nitruration, nous avons calculé les rapports $R_{N/In}$, R_{P-In} et R_{P-N} qui nous renseignent sur la proportion des liaisons P-N formées par rapport aux liaisons P-In.

$$R_{N/In} = \frac{\sum \text{des surfaces des gaussiennes P - N}}{\sum \text{des surfaces des gaussiennes P - In}}$$

$$R_{P-In} = \frac{\sum \text{des surfaces des gaussiennes P - In}}{\text{Air totale du pic Auger du phosphore}}$$

$$R_{P-N} = \frac{\sum \text{des surfaces des gaussiennes P - N}}{\text{Air totale du pic Auger du phosphore}}$$

	Série 1 InN/InP	Série 2 InN/InP	
Rapport: phosphore/indium $R_{expP/In}$ Après nettoyage	3.67	3.67	
Nitruration en flux rasant	40 min	40 min	recuit $\left\{ \begin{array}{l} T = 450^\circ C, \\ t = 15 \text{ min.} \end{array} \right.$
Rapport: Σ des surfaces des gaussiennes P-N/ Σ des surfaces des gaussiennes P-In $R_{expN/In}$	1.4738	1.4708	1.824
Rapport: Σ des surfaces des gaussiennes P-In/ Air totale du pic du phosphore $R_{expP-In}$	0.404	0.4048	0.3541
Rapport: Σ des surfaces des gaussiennes P-N/ Air totale du pic du phosphore R_{expP-N}	0.595	0.595	0.6458

Tableau [III.3] : Résultats des différents rapports expérimentaux calculés d'après les pics Auger trouvés sur les séries étudiées.

Sur le tableau [III.3], nous avons regroupé les rapports expérimentaux des gaussiennes P-N et P-In des pics de phosphore après nitruration et après recuit trouvés pour les deux séries d'échantillons, on en déduit que :

- les rapports trouvés pour les deux séries 1 et 2 après nitruration sont presque identiques ;
- le rapport $R_{\text{exp P-In}}$ est de 0.404 il est inférieur à celui après bombardement.
- $R_{\text{th P-N}}$ augmente après la nitruration, il atteint la valeur 0.595 ; le rapport $R_{\text{exp P-N}} > R_{\text{exp P-In}}$ après nitruration.

Pour la série qui a subi un recuit à $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min après nitruration, on remarque que :

- le rapport $R_{\text{exp P-N}}$ a augmenté après recuit tandis que le rapport $R_{\text{exp P-In}}$ a diminué par rapport à celui avant recuit.

Pour comprendre ces résultats et les interpréter nous modélisons dans ce qui suit les pics Auger des différents éléments.

III.3.3.3.b Modélisation théorique du pic Auger de phosphore

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

Modèle après nettoyage ionique

Après nettoyage ionique, la surface de l'InP (100) est schématisée sur la figure [III.8].

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

$$I_P = I_{1\text{P-In}} + I_{2\text{P-In}}$$

$I_{1\text{P-In}}$: contribution des atomes de phosphore présents sous les cristallites d'indium.

$I_{2\text{P-In}}$: contribution des atomes de phosphore provenant de la surface libre.

$$I_{1\text{P-In}} = 0.25 \alpha_p^4 \frac{1}{1 - \alpha_p^2} i_P$$

$$I_{2\text{P-In}} = 0.75 \frac{1}{1 - \alpha_p^2} i_P$$

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

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

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

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

On obtient donc :

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

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

	Phosphore
d (nm)	0.3
λ_i (nm)	0.6
α_P	0.55

Tableau [III.4] : Valeurs utilisées pour les calculs de modélisation de nos structures [13].

D'où $I_P = 1.1 i_P$

Modèle après nitruration

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

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

$$I_{P-N} = \alpha_P^2 i_P = 0.3 i_P$$

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

$$I_{P-In} = \frac{\alpha_P^4}{1 - \alpha_P^2} i_P = 0.13 i_P$$

Ainsi, l'intensité théorique du signal Auger de phosphore après la nitruration I_P est égale à $I_{P-N} + I_{P-In}$;

$$I_P = \frac{\alpha_P^2}{1 - \alpha_P^2} i_P$$

Ce qui nous donne $I_P = 0.43 i_P$

Après le calcul des rapports théoriques après nitruration $R_{th\ P-N}$ et $R_{th\ P-In}$, on en, déduit que:

- le rapport $R_{th\ P-In}$ est égal à 0.302.
- le rapport $R_{th\ P-N}$ qui augmente, il atteint la valeur 0.7.
- le $R_{th\ P-N}$ est supérieur au $R_{th\ P-In}$. ceci est du à la diminution de l'intensité du signal de phosphore lié à l'indium I_{P-In} après nitruration par rapport à celle après bombardement .

III.3.3.4 Interprétation des résultats spectroscopiques

D'après les résultats trouvés sur les pics Auger du phosphore et en comparant les rapports R_{P-N} et R_{P-In} théoriques calculés pour deux monocouches de nitrure d'indium et les rapports expérimentaux (voir tableau III.3) ; on remarque que leurs valeurs sont comparables. Ceci nous emmène à dire que nous avons de bons rapports pour les deux séries après nitruration et que nous avons des structures bien nitrurées et que le modèle couche par couche adopté pour le pic du phosphore est un bon choix pour étudier théoriquement nos structures.

Les résultats Auger trouvés pour le pic d'indium confirment les résultats trouvés pour le pic du phosphore car nous remarquons :

- L'apparition de la transition N_{KLL} après nitruration aux alentours de 380 eV en énergie cinétique (figure [III.7 a) et b]), qui vient des deux monocouches de nitrure d'indium obtenues par consommation des cristallites d'indium sous le flux d'azote.

- L'atténuation du signal d'indium par rapport à un InP nettoyé ioniquement où nous avons trouvé un rapport des intensités des signaux expérimentaux d'indium après bombardement et après nitruration, $R_{exp\ In}$ variant entre 0.87 et 0.89 pour les deux séries respectivement. Ces valeurs coïncident avec celles calculées théoriquement ($R_{th\ In} = 0.873$) pour deux monocouches d'InN).

Donc, on peut dire qu'après nitruration, nous avons bien formé les deux monocouches d'InN.

