



HAL
open science

**Le Tellure de Cadmium amorphe oxygéné a - CdTe:O
Synthèse et étude de quelques propriétés
physico-chimiques**

Youssef El Azhari

► **To cite this version:**

Youssef El Azhari. Le Tellure de Cadmium amorphe oxygéné a - CdTe:O Synthèse et étude de quelques propriétés physico-chimiques. Autre [cond-mat.other]. Université Cadi Ayyad, 2003. Français. NNT: . tel-00789199

HAL Id: tel-00789199

<https://theses.hal.science/tel-00789199v1>

Submitted on 18 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ CADI AYYAD
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences Semlalia pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ÈS-SCIENCES

(Option : Physique des Solides)

Le Tellure de Cadmium amorphe oxygéné
a – CdTe:O
Synthèse et étude de quelques propriétés
physico-chimiques

Par

M. Youssef EL AZHARI
(Agrégé de l'Université)

Soutenue publiquement le *mardi* 14 octobre 2003 devant la commission d'examen

Président	M. AZIZAN	Professeur, Faculté des Sciences Semlalia Marrakech
Rapporteurs	Y. BOUGHALEB	Professeur, Faculté des Sciences Ben M'Sik Casablanca
	M. FLIYOU	Professeur, École Normale Supérieure Marrakech
Examineurs	L. AMEZIANE EL HASSANI	Professeur, Faculté des Sciences Semlalia Marrakech
	A. BENNOUNA	Professeur, Faculté des Sciences Semlalia Marrakech
	M. EL AATMANI	Professeur, Faculté des Sciences Semlalia Marrakech

Avant-propos

- **Nom et prénom de l’auteur** : EL AZHARI Youssef
- **Intitulé du travail** :
Le Tellurure de Cadmium amorphe oxygéné a – CdTe:O
Synthèse et étude de quelques propriétés physico-chimiques
- **Nom et prénom du Directeur de recherche** : AMEZIANE EL HASSANI Lahcen
- **Laboratoire où les travaux ont été réalisés** :
 - Laboratoire de Physique des Solides et des Couches Minces (LPSCM),
Département de Physique, Faculté des Sciences Semlalia
Marrakech, Maroc
- **Laboratoires avec lesquels il y a eu collaboration pour ce travail** :
 - Laboratoire de Cristallographie, CNRS
Grenoble, France
 - Laboratoire d’Étude des Propriétés Électroniques des Solides, CNRS
Grenoble, France
- **Date de commencement de ce travail** : décembre 1994
- **Rapporteurs autres que l’encadrant** :
 - Y. BOUGHALEB, Professeur, Faculté des Sciences Ben M’Sik – Casablanca
 - M. FLIYOU, Professeur, Directeur de l’École Normale Supérieure – Marrakech
- **Cadres de coopération – soutien financier** :
 - A.I. 702/92
 - PARS n°59 Physique
 - PARS n°60 Physique
 - PICS Semi-conducteurs II-VI
- **Principales publications ou communications auxquelles ce travail a donné lieu** :
voir liste des publications à la page v

Liste des publications

Le travail objet de ce mémoire a donné lieu aux publications suivantes :

Articles parus dans des revues à comité de lecture

- i) M.Y. EL AZHARI, M. AZIZAN, A. BENNOUNA, A. OUTZOURHIT, E.L. AMEZIANE and M. BRUNEL. *Optical properties of oxygenated amorphous cadmium telluride thin films*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 45 (1997) 341.
- ii) M.Y. EL AZHARI, M. AZIZAN, A. BENNOUNA, A. OUTZOURHIT, E.L. AMEZIANE and M. BRUNEL. *Structural properties of oxygenated amorphous cadmium telluride thin films*. Thin Solid Films, 295 (1997) 131.
- iii) Y. LAAZIZ, A. BENNOUNA, M.Y. EL AZHARI, J. RAMIRO-BARGUEÑO, A. OUTZOURHIT, N. CHAHBOUN and E.L. AMEZIANE and M. BRUNEL. *A method for monitoring the thickness of semiconductor and dielectric thin films : application to the determination of large-area thickness profiles*. Thin Solid Films, 303 (1997) 255.
- iv) Y. IJDIYAOU, M.Y. EL AZHARI, K. HAFIDI, M. AZIZAN, E.L. AMEZIANE, A. OUTZOURHIT and M. BRUNEL. *Surface structural analysis using grazing incidence X-ray reflectometry*. M.J. Condensed Matter 1 (1998) 110.
- v) M.Y. EL AZHARI, M. AZIZAN, A. BENNOUNA, A. OUTZOURHIT, E.L. AMEZIANE and M. BRUNEL. *Preparation and characterization of CdTeO₃ thin films*. Thin Solid Films, 366 (2000) 82.
- vi) M. BENHAYOUN, A. MALAOU, M. ANKRIM, M. Y. EL AZHARI, A. OUTZOURHIT, E. L. AMEZIANE and K. QUOTB. *Realization and first tests of an impedance measuring device in the [1 mHz–1 MHz] frequency interval*. Phys. Chem. News, 12 (2003) 50.

Communication à des colloques internationaux

- i) M.Y. EL AZHARI, E.L. AMEZIANE, M. AZIZAN, A. BENNOUNA, A. OUTZOURHIT et M. BRUNEL. *Propriétés optiques de couches minces de tellurure de cadmium amorphe*

oxygéné. 5^{ème} Journées Maghrébines sur les Sciences des Matériaux. 8–10 Novembre 1996, Hammamet – Tunisie.

- ii) M.Y. EL AZHARI, A. OUTZOURHIT, M. AZIZAN, A. BENNOUNA, E.L. AMEZIANE and M. BRUNEL. *Treatment of CdTe thin films in an oxidizing plasma*. 11th international colloquium on plasma processes (CIP'97). May 25–29, 1997, Le Mans – France.
- iii) M.Y. EL AZHARI, A. OUTZOURHIT, M. AZIZAN, A. BENNOUNA, M. BRUNEL and E.L. AMEZIANE. *Growth of the oxides CdTeO₃ and CdTe₂O₅ on CdTe thin films by heat treatment of a – CdTe: O*. 3rd International Conference on Electric Charge in Solid Insulators (CSC'3). June 29 – July 3, 1998, Tours – France.
- iv) M. BENHAYOUN, A. MALAOUI, M. ANKRIM, M.Y. EL AZHARI, E.L. AMEZIANE and K. QUOTB. Réalisation et premiers tests d'un montage de mesure d'impédance dans la gamme de fréquence [1 mHz–1 MHz]. Rencontre thématique MACOMS : physique des semi-conducteurs, surfaces et interfaces. 19–20 Septembre 2002, Marrakech – Maroc.

L'auteur a aussi été sollicité, courant 2000, par la revue « Applied Surface Science » pour commenter en tant que « referee », un article sur la préparation des couches minces de CdTe oxygéné.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Solides et des Couches Minces (LPSCM) de la Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech (FSSM) sous la direction de Monsieur le Professeur Lahcen AMEZIANE EL HASSANI.

Il m'est très agréable d'exprimer à Monsieur AMEZIANE toute ma gratitude. D'abord pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Mais aussi pour avoir guidé mes premiers pas dans la recherche et pour avoir été attentif à toutes mes initiatives dans ce domaine. Son soutien tout au long des années que j'ai passées au LPSCM m'a été indispensable pour l'accomplissement de ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur M. AZIZAN pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse. Monsieur AZIZAN a aussi contribué à plusieurs reprises à l'avancement de mes travaux. Que ce soit à travers les innombrables discussions très fructueuses que nous avons eues ensemble ou sa participation à certaines campagnes de mesures, Monsieur AZIZAN a été pour moi d'un soutien inestimable.

Monsieur le Professeur A. BENNOUNA s'est intéressé très tôt à mes travaux. Il m'a fait profiter largement de son expérience très riche des couches minces en général et de leurs propriétés optiques en particulier. Je le remercie beaucoup pour son dévouement et pour avoir accepté de faire partie du Jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute mon obligation à Messieurs les Professeurs Y. BOUGHALEB de Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca et M. FLIYOU, Directeur de l'École Normale Supérieure de Marrakech pour avoir accepté spontanément d'être rapporteurs pour le Jury de cette thèse. Je les remercie vivement pour leur efficacité et pour avoir accepté de siéger dans ce Jury.

La formidable expérience que j'ai vécue au LPSCM doit beaucoup à Monsieur le Professeur M. EL AATMANI qui m'avait orienté au début de ma carrière vers ce laboratoire. Aujourd'hui, il me fait un grand honneur en acceptant de siéger dans le Jury de cette thèse. C'est donc doublement que je le remercie et je tiens à saisir cette occasion pour lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je ne peux m'empêcher de penser à Monsieur Michel BRUNEL qui nous a quitté subitement avant la fin de ce travail. M. BRUNEL m'a accueilli plusieurs fois dans son équipe de recherche au Laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble (France) et m'a énormément fait profiter de sa longue expérience dans le domaine des rayons X.

J'aimerais apporter un témoignage envers cet Homme aux qualités humaines et scientifiques exceptionnelles. Il n'y a aucun doute que nous avons perdu en lui non seulement un chercheur respecté mais également un grand ami.

Les mesures XPS ont été réalisées au Laboratoire d'Étude des Propriétés Électroniques des Solides (LEPES) du CNRS de Grenoble (France). Les différentes campagnes de mesure ont été largement facilitées par Monsieur T.A. NGUYEN TAN, chargé de recherche au LEPES. C'est avec plaisir que je saisi cette occasion pour lui exprimer ma reconnaissance.

Je voudrais aussi remercier tous mes amis, collègues et Professeurs qui m'ont beaucoup encouragé dans la voie de la recherche. Plus particulièrement A. EL MASSELOT, H. CHESSEON, B. SPENLEHAUER ainsi que mon cousin EL AZHARI Mohamed.

Mon collègue et ami le Professeur R. HEYD m'a beaucoup soutenu techniquement et moralement. Il a aussi montré beaucoup de patience lors de la relecture du manuscrit de la thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je ne laisserai pas passer cette occasion sans adresser mes plus vifs remerciements à tous les membres du LPSCM. D'abord les pionniers, qui par leur perspicacité, leur dévouement et leur ténacité ont réussi à monter ce laboratoire. Mais aussi tous les autres, qui par leurs efforts quotidiens permettent au LPSCM de rester dans le peloton de la recherche internationale dans le domaine de la physique des solides en couches minces.

J'aimerais associer mes amis M.A. KOUMINA et M.N. KADDIOUI Professeurs respectivement à l'ENS de Marrakech et à la FSSM. Tout d'abord pour leur soutien infaillible, notamment le jour de la soutenance, mais aussi pour leur sympathie.

Que tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail, trouvent dans ces quelques lignes le témoignage de ma profonde reconnaissance et l'expression de mes plus vifs remerciements.

Comment pourrais-je enfin oublier ma famille qui m'a tant donné. Mon Père, ma Mère, ma Sœur et ma Femme m'ont beaucoup soutenu et m'ont entouré du réconfort indispensable pour l'aboutissement d'une telle œuvre. C'est donc tout naturellement que je leur exprime mes plus vifs remerciements et leur demande à tous de m'excuser pour les moments où j'étais indisponible.

Table des matières

Avant-propos	iii
Liste des publications	v
Remerciements	vii
Table des matières	ix
Introduction générale	1
I Méthodes expérimentales	9
1 Préparation des échantillons	11
1. Introduction	11
2. Principe de la pulvérisation cathodique	12
2.1. Procédé diode continue	13
2.2. Procédé diode radiofréquence	16
3. Installation de pulvérisation cathodique radiofréquence	17
3.1. Enceinte de pulvérisation	18
3.2. Groupe de pompage	20
3.3. Générateur radiofréquence	22
4. Procédure de préparation des échantillons	26
5. Contrôle de l'épaisseur des couches	27
5.1. Principe de la méthode de TOLANSKY	27
5.2. Dispositif expérimental	29
6. Contrôle du type de conductivité des couches minces	30
6.1. Principe de la méthode	30
6.2. Dispositif expérimental	32
2 Caractérisations structurales	33
1. Introduction	33
2. Réfléctométrie des rayons X	34

2.1.	Couches minces « épaisses »	35
2.2.	Couches minces « fines »	43
2.3.	Dispositif expérimental	50
2.4.	Programmes de simulation	53
2.5.	Conclusion	54
3.	Diffraction des rayons X	54
3.1.	Diffraction classique des rayons X par une couche mince	56
3.2.	Diffraction des rayons X sous incidence rasante	57
4.	Spectroscopie des photoélectrons X	59
4.1.	Fondements théoriques	60
4.2.	Applications de XPS	78
4.3.	Dispositif expérimental	85
4.4.	Conclusion	92
3	Caractérisation optique	93
1.	Structure des échantillons analysés	94
1.1.	Structure géométrique	94
1.2.	Substrat de verre	94
1.3.	Couche mince	96
2.	Coefficient de transmission des échantillons	98
2.1.	Modèle de base	99
2.2.	Effet de la largeur de bande spectrale du faisceau incident	102
2.3.	Effet de la rugosité de surface	105
3.	Méthode d'exploitation des spectres de transmission	106
3.1.	Principe de la méthode	106
3.2.	Relevé du spectre de transmission	108
3.3.	Détermination de l'indice optique	109
3.4.	Détermination du coefficient d'absorption	112
4.	Précision des résultats	113
II	Résultats et discussion	115
1	Couches minces amorphes de CdTe pulvérisé	117
1.	Introduction	117
2.	Taux de déposition	119
2.1.	Profils d'épaisseur	119
2.2.	Influence de la puissance RF	120
2.3.	Influence de la pression totale	122
3.	Propriétés optiques des couches minces de CdTe	123
3.1.	Effet de la pression d'argon	123
3.2.	Effet de la puissance RF	125
4.	Préparation de couches minces amorphes de CdTe	129
4.1.	Principe de la méthode de préparation	129
4.2.	Résultats et discussion	129
5.	Conclusion	132

2	Préparation et caractérisation de couches minces de α-CdTe: O	135
1.	Introduction	135
2.	Préparation des échantillons	137
3.	Étude de la texture par diffraction des rayons X	139
4.	Composition chimique des couches	141
5.	Nature des liaisons chimiques	145
6.	Propriétés optiques	148
6.1.	Coefficient d'absorption	149
6.2.	Gap optique	150
6.3.	Indice de réfraction	151
7.	Réflectométrie des rayons X	153
8.	Conclusion	155
3	Traitement plasma de la surface des couches minces de CdTe	159
1.	Introduction	159
2.	Préparation des échantillons	160
3.	Mise en évidence de l'effet du plasma	160
4.	Composition chimique de la surface	163
5.	Texture des couches	164
6.	Conclusion	166
4	Préparation et caractérisation de couches minces de CdTeO₃	169
1.	Introduction	169
2.	Préparation des échantillons	171
3.	Composition chimique des couches	172
4.	Propriétés structurales des couches minces de CdTeO ₃	173
5.	Permittivité diélectrique et résistivité des couches minces de α -CdTeO ₃	174
6.	Propriétés optiques des couches minces de α -CdTeO ₃	175
6.1.	Dans le domaine UV-VIS-PIR	176
6.2.	Dans le domaine des rayons X	178
7.	Croissance de CdTeO ₃ sur CdTe	181
8.	Conclusion	183
	Conclusion générale	185
III	Annexes	191
A	Indice de réfraction dans le cadre du modèle de l'électron classique	193
1.	Modèle de l'électron classique	193
2.	Domaine UV-VIS-PIR	195
3.	Domaine des rayons X	196

B	Optique des milieux légèrement absorbants	201
1.	Propagation dans un milieu légèrement absorbant	201
2.	Lois de DESCARTES-SNELL généralisées	203
3.	Coefficients de FRESNEL généralisés	205
C	Réfectométrie des rayons X	207
1.	Couche mince « épaisse »	207
2.	Couche mince « fine »	211
D	Pouvoir de transmission des couches minces dans le domaine UV – VIS – PIR	217
1.	Modèle utilisé	217
2.	Calcul du pouvoir de transmission	220
	Bibliographie	227

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux semi-conducteurs jouent un rôle capital dans des domaines technologiques importants, nombreux et variés. Que ce soit dans le domaine des composants électroniques discrets, des circuits intégrés ou dans le domaine des détecteurs en tout genre, ces matériaux ont ouvert des horizons qui étaient inaccessibles jusqu'il y a quelques décennies voir même quelques années.

Grâce à l'effort considérable déployé par la communauté scientifique pour la compréhension de ses propriétés et la maîtrise de ses conditions de fabrication et de purification, le silicium s'était, pendant longtemps, taillé la part du lion dans les applications des matériaux semi-conducteurs. Ces applications couvrent notamment le domaine des composants électroniques discrets, des circuits intégrés, des panneaux solaires pour la conversion photovoltaïque, etc. Toutefois, l'apparition d'autres besoins notamment dans le domaine de l'électronique des hautes fréquences et de l'optoélectronique a poussé les scientifiques à explorer d'autres voies à la recherche de nouveaux semi-conducteurs aux propriétés spécifiques. C'est ainsi que d'autres matériaux ont pu susciter l'intérêt des laboratoires de recherche à travers le monde.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'axe de recherche développé au sein du Laboratoire de Physique des Solides et des Couches Minces (LPSCM) sur les composés de la famille II-VI. Les semi-conducteurs II-VI sont composés d'un élément de la 12^e colonne (Zn, Cd ou Hg) et d'un élément de la 16^e colonne (O, S, Se ou Te) de la table périodique des éléments selon l'IUPAC^{1,2}. L'importance des composés II-VI réside dans leur possibilité

1. International Union of the Pure and Applied Chemistry.

2. Selon le « Chemical Abstracts Service group notation », la colonne 12 porte le numéro II et la colonne 16 le numéro VI ce qui explique le nom de la famille des II-VI.

d'utilisation dans les domaines de l'optoélectronique et de la conversion photovoltaïque. En effet, ces matériaux semi-conducteurs possèdent une bande interdite directe (gap direct) pouvant donner lieu à des recombinaisons radiatives très efficaces. Ceci permet leur utilisation dans les dispositifs électroluminescents ainsi que dans les Laser à semi-conducteurs [1, 2].