Pour la série qui a subit un recuit à $T = 450\ ^\circ C$ pendant 15 min après nitruration, on remarque :

- Pour le pic Auger du phosphore après recuit, le rapport $R_{exp\ P-N}$ a augmenté après recuit tandis que le rapport $R_{exp\ P-In}$ a diminué par rapport à celui après nitruration (voir tableau

III.3). ceci s'explique par l'augmentation des liaisons P-N et la diminution des liaisons P-In.

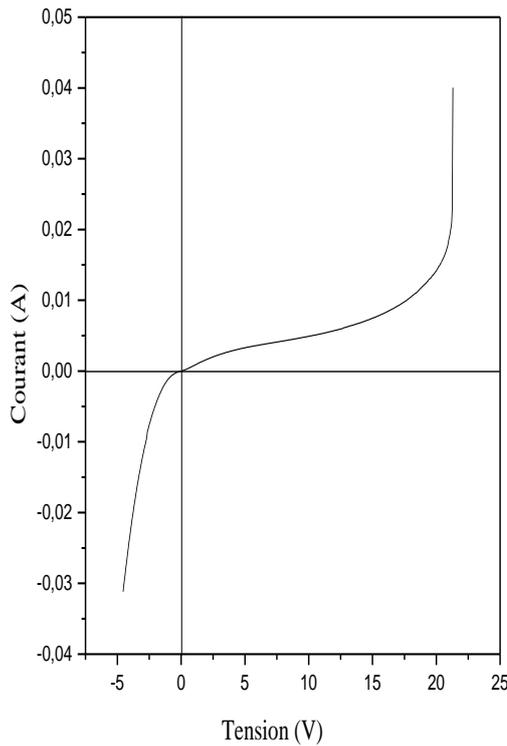
- Pour le pic Auger de l'indium après recuit, l'intensité du signal d'azote s'est légèrement atténuée et celle du signal d'indium a augmenté avec un rapport $I_{\text{après recuit}}/I_{\text{après bombardement}}$ supérieur à 1, ce qui indique la diminution de la quantité d'azote en surface non lié à l'indium .
- En reliant les résultats quantitatifs obtenus pour les des deux pics P et I n après recuit on peut les expliquer par une détérioration des monocouches d'InN formées après nitruration sous l'effet de la température et une diffusion de l'azote vers l'interface InN/InP qui vient se lier avec le phosphore présent à l'interface après rupture des liaisons P-In pour former ainsi d'autres liaisons P-N ce qui fait augmenter leur quantité; la quantité d'indium métallique perceptible trouvées en surface et qui dépasse celle trouvées après bombardement vient de la cassure des liaisons InN sous l'effet du recuit et de la rupture des liaisons P-In.

III.4 Caractérisations électriques

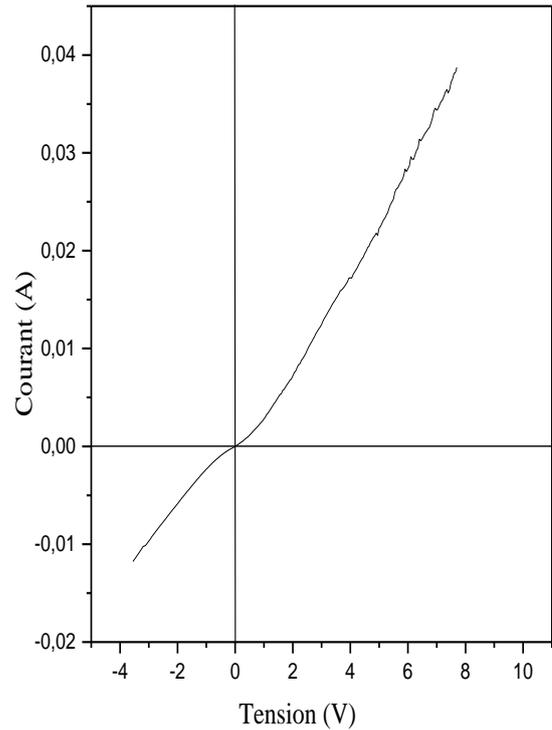
Pour étudier la qualité des structures InN/InP et compléter l'étude structurale par une étude électrique, nous avons caractérisé électriquement nos structures. Pour cela, nous avons effectué des mesures de courant et de capacité en fonction de la tension appliquée en haute fréquence (1MHz). Le contact de grille métallique utilisé dans notre cas est un contact temporaire obtenu par une sonde à mercure cité dans le chapitre II. La section de la grille métallique de mercure est de $7.85 \times 10^{-7} \text{ m}^2$. A partir des courbes courant-tension et capacité-tension obtenues sur les structures Hg/InN/InP (100), nous avons déterminé plusieurs paramètres tel que le facteur d'idéalité, la résistance série et le dopage du substrat etc.

III. 4.1 Caractérisation Courant-Tension

Les caractéristiques courant-tension des deux séries étudiées sont présentées par les figures [III.11].



a) Série 1



b) Série 2 : après recuit

Figure [III.11]: **Caractéristiques courant–tension des structures Hg/InN/InP.**

La caractéristique $I(V_G)$ obtenue pour de la série 1 montre qu'après nitruration l'interface réalisée forme un contact redresseur du à la présence de la couche tampon d'InN qui est une couche passivante. La présence du courant de fuite en inverse est peut être due à la présence de l'indium métallique en surface et à l'interface, et aussi à la non homogénéité de la couche tampon d'InN réalisée.

La courbe $I(V_G)$ de la Série 2 qui a subit un recuit après nitruration ne présente pas un contact redresseur parfait, il a une tendance ohmique, cela est expliqué par la présence de l'indium métallique en surface et à la détérioration de la couche tampon d'InN constatées sur les pics Auger du phosphore et de l'indium dans l'étude surfacique; ce qui rend la structure plus conductrice.

Plusieurs paramètres électriques essentiels peuvent être extraits à partir de la caractéristique courant-tension des structures étudiées; il s'agit du courant de saturation I_s , de la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_{BN} , du facteur d'idéalité n , de la résistance série R_s et de la densité d'état d'interface N_{ss} .

Pour la détermination des paramètres électriques, nous utilisons la formule caractéristique du courant traversant une diode Schottky donnée par [23, 8]

$$\mathbf{J_n = J_s \cdot \left[1 - e^{-qV/KT} \right] \cdot e^{qV/n.KT}}$$

[III.1]

Les caractéristiques courant-tension en coordonnées semi-logarithmiques des l'échantillons sont représentées sur la figure [III.12].

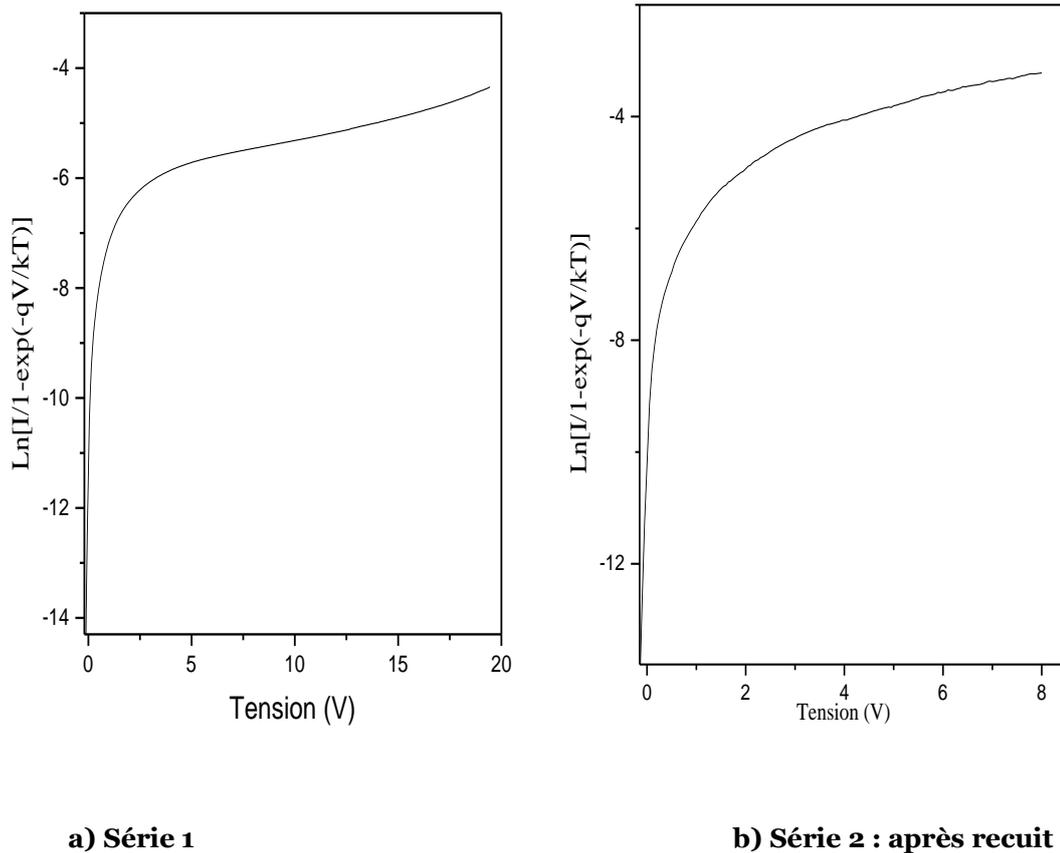


Figure [III.12] : Variation de $\ln[I/(1-\exp(-qV/kT))]$ en fonction de la tension de polarisation des structures Hg/InN/InP.

III. 4.1.a Extraction des différents paramètres des structures nitrurées

- 1 L'intersection de la droite d'interpolation de la première région linéaire de la courbe $\text{Ln}[I/(1-e^{-qV/kT})] = f(V_G)$ avec l'axe des courants permet de déterminer le courant de saturation I_s . Les valeurs du courant de saturation I_s obtenues pour les différents échantillons étudiés sont groupées dans le tableau [III.4]:

		Série 1	Série 2 après recuit
Echantillon		Hg/InN/InP	Hg/InN/InP
I_s	(A)	1.061×10^{-5}	3.71×10^{-5}

Tableau [III.5] : Valeurs des courants de saturation I_s obtenus à partir de la caractéristique $I(V_G)$.

- 2 Les valeurs du courant de saturation I_s déterminées pour les deux séries sont du même ordre de grandeurs, cela est dû au fait qu'elles présentent le même dopage sauf qu'on remarque que l'échantillon de la série 2 présente un courant de saturation relativement élevé ceci est peut être dû au recuit après nitruration.
- 3 Le facteur d'idéalité n , traduit l'écart entre le comportement d'une structure idéale et le comportement réel de celle-ci perturbée par l'effet de la présence d'états d'interface, il est évalué à partir de la pente de la droite d'interpolation de la première région :

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{\text{Ln} \left[\frac{I}{1 - e^{-qV/kT}} \right]} \quad \text{[III.2]}$$

Le tableau [III.5] présente les valeurs du facteur d'idéalité évaluées pour les différents échantillons des séries 1 et 2.

	Série 1	Série 2 après recuit
Echantillon	Hg/InN/InP	Hg/InN/InP
n	2.98	2.89

Tableau [III.6] : Résultats obtenus pour le facteur d'idéalité **n** à partir de la caractéristique **I (V_G)**.

- 4 D'après les valeurs de **n**, on constate que le facteur d'idéalité **n**, estimé à 2.98 pour la série 1 et 2.89 pour la série 2 est comparable aux résultats présentés dans la littérature [20, 21].
- 5 Le courant de saturation **I_s** dans une diode Schottky s'exprime en fonction de la hauteur de la barrière de potentiel par l'expression suivante [25, 26] :

$$I_s = S.A^*.T^2 \exp\left(-\frac{q}{kT} \phi_{BN}\right) \quad \text{[III.3]}$$

A partir de cette relation, et connaissant la valeur de **I_s**, on peut calculer la hauteur de la barrière de potentiel **ϕ_{BN}** à l'origine (polarisation nulle), elle s'écrit :

$$\phi_{BN} = -\frac{kT}{q} \text{Ln}\left(\frac{I_s}{S.A^*.T^2}\right)$$

[III.4]

avec

A* : constante de Richardson

En substituant les valeurs du courant de saturation **I_s** évaluées pour chaque échantillon dans l'équation [III.4], on obtient les valeurs de la hauteur de barrière **ϕ_{BN}** correspondante. Le tableau [III.6] regroupe les différentes valeurs de **ϕ_{BN}** obtenues pour les différentes structures nitrurées, elles sont du même ordre de grandeurs que celles obtenues dans le cas des structures Hg/InSb/InP [8, 24, 12].