Notre travail porte essentiellement sur le tellure de cadmium CdTe. Ce matériau semi-conducteur offre la particularité d'être le seul membre de la famille II-VI qui peut présenter les deux types de conductivité électrique n et p. Il n'est pas étonnant alors que CdTe continue à susciter l'intérêt de la communauté scientifique malgré la relative baisse d'intérêt pour les II-VI [3].

CdTe a déjà donné lieu à des applications [1, 4–10] dans le domaine de l'optique infrarouge, de la détection des rayons X et γ ainsi que dans la réalisation des cellules solaires. Il sert aussi comme substrat pour les couches minces du composé CdHgTe qui joue un rôle capital dans la détection infrarouge.

Au LPSCM, plusieurs travaux ont été réalisés sur CdTe. Il s'agit essentiellement de l'étude des propriétés électriques, optiques et structurales des couches minces de CdTe préparées par pulvérisation cathodique [11, 12].

À l'origine, le but de nos travaux était d'approfondir l'étude des propriétés des couches minces de CdTe déjà entreprise au LPSCM [11, 12]. Nous avons cherché aussi à mettre au point une méthode de préparation de couches minces amorphes de CdTe par pulvérisation cathodique et à étudier leur propriétés physico-chimiques. L'introduction de diazote dans la chambre de pulvérisation permet certes d'obtenir des couches minces amorphes mais catalyse en même temps l'oxydation de CdTe. Le nouveau matériau ainsi préparé, le tellure de cadmium amorphe oxygéné a – CdTe:O, présente des propriétés très intéressantes. La plus spectaculaire est sans doute la forte dépendance de la valeur de son énergie de bande

interdite vis-à-vis du taux d'oxygène incorporé dans la couche.

Le plasma oxydant ($\text{Ar}, \text{N}_2, \text{O}_2$) présente un autre intérêt tout aussi important. En effet, l'exposition d'une couche mince de CdTe à un tel plasma permet de réduire de façon significative sa rugosité de surface.

Une part importante de notre travail a été consacrée au problème de la passivation dans le cas de CdTe. Rappelons que la passivation d'un dispositif consiste en signifie la stabilisation des propriétés de la surface et des interfaces en vue de supprimer toute évolution des caractéristiques fonctionnelles du dispositif au cours du temps. L'origine d'une telle évolution peut être chimique, thermique ou électrique. Dans le cas des dispositifs à base de silicium, le problème de la passivation est résolu grâce à l'existence d'un oxyde natif stable, l'oxyde de silicium SiO_2 , qui peut être obtenu par oxydation thermique contrôlée du silicium.

Dans le but de participer à la résolution du problème de la passivation dans le cas des dispositifs à base de CdTe, nous nous sommes intéressés à la préparation de couches minces d'oxyde stable de CdTe par pulvérisation cathodique. Nous avons ainsi réussi à mettre au point une méthode très simple de préparation de couches minces de CdTeO_3 . Cette méthode nous a permis en particulier d'étudier certaines propriétés des couches minces de CdTeO_3 avant de nous intéresser à la croissance de CdTeO_3 sur CdTe.

Pour mener à bien ce travail, nous avons fait appel à plusieurs méthodes de caractérisation structurale, optique et électrique. Nous pouvons citer à titre d'exemples : la spectroscopie de photoémission induite par les rayons X (XPS), la réflectométrie des rayons X, la diffraction des rayons X classique (XRD) et sous incidence rasante (GIXD) et la transmission optique dans le domaine UV – visible – proche infrarouge.

Ce présent mémoire présente l'ensemble des travaux cités ci-dessus. Il est divisé en trois

parties.

La première partie est dédiée aux procédures et techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Nous y décrivons tout d'abord la procédure et le matériel utilisés lors de la préparation des échantillons étudiés (chapitre 1). Nous abordons ensuite dans le chapitre 2 la description des techniques de caractérisation structurale, principalement la spectroscopie de photoémission induite par les rayons X, la réflectométrie des rayons X et la diffraction classique et sous incidence rasante des rayons X. Le troisième chapitre de cette partie décrit la méthode utilisée pour la détermination des propriétés optiques des couches minces étudiées dans le domaine proche UV – visible – proche infrarouge.

La deuxième partie présente les résultats expérimentaux obtenus ; elle est composée de quatre chapitres :

- le premier chapitre apporte un complément à l'étude des propriétés optiques des couches minces de CdTe ;
- le deuxième chapitre décrit comment nous avons réussi à synthétiser un nouveau matériau à base de CdTe, et donne une large étude des propriétés optiques et structurales de ce nouveau matériau baptisé le tellure de cadmium amorphe oxygéné $a\text{-CdTe:O}$;
- le troisième chapitre, quant à lui, montre comment on peut exploiter les propriétés d'un plasma oxydant pour réduire la rugosité de surface des couches minces de CdTe ;
- le quatrième et dernier chapitre de cette partie est consacré à la synthèse de l'oxyde de tellure de cadmium CdTeO_3 , et à l'étude de ses propriétés optiques et structurales ainsi qu'à la croissance de CdTeO_3 sur CdTe en couche mince.

Afin de présenter un ensemble cohérent sans trop alourdir la lecture du mémoire, nous

avons regroupé tous les calculs nécessaires à la compréhension des modèles physiques utilisés dans des annexes. Celles-ci constituent la troisième partie de ce mémoire.

Première partie

Méthodes expérimentales

Chapitre 1

Préparation des échantillons

1. Introduction

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. On peut citer :

- l'évaporation sous vide ;
- la pulvérisation cathodique ;
- les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou Chemical Vapor Deposition) ;
- les méthodes d'épitaxie ;
- les méthodes électrolytiques.

Dans la présente étude nous avons utilisé essentiellement la pulvérisation cathodique radiofréquence. Ce choix a été dicté principalement par la disponibilité d'une installation performante au LPSCM mais aussi par les avantages offerts par cette méthode de dépôt.

En effet, contrairement à l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique permet d'obtenir des couches minces de très bonne adhérence, sur des surfaces importantes. D'autre part, à la différence des méthodes électrolytiques, il est possible de déposer des matériaux

isolants ou semi-conducteurs sur des substrats isolants.

Ces qualités, entre autres, font de la pulvérisation cathodique un procédé de choix pour le dépôt des couches minces notamment dans le milieu industriel.

Sachant que la méthode et les nombreux paramètres de dépôts ont une influence cruciale sur la qualité et les propriétés physico-chimiques des couches minces de semi-conducteurs, nous nous proposons dans ce chapitre de décrire les méthodes et les installations utilisées dans l'élaboration des échantillons étudiés.

2. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent dans un gaz maintenu sous pression réduite. C'est un phénomène d'éjection de matière à partir de la surface d'un matériau cible lorsque celui-ci est bombardé par un flux d'ions accélérés par un champ électrique.

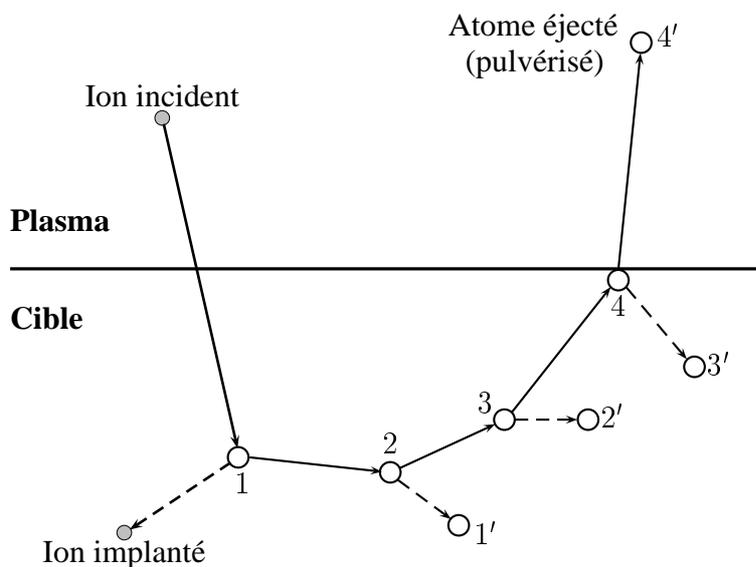


FIGURE I.1.1. – *Processus physique de pulvérisation.*

Suivant la nature de la ddp accélératrice des ions, on distingue deux types de procédé

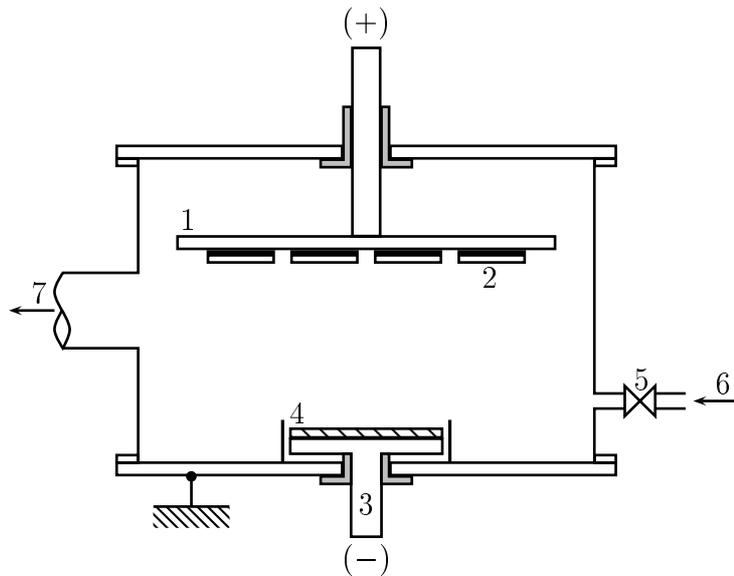


FIGURE I.1.2. – *Enceinte de pulvérisation. 1 : anode porte-substrat, 2 : substrat, 3 : cathode porte-cible, 4 : cible à pulvériser, 5 : vanne microfuite, 6 : arrivée du gaz de pulvérisation, 7 : vers le groupe de pompage.*

de pulvérisation cathodique : la pulvérisation cathodique diode continue (PCDC) et la pulvérisation cathodique diode radio-fréquence (PCDRF).

2.1. Procédé diode continue

Dans une enceinte à vide (figure I.1.2.), deux électrodes planes sont disposées en regard à quelques centimètres l'une de l'autre (figure I.1.3.). L'une de ces électrodes, l'anode, est reliée à la masse. L'autre électrode, la cathode, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue ; elle sera portée à un potentiel négatif de quelques kilovolts par rapport à la masse. La cible, constituée du matériau à pulvériser est disposée sur la cathode alors que le substrat destiné à recevoir le dépôt est fixé à l'anode.

L'enceinte étant sous vide secondaire (pression de l'ordre de 10^{-6} hPa), on introduit, à travers une vanne microfuite ou microvanne, un flux contrôlé de gaz inerte (généralement de l'argon) en maintenant le pompage afin de fixer la pression dans l'enceinte aux environs de 1 Pa. On augmente ensuite la d.d.p. entre l'anode et la cathode jusqu'à ce que l'intensité du

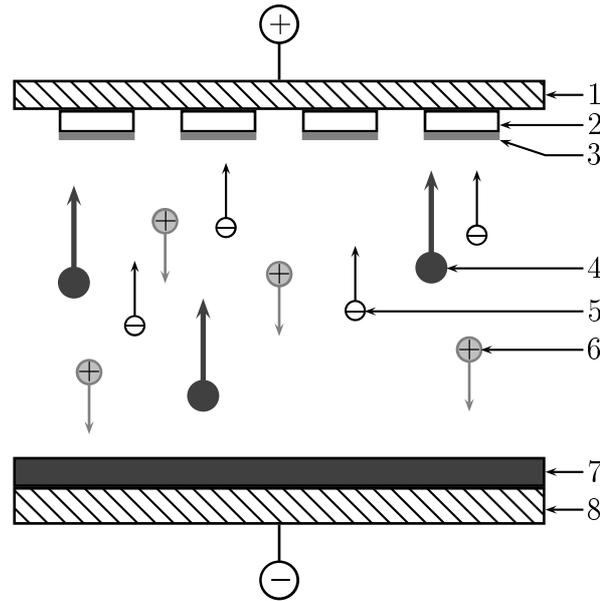


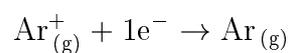
FIGURE I.1.3. – Principe de la PCDC 1 : 1 : anode porte-substrat, 2 : substrat, 3 : couche déposée, 4 : particule pulvérisée, 5 : électron secondaire, 6 : ion du plasma, 7 : cible à pulvériser, 8 : cathode porte-cible.

champ électrique régnant entre ces deux électrodes devienne supérieure ou égale à celle du champ disruptif nécessaire pour ioniser les atomes de gaz inerte selon la demi-réaction, dans le cas de l'argon :



Les électrons produits par ionisation des atomes du gaz inerte sont accélérés par le champ électrique interélectrodes et entrent en collision avec d'autres atomes du gaz inerte qu'ils peuvent ioniser par transfert d'énergie cinétique.

D'autre part, les ions d'argon peuvent se neutraliser en captant un électron de la décharge, ils émettent alors une radiation de couleur bleue pâle :



Un état stationnaire est atteint lorsque le processus d'ionisation est exactement compensé

par celui de recombinaison. L'enceinte est alors le siège d'un plasma stable luminescent de couleur rose, combinaison de l'émission de neutralisation des ions argon et des différents rayonnements de freinage collisionnels.

Les ions du gaz inerte présents dans le plasma sont accélérés par le champ électrique et viennent bombarder la cible placée sur la cathode. Grâce à leur énergie cinétique élevée ils arrivent à arracher des atomes de la matière constituant la cible qui viennent se déposer sur le substrat fixé à l'anode ainsi que sur les pièces environnantes.

On observe au voisinage de la cible un espace sombre dit de CROOKES dans lequel se fait la chute de potentiel, le reste de la décharge étant pratiquement équipotentiel. C'est dans cette zone sombre que les ions sont accélérés vers la cible (figure I.1.4.). La quasi-absence de neutralisation et freinage expliquent sa nature sombre.

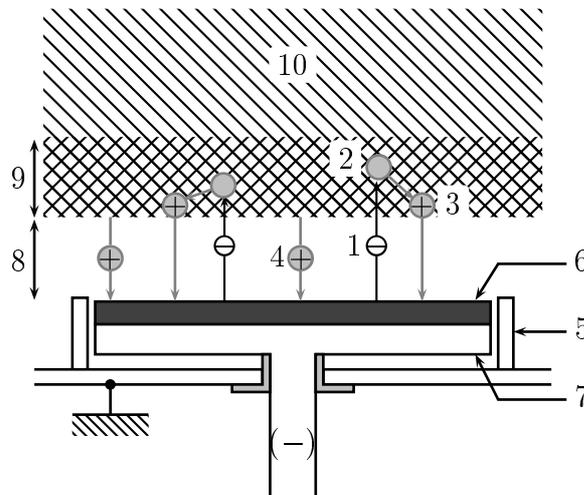


FIGURE I.1.4. – Structure de la cathode. 1 : électron secondaire, 2 : atome du gaz non ionisé, 3 : atome du gaz ionisé, 4 : atome du gaz ionisé et accéléré, 5 : blindage, 6 : cible à pulvériser (cathode), 7 : cathode porte-cible, 8 : espace sombre ou gaine cathodique, 9 : lumière négative, 10 : plasma.

Le principal inconvénient du procédé diode continue est qu'il ne permet pas de pulvériser des matériaux isolants car les charges électriques apportées par les ions sur la cible ne peuvent être évacuées par ces matériaux insuffisamment conducteurs. Dans ce cas il faut

faire appel au procédé diode radiofréquence (PCDRF).

2.2. Procédé diode radiofréquence

Le plasma qui contient autant d'ions positifs que d'électrons est soumis à une polarisation alternative (figure I.1.5.). Pendant l'alternance négative (I), la cible attire les ions qui la pulvérisent en la chargeant positivement alors que pendant l'alternance positive (II), elle attire les électrons qui la déchargent.

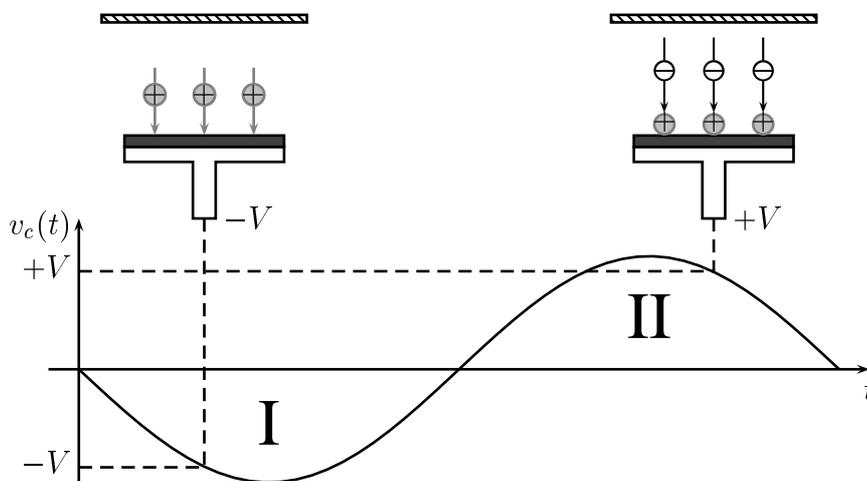


FIGURE I.1.5. – Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence.

Du fait de la grande différence de mobilité des électrons et des ions (due à la différence entre leur masse), le comportement du système est radicalement différent selon que l'on travaille à basse fréquence ($f \leq 50$ Hz) ou à plus haute fréquence ($1 \text{ MHz} \leq f \leq 30 \text{ MHz}$)

À basse fréquence ($f \leq 50$ Hz), la mobilité des ions est suffisante pour qu'ils atteignent la cathode et leur comportement est le même qu'en diode continue pendant chaque alternance. Mais comme chaque électrode est alternativement cathode et anode, elles sont toutes les deux pulvérisées et il n'y a pas de dépôt !