	Serie 1	Serie 2 après recuit
Echantillon	Hg/InN/InP	Hg/InN/InP
ϕ_{BN} (V)	0.504	0.473

Tableau [III.7] : Les valeurs de ϕ_{BN} extraites des caractéristiques $I(V_G)$.

6 Notons que pour de faibles courants, la tension de polarisation V_G peut être considérée comme égale à la tension appliquée aux bornes de la couche de déplétion du semiconducteur. Les différents phénomènes parasites sont représentés par le facteur d'idéalité n qui traduit l'écart entre le comportement idéal et réel de la structure [8, 12]. Lorsque le courant devient relativement élevé, cette considération ne sera plus valable et il faudrait tenir compte de la tension aux bornes de la résistance série R_s .

La figure [III.12] montre clairement le changement de la pente de la caractéristique $\ln[I/(1-\exp(-qV_G/kT))]=f(V_G)$ par l'effet de la résistance série R_s pour des tensions de polarisation importantes. En tenant compte de ses approximations et en se basant sur l'analyse de la pente de la deuxième région, nous avons calculé la résistance série R_s au moyen de [27] :

$$R_s = \frac{\Delta V}{I} \quad \text{[III.5]}$$

Les résistances séries estimées pour les deux séries étudiées sont présentées sur le tableau [III.8]. Elles sont relativement élevées mais comparables aux résultats trouvés sur l'InP restructuré à l'antimoine [8, 12]. La série 2 présente une résistance série très faible comparée aux valeurs trouvées pour ce type de structures ceci est probablement dû au recuit après nitruration qui a conduit à la détérioration de la couche d'InN et à l'augmentation de la quantité d'indium en surface ce qui rend la structure plus conductrice et lui a donné une tendance ohmique.

	Série 1	Série 2 (après recuit)
Echantillon	Hg/InN/InP	Hg/InN/InP
R_s (KΩ)	1.687	0.186

Tableau [III.8] : Les valeurs de R_s extraites des caractéristiques I(V_G).

III. 4.2 Caractérisation capacité–tension

La caractéristique capacité-tension des structures de la série 1 est présentée par la figure [III.13]. Pour le cas de la série 2 après recuit et du fait de son comportement « ohmique » les mesures capacité tension ne peuvent rien signifier.

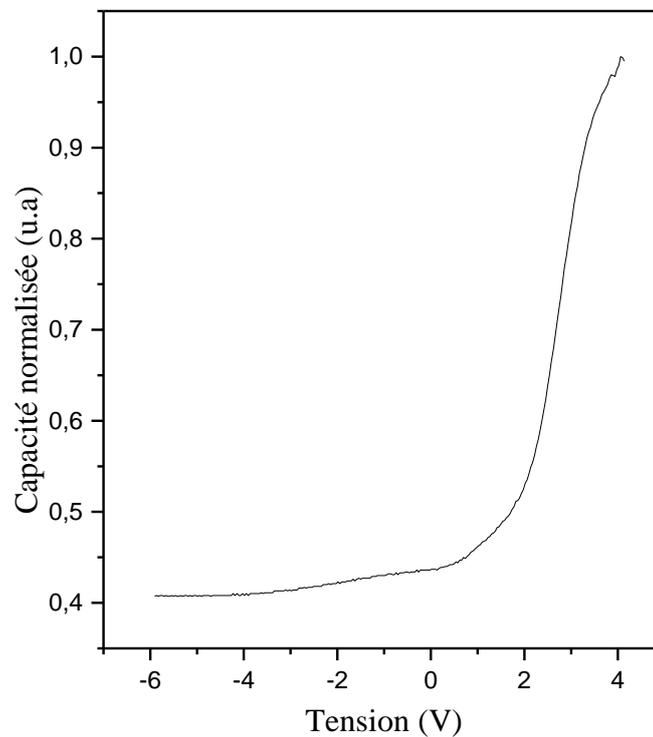


Figure [III.13] : Caractéristique capacité–tension de la structure Hg/InN/InP Série 1.

Les mesures $C(V_G)$ montrent que les courbes obtenues présentent une allure de diode Schottky décalées vers la droite; cet effet montre le caractère semi isolant ou passivant de notre couche tompan d'InN, ce qui est confirmé par l'étude spectroscopique.

Les structures présentent des capacités faibles lorsqu'elles sont polarisées négativement et elles commencent à croître rapidement avec la tension de polarisation au voisinage de zéro volt pour atteindre des valeurs plus élevées pour les tensions positives.

III. 4.2 .a Extraction des différents paramètres des structures nitrurées

Pour évaluer la distribution des états d'interface dans la bande interdite du semiconducteur, nous avons calculé N_{ss} à l'aide de l'expression suivante [14] :

$$N_{ss} = \frac{1}{q} \left[\frac{\epsilon_i}{\delta} (n-1) - \frac{\epsilon_s}{W} \right] \quad \text{[III.6]}$$

En remplaçant dans l'expression [III.6], les valeurs de la fluctuation du facteur d'idéalité n en fonction de la tension de polarisation V_G évaluée à partir de la caractéristique $I(V_G)$ pratique ainsi que la variation de la zone de déplétion $W(V_G)$ calculée à partir de la caractéristique $C(V_G)$ expérimentale, nous pouvons évaluer la distribution de la densité d'état d'interface $N_{ss}(V_G)$.

Pour tracer la caractéristique $N_{ss}=f(E_c-E_{ss})$ de la figure [III.14], nous avons établi la correspondance entre l'énergie de la densité d'état d'interface E_{ss} et la tension de polarisation V_G au moyen de la relation [15, 16] :

$$E_c - E_{ss} = q(\phi_{BN} - V) \quad \text{[III.7]}$$

La figure [III.14] présente la distribution de la densité des états d'interface dans la bande interdite pour la série 1.

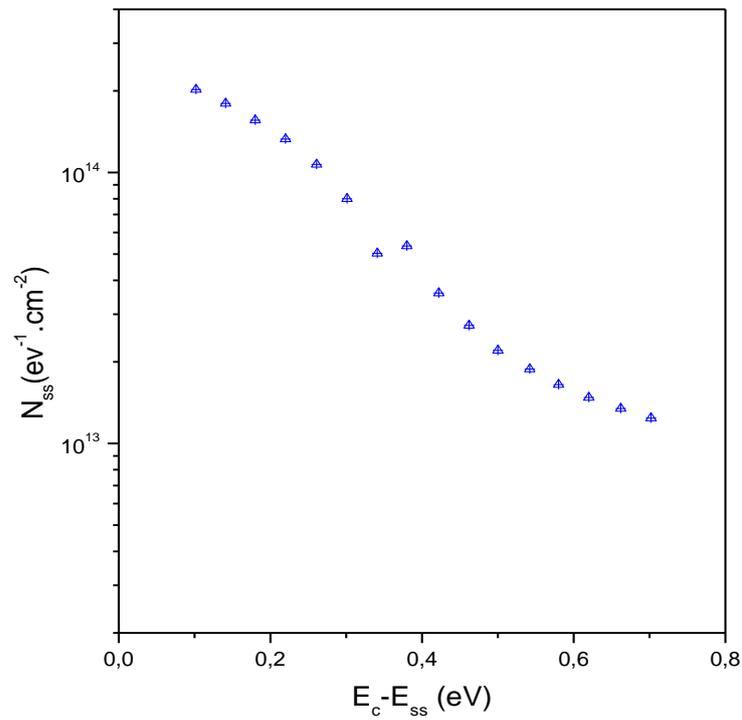


Figure [III.14] : **Distribution de la densité d'état dans la bande interdite de la structure Hg/InN/InP Série 1.**

D'après la figure [III.14], on constate que la densité d'état d'interface diminue lorsqu'on s'approche du milieu de la bande interdite et a pour valeur $N_{ss}(E_g/2) = 10^{13} eV^{-1}.cm^{-2}$.

Pour extraire les valeurs du dopage N_d et la tension V_d , on doit tracer la caractéristique $1/C^2 = f(V_G)$ voir figure [III.15],

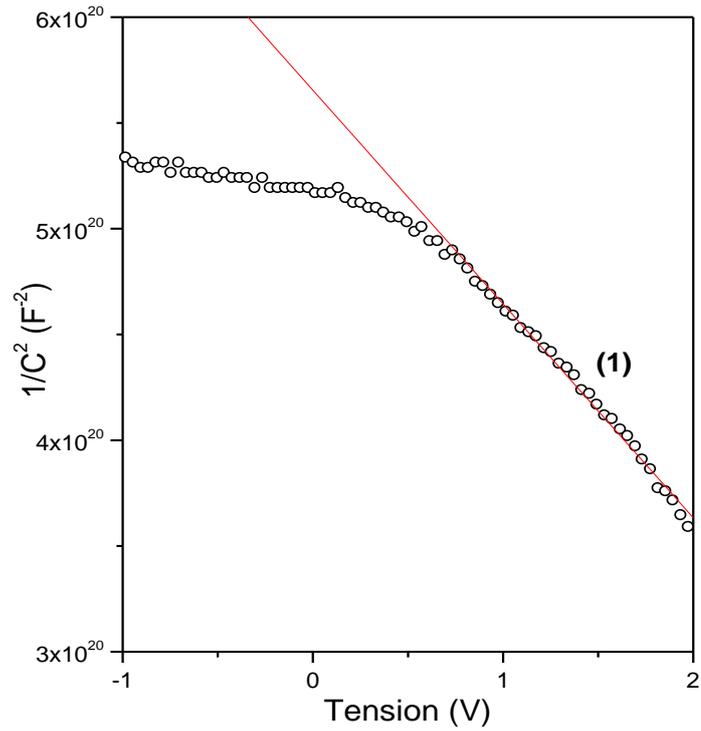


Figure [III.15] : Caractéristique $1/C^2$ en fonction de la tension de polarisation de la structure Hg/InN/InP Série 1.

Pour calculer la tension de diffusion ainsi que le dopage, nous exploiterons la caractéristique $C^{-2}(V_G)$ et dont l'équation est la suivante :

$$C^{-2}(V_G) = \frac{2}{\epsilon_s q N_d S^2} (V_d - V_G) \quad \text{[III.8]}$$

Si on tient compte de la chute de potentiel due aux états d'interface N_{ss} , l'équation [III.8] est remplacée après correction par [18] :

$$C^{-2}(V_G) = \frac{2}{\epsilon_s q N_d S^2 (1 + \alpha)} (V_d - V_G) \quad \text{[III.9]}$$

Où le paramètre α est défini par :

$$\alpha = \frac{q N_{ss(moy)} \cdot \delta}{\epsilon_i} \quad \text{[III.10]}$$

avec δ : L'épaisseur de la couche interfaciale d'InN

En remplaçant la valeur de la densité d'états d'interface moyenne $N_{ss(moy)}$ estimée à partir des caractéristiques $I(V_G)$ et $C(V_G)$ dans l'équation [III.10], on peut déterminer la valeur de α et connaissant la pente de la première droite d'interpolation $dC^{-2}(V_G)/dV_G$ de la caractéristique $C^{-2}(V_G)$, nous estimons à partir de l'équation [III.9], la concentration N_d du substrat. La valeur de dopage N_d estimé est $8.24 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, elle est légèrement moins importante que celle donnée par le fournisseur ceci s'explique par la migration des porteurs vers la couche d'InN qui est à l'origine une couche non intentionnellement dopée.