À haute fréquence ($1 \text{ MHz} \leq f \leq 30 \text{ MHz}$), les ions du plasma, du fait de leur masse élevée, deviennent suffisamment immobiles pour que l'on puisse négliger le bombardement

ionique des électrodes dû au champ alternatif. Du fait de la grande différence de mobilité des ions et des électrons, la caractéristique courant-tension de la décharge luminescente est celle d'une diode à vide.

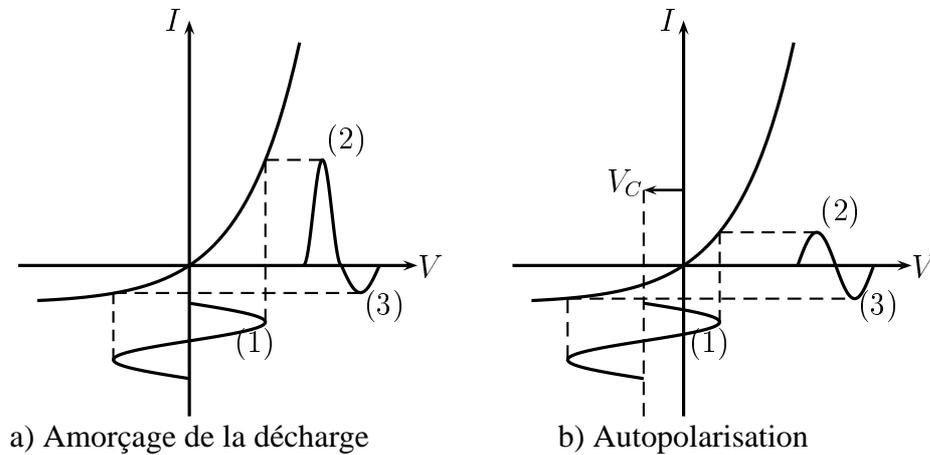


FIGURE I.1.6. – *Caractéristique courant-tension du plasma.* (1) *Signal RF*, (2) *courant électronique*, (3) *courant ionique*.

Si la cible est couplée au générateur à travers un condensateur série, lorsque l'on applique une tension alternative, un flux intense d'électrons arrive sur l'électrode lors de l'alternance positive puis lors de l'alternance négative un flux d'ions relativement faible est attiré.

Puisque aucune charge ne peut s'écouler à travers le condensateur, la surface de l'électrode doit s'autopolariser négativement de manière à égaliser les charges négatives et positives et annuler le courant total sur une période (figure I.1.6.).

3. Installation de pulvérisation cathodique radiofréquence

Le dispositif expérimental de PCDRF utilisé est une installation commerciale de type ALCATEL SCM 451 ; elle est complètement automatisée et est constituée :

- d'une enceinte à vide ;
- d'un groupe de pompage ;

– et d'un générateur de puissance radiofréquence.

3.1. Enceinte de pulvérisation

La figure I.1.7. de la page ci-contre montre un schéma simplifié de l'enceinte de pulvérisation. Celle-ci, en acier inoxydable, se compose principalement d'un cylindre (1) fermé par une platine supérieure (2) mobile et d'une platine inférieure démontable (3).

Le cylindre (de 45 cm de diamètre et 30 cm de hauteur) comporte plusieurs orifices (4) permettant d'installer des vannes microfuite (5) à contrôle indépendant pour l'introduction contrôlée des gaz de pulvérisation (Ar , H_2 , O_2 , N_2 , ...), il est relié au groupe de pompage (6) et dispose d'un hublot (7) permettant le contrôle visuel de l'intérieur de l'enceinte au cours du dépôt.

La platine supérieure, manipulable à l'aide d'un dispositif de levage constitué principalement d'un moteur électrique, sert de couvercle pour l'enceinte ; elle est munie de divers passages électriques (8) ainsi que d'un passage central pour l'axe (9) de translation-rotation du porte échantillon qui peut être ainsi manipulé de l'extérieur à l'aide d'une manivelle (10) et être refroidi par une circulation d'eau ou d'azote liquide (11).

La platine inférieure, divisée en quatre parties égales comporte trois porte-cibles (12) refroidis par une circulation d'eau et un évaporateur thermique (13). Les porte-cibles sont isolés de la masse et sont reliés (14) au générateur radiofréquence via un boîtier d'adaptation d'impédance.

Un tel système permet théoriquement de réaliser quatre dépôts successifs (un par évaporation thermique et trois par PCDRF) sans rupture du vide.

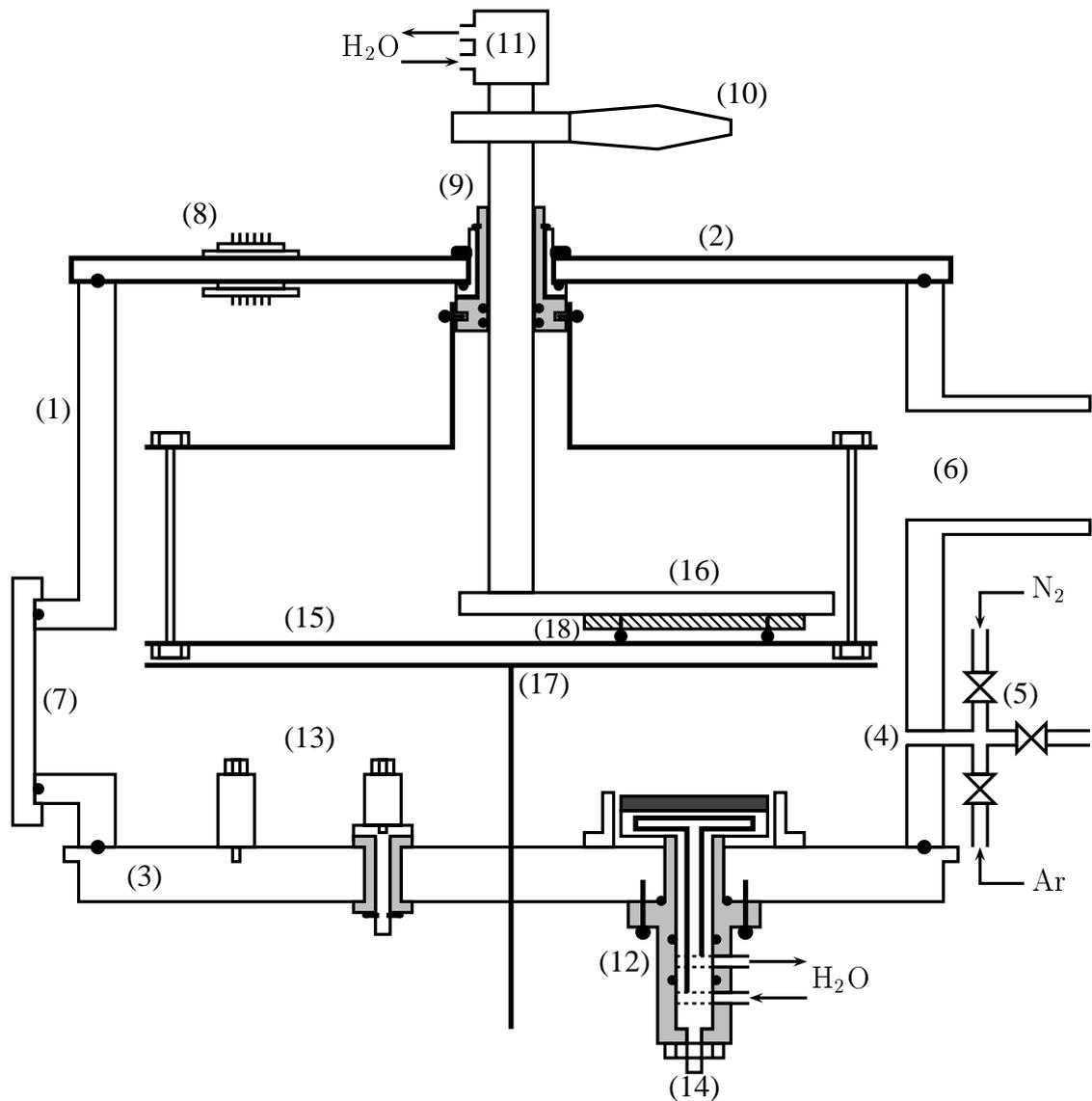


FIGURE I.1.7. – *Enceinte de pulvérisation. (1) : cylindre en acier inoxydable, (2) : platine supérieure, (3) : platine inférieure, (4) : orifice d'entrée des gaz, (5) : vannes microfuite, (6) : liaison au groupe de pompage, (7) : hublot de contrôle visuel, (8) : passages électriques, (9) passage central pour l'axe de translation-rotation du porte échantillon, (10) : manivelle, (11) : circulation du fluide de refroidissement du porte-échantillon, (12) : porte-cible, (13) : électrodes pour l'évaporation thermique, (14) : liaison du porte-cible au boîtier d'adaptation d'impédance, (15) : porte-caches, (16) : porte-échantillon, (17) : cache-cible, (18) : logement de la résistance chauffante.*

Un porte-caches circulaire (15) est monté solidaire en translation avec la platine supérieure et libre en rotation autour de l'axe de l'enceinte. Le porte-échantillon (16) peut entraîner en rotation le porte-caches grâce à deux ergots ou bien être manipulé indépendamment lorsqu'il est soulevé jusqu'au retrait des ergots de leur logement.

Un cache-source tournant (17) manipulable de l'extérieur à l'aide d'un commutateur rotatif continu est disposé entre la platine inférieure et le porte-caches. Il permet de masquer les cibles non utilisées ou en prépulvérisation (nettoyage de la cible) pour empêcher tout dépôt sur le substrat. La distance cible-substrat peut être changée par translation verticale du porte-substrat et du porte-caches. Toutefois, pour des raisons liées à la conception de l'appareil commercial, cette distance ne peut descendre au-dessous de 6,5 cm ni dépasser 11,5 cm. En général, et sauf mention explicite du contraire, cette distance est fixée à 7 cm.

L'ensemble porte-substrat et porte-caches étant électriquement isolé de la masse, on peut polariser le substrat positivement ou négativement ou même le relier à la masse ce qui permet de minimiser la quantité de gaz de décharge incluse dans la couche déposée.

Le porte-substrat peut aussi être chauffé à l'aide d'une résistance thermocoax (de résistance linéique $10 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) logée dans le bloc en cuivre (18) sous lequel le substrat est fixé mécaniquement (porte-substrat) ce qui permet de déposer des couches sur substrat chauffé (jusqu'à 300°C).

Pour pouvoir réaliser les différentes structures en sandwich Métal/Semi-conducteur ou Métal(1)/Semi-conducteur/Métal(2)... , des caches ont été taillés dans une feuille d'aluminium et fixés au porte-caches.

3.2. Groupe de pompage

L'enceinte est vidée à l'aide d'un groupe de pompage composé de (figure I.1.8.) :

- Une pompe primaire à palettes de type ALCATEL 2033 dont le rôle est double :
 - 1) elle abaisse la pression dans l'enceinte de la pression atmosphérique à une pression suffisamment basse pour permettre l'amorçage de la pompe à diffusion d'huile ;
 - 2) elle maintient une basse pression au niveau de l'orifice de refoulement de la pompe à diffusion d'huile et chasse vers l'extérieur le gaz que celle-ci aspire.
- Une pompe secondaire à diffusion d'huile de type ALCATEL 6250 de débit volumique $1200 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle permet d'abaisser la pression dans l'enceinte à la pression de travail.

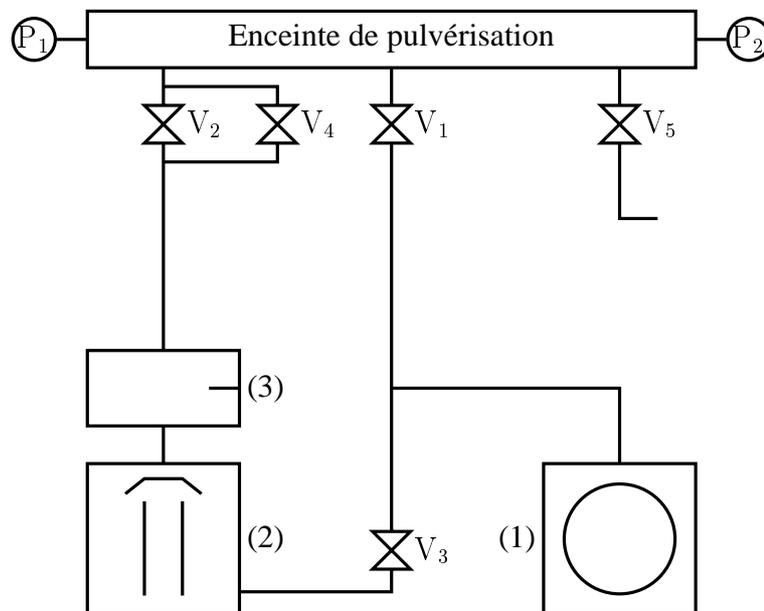


FIGURE I.1.8. – Raccordement de l'enceinte de pulvérisation au groupe de pompage. (1) : pompe à palettes, (2) : pompe à diffusion d'huile, (3) : piège à azote liquide, V_1 : vanne by-pass, V_2 : vanne secondaire, V_3 : vanne série, V_4 : vanne de laminage, V_5 : vanne d'entrée d'air, P_1 : manomètre PIRANI, V_2 : manomètre PENNING.

Un système de cinq vannes électropneumatiques assure la liaison des différentes parties du groupe de pompage entre elles ainsi qu'avec l'enceinte de pulvérisation (figure I.1.8.) :

- La vanne by-pass (V_1) permet de relier la pompe à palettes à l'enceinte durant la phase de prépompage primaire.

- La vanne secondaire (V_2) permet de relier la pompe à diffusion à l'enceinte de pulvérisation durant la phase de pompage secondaire.
- La vanne série (V_3) permet de relier la pompe à palettes à la pompe de diffusion à travers l'orifice de refoulement de la pompe à diffusion.
- La vanne de laminage (V_4) permet de réduire l'orifice de pompage entre l'enceinte de pulvérisation et la pompe à diffusion durant la phase de pulvérisation afin d'éviter la pollution des pompes par un appel trop important du gaz de pulvérisation, mais aussi de limiter la quantité consommée du gaz de pulvérisation.
- La vanne d'entrée d'air (V_5) permet de remettre l'enceinte à la pression atmosphérique.

La mesure de la pression à l'intérieur de l'enceinte est assurée par une jauge PIRANI API 122 (P_1) pour le vide primaire (10^3 à 10^{-4} hPa) et une jauge PENNING ACF 101 (P_2) pour le vide secondaire (10^{-2} à 10^{-7} hPa).

La jauge PIRANI comporte un relais dont la fermeture est réglable entre 1 et 10^{-3} hPa. Ce relais commande la fermeture de la vanne by-pass (V_1), la mise en communication des deux pompes à l'aide de la vanne série (V_3) ainsi que l'ouverture de la vanne secondaire (V_2).

Un thermostat placé sur la pompe secondaire empêche cet automatisme de se déclencher tant que l'huile de la pompe à diffusion n'a pas atteint la température de fonctionnement. Il permet aussi de couper l'alimentation de la pompe à diffusion en cas de panne dans le circuit de refroidissement.

3.3. Générateur radiofréquence

Le procédé de pulvérisation cathodique radiofréquence est basé sur la grande différence de mobilité entre les ions et les électrons d'un plasma en haute fréquence. Les fréquences

nécessaires sont situées entre 1 et 50 MHz.

S'agissant de fréquences radio, seule la fréquence de 13,56 MHz et ses harmoniques sont autorisés par les télécommunications.

La station de pulvérisation cathodique ALCATEL SCM 451 est équipée d'un générateur radiofréquence PLASMA THERM HSF-500E délivrant un signal de fréquence fixe égale à 13,56 MHz et de puissance pouvant atteindre 500 W, son impédance de sortie est résistive et vaut $R_0 = 50 \Omega$. Cette impédance correspond à l'impédance caractéristique du câble coaxial utilisé pour relier le générateur radiofréquence au reste de l'installation.

Nous avons pu aussi adapter les mécanismes automatiques de la station de pulvérisation afin qu'elle puisse être alimentée par le générateur radiofréquence ALCATEL ARF 601 RF (13,56 MHz/600 W/50 Ω).

En pulvérisation cathodique radiofréquence (diode R.F.), l'un des principaux problèmes est de relier un générateur R.F. d'impédance de sortie donnée et fixe à une charge constituée par l'ensemble cathode(cible)-plasma-anode placé dans une enceinte où doit être maintenue une pression pouvant varier de quelques 10^{-4} à quelques 10^{-2} hPa suivant les cas.

Afin de pouvoir transférer le maximum de puissance R.F., un circuit d'adaptation d'impédance est placé en amont de la cible. La puissance transférée est maximum lorsque il y a adaptation d'impédance entre les deux ensembles adaptateur-cathode-plasma-anode d'une part et générateur radiofréquence-câble coaxial de liaison d'autre part.

Cette condition est réalisée lorsque les impédances complexes des deux sous systèmes cités ci-dessus sont complexes conjuguées l'une de l'autre (condition d'adaptation d'impédance).

Le système cathode(cible)-plasma-anode peut être schématisé par un condensateur de

capacité C en parallèle avec une résistance R .

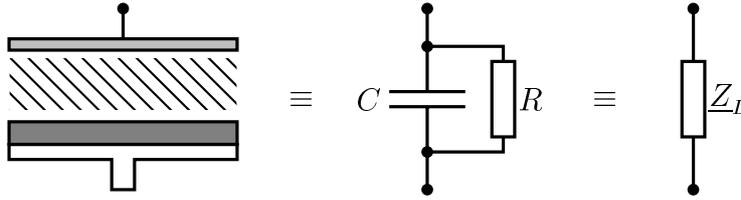


FIGURE I.1.9. – Impédance équivalente.

Son impédance équivalente peut alors s'écrire $\underline{Z}_L = R_L + iX_L$ (i étant le nombre complexe de module 1 et d'argument $+\pi/2$), avec

$$R_L = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad \text{et} \quad X_L = \frac{-R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

Les valeurs de R et C dépendent de la nature de la cible, de la distance inter-électrodes, de la nature du plasma ainsi que de la pression régnant dans l'enceinte.