L'intersection de la droite d'interpolation du premier segment avec l'axe des tensions nous permet de lire la valeur de V_d' et par conséquent de calculer à l'aide de l'équation [III.11] le potentiel de diffusion V_d et qui est égale à 2.46 Volts. Cette valeur explique le décalage de la courbe $C(V_G)$ vers les tensions positives.

$$V_d' = V_d (1 + \alpha) \quad \text{[III.11]}$$

où

V_d' : est la tension de diffusion due à la différence des travaux de sortie et aux états d'interface.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la nitruration et le recuit après nitruration sur l'état de la surface du phosphore d'indium aux moyens des analyses spectroscopiques Auger et de caractérisations électriques, les résultats obtenus sur les structures étudiées montrent que :

- 1 Les résultats après nitruration, révèlent qu'une incidence rasante du flux d'azote et 40 minutes de temps de nitruration aboutissent à des structures bien nitrurées (de l'ordre de deux monocouches d'InN réalisées) en comparant les rapports expérimentaux $R_{\text{expP-N}}$ et $R_{\text{expP-In}}$ obtenus après la décomposition des pic Auger du phosphore et ceux du pic Auger d'indium $R_{\text{exp In}}$ avec les rapports théoriques calculés en se basant sur un modèle d'empilement couche par couche atomique du substrat InP (100) .
- 2 D'après les résultats trouvés sur la série 2 qui a subi un recuit après nitruration pendant une durée 15 min et sous une température $T= 450$ °C, et en étudiant les résultats expérimentaux trouvés sur les pics Auger du phosphore $R_{\text{expP-N}}$ et $R_{\text{expP-In}}$ et d'indium $R_{\text{exp In}}$ et en les comparant au résultats trouvés après nitruration, nous avons remarqué une détérioration des monocouches d'InN formées après nitruration sous l'effet de la température et une diffusion de l'azote vers l'interface InN/InP qui se lie avec le phosphore présent à l'interface après rupture des liaisons P-In pour former ainsi d'autres liaisons P-N ce qui fait augmenter leur quantité. L'importante quantité d'indium métallique trouvées en surface et qui provient de la rupture des liaisons InN et P-In sous l'effet de la température.
- 3 Les caractéristiques électriques effectuées sur les structures nitrurées Hg/InN/InP nous ont permis de déterminer les différents paramètres spécifiant ces dernières, tel que le courant saturation I_s , le facteur de d'idéalité n , la résistance série R_s , la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_{BN} et la densité d'état d'interface ainsi que le dopage N_d et la tension de diffusion V_d .
- 4 Les caractéristiques électriques courant-tension de la série 1 obtenues en utilisant un contact temporaire de mercure présentent des allures exponentielles et montrent qu'elles forment un contact Schottky avec la présence d'un courant de fuite en inverse du à la présence d'indium métallique en surface. Le caractère redresseur de notre structure est du à la présence de la couche tampon d'InN;

- 5 La courbe $I(V_G)$ de la Série 2 qui a subi un recuit après nitruration ne présente pas un contact redresseur parfait, il a une tendance ohmique, cela est expliqué par la présence de la quantité importante d'indium métallique présente en surface et à la détérioration de la couche tampon d'InN constatées sur les pics Auger du phosphore et de l'indium dans l'étude surfacique; ce qui rend la structure plus conductrice.
- 6 D'après les paramètres électriques déterminés, nous avons évalué le courant de saturation, il est de $1.061 \times 10^{-5} \text{ A}$ et $3.71 \times 10^{-5} \text{ A}$ pour les deux séries respectivement. Le facteur d'idéalité n est de 2.98 à 2.89 pour les deux séries respectivement. La hauteur de la barrière de potentiel ϕ_{BN} qui est inversement proportionnel au dopage. Elle est de 0.504 V pour la série 1 et de 0.473 V pour la série 2 d'échantillons.
- 7 Les structures de la série 1 présentent des résistances série relativement élevées de 1.687 $\text{K}\Omega$. Cette valeur est due à la présence de deux résistances celle de la couche tampon ainsi que la résistance du substrat. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature [8, 12].
- 8 La série 2 présente une résistance série très faible 168 Ω comparée aux valeurs trouvées pour ce type de structures ceci est probablement dû au recuit après nitruration qui a conduit à la détérioration de la couche d'InN et à l'augmentation de la quantité d'indium en surface ce qui rend la structure plus conductrice et lui donne une tendance ohmique.
- 9 Les résultats de la caractérisation capacité-tension de la série 1 sont confirmés par les résultats spectroscopiques ainsi que par la caractérisation courant-tension ; ils montrent l'effet Schottky de la structure. La valeur du dopage recalculées à partir de la caractéristique $C(V)$ pour la série 1 est de $8.24 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ cette valeur est comparable inférieur au dopage donné par le fournisseur. La tension de diffusion est déterminée à partir de la caractéristique $C^2(V)$, elle est de 2.46 V pour la série 1. La valeur de N_{ss} au milieu de la bande interdite dans le cas de la série 1 est de l'ordre $1 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- 10 La caractéristique $C(V)$ de la série 2 n'a aucune signification du fait de son comportement conducteur.

Les caractéristiques électriques obtenues sont en bon accord avec les résultats spectroscopiques. Ils nous ont permis de mettre en évidence la présence de la couche tampon de nitrure et l'effet du recuit à 450 °C sur les InP nitrurés.

Références bibliographiques

- [1] A. Talbi, Z. Benamara, B. Akkal, B. Gruzza, L. Bideux, C. Robert, C. Varenne, N. Chami
Material Science and Engineering A. 437 (2006) 254-258.
- [2] B. Gruzza, L. Bideux, P. S. Mangat, P. Soukiassian
Synthetic Metals, 90 (1997) 223-227.
- [3] P. S. Mangat, P. Soukiassian, Y. Huttel, Z. Hutych, B. Gruzza, A. Porte
Applied Physics Letters, 63 (14) (1993) 1957-1959.
- [4] Y. Ould-Metidji, L. Bideux, V. Matolin, B. Gruzza, C. Robert
Vacuum. 63 (2001) 229-232.
- [5] M. Petit, Y. Ould-Metidji, Ch. Robert, L. Bideux, B. Gruzza, V. Matolin
Applied Surface Science 212-213 (2003) 601-606.
- [6] M. Petit, Ch. Robert- Goumet, L. Bideux, B. Gruzza, Z. Benamara, N. Bachir Bouiadjra, V.
Matolin
Applied Surface Science 234 (2004) 451-456.
- [7] A. Singh
Solid State Electronics, 26 (1983) 815.
- [8] Z. Benamara, B. Akkal, A. Talbi, B. Gruzza, L. Bideux
Materials Science end Engineering C 21 (2002) 287-290.
- [9] B. Akkal, Z. Benamara, H. Abid, A. Talbi, B. Gruzza
Materials Chemistry and Physics 85 (2004) 27-31.
- [10] Z. Benamara, B. Akkal, A. Talbi, B. Gruzza
Materials Science end Engineering C 26 (2006) 519-522.
- [11] B. Akkal, Z. Benamara, B. Gruzza, L. Bideux, N. Bachir Bouiadjra
Materials Science end Engineering C 21 (2002) 291-296.
- [12] B. Akkal
These de Docteur d'Etat Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes (2002).
- [13] A. Jelenski, E. Kollberg, M. V. Schenerder, H. Zireth
Prog. 15 Europ. Micrw. Conf. 279 (1985).
- [14] P. Cova, and A. Singh
Solid state electronics, 33 (1990) 11.