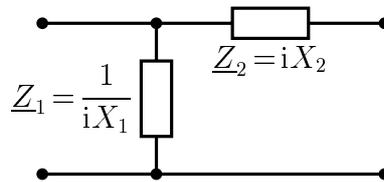


FIGURE I.1.10. – Circuit adaptateur d'impédance.

Le circuit adaptateur d'impédance utilisé est un circuit en Γ schématisé figure I.1.10. \underline{Z}_1 est un élément capacitif et \underline{Z}_2 un élément inductif. Le circuit équivalent de l'ensemble générateur-cathode-cible-plasma-anode est alors schématisé figure I.1.11.

L'impédance équivalente de l'ensemble adaptateur-cathode-cible-plasma-anode entre les points A et B vaut :

$$\underline{Z}_{AB} = \frac{R_L + i(X_2 + X_L)}{1 - X_1(X_2 + X_L) + iR_L X_L} \quad (1.1)$$

La condition de transfert maximum de puissance à l'électrode $\underline{Z}_{AB}^* = R_0$ permet alors

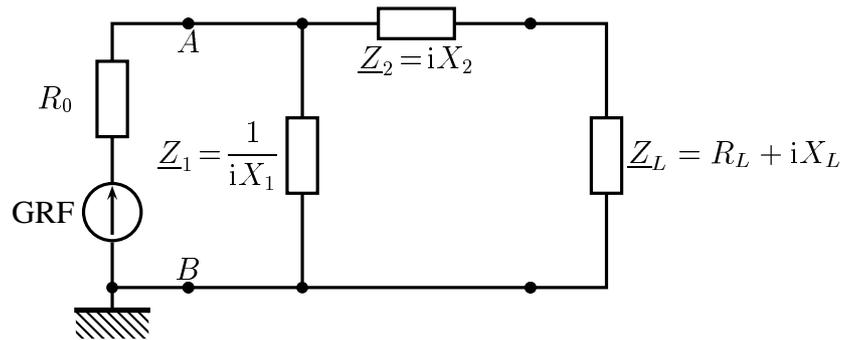


FIGURE I.1.11. – Couplage du générateur radiofréquence (GRF) à la charge.

de déduire les valeurs de X_1 et X_2 qui assurent le transfert maximal de puissance :

$$X_1 = \frac{1}{R_0} \sqrt{\frac{R_0}{R_L} - 1} \quad ; \quad X_2 = -X_L + R_L \sqrt{\frac{R_0}{R_L} - 1} \quad (1.2)$$

Il existe dans la littérature de nombreux articles qui donnent les valeurs de la résistance et de la capacité de plasma. On peut donc calculer les valeurs de X_1 et X_2 pour un plasma donné, pour une pression donnée et pour une géométrie déterminée de la cible et de l'équipement de l'enceinte.

En pratique, pour pouvoir adapter le même générateur R.F. à différents systèmes cible-plasma, on dispose d'éléments X_1 et X_2 variables ; les valeurs optimales de X_1 et X_2 sont alors obtenues par minimisation de la puissance réfléchie au niveau du générateur.

Pour bloquer une polarisation continue négative sur la cible, il doit y avoir un couplage capacitif entre celle-ci et le générateur R.F. (cf. §2.2.). Cette condition est résolue d'elle même lorsque la cible est constituée d'un matériau isolant. Afin d'étendre cette technique à tous les types de matériaux (isolants, conducteurs, semi-conducteurs) l'élément inductif Z_2 est constitué par une bobine d'inductance L fixe en série avec un condensateur de capacité C_2 qui assure le couplage capacitif en bloquant les charges.

Le circuit pratique est représenté figure I.1.12. La polarisation négative qui apparaît sur la cible peut être mesurée en intercalant un filtre passe bas entre l'électrode et un voltmètre

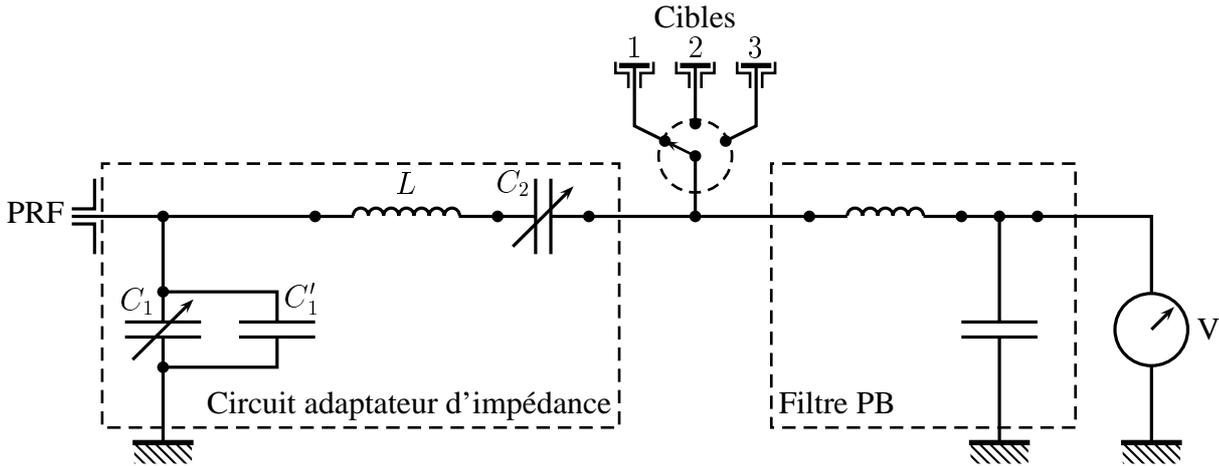


FIGURE I.1.12. – *Détail du boîtier d'adaptation d'impédance inséré entre le générateur RF et la cible à pulvériser. C_1 : condensateur à air (500 pF) variable. C'_1 : condensateur de capacité 500 pF fixe. C_2 : condensateur sous vide (500 pF) variable. L : bobine fixe à 7 spires en cuivre, diamètre 10 cm.*

continu lié à la masse.

4. Procédure de préparation des échantillons

La procédure de dépôt des couches minces commence par le nettoyage des substrats. En effet, la qualité des couches minces déposées, notamment leur adhérence au substrat, dépend étroitement de la propreté de ce dernier.

L'opération de nettoyage commence par un dégraissage à l'acétone pure puis un détergent commercial. Le substrat est ensuite rincé avec de l'eau distillée puis séché à l'air et fixé au porte substrat à l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation. Une fois le vide secondaire réalisé (pression de l'ordre de quelques 10^{-7} hPa), le substrat est dégazé pendant 15 minutes par chauffage du porte substrat à une température d'environ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ce qui permet d'éliminer les derniers adsorbats avant de commencer le dépôt.

Le tellure de cadmium, l'aluminium, le molybdène, le cuivre, l'indium et le tellure sont déposés à partir de cibles de haute pureté de forme circulaire de diamètre 10 cm (7,5 cm pour

la cible de tellure). Le tableau I.1.1. donne la pureté de quelques cibles.

Cible	Al	Cu	In	Mo	Te	CdTe
Pureté	N35	N35	4N	N35	N35	5N

TABLEAU I.1.1. – *Puretés des différentes cibles utilisées.*

Le gaz de pulvérisation utilisé est de l'argon de haute pureté 5N. Tous les dépôts sont précédés par une phase de prépulvérisation d'environ 10 mn durant laquelle la cible est décapée ce qui permet d'éliminer les éventuelles couches superficielles d'oxyde natif. Durant cette phase, le cache cible est disposé de façon à empêcher tout dépôt sur le substrat.

5. Contrôle de l'épaisseur des couches

L'épaisseur des couches minces déposées est mesurée après dépôt à l'aide d'un dispositif interférométrique utilisant la méthode de TOLANSKY [13].

Deux autres méthodes beaucoup plus précises de mesure de l'épaisseur des couches sont décrites dans les paragraphes 2.2.1. du chapitre 2 et 3.3. du chapitre 3.

5.1. Principe de la méthode de TOLANSKY

On réalise un coin d'air à l'aide d'une lame semi-réfléchissante L_1 et d'une lame L_2 sur une partie de laquelle a été déposée la couche mince (CM) dont on veut déterminer l'épaisseur d (figure I.1.13. (b)). Les faces en regard des deux lames font entre elles un petit angle α (figure I.1.13. (a)).

Le coin d'air ainsi constitué est éclairé en lumière monochromatique de longueur d'onde λ , sous incidence normale, au moyen d'un miroir M semi-transparent de façon à ce que le faisceau incident éclaire le bord de la couche mince (figure I.1.14.).

Lorsque le coin d'air est observé par réflexion, on voit des franges d'interférence d'égale

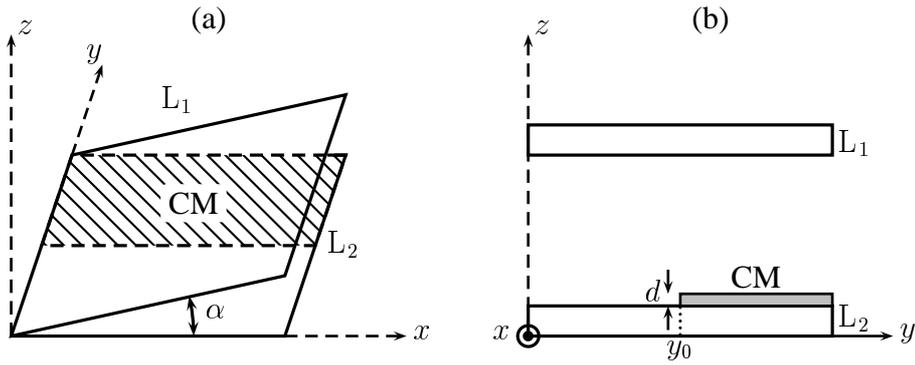


FIGURE I.1.13. – Coin d'air. (a) : vue en perspective, (b) vue de face.

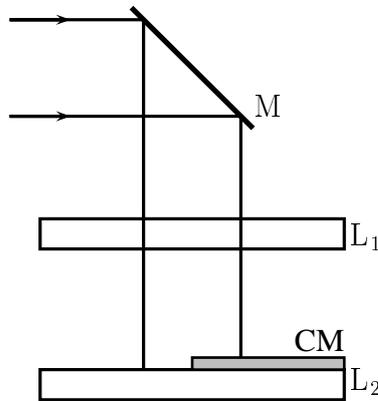


FIGURE I.1.14. – Coin d'air éclairé par un faisceau parallèle de lumière monochromatique.

épaisseur localisées sur le coin d'air (figure I.1.15.).

Sur le bord de la couche mince, l'épaisseur αx du coin d'air subit une discontinuité égale à d ce qui se traduit sur la figure d'interférence par un décalage $x_2 - x_1$ (figure I.1.15.).

Sachant qu'une frange d'interférence représente l'ensemble des points de l'espace pour lesquels l'épaisseur αx du coin d'air est la même (franges d'égale épaisseur), on peut écrire

$$\alpha x_1 = \alpha x_2 - d$$

où x_1 et x_2 sont les abscisses des deux portions d'une même frange d'interférence de part et d'autre de la discontinuité (figure 1.15(b)) et α l'angle du coin d'air relié à l'interfrange i par

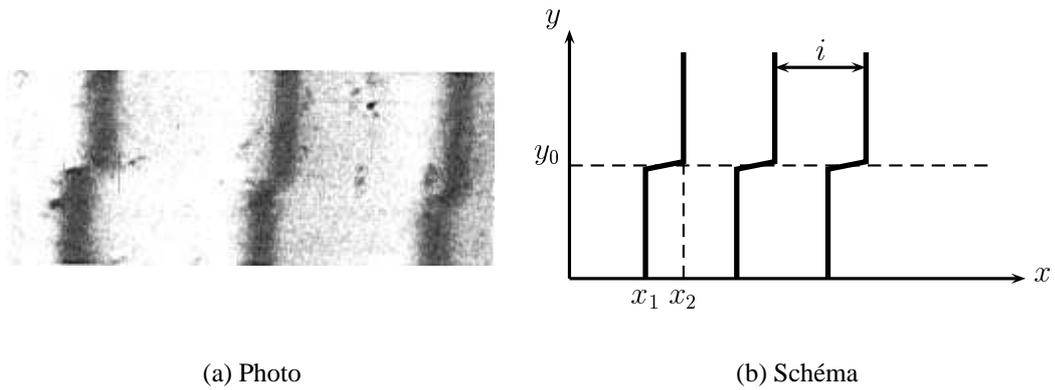


FIGURE I.1.15. – *Franges du coin d'air au niveau de la discontinuité d'épaisseur.*

la relation $i = \alpha \lambda/2$. On en déduit la relation donnant l'épaisseur d de la couche mince

$$d = \frac{\lambda}{2} \frac{x_2 - x_1}{i} \quad (1.3)$$

5.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est construit autour d'un microscope métallographique dans lequel l'objectif (standard) a été remplacé par une chambre de MICHELSON (figure I.1.16.).

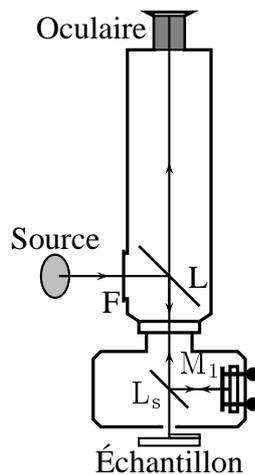


FIGURE I.1.16. – *Schéma représentatif du microscope métallographique transformé en interféromètre. F : filtre jaune, L et L_s : lames semi-réfléchissantes, M₁ : miroir plan orientable.*

La chambre de MICHELSON est constituée principalement d'une lame semi-réfléchissante

(L_s) et d'un miroir plan (M_1) orientable permettant de transformer le microscope en un interféromètre de MICHELSON. La couche mince dont on veut mesurer l'épaisseur et son substrat jouent le rôle du deuxième miroir (M_2). Comme dans un interféromètre de MICHELSON classique donnant des franges d'égale épaisseur (ou franges de FIZEAU), le coin d'air est constitué par M_2 et l'image M'_1 de M donnée par L_s . La chambre de MICHELSON dispose aussi d'une grille micrométrique dont la projection sur le coin d'air permet de repérer des distances (interfrange, décalage des franges ...). Le schéma du dispositif est reporté figure I.1.16. de la page précédente.

6. Contrôle du type de conductivité des couches minces

La connaissance du type de conductivité des couches est indispensable pour la fabrication des composants électroniques et optoélectroniques (contact ohmique ou redresseur, jonction p-n...).

Une indication qualitative du type de conductivité des couches semi-conductrices déposées peut être obtenue à l'aide de la méthode dite de la «pointe chaude» et qui consiste à relever le signe de la d.d.p. thermoélectrique.

6.1. Principe de la méthode

Considérons un barreau de semi-conducteur de composition homogène mais présentant une inhomogénéité de température. Les porteurs de charge fuient les régions les plus chaudes vers les régions les plus froides créant ainsi un courant électrique d'origine thermique décrit par le vecteur \mathbf{j}_{th} . Un développement limité au premier ordre (approximation linéaire) donne

$$\mathbf{j}_{th} = -\alpha(q) \nabla T \quad (1.4)$$

où α est une constante indépendante de la température. Il est important de remarquer que α a le même signe que la charge q des porteurs majoritaires.

À ce courant thermique se superpose un courant électrique \mathbf{j}_e dû à la différence de potentiel créée par le déplacement des charges sous l'effet du gradient de température.

$$\mathbf{j}_e = -\sigma \nabla V \quad (1.5)$$

où σ est la conductivité électrique du matériau et V le potentiel électrique.

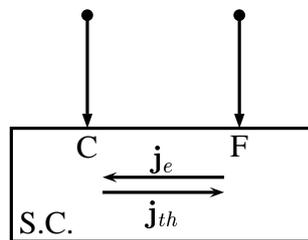


FIGURE I.1.17. – Méthode de la pointe chaude.

Il s'établit alors un équilibre lorsque

$$\mathbf{j}_{th} + \mathbf{j}_e = \mathbf{0} \quad (1.6)$$

soit

$$\alpha \nabla T + \sigma \nabla V = \mathbf{0} \quad (1.7)$$

En intégrant cette relation entre un point froid (température T_F , potentiel V_F) et un point chaud (température T_C , potentiel V_C) on obtient

$$\alpha = -\sigma \frac{V_C - V_F}{T_C - T_F} \quad (1.8)$$

Le signe des porteurs de charge, qui n'est autre que celui de α , est alors relié à la

différence de potentiel électrique par

$$\text{signe}(q) = \text{signe}(V_F - V_C) \quad (1.9)$$

Le signe des porteurs de charge majoritaires est donc donné par le signe de la différence de potentiel entre la pointe froide et la pointe chaude. On en déduit alors le type de conductivité du semi-conducteur.

6.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué principalement de

- un voltmètre numérique de très grande impédance d'entrée ($\approx 1 \text{ G}\Omega$) ;
- une pointe métallique en acier inoxydable pouvant être portée à une température suffisamment élevée ($\approx 300^\circ\text{C}$) à l'aide d'une résistance chauffante thermocoax. Cette pointe métallique est reliée à l'entrée (–) du voltmètre numérique ;
- une plaque chauffante peut être utilisée pour chauffer légèrement les échantillons les plus résistifs afin d'augmenter leur conductivité électrique.

Chapitre 2

Caractérisations structurales

1. Introduction

Les propriétés physiques des couches minces sont étroitement liées à leurs caractéristiques structurales. Il est donc indispensable de disposer de techniques expérimentales fiables permettant d'accéder aux propriétés structurales des couches minces étudiées.

Nous décrirons, dans ce chapitre, les différentes méthodes expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser la structure des couches minces étudiées. Il s'agit de

- La réflectométrie des rayons X permettant la détermination précise de l'épaisseur et des rugosités de surface et d'interface des couches minces ainsi que leurs constantes optiques dans le domaine des rayons X ;
- La diffraction des rayons X en incidence rasante qui permet de déterminer la structure cristallographique et la texture de la surface des couches minces ;
- La spectroscopie des photoélectrons X pour déterminer la composition chimique des couches minces et étudier l'environnement chimique des différents atomes qui les composent.