- [15] B. Akkal, Z. Benamara, L. Bideux, B. Gruzza,
Microelectronics journal, 30 (1999) 673-678.
- [16] C. Barret, A. Vapaille
Solid State Electronics, 19 (1976) 73.
- [17] I. Balberg
J. appl. Physi, 58 (1985) 2603.
- [18] S. Fonash
J. appl. Physics, 54 (1983) 1966.

Conclusion générale

CONCLUSION

L'InN apparaît depuis peu de temps, comme un matériau potentiel pour des applications photovoltaïques ainsi que dans la réalisation de diodes émettrices dans l'infrarouge. Plusieurs techniques ont été développées pour la croissance de ces couches de nitrure d'indium.

Nous avons présenté dans ce mémoire une méthode originale de nitruration de surface de l'InP (100). Ce processus s'appuie sur la connaissance de la quantité d'indium métallique ainsi créée en surface ; il joue un rôle crucial lors du processus de nitruration, il sert de précurseur pour la formation des deux monocouches de nitrure d'indium. Les spectroscopies électroniques in situ associées à des modèles théoriques et les caractérisations électriques ex situ se sont avérées être des méthodes très fines pour la compréhension des phénomènes de surface.

- Dans une première partie, nous avons étudié le nettoyage chimique des substrats de phosphore d'indium par des bains successifs d'acide et d'alcool suivi de brome ensuite le bombardement de la surface d'InP par des ions d'argon (Ar^+). Le suivi de l'évolution de la des pics Auger de l'indium et du phosphore nous a permis de constater la création des cristallites d'indium de hauteur de 4 monocouches couvrant 25% de la surface du substrat d'InP. Ces cristallites sous l'effet du chauffage ont servi à la formation des monocouches d'InN.

- En deuxième lieu, nous avons étudié le bombardement de l'azote actif créé à l'aide de la cellule de production d'azote de type plasma à décharge sur le substrat InP nettoyé. La formation du film de nitrure d'indium se fait par consommation de cristallites d'indium créés par bombardement ionique. Des analyses d'électrons Auger de P et d'In nous ont permis de contrôler l'évolution de la composition de la surface d'InP et de la couche nitrurée.

Afin d'étudier l'effet de la nitruration et le recuit après nitruration sur l'état de la surface du phosphore d'indium, dans notre étude, nous avons choisi deux séries d'échantillons:

- La première série comprend des échantillons nitrurés pendant 40 min sous un flux d'azote rasant ;
- La deuxième série comprend des échantillons nitrurés 40 min sous un flux d'azote rasant et recuit durant 15 min avec une température de $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

11 En comparant les rapports expérimentaux $R_{\text{expP-N}}$ et $R_{\text{expP-In}}$ déterminés après la décomposition des pic Auger du phosphore et ceux du pic Auger d'indium $R_{\text{exp In}}$ avec les rapports théoriques calculés et en se basant sur un modèle d'empilement couche par couche atomique du substrat InP (100), on a pu conclure qu'on a obtenu des structures bien nitrurées, de l'ordre de deux monocouches d'InN.

12 Pour le cas de la série 2 qui a subi un recuit après nitruration. Les résultats expérimentaux trouvés sur les pics Auger du phosphore $R_{\text{expP-N}}$ et $R_{\text{expP-In}}$ et d'indium $R_{\text{exp In}}$ comparés aux résultats trouvés après nitruration, ont montré une détérioration des monocouches d'InN sous l'effet de la température. L'azote non lié à l'indium se diffuse vers l'interface InN/InP pour se lier avec le phosphore présent à l'interface après rupture des liaisons P-In pour former ainsi d'autres liaisons P-N. Ce qui est la conséquence de l'augmentation de la quantité des liaisons P-N. La quantité perceptible d'indium métallique trouvée en surface provient de la rupture des liaisons InN et P-In sous l'effet du recuit.

13 Des mesures électriques courant-tension et capacité-tension effectuées sur les structures nitrurées, nous ont permis d'extraire certains paramètres électriques caractérisant ces dernières et a mis en évidence l'effet de la nitruration du substrat d'InP et du recuit après nitruration sur la structure InN/InP.

14 Les caractéristiques électriques courant-tension de la série 1 présentent des allures exponentielles et montrent qu'elles forment un contact redresseur avec la présence d'un courant de fuite en inverse du à la présence d'indium métallique en surface.

- 15 La courbe $I(V_G)$ de la série 2 ayant subit un recuit après nitruration ne présente pas un contact redresseur parfait, mais une tendance ohmique, avec une résistance série faible de 168Ω ça s'explique par la présence de la quantité importante d'indium métallique présente en surface et à la détérioration de la couche tampon d'InN constatées sur les pics Auger du phosphore et de l'indium dans l'étude surfacique; ce qui rend la structure plus conductrice.
- 16 D'après les paramètres électriques déterminés, nous avons évalué le courant de saturation qui est de $1.061 \times 10^{-5} A$ et $3.71 \times 10^{-5} A$ pour les deux séries respectivement. Le facteur d'idéalité n est de 2.98 à 2.89 pour les deux séries respectivement. La hauteur de la barrière de potentiel ϕ_{BN} est inversement proportionnel au dopage. Elle est de 0.504 V pour la série 1 et de 0.473 V pour la série 2 d'échantillons.
- 17 Les structures de la série 1 présentent des résistances série relativement élevées de l'ordre de 1.687 K Ω . Ces valeurs sont dues au fait que ces structures présentent deux résistances celle de la couche tampon ainsi que la résistance du substrat. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature.
- 18 Les résultats de la caractérisation capacité-tension de la série 1 sont confirmés par les résultats spectroscopiques ainsi que par la caractérisation courant-tension ; ils montrent l'effet redresseur de la structure. La valeur du dopage recalculée à partir de la caractéristique $C(V)$ pour la série 1 est de $8.24 \times 10^{14} cm^{-3}$. Cette valeur est comparable au dopage donné par le fournisseur. La tension de diffusion est déterminée à partir de la caractéristique $C^{-2}(V)$, elle est de 2.46 V pour la série 1. La valeur de N_{ss} au milieu de la bande interdite dans le cas de la série 1 est de l'ordre $10^{13} (eV^{-1}.cm^{-2})$.
- 19 La caractéristique $C(V)$ de la série 2 n'a aucune signification du fait de son comportement conducteur.