2. Réfléctométrie des rayons X

La réflectométrie des rayons X consiste à mesurer le coefficient de réflexion des couches minces étudiées dans le domaine des rayons X. C'est une technique non destructive qui permet d'accéder à un certain nombre de caractéristiques des couches minces telles que l'épaisseur, la densité et la rugosité de surface ou d'interface.

Suivant leur épaisseur, on distingue deux types de couches :

- Les couches très minces d'épaisseur inférieure en général à 100 nm environ pour lesquelles les réflexions des rayons X sur les faces de la couche mince produisent des ondes cohérentes entre elles (figure I.2.1.). La superposition des ondes réfléchies produit un phénomène d'interférence se traduisant par des oscillations de l'intensité réfléchie par la couche mince lorsque l'on fait varier l'angle d'incidence : franges de KIESSIG (figure I.2.8., page 46). Du fait de la faible valeur en général du coefficient de réflexion au niveau de chaque interface et de l'absorption dans la couche mince du rayonnement X, on peut souvent se restreindre dans les calculs aux deux premières ondes réfléchies dont les intensités sont beaucoup plus importantes que celles des autres ondes réfléchies.

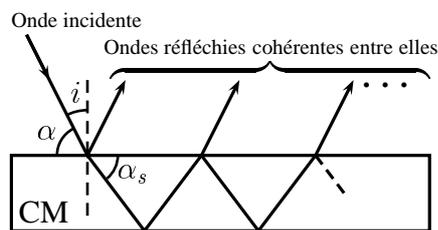


FIGURE I.2.1. – *Couche mince à réflexions cohérentes entre elles.*

- Le coefficient de réflexion des rayons X des couches dont l'épaisseur est supérieure à 200 nm environ ne présente pas d'oscillations en fonction de l'angle d'incidence (figure I.2.3., page 38). Compte tenu de l'épaisseur importante de ces couches (figure

I.2.2.) deux causes principales peuvent être avancées pour expliquer cette absence d'oscillations :

- d'une part, les différentes réflexions internes ne sont pas cohérentes entre elles dans le domaine des rayons X car la longueur de cohérence du rayonnement X utilisé, constitué de la raie $\text{Cu}_{K\alpha}$ non monochromatisée, vaut $l_c = hc_0/\Delta E \approx 60 \text{ nm}$;
- d'autre part, à cause de l'absorption dans la couche, on peut négliger l'amplitude de toutes les ondes devant celle de la première onde réfléchie à l'interface air/couche mince. En effet le rapport des intensités des deux premières ondes réfléchies, approximativement donné par $I_2/I_1 \approx \exp -2d/\tau^1$ ne vaut plus que 0,02 pour une CM de CdTe d'épaisseur 200 nm pour un angle d'attaque $\alpha \approx 1^\circ$.

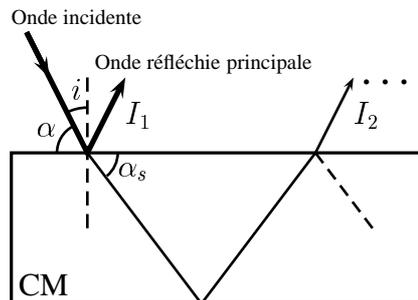


FIGURE I.2.2. – Couche mince à réflexions incohérentes entre elles.

2.1. Couches minces « épaisses »

Considérons une couche mince éclairée par un faisceau parallèle de rayons X sous un angle d'incidence i . Supposons que l'épaisseur de la CM soit suffisamment grande pour que l'on puisse se restreindre dans les calculs de réflectivité à l'onde réfléchie principale (figure I.2.2.).

1. d étant l'épaisseur de la CM et τ la profondeur de pénétration des rayons X (cf. §2.1.4.).

Dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction complexe peut se mettre sous la forme (annexe 3.) :

$$\underline{n} = 1 - n' + i n'' \quad (2.1)$$

avec

$$n' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c_0^2} \frac{\lambda^2 N (Z + \Delta f')}{2\pi} \quad (2.2)$$

et

$$n'' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c_0^2} \frac{\lambda^2 N \Delta f''}{2\pi} = \frac{\lambda \mu}{4\pi} \quad (2.3)$$

$\Delta f'$ et $\Delta f''$ représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire du coefficient de dispersion. μ est le coefficient d'absorption des RX par la couche considérée.

Pour des photons d'énergie de quelques keV et en dehors des pics d'absorption atomique, n' est de l'ordre de 10^{-5} et n'' de l'ordre de 10^{-6} . Par exemple, pour CdTe, $n' \approx 1,54 \cdot 10^{-5}$ et $n'' \approx 1,83 \times 10^{-6}$ pour $\lambda = 0,15418$ nm. Les valeurs de n' et n'' pour d'autres matériaux sont données tableau III.A.1. de l'annexe 3., page 198.

Il en résulte que dans le domaine des rayons X, tous les calculs optiques peuvent être conduits avec les approximations $n' \ll 1$ et $n'' \ll 1$.

2.1.1. Angle critique ou angle de réflexion totale

Dans le domaine des RX, l'indice de réfraction (réel) $n = 1 - n'$ est inférieur à 1^2 . Il en résulte qu'à l'interface air/couche mince le faisceau de RX peut subir une réflexion totale si

2. Ceci traduit le fait que la vitesse de phase est supérieure à la célérité de la lumière dans le vide.

l'angle d'incidence i est supérieur à l'angle de réflexion totale ou, ce qui revient au même, si l'angle d'attaque $\alpha = \pi/2 - i$ est inférieur à un certain angle critique α_c tel que :

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_c\right) = 1 - n' \quad (2.4)$$

soit, puisque $n' \ll 1$:

$$\alpha_c = \sqrt{2n'} \quad (2.5)$$

n' est directement relié, au moyen de N , à la densité du matériau. La mesure de l'angle critique α_c permet ainsi de déterminer la densité du matériau connaissant $\Delta f'$. En général, on fait l'hypothèse $|\Delta f'| \ll Z$ [14]. Le tableau I.2.1. donne les valeurs calculées de l'angle critique α_c pour différents matériaux monocristallins.

matériau	Al	Cd	Cu	Mo	Si	Te	W	CdTe
$\alpha_c(^{\circ})$	0,236	0,392	0,400	0,431	0,223	0,324	0,548	0,318

TABLEAU I.2.1. – Valeurs calculées de l'angle critique α_c pour quelques matériaux.

2.1.2. Coefficient de réflexion

À l'interface air/couche mince, le coefficient de réflexion R pour l'intensité, appelé aussi pouvoir de réflexion, est donné, *en incidence rasante*, par (annexe 1.) :

$$R(\alpha) = \frac{\alpha^2 - 2\alpha A(\alpha) + \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n'^2}}{\alpha^2 + 2\alpha A(\alpha) + \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n'^2}} \quad (2.6)$$

où

$$A(\alpha) = \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n' + \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n'^2}} \quad (2.7)$$

Rappelons que pour établir ce résultat, nous avons supposé l'interface parfaite, en

particulier, nous avons négligé *la rugosité* de la surface de la couche mince.

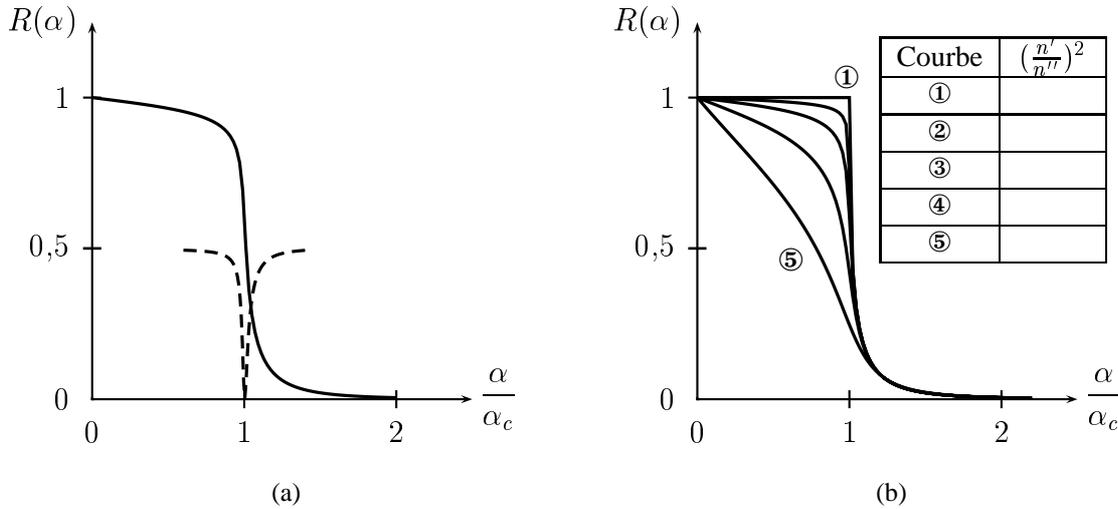


FIGURE I.2.3. – Variation du pouvoir de réflexion R d'une couche mince idéale en fonction de l'angle d'attaque α (courbe en trait continu). La courbe en pointillé représente la dérivée première (translatée) de R par rapport à α .

La figure I.2.3.(a) montre la courbe représentative du pouvoir de réflexion³ R en fonction de l'angle d'attaque α d'une couche mince suffisamment épaisse pour pouvoir négliger les réflexions multiples à l'intérieur de la couche.

Pour une incidence très rasante ($\alpha < \alpha_c$), le pouvoir de réflexion R est proche de 1 et ne dépend quasiment pas de l'angle d'attaque α . La courbe représentative de R en fonction de α présente un *plateau de réflexion totale* : il y a réflexion quasi-totale du rayonnement X.

Lorsque l'angle d'attaque α augmente, le pouvoir de réflexion R subit une forte décroissance au voisinage de l'angle critique α_c pour tendre ensuite vers une valeur quasi-nulle lorsque α est supérieur à α_c . Le pouvoir de réflexion présente un front de pénétration au voisinage de $\alpha = \alpha_c$ d'autant plus prononcé que le rapport n'/n'' est élevé (figure I.2.3.(b)).

Lorsque le rapport n'/n'' est suffisamment élevé, la courbe représentative de R en fonction de α présente un point d'inflexion au point d'abscisse $\alpha = \alpha_c$. Ceci se traduit par

3. Calculé pour $(\frac{n'}{n''})^2 = 1000$.

un minimum aigu sur la courbe dérivée (figure I.2.3.(a)). Il est souvent très utile d'exploiter cette propriété pour déterminer la valeur de l'angle critique α_c sur les relevés expérimentaux de $R(\alpha)$.

2.1.3. Prise en compte de la rugosité de surface

Jusqu'à présent, nous avons supposé que la surface de la couche mince était parfaitement *plane*. En réalité les surfaces des couches minces présentent des irrégularités qui se traduisent par une variation de leur épaisseur d'un point de la surface à un autre. Pour traduire cette variation, on écrit

$$d(x,y) = d + z_s(x,y)$$

$d(x,y)$ est l'épaisseur au point de coordonnées (x,y) de la surface et $d = \langle d(x,y) \rangle$ est l'épaisseur moyenne de la couche mince. La fonction z_s représente le profil de variation de surface ; pour une surface parfaitement plane $z_s(x,y)$ est identiquement nul. La rugosité

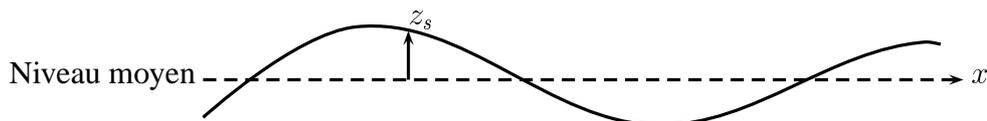


FIGURE I.2.4. – Profil d'épaisseur d'une couche mince.

de surface σ est alors donnée par l'écart-type de $d(x,y)$:

$$\sigma = \sqrt{\langle z_s^2 \rangle} \quad (2.8)$$

appelée aussi rugosité quadratique moyenne ou rugosité rms⁴.

4. Root mean square.

La transformée de FOURIER \widehat{z}_s de z_s donnée par l'équation (2.9) permet de définir le spectre $|\widehat{z}_s|^2$ du profil rugueux.

$$\widehat{z}_s(h_x, h_y) = \iint z_s(x, y) \exp -i 2\pi(x h_x + y h_y) dx dy \quad (2.9)$$

h_x et h_y sont appelées fréquences spatiales. Dans le cas où :

- le spectre du profil rugueux est dominé par les basses fréquences spatiales ;
- la variation d'indice (dn/dz) présente un profil gaussien à l'interface

CROCE et NÉVOT ont montré [15] que le pouvoir de réflexion R_σ en présence d'irrégularités de surface de rugosité σ est relié au pouvoir de réflexion R du même dioptré supposé parfaitement plan par :

$$R_\sigma(\alpha) = R(\alpha) \exp \left(-\frac{16 \pi^2 \sigma^2 \alpha^2}{\lambda^2} \right) \quad (2.10)$$

La figure I.2.5. montre les variations du pouvoir de réflexion théorique d'une couche mince de CdTe en fonction de l'angle d'attaque α pour différentes valeurs de la rugosité σ de surface. On peut remarquer que les irrégularités de surface diminuent sensiblement l'intensité du faisceau réfléchi.

2.1.4. Onde transmise

Direction de propagation

Le champ électrique de l'onde transmise est donné par (annexe 1.) :

$$\underline{\mathbf{E}}_t = \frac{2\alpha}{\alpha + A + iB} \exp -\frac{z}{2\tau(\alpha)} \underline{\mathbf{E}}_0 \exp i \left[\frac{2\pi}{\lambda} (x \cos \alpha + A z) - \omega t \right] \quad (2.11)$$

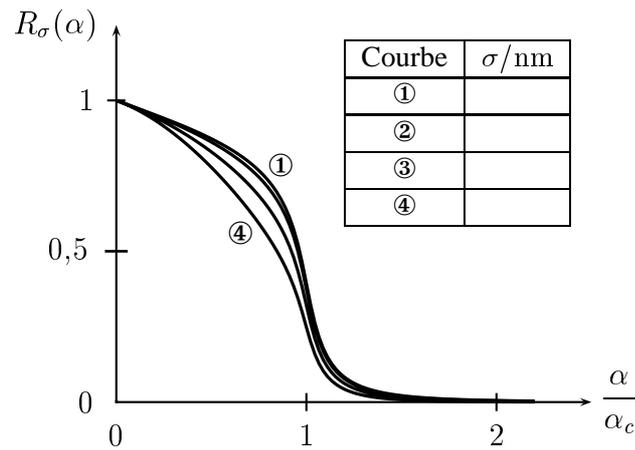


FIGURE I.2.5. – Influence de la rugosité de surface sur le pouvoir de réflexion d'une couche mince épaisse de CdTe, $n' = 15,4 \times 10^{-6}$, $n'' = 18,3 \times 10^{-7}$ et $\lambda = 0,15418$ nm.

Ainsi à l'intérieur de la couche mince l'onde se propage dans la direction repérée par l'angle α_s (figure I.2.2., page 35) tel que :

$$\tan \alpha_s = \frac{A}{\cos \alpha} \quad (2.12)$$

où A est donné par l'équation (2.7) de la page 37 dans le cas⁵ où $\alpha \ll 1$. La figure I.2.6. montre les variations théoriques de α_s en fonction de α pour une couche mince de CdTe ($\alpha_c \approx 0,32^\circ$).

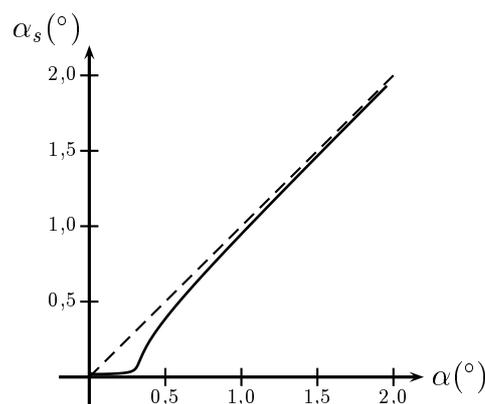


FIGURE I.2.6. – Variation de l'angle de transmission α_s en fonction de l'angle d'attaque α pour une couche mince de CdTe.

5. Dans le cas général $A = \Re(\underline{Z})$, avec $\underline{Z}^2 = \underline{n}^2 - \cos^2 \alpha$.

Il est très important de remarquer que :

- pour $\alpha < \alpha_c$, $\alpha_s \approx 0$, l'onde transmise se propage alors *quasi-parallèlement* à la surface de la couche mince ;
- pour $\alpha_c \ll \alpha$, $\alpha_s \approx \alpha$, l'onde est alors transmise sans réfraction.

Intensité transmise – Profondeur de pénétration

L'intensité transmise I_t à l'intérieur de la couche mince peut se mettre sous la forme (annexe 1.), z étant la profondeur mesurée à partir de la surface de la couche :

$$I_t(z) = I_t(0) \exp - \frac{z}{\tau(\alpha)} \quad (2.13)$$

avec

$$\tau(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi n''} \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n' + \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}} \quad (2.14)$$

La grandeur $\tau(\alpha)$, homogène à une longueur, est appelée *profondeur de pénétration*. Elle donne une idée sur la pénétration des rayons X à l'intérieur de la couche. En effet, pour $z = \tau$, l'intensité transmise est divisée par e (base du logarithme népérien) et au-delà de quelques τ (environ 3τ) on peut considérer l'intensité transmise comme étant nulle.

n' et n'' peuvent être déterminés expérimentalement à partir des mesures de coefficient de réflexion (cf. 2.1.2.) ou trouvés dans la littérature [14].

La figure I.2.7. montre les variations de $\tau(\alpha)$ en fonction de l'angle d'attaque α pour différents matériaux. On remarque que tant que $\alpha \leq \alpha_c$, la profondeur de pénétration reste faible et de l'ordre du nanomètre. Le faisceau de rayons X n'interagit dans ce cas qu'avec quelques plans atomiques de la surface de l'échantillon. Par contre dès que α dépasse α_c , la profondeur de pénétration augmente de plusieurs ordres de grandeur et peut atteindre

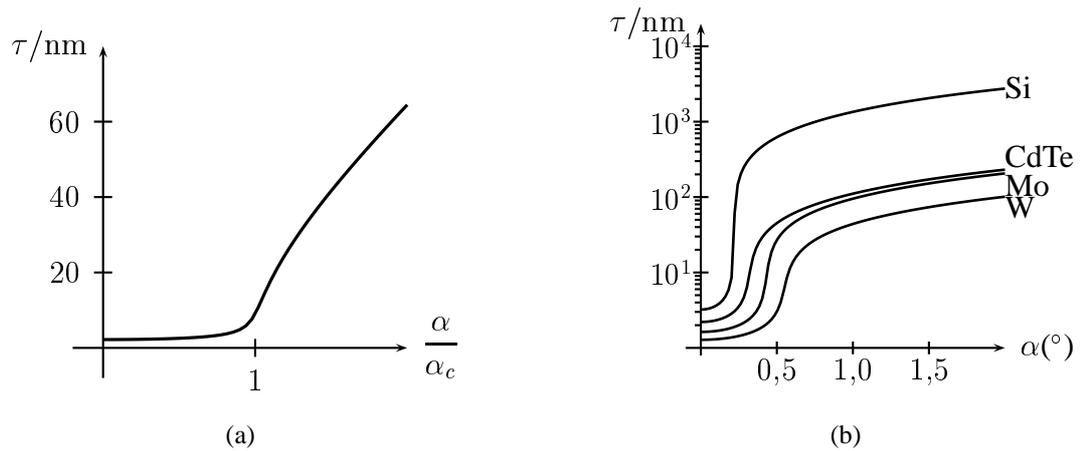


FIGURE I.2.7. – Variation calculée de la profondeur de pénétration des rayons X en fonction de l'angle d'attaque.

plusieurs micromètres selon les matériaux. Le faisceau de rayons X interagit dans ce cas non seulement avec les couches superficielles mais aussi avec des couches profondes de l'échantillon.

Le principe des techniques de caractérisation sous incidence rasante (diffraction des rayons X sous incidence rasante ou GIXD, fluorescence X sous incidence rasante, ...) repose sur ces constatations ainsi que et exploite la figure I.2.7. En effet afin de pouvoir extraire l'information de la surface et non du volume des couches, les échantillons sont irradiés par un faisceau de rayons X sous incidence rasante ($\alpha < \alpha_c$).

2.2. Couches minces « fines »

Dans le §2.1. nous avons considéré des échantillons constitués d'une seule couche mince déposée sur un substrat, le tout étant plongé dans l'air supposé avoir les mêmes propriétés électromagnétiques que le vide. Nous avons supposé aussi que l'épaisseur de la couche mince était suffisamment importante pour pouvoir négliger les ondes réfléchies sur l'interface Couche mince/Substrat.

Nous nous proposons dans ce paragraphe de revenir sur cette hypothèse pour examiner

l'influence des réflexions multiples aux interfaces, sur le coefficient de réflexion de la structure.

Pour cela nous allons tout d'abord étudier le cas d'une seule couche mince homogène déposée sur un substrat épais avant de généraliser l'étude au cas des couches inhomogènes et des structures multicouches.

2.2.1. Structure à une seule couche mince homogène

Considérons le cas d'une couche mince homogène d'épaisseur d déposée sur un substrat épais. L'ensemble plongeant dans l'air supposé avoir les mêmes propriétés électromagnétiques que le vide. Soient $\underline{n}_1 = 1$, $\underline{n}_2 = 1 - n'_2 + i n''_2$ et $\underline{n}_3 = 1 - n'_3 + i n''_3$ les indices de réfraction (complexes) respectivement de l'air, de la couche mince (CM) et du substrat. Rappelons qu'en général n' et n'' sont très petits devant 1.

Le pouvoir de réflexion d'une telle structure défini comme étant le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente peut s'écrire sous la forme (annexe 2.) :

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \underline{\rho} \underline{\rho}^* \quad (2.15)$$

avec

$$\underline{\rho} = \frac{r_{1,2} + (t_{1,2} t_{2,1} + r_{1,2}^2) r_{2,3} \exp i \frac{4 \pi d \underline{Z}_2}{\lambda}}{1 + r_{1,2} r_{2,3} \exp i \frac{4 \pi d \underline{Z}_2}{\lambda}} \quad (2.16)$$

où les coefficients de réflexion et de transmission des différentes interfaces mises en jeu sont donnés par :

$$r_{1,2} = \frac{\underline{Z}_1 - \underline{Z}_2}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2} \quad t_{2,1} = \frac{2 \underline{Z}_2}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2}$$

$$t_{1,2} = \frac{2 \underline{Z}_1}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2} \quad r_{2,3} = \frac{\underline{Z}_2 - \underline{Z}_3}{\underline{Z}_2 + \underline{Z}_3}$$

avec

$$\underline{Z}_p = A_p + i B_p \quad (2.17)$$

$$A_p \approx \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n'_p} + \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha^2 - 2 n'_p)^2 + 4 n''_p{}^2} \quad (2.18)$$

$$B_p = \frac{n''_p}{A_p} \quad (2.19)$$

Nous avons représenté figure I.2.8. (page 46) les variations du pouvoir de réflexion des rayons X calculé pour la structure air/CdTe/verre avec les données reportées tableau I.2.2.

	n'	n''	d/nm
air	0	0	–
CdTe	$15,4 \times 10^{-6}$	$18,3 \times 10^{-7}$	25
verre	$7,7 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-7}$	–

TABLEAU I.2.2. – Paramètres utilisés pour la simulation de la courbe de réflexion de la structure air/CdTe/verre.

Ce graphique montre que pour les faibles valeurs de l'angle d'attaque α (incidence très rasante), le pouvoir de réflexion dépend très peu de α et il est très proche de 1 ; la réflexion du faisceau de rayons X est quasi totale. Lorsque l'angle d'attaque augmente, le pouvoir de réflexion subit une décroissance importante avant de présenter des oscillations dues aux interférences entre les ondes réfléchies aux interfaces air/CM et CM/substrat : franges de KIESSIG.

Nous avons montré (annexe 2.) que pour des angles d'attaque suffisamment élevés ($\alpha \gtrsim 4 \alpha_c$), les franges sont équidistantes. La mesure de leur interfrange angulaire $\Delta\alpha$ permet

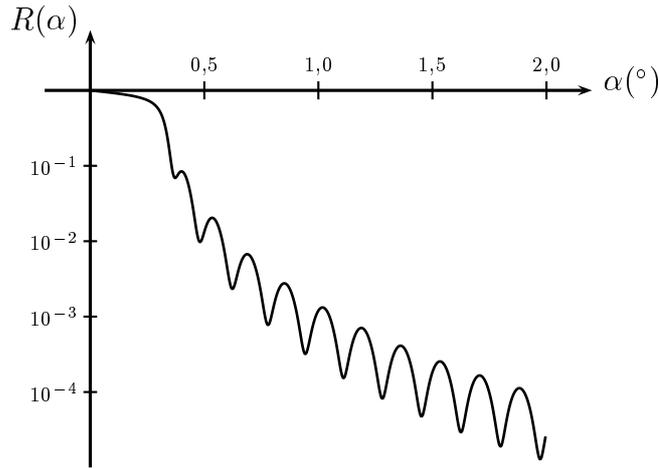


FIGURE I.2.8. – Coefficient de réflexion théorique dans le domaine des rayons X ($\lambda = 0,15418$ nm) pour une couche mince de CdTe ($d = 25$ nm, $n' = 15,4 \times 10^{-6}$, $n'' = 18,3 \times 10^{-7}$) déposée sur un substrat de verre épais ($n' = 7,7 \times 10^{-6}$, $n'' = 1,3 \times 10^{-7}$).

de déterminer l'épaisseur d de la couche mince à l'aide de la relation :

$$d = \frac{\lambda}{2 \Delta \alpha} \quad (2.20)$$

λ étant la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

2.2.2. Structure multicouches

La généralisation de la procédure de calcul du coefficient de réflexion pour les rayons X au cas des structures multicouches ne pose pas de problème d'ordre fondamental. Le traitement des couches minces inhomogènes peut être ramené à celui des multicouches en modélisant la couche mince inhomogène par une série de strates d'épaisseurs variables, parallèles, homogènes et d'indices variables (figure I.2.9.).

Considérons donc une couche mince constituée de p_{\max} strates homogènes et parallèles déposée sur un substrat épais d'indice de réfraction complexe \underline{n}_s . Soient d_p et \underline{n}_p l'épaisseur et l'indice de réfraction complexe de la strate d'indice p . Le système est placé dans l'air d'indice de réfraction $\underline{n}_a = 1$. Un faisceau parallèle de rayons X de longueur d'onde λ

arrive sur la première strate sous l'angle d'attaque α . À la suite d'une série de réflexion-réfractions sur les différentes interfaces, il donne, en particulier, un faisceau réfléchi dans l'air. Le pouvoir de réflexion d'un tel système est alors défini par :

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \left| \frac{\underline{E}_r}{\underline{E}_i} \right|^2 \quad (2.21)$$

\underline{E}_i et \underline{E}_r désignent les amplitudes des champs électriques respectivement incident et réfléchi.

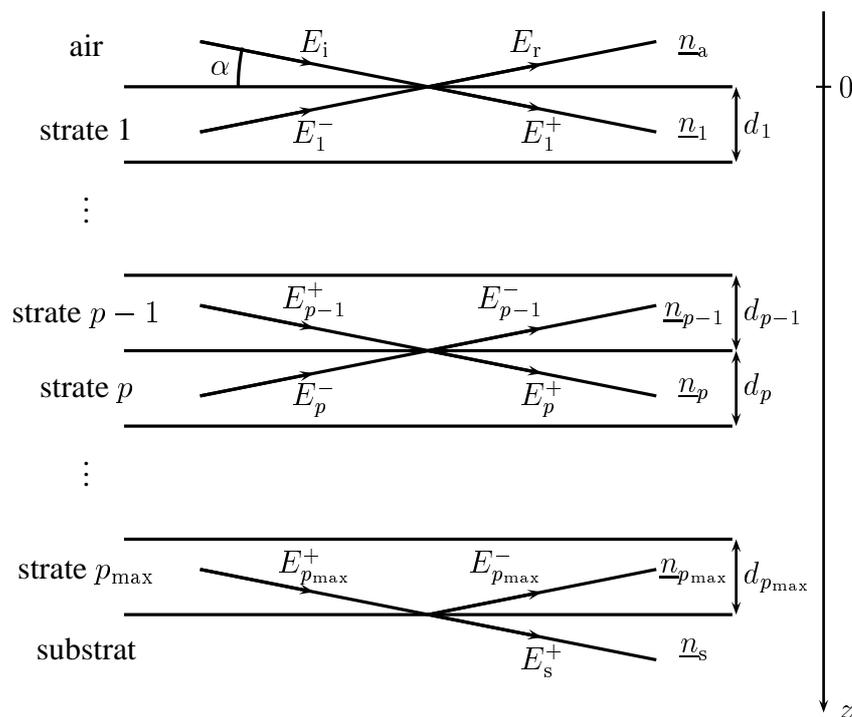


FIGURE I.2.9. – *Modèle en strates homogènes.*

Afin de pouvoir relier R aux caractéristiques du système étudié, examinons le comportement des ondes intervenant au niveau de chaque interface. En effet, et en général, au niveau de chaque interface, quatre ondes sont mises en jeu : deux ondes se propageant dans le sens des z croissants et notées avec un signe $+$ et deux ondes se propageant dans le sens des z décroissants et notées avec un signe $-$. Ainsi, par exemple, au niveau de l'interface entre la strate $p-1$ et la strate p , les ondes mises en jeu sont :

- l'onde \underline{E}_{p-1}^+ provenant de la strate $p - 1$;
- l'onde \underline{E}_{p-1}^- réfléchiée dans la strate $p - 1$;
- l'onde \underline{E}_p^+ transmise dans la strate p ;
- l'onde \underline{E}_p^- provenant de la strate p .

Soient $r_{p-1,p}$ et $t_{p-1,p}$ les coefficients complexes de réflexion et de transmission lorsque l'on passe de la strate $p - 1$ à la strate p et de façon réciproque $r_{p,p-1}$ et $t_{p,p-1}$ les coefficients complexes de réflexion et de transmission lorsque l'on passe de la strate p à la strate $p - 1$.

Ces coefficients sont donnés par les formules de FRESNEL :

$$r_{p-1,p} = \frac{Z_{p-1} - Z_p}{Z_{p-1} + Z_p} \quad (2.22)$$

$$t_{p-1,p} = \frac{2 Z_{p-1}}{Z_{p-1} + Z_p} \quad (2.23)$$

où

$$Z_p = n_p \cos i_p \quad (2.24)$$

$$= A_p + i B_p \quad (2.25)$$

avec, dans la mesure où α , n_p' et n_p'' peuvent être considérés comme des infiniment petits :

$$A_p \approx \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n_p' + \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha^2 - 2 n_p')^2 + 4 n_p''^2}} \quad (2.26)$$

$$B_p = \frac{n_p''}{A_p} \quad (2.27)$$

La continuité du champ électrique⁶ permet de relier les amplitudes des différentes ondes.

6. Les interfaces étant supposées sans charges ni courants surfaciques.

Ainsi

$$\underline{E}_{p-1}^- = r_{p-1,p} \underline{E}_{p-1}^+ + t_{p,p-1} \underline{E}_p^- \quad (2.28)$$

$$\underline{E}_p^+ = t_{p-1,p} \underline{E}_{p-1}^+ + r_{p,p-1} \underline{E}_p^- \quad (2.29)$$

En exprimant les amplitudes des champs dans la strate $p - 1$ en fonction des amplitudes des champs dans la strate p , on obtient les relations de récurrence suivantes :

$$\underline{E}_{p-1}^+ = \frac{1}{t_{p-1,p}} \underline{E}_p^+ - \frac{r_{p,p-1}}{t_{p-1,p}} \underline{E}_p^- \quad (2.30)$$

$$\underline{E}_{p-1}^- = \frac{r_{p-1,p}}{t_{p-1,p}} \underline{E}_p^+ + \left(t_{p,p-1} - \frac{r_{p-1,p} r_{p,p-1}}{t_{p-1,p}} \right) \underline{E}_p^- \quad (2.31)$$

Au niveau de l'interface entre la strate p_{\max} et le substrat supposé suffisamment *épais*⁷, il n'y a que trois ondes :

- l'onde $\underline{E}_{p_{\max}}^+$ provenant de la couche p_{\max} ;
- l'onde $\underline{E}_{p_{\max}-1}^-$ réfléchiée dans la couche $p_{\max} - 1$;
- et l'onde \underline{E}_s^+ transmise dans le substrat.

En fixant l'amplitude de cette dernière onde au niveau de l'interface entre la strate p_{\max} et le substrat à une valeur arbitraire, il est possible de remonter vers la surface de la structure considérée :

- en multipliant les amplitudes \underline{E}_p^\pm par le terme de propagation $\exp \mp 2i\pi \frac{d_p Z_p}{\lambda}$ pour passer du bord inférieur au bord supérieur d'une *même* strate p ;
- et en utilisant les équations (2.30) et (2.31) pour passer d'une strate inférieure p à une strate supérieure $p - 1$.

On obtient alors les expressions des amplitudes des champs \underline{E}_i et \underline{E}_r en fonction des

7. Pour pouvoir négliger l'onde réfléchiée au niveau de l'interface entre le substrat et l'air.

paramètres des strates et de l'angle d'attaque α . Le pouvoir de réflexion de la structure se déduit ensuite de l'équation (2.21).

2.3. Dispositif expérimental

2.3.1. Description sommaire

Le dispositif expérimental est constitué principalement :

- d'un goniomètre SIEMENS M386-X-A3 de précision dont les deux mouvements θ de l'échantillon et 2θ du détecteur sont découplés. Ces deux mouvements sont actionnés par deux moteurs pas à pas indépendants contrôlés par un ordinateur via la liaison série utilisant le protocole RS232 ;
- d'un générateur de type INEL XRG 3000 muni d'une gaine INEL XRGI/2 à anti-cathode en cuivre. Un filtre β au nickel permet de sélectionner le doublet $\text{Cu}_{K\alpha}$ de longueur d'onde moyenne $\lambda = 0,154 \text{ nm}$;
- d'un détecteur construit autour d'un compteur à scintillation à cristal d'iodure de sodium dopé au thallium $\text{NaI}(\text{Tl})$ pouvant fonctionner en régime linéaire jusqu'à des taux de comptage de 10^4 à 10^5 coups par seconde. Les mesures de l'intensité détectée sont transmises à l'ordinateur de contrôle via une chaîne d'acquisition et de traitement du signal.

L'ensemble des actions est géré par le logiciel MacGonio⁸ installé sur l'ordinateur de contrôle interfacé au dispositif expérimental.

Le faisceau incident de rayons X est collimaté par une fente de ligne en tantale de largeur $20 \mu\text{m}$ lui conférant une faible divergence angulaire $\Delta\alpha_{1/2} = 0,015 - 0,030^\circ$.

8. Développé au Laboratoire de Cristallographie du CNRS – Grenoble (France).

Une fente de détection en tantale de $40 \mu\text{m}$ de largeur est placée devant le détecteur pour ne laisser passer que le faisceau réfléchi dans la direction spéculaire.

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté schématiquement figure I.2.10.