Nous avons clairement montré qu'il existe une corrélation significative entre les

caractéristiques physico-chimiques et les propriétés électriques des hétérostructures InN/InP étudiés.

Elles nous ont permis de mettre en évidence la présence de la couche tampon de nitrure et l'effet du recuit à 450 °C sur les InP nitrurés.

Les couches minces d'InN présentent plusieurs intérêts du point de vue de la croissance de couches épaisses III-N. Ces fines couches de nitrures jouent le rôle de couches tampon entre le substrat et l'adsorbat et peuvent servir de précurseur pour l'épaississement des couches nitrurées ; et ainsi permettre la réalisation de dispositifs ayant des applications dans le dans le domaine de l'électronique pour les énergies renouvelables.

Des études sont en cours afin de continuer le processus de nitruration et d'élaboration de couches d'InN plus épaisses, 4 à 6 monocouches d'InN sur la surface. Il est alors nécessaire de déposer à chaque opération une quantité d'indium équivalente à une monocouche. Et en reprenant la même procédure de nitruration que précédemment, deux autres monocouches d'InN sont élaborées. La surface d'InP est alors recouverte de quatre monocouches d'InN. Les mêmes étapes se répètent pour former les 6 monocouches et ainsi de suite.

Résumé:

Ce mémoire a trait à la nitruration du phosphure d'indium. Le phosphure d'indium est un semiconducteur III-V présentant un fort potentiel dans les domaines de la micro, de la nano et de l'optoélectronique. La nitruration est un traitement de surface intervenant dans la croissance d'hétérostructures du type InN/InP.

La nitruration est réalisée dans un bâti ultravide. **L'échantillon d'InP est exposé à un flux d'azote actif sous une incidence rasante produit par une source à décharge haute tension.** Les espèces azotées consomment les cristallites d'indium métallique précédemment créées par le bombardement ionique pour former de l'InN.

L'étude du processus de nitruration a été menée en employant la spectroscopie des électrons Auger. Elle contrôle l'évolution de la composition de la surface d'InP et de la couche nitrurée. Les mesures électriques courant-tension et capacité-tension ont permis d'extraire les paramètres électriques caractérisant les hétérostructures Hg/InN /InP. Une corrélation significative a été constatée entre les caractéristiques physicochimiques et les propriétés électriques.

L'étude du recuit des monocouches d'InN sur substrat d'InP montre la présence d'une assez importante quantité d'indium métallique ce qui explique le caractère ohmique de la structure.

Mots clés:

Phosphure d'indium -Nitride d'indium – Nitruration - Spectroscopies électroniques - Analyses surfaciques.

Abstract :

This work deals with the nitridation of the indium phosphide. Indium phosphide is a III-V semiconductor with some great potential applications in micro, nano and opto-electronic devices. The nitridation is a surface treatment used in crystal growth of heterosctucture such as InN/ InP.

The nitridation is operated in an ultravacuum chamber. The InP sample is exposed to the nitrogen flow an grazing incident angle created by a glow discharge cell. Nitrogen species used the indium metallic droplets created by Ionic bombardment to formed InN.

Auger electrons spectroscopy was used for the study of nitridation process of InP. It controls the evolution of InP and The InN surfaces composition. The electrical parameters of the heterostructures Hg/InN/InP are determined by capacitance-voltage and current-voltage measures

Actually annealing of these InP substrates covered by InN atomic monolayers was studied. It showed the presence of an important quantity of metallic indium which explains the ohmic character of the structure.

Keywords:

Indium phosphide –Indium nitride – Nitridation - Electronic spectroscopies – Surfaces analysis

هذه المذكرة تخص دراسة نترجة فوسفيد الأندسيوم . فوسفيد الأندسيوم III - V هو من أشباه النواقل ذو قدرة عالية في مجالات الميكرو ، النانو و الأبتو إلكترونيك. النترجة هي معالجة سطحية تتدخل في إنماء التركيبات المختلفة من النوع InN./InP. النترجة تتم في مبنى ذو فراغ فائق. العينة InP تتعرض إلى تدفق النيتروجين النشط تحت تأثير تكشيط منتج من طرف منبع عالي التفريغ. أنواع النيتروجين تستهلك بلورات الأندسيوم الحقيقية المعدنية سابقة الإنتاج من طرف القصف الأيوني لتشكيل InN. تمت دراسة عملية النترجة باستخدام الخزامة الضوئية الإلكترونية أوجي Auger. هذه العملية تراقب تطور تركيبة سطح أندسيوم الفوسفيد و سطح طبقة النيتريد. قياسات شدة التيار الكهربائي و السعة بدلالة التوتر ساعدت على استخلاص الخصائص الكهروإتائية التي تميز تفسير الشكل الأتي InP/ InN /Hg. عثر على إرتباط كبير و معتبر بين الخصائص الفيزيوكيميائية و الإلكترونية. الهراسة بعد المعالجة الحرارية للطبقات الأحادية ل InN على سطح InP أظهرت وجود كمية كبيرة من معدن الأندسيوم مما يفسر الطبيعة الأومية للتركيبة.

المصطلحات :

-أندسيوم الفوسفيد-أندسيوم النيتريد-النترجة-الخرامة الضوئية الإلكترونية-التحاليل السطحية.