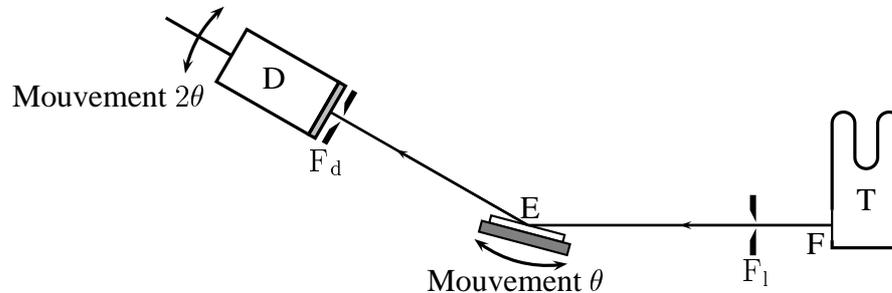


FIGURE I.2.10. – *Dispositif expérimental utilisé pour la réflectométrie. T : tube à rayons X, F : fenêtre de sortie du tube munie d'un filtre β , F_1 : fente de ligne au tantale $20 \mu\text{m}$, E : échantillon sur support, F_d : fente détecteur au tantale $40 \mu\text{m}$, D : détecteur NaI(Tl).*

2.3.2. Procédure expérimentale

Avant de pouvoir relever les diagrammes de réflectivité, il est nécessaire de procéder à des réglages au niveau du goniomètre. Il s'agit essentiellement de trouver la position $\theta = 0$ du porte-échantillon ainsi que la position $2\theta = 0$ du détecteur. Pour cela on utilise la direction du faisceau incident comme direction de référence pour les angles. On commence alors par aligner le détecteur avant de passer à l'alignement du porte-échantillon.

Réglage du détecteur

Pour déterminer l'alignement $2\theta = 0$ du détecteur, on opère avec un faisceau de rayons X d'intensité suffisamment faible pour ne pas saturer le compteur à scintillations. En l'absence de l'échantillon, un balayage du détecteur de part et d'autre de la direction du faisceau incident permet de repérer la position du maximum d'intensité du faisceau incident. Cette direction est alors prise comme direction de référence $2\theta = 0$ pour la mesure des angles de rotation du détecteur. On peut affiner ce réglage en diminuant le pas de balayage du détecteur.

On en profite alors pour déterminer la divergence du faisceau incident donnée par la largeur totale à mi-hauteur $\Delta\alpha_{1/2}$ du faisceau incident. Afin de pouvoir relever des diagrammes de qualité, la divergence du faisceau incident ne doit pas dépasser $0,03^\circ$ environ.

Réglage du porte-échantillon

On place le détecteur dans sa position de référence $2\theta = 0$ et on translate le porte-échantillon afin d'intercepter la moitié du faisceau incident. L'alignement du porte-échantillon se fait alors en deux temps. Tout d'abord, on règle approximativement l'alignement du porte-échantillon en utilisant l'ombre de l'échantillon dans le faisceau direct. Le détecteur étant fixe dans sa position de référence $2\theta = 0$, lorsque l'on effectue un balayage en θ de l'échantillon, l'intensité mesurée par le détecteur doit passer par un maximum égal à la moitié de l'intensité du faisceau direct. La position de ce maximum donne la direction de référence approximative $\theta = 0$ pour le porte-échantillon. On obtient un repérage plus fin de cette direction de référence, en mesurant le faisceau réfléchi par l'échantillon pour plusieurs angles d'incidence.

Conduite d'une expérience de réflectométrie

L'expérience consiste à mesurer l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon dans la direction spéculaire pour des angles d'attaque α allant typiquement de $0,1^\circ$ environ à quelques degrés. Le pas doit être choisi suffisamment fin pour rendre compte de la chute brutale de l'intensité au niveau de l'angle critique et des périodes des oscillations de KIESSIG. Les temps de mesures sont de l'ordre de la seconde au niveau du pallier de réflexion totale et de la dizaine de secondes au delà de l'angle critique. Afin de ne pas saturer le détecteur tout en gardant un niveau de détection confortable, les mesures sont effectuées avec un faisceau d'intensité modérée dans le pallier de réflexion totale et un faisceau plus

intense au delà de l'angle critique.

2.4. Programmes de simulation

Selon que le diagramme de réflectivité présente ou non des oscillations ou franges de KIESSIG, nous avons utilisé deux programmes informatiques différents pour exploiter les données de réflectométrie.

Cas des couches minces fines

Dans ce cas le diagramme de réflectivité présente des oscillations dues aux interférences entre les ondes réfléchies aux différentes interfaces. Nous avons alors utilisé le programme REFLUX développé par l'équipe de M. BRUNEL [16] au Laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble. Ce programme permet de simuler, entre autres, les courbes de réflectivité de rayons X en utilisant un modèle en strates. Parmi les paramètres qui interviennent dans la simulation il y a les épaisseurs des différentes couches du modèle ainsi que les rugosités de surface et d'interface. Une procédure de minimisation de l'écart entre les courbes calculée et expérimentale permet de déterminer les épaisseurs des différentes couches ainsi que les rugosités de surface et d'interface.

Cas des couches minces épaisses

Dans ce cas le diagramme de réflectivité ne présente pas d'oscillation. Nous avons alors utilisé un programme commercial de traitement de données pour ajuster le modèle au relevé expérimental. On en déduit alors assez facilement les indices de réfraction et d'extinction de la couche mince considérée. On peut aussi caractériser la rugosité de surface.

Nous avons aussi écrit une feuille de calcul avec le logiciel Maple[®] permettant d'effectuer les calculs de courbes de réflectivité dans les cas simples d'une seule couche mince

d'épaisseur quelconque déposée sur un substrat épais.

2.5. Conclusion

S'agissant d'une méthode optique interférentielle, la réflectométrie des rayons X en présente les avantages fondamentaux, à savoir le caractère non destructif, et surtout une grande précision. En outre elle ne nécessite aucune préparation préalable de l'échantillon. Les couches sont examinées à l'air libre. Elle exige cependant que les films soient déposés ou formés sur des substrats d'excellente planéité, c'est ainsi qu'un poli optique est nécessaire. Les films doivent avoir aussi une aire suffisante de l'ordre du cm^2 .

Grâce à la faible longueur d'onde du rayonnement, cette méthode permet une mesure très précise de l'épaisseur, pour des épaisseurs inférieures à 100 nm environ. Elle est extrêmement sensible à la rugosité des surfaces et permet son évaluation précise.

L'analyse détaillée du spectre de réflectométrie permet de détecter l'existence d'une couche superficielle ultramince à la surface ou à l'interface.

La réflectométrie des rayons X ne permet cependant d'identifier les composés que par l'intermédiaire de l'indice optique. Pour une interprétation complète des résultats, il est souhaitable de disposer d'informations complémentaires comme celles fournies par la spectroscopie XPS ou AUGER.

3. Diffraction des rayons X

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour examiner l'état amorphe ou polycristallin des couches minces étudiées et déterminer, le cas échéant, la nature des phases cristallisées ainsi que la taille moyenne des cristallites.

Une expérience de diffraction des rayons X consiste à irradier un échantillon de matière

par un faisceau de rayons X et à détecter le rayonnement diffracté. Dans le cas des échantillons cristallisés, il existe des directions *privilegiées* pour lesquelles l'intensité diffractée prend des valeurs importantes : ce sont les directions des pics de BRAGG. Chacun de ces pics peut être associé à une famille de plans réticulaires d'indices de MILLER h, k et l .

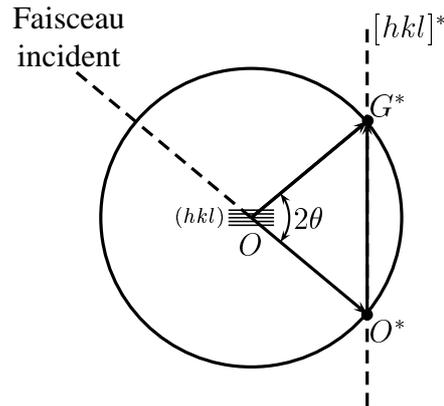


FIGURE I.2.11. – *Sphère d'EWALD.*

Une famille de plans (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un pic de BRAGG si le nœud $G^*(n h, n k, n l)$ du réseau réciproque coupe la sphère d'EWALD de rayon $\frac{1}{\lambda}$ représentée figure I.2.11. On obtient alors un pic dans la direction faisant un angle 2θ avec la direction du faisceau incident tel que :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.32)$$

λ étant la longueur d'onde du rayonnement X utilisé et n un entier naturel non nul.

Comme la famille des plans (hkl) du réseau direct est perpendiculaire à la rangée $[hkl]^*$ du réseau réciproque, les plans (hkl) sont plans bissecteurs des vecteurs d'onde \mathbf{k}_0 de l'onde incidente et \mathbf{k} de l'onde diffractée. Tout se passe comme s'il y avait réflexion de l'onde incidente sur la famille de plans réticulaires : réflexion de BRAGG.

3.1. Diffraction classique des rayons X par une couche mince

Dans une expérience de diffraction classique de rayons X sur une couche mince on envoie, sous un angle θ , un faisceau de rayons X sur la surface de la couche mince et on mesure l'intensité du faisceau diffracté dans la direction faisant l'angle 2θ avec la direction du faisceau incident (figure I.2.12.). Les deux mouvements, θ de l'échantillon et 2θ du détecteur, sont alors *couplés*. L'angle d'attaque α sur la couche mince se confond alors avec l'angle θ qui vaut plusieurs dizaines de degrés. La pénétration des rayons X dans la couche mince se fait alors quasiment sans réfraction et peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

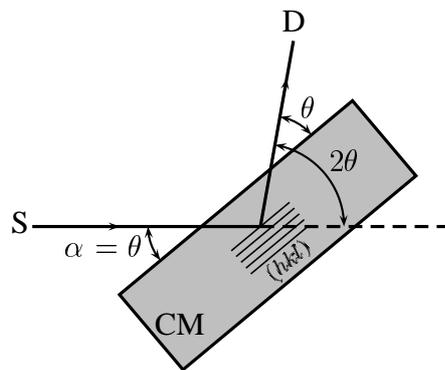


FIGURE I.2.12. – Plans diffractants d'une couche mince en diffraction classique.

Ainsi en diffraction classique des rayons X par des couches minces :

- les raies accessibles sont celles relatives aux plans réticulaires *parallèles* à la surface de la couche mince ;
- la contribution à ces raies des plans profonds (ou enterrés) est loin d'être négligeable devant celle des plans de la surface de la couche mince ; dans ce cas l'ensemble de la couche est analysé tant que l'épaisseur de celle-ci reste inférieure ou du même ordre que la profondeur de pénétration du rayonnement X utilisé.

L'ensemble des raies de diffraction obtenues constitue une sorte d'«empreinte digitale»

de la couche mince. On peut ainsi déterminer les phases cristallines en présence en se référant aux fiches ASTM⁹, ou tout diagramme de diffraction des poudres, donnant les positions des pics de BRAGG ainsi que leur intensité. Il faut noter toutefois que, dans le cas des couches minces, les textures et orientations préférentielles peuvent introduire des écarts dans les intensités relatives mesurées par rapport à celles reportées dans les tables pour les poudres.

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui qui sert pour le relevé des diagrammes de réflectivité représenté figure I.2.10. (page 51) auquel sont apportées les modifications suivantes :

- les deux mouvements θ du porte échantillon et 2θ du détecteur sont couplés ;
- la largeur de la fente de ligne est fixée à 0,3 mm alors que celle de la fente détecteur vaut quelques mm.

3.2. Diffraction des rayons X sous incidence rasante

La diffraction des rayons X sous incidence rasante, désignée aussi par son sigle anglais GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) est une technique d'analyse de surface. Elle exploite la faible pénétration des RX en incidence rasante (§2.1.4., page 40) pour extraire l'information de la surface de l'échantillon. En effet, lorsque l'angle d'attaque α du faisceau incident de rayons X est petit, la profondeur de pénétration τ est très faible. Dans ce cas, le faisceau de rayons X est diffracté par les atomes de la surface de l'échantillon ce qui permet de faire une analyse cristallographique de la surface de la couche mince. En outre, lorsque l'on fait varier l'angle d'attaque α , la profondeur de pénétration des rayons X varie dans le même sens. On dispose alors d'une sonde non destructrice permettant d'explorer des épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

9. American Society for Testing Materials.

Dans une expérience de diffraction de rayons X en incidence rasante, l'angle d'attaque α du faisceau incident de rayons X est fixé à une faible valeur ($\alpha = 0,2^\circ$ par exemple). On réalise alors un balayage en 2θ du détecteur pour déterminer les directions des pics de BRAGG. Les deux mouvements du porte échantillon (fixe) et du détecteur sont alors forcément *découplés*.

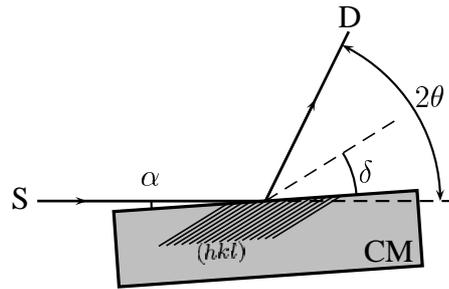


FIGURE I.2.13. – Plans diffractants d'une couche mince en diffraction sous incidence rasante.

La figure I.2.13. montre la configuration des faisceaux lors d'une expérience de diffraction des rayons X en incidence rasante. On peut remarquer en particulier que les raies accessibles sont celles relatives aux plans réticulaires inclinés d'un angle $\delta = \theta - \alpha$ par rapport à la surface de la couche mince.

Cette propriété est aussi exploitée dans la détermination des courbes de distribution angulaire de plans réticulaires particuliers ou «rocking-curves» [17]. Pour se faire, on fixe l'angle 2θ entre la direction de détection et le faisceau incident (détecteur fixe) et on fait varier l'angle d'attaque α autour de la valeur $\alpha = \theta$ (rotation de l'échantillon).

Il est également possible d'avoir accès aux raies relatives aux plans réticulaires perpendiculaires à la surface de la couche mince. En effet, sous incidence très rasante ($\alpha \leq \alpha_c$), l'onde transmise dans la couche mince se propage parallèlement à la surface (cf. 2.1.4.). Toutefois, dans ce cas, il faut disposer d'un diffractomètre à quatre cercles pour pouvoir faire un balayage du détecteur en dehors du plan équatorial [18].

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui qui sert pour le relevé des diagrammes de réflectivité représenté figure I.2.10. (page 51) auquel sont apportées les modifications suivantes :

- la largeur de la fente de ligne est fixée à 0,2 mm alors que la fente détecteur est ouverte à son maximum ;
- une fente de SOLLER verticale est disposée devant le détecteur. Elle joue le rôle d'un filtre spatial empêchant les faisceaux diffractés en dehors de 2θ de pénétrer dans le détecteur.

4. Spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons a été développée à partir des années 1950 à Uppsala en Suède par l'équipe du Professeur K. SIEGBAHN [19–21] qui fut récompensé en 1981 par le prix Nobel de Physique pour cette découverte. Le principe physique de cette méthode repose sur l'effet photoélectrique découvert expérimentalement par H.R. HERTZ [22] en 1887 et interprété théoriquement par A. EINSTEIN [23] en 1905.

Lorsqu'un matériau est soumis à une radiation électromagnétique d'énergie $\hbar\omega$ supérieure à une certaine énergie de seuil $\hbar\omega_s$ propre au matériau, celui-ci émet des électrons avec une certaine énergie cinétique. La spectroscopie de photoémission consiste alors à soumettre la cible à analyser à un flux de photons d'énergie appropriée connue et à relever le spectre en énergie cinétique des électrons émis par effet photoélectrique ou *photoélectrons*.

À l'exception des métaux alcalins lourds et leurs alliages, pour les autres matériaux $\hbar\omega_s \approx 3$ à 7 eV de sorte que le seuil d'émission est situé dans l'ultraviolet¹⁰. Ceci explique pourquoi, dans la pratique, on utilise des sources de rayons UV ou de rayons X pour

10. La longueur d'onde seuil λ_s est donnée par la formule $\lambda_s(\text{nm}) \approx \frac{1240}{\hbar\omega_s(\text{eV})}$.

provoquer la photoémission.

Selon la nature de la source excitatrice on distingue alors deux types de spectroscopie de photoélectrons tous les deux utilisés dans l'étude des matériaux solides :

- la spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons UV ou UPS (UV Photoelectron Spectroscopy) qui s'intéresse plus spécialement aux électrons de valence ;
- la spectroscopie des photoélectrons X plus fréquemment désignée par son sigle anglais XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), et qui s'intéresse essentiellement aux électrons des niveaux de cœur.

Notre but est de donner une description sommaire de la technique XPS en précisant le type d'information qu'elle permet d'obtenir. Une description plus détaillée peut être trouvée dans les références 24 et 25.

4.1. Fondements théoriques

Considérons une cible au repos dans un état initial $|\psi_i\rangle$ d'énergie E_i , bombardée par un flux Φ de photons. Elle absorbe un photon d'énergie $\hbar\omega$, de vecteur d'onde \mathbf{k} et de polarisation ϵ pour passer dans un état final $|\psi_f\rangle$ d'énergie E_f . Si l'énergie du photon est suffisamment élevée alors il pourrait y avoir émission d'un photoélectron d'énergie cinétique E , de vecteur d'onde \mathbf{k}_e et de moment de spin σ_e . La figure I.2.14. schématise un tel processus.

Le traitement rigoureux d'un tel processus est extrêmement compliqué vu le nombre élevé de particules impliquées mais aussi la complexité des phénomènes mis en jeu. Plusieurs modèles ont alors été développés pour permettre d'interpréter les résultats expérimentaux. Dans le cadre de cette étude nous allons nous restreindre à la description du modèle le plus simple dit « modèle à trois étapes ». Ce modèle est largement suffisant pour interpréter la

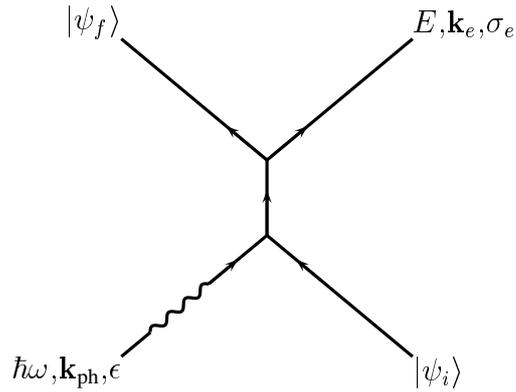


FIGURE I.2.14. – Diagramme représentatif du processus de photoémission.

plupart des expériences de photoémission.

4.1.1. Modèle à trois étapes

Le modèle à trois étapes a été proposé par SPICER [26]. Il décompose le processus de photoémission électronique dans un solide en trois étapes distinctes et successives :

- 1) *excitation* de l'électron par une radiation d'énergie $\hbar\omega$ d'un état occupé vers un état vide ;
- 2) *transport* du photoélectron vers la surface subissant ainsi des collisions élastiques et inélastiques ;
- 3) *traversée* de la surface par franchissement de la barrière de potentiel de surface par le photoélectron.

Considérons alors séparément les trois étapes du modèle adopté.

Excitation de l'électron

La description de cette étape relève d'un traitement quantique de calcul de probabilité de transition d'un système électronique entre un état initial et un état final sous l'action du champ électromagnétique du rayonnement exciteur. Le calcul de la distribution énergétique $P(E, \hbar\omega)$ des photoélectrons sera explicité dans le paragraphe 4.1.2. (page 65).

Transport de l'électron

Lors de son déplacement dans le solide, le photoélectron créé peut subir différents types de diffusions. On peut citer par exemple les interactions électron-électron, électron-phonon et électron-plasmon.

On peut donc distinguer deux types de photoélectrons :

- les photoélectrons dits *primaires* et qui s'échappent du solide sans être diffusés inélastiquement ;
- les photoélectrons secondaires excités à une énergie E' , et ayant subi des collisions inélastiques qui les diffusent à une énergie $E < E'$.

Le nombre total $N(E, \hbar\omega)$ des photoélectrons émis par unité de temps avec une énergie E après avoir été excités avec la radiation d'énergie $\hbar\omega$ est alors la somme du nombre N_p d'électrons primaires et du nombre N_s d'électrons secondaires émis par unité de temps :

$$N(E, \hbar\omega) = N_p(E, \hbar\omega) + N_s(E, \hbar\omega) \quad (2.33)$$

Seuls les électrons primaires retiennent une information relative aux propriétés intrinsèques du matériau. Le signal exploitable en XPS est donc celui provenant des électrons primaires. Les électrons secondaires, quant à eux, contribuent au fond continu du spectre de photoémission.

Dans le cadre du modèle à trois étapes, la contribution des électrons primaires s'écrit sous la forme d'un produit de trois termes :

$$N_p(E, \hbar\omega) = D(E) T(E) P(E, \hbar\omega) \quad (2.34)$$

où $P(E, \hbar\omega)$ désigne la fonction de distribution des électrons photoexcités, $T(E)$ la fonction

transport au sein du matériau et $D(E)$ la fonction échappement à travers sa surface.

On définit le libre parcours moyen (inélastique) de l'électron $\lambda_e(E)$ comme étant la distance moyenne parcourue par le photoélectron d'énergie cinétique E avant de subir un choc inélastique. Les valeurs des libres parcours moyens ont été publiées par PENN [27] pour divers matériaux et pour des énergies supérieures à 200 eV.

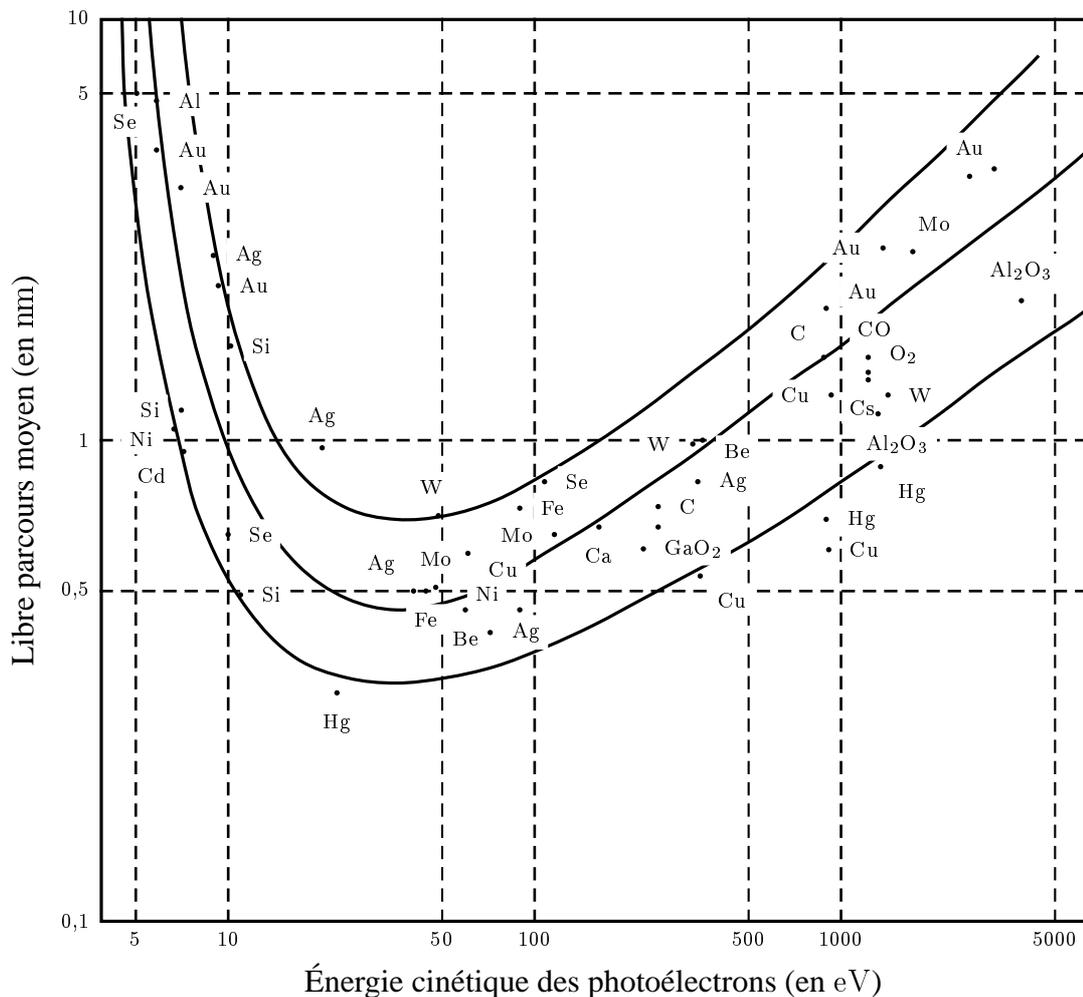


FIGURE I.2.15. – Libre parcours moyen inélastique en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron d'après la référence 28.

Les valeurs expérimentales pour certains éléments sont reportées figure I.2.15. On peut remarquer que dans la gamme des énergies cinétiques du photoélectron s'étendant de 10 eV à 1 keV, le libre parcours moyen est inférieur à 2 nm. Ceci montre que les photoélectrons

primaires sont issus des premières couches atomiques de la surface. La spectroscopie de photoémission est donc sensible aux propriétés de surface des matériaux.

L'effet du transport du photoélectron dans le solide est exprimé dans la fonction transport donnée par :

$$T(E) = \frac{\lambda_e(E)/\lambda_{ph}(\hbar\omega)}{1 + \lambda_e(E)/\lambda_{ph}(\hbar\omega)} \quad (2.35)$$

$\lambda_{ph}(\hbar\omega)$ étant la profondeur de pénétration du photon dans le solide considéré, beaucoup plus grande que le libre parcours moyen $\lambda_e(E)$ des électrons ($\lambda_e \ll \lambda_{ph}$).

Sur la représentation log – log, la pente de la courbe moyenne « pseudo-universelle » montre, qu'à partir de 50 eV environ, le libre parcours moyen $\lambda_e(E)$ varie en puissance 1/2 de l'énergie E .

Traversée de la surface

Au niveau de la surface, seuls les électrons dont la contribution $\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{e\perp}^2}{2m_e}$ à l'énergie cinétique¹¹ est supérieure au travail de sortie ϕ du matériau pourront traverser la surface.

Ce qui donne une fonction échappement de la forme :

$$D(E) = \begin{cases} 1 & \text{si } \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{e\perp}^2}{2m_e} > \phi \\ 0 & \text{si } \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{e\perp}^2}{2m_e} < \phi \end{cases} \quad (2.36)$$

En réalité, la croissance progressive de $D(E)$ aux faibles énergies convoluée par la répartition décroissante des électrons avant l'échappée donne un maximum aux basses énergies dit « pic des électrons secondaires ».

11. Correspondant à la composante de la vitesse normale à la surface.

4.1.2. Position énergétique et forme des pics XPS

L'information recherchée est contenue essentiellement dans la fonction de distribution $P(E, \hbar\omega)$ des photoélectrons car la forme des spectres XPS n'est que peu perturbée par $T(E)$ et $D(E)$. En effet, ces fonctions dépendent très faiblement de E , et ne donnent pas en général de structures supplémentaires dans les spectres de photoémission.

La détermination de $P(E, \hbar\omega)$ relève d'un traitement quantique de calcul de probabilité de transition d'un système d'un état initial $|\psi_i\rangle$ d'énergie E_i vers un état final $|\psi_f\rangle$ d'énergie E_f sous l'action du champ électromagnétique du rayonnement incident décrite par le hamiltonien d'interaction H_{int} . La transition doit respecter les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion qui s'écrivent :

$$\begin{cases} \hbar\omega + E_i = E_f + E \\ \mathbf{k}_{\text{ph}} + \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_f \end{cases} \quad (2.37)$$

La distribution en énergie des photoélectrons est alors donnée par la règle d'or de FERMI :

$$P(E, \hbar\omega) \propto \sum_i |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(E + E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_{\text{ph}}) \quad (2.38)$$

H_{int} est l'opérateur hamiltonien caractérisant l'interaction électron-photon. $|i\rangle$ et $|f\rangle$ désignent les vecteurs d'état respectivement initial et final du système *global*. Dans son état initial, le système global est représenté par un système de N électrons d'énergie E_i en interaction avec le photon incident d'énergie $\hbar\omega$. Après absorption du photon et éjection du photoélectron, le système global est représenté par une assemblée de $N - 1$ électrons d'énergie E_f et un trou occupant le niveau de cœur de l'électron photoémis (trou de cœur). E est l'énergie (cinétique) du photoélectron. Le terme $\delta(E + E_f - E_i - \hbar\omega)$ traduit alors la

conservation de l'énergie.

Les vecteurs d'onde sont notés \mathbf{k}_i pour l'état initial, \mathbf{k}_f pour l'état final, \mathbf{k}_{ph} pour le photon incident et \mathbf{k}_e pour le photoélectron. Le terme $\delta(\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_{ph})$ traduit alors la conservation de l'impulsion en terme de vecteurs d'onde¹². Toutefois, les effets angulaires sont moyennés¹³ dans les cas suivants

- les échantillons étudiés sont polycristallins ou amorphes ;
- le spectromètre possède une grande ouverture d'entrée ne permettant pas de faire de la photoémission résolue angulairement.

Dans de tels cas, la relation (2.39) se réduit à :

$$P(E, \hbar\omega) \propto \sum_i |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(E + E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.39)$$

Par la suite nous allons restreindre l'étude au cas de l'optique linéaire, ce qui constitue une excellente approximation¹⁴ dans le cas des rayons X. Le hamiltonien d'interaction s'écrit alors :

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{2m_e} \sum_q \mathbf{A}(\mathbf{R}_q) \cdot \mathbf{P}_q + \mathbf{P}_q \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}_q) \quad (2.40)$$

où \mathbf{R}_q et \mathbf{P}_q sont respectivement les opérateurs position et impulsion de l'électron q et $\mathbf{A}(\mathbf{R}_q, t) = \mathbf{A}(t) \exp i \mathbf{k}_{ph} \cdot \mathbf{R}_q$ l'opérateur potentiel vecteur associé au champ électromagnétique du rayonnement incident.

Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique $k_{ph} r_q \ll 1$ de sorte que, à l'ordre le

12. Dans le cas des électrons de valence, il suffit de respecter la conservation du vecteur d'onde à un vecteur \mathbf{G} du réseau réciproque près [29].

13. On parle alors de XPS intégrée.

14. La prise en compte des termes non linéaires n'est indispensable que dans le cas de l'utilisation des sources intenses (LASER par exemple).

plus bas, $\mathbf{A}(\mathbf{R}_q, t) \approx \mathbf{A}(t)$. Dans ce cas les opérateurs $\mathbf{A}(\mathbf{R}_q, t)$ et \mathbf{P}_q commutent entre eux pour donner :

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{m_e} \sum_q \mathbf{A}(\mathbf{R}_q) \cdot \mathbf{P}_q \quad (2.41)$$

Ce qui peut encore s'écrire [30] :

$$H_{\text{int}} = i e \omega \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{R} \quad (2.42)$$

Nous venons ainsi d'obtenir une expression simplifiée de l'hamiltonien d'interaction qui devrait faciliter les calculs de l'équation (2.38). Cependant le problème reste encore trop compliqué car il s'agit d'un vrai problème à N corps :

- N électrons dans l'état initial ;
- $N - 1$ électrons plus 1 trou profond (ou de cœur) dans l'état final.

En représentation $|\mathbf{r}\rangle$, un tel système est décrit par une fonction d'onde dont la forme la plus simple est un déterminant de SLATER $N \times N$. Pour simplifier, nous allons adopter le modèle à un seul électron selon lequel : *à l'exception de l'électron (du niveau de cœur) qui absorbe le photon tous les autres électrons restent passifs (spectateurs)*.

Il s'agit d'une approximation très drastique car elle exclut toute corrélation possible entre les électrons du solide. Cependant elle permet d'expliquer un certain nombre de caractéristiques des spectres XPS.

La description de XPS se trouve profondément simplifiée dans le cadre de cette approximation. En effet, nous pouvons dans ce cas construire l'état $|f\rangle$ à partir de l'état $|i\rangle$ en changeant dans le déterminant de SLATER l'état du seul électron absorbé. En se plaçant dans le cadre de cette approximation, KOOPMANS [31] a établi le théorème qui porte son nom

et selon le quel la variation d'énergie $E_f - E_i$ n'est autre que l'opposée de l'énergie ε_c de l'orbitale mono-électronique initialement occupée par l'électron de cœur photoémis, soit :

$$E_f - E_i = -\varepsilon_c \quad (2.43)$$

$-\varepsilon_c$ représente l'énergie de liaison du niveau de cœur c définie à partir du niveau du vide du matériau.

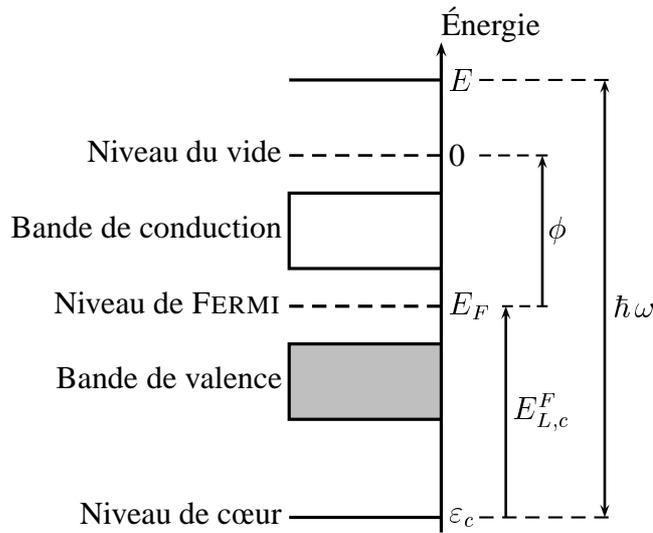


FIGURE I.2.16. – Diagramme énergétique schématisé d'un semi-conducteur.

La distribution énergétique des photoélectrons devient alors dans le cadre de l'approximation à un seul électron :

$$P(E, \hbar\omega) \propto \sum_c |\langle E, \mathbf{k}_e | \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_c | \phi_c \rangle|^2 \delta(E - \varepsilon_c - \hbar\omega) \quad (2.44)$$

L'élément de matrice est construit entre les états du trou de cœur $|\phi_c\rangle$ et celui du photoélectron $|E, \mathbf{k}_e\rangle$. Cela suppose bien évidemment que l'on ait pris, pour tout q , $\langle \phi_{q,f} | \phi_{q,i} \rangle = 1$.

L'expression (2.44) obtenue souffre d'une insuffisance majeure et ne peut traduire la forme des spectres XPS. En effet, de tels spectres ne sont pas composés de pics de DIRAC, comme ne laisse prévoir l'équation (2.44). Cette insuffisance est due au fait que nous n'avons

pas tenu compte de la durée de vie *limitée* du trou laissé par le photoélectron sur le niveau de cœur. Pour tenir compte de cette réalité, il faut calculer le produit de convolution de la fonction sous opérateur de sommation par les fonctions de LORENTZ appropriées [32] :

$$\mathcal{L}_c(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon^2}{\Gamma_c^2}} \quad (2.45)$$

où la largeur énergétique Γ_c est reliée à la durée de vie τ_c du niveau considéré par la relation d'incertitude de HEISENBERG temps-énergie :

$$\tau_c \Gamma_c \approx \hbar \quad (2.46)$$

Ainsi¹⁵

$$P(E, \hbar\omega) \propto \sum_c |\langle E, \mathbf{k}_e | \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_c | \phi_c \rangle|^2 \delta(E - \varepsilon_c - \hbar\omega) * \frac{1}{1 + \frac{E^2}{\Gamma_c^2}} \quad (2.47)$$

soit, compte tenu des propriétés de la distribution δ de DIRAC :

$$P(E, \hbar\omega) \propto \sum_c |\langle E, \mathbf{k}_e | \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_c | \phi_c \rangle|^2 \frac{1}{1 + \frac{1}{\Gamma_c^2} (E - \varepsilon_c - \hbar\omega)^2} \quad (2.48)$$

Le diagramme énergétique de la figure I.2.16. montre que l'on peut exprimer l'énergie ε_c en fonction :

- du travail de sortie ϕ du matériau défini comme étant l'énergie qu'il faudrait fournir à un électron situé sur le niveau de FERMÍ pour l'amener au niveau du vide du matériau avec une énergie cinétique nulle ;

15. Le produit de convolution h de deux fonctions f et g est défini par : $h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - x')g(x') dx'$.

– de l'énergie de liaison $E_{L,c}^F$ du niveau de cœur considéré, définie par rapport au niveau de FERMI.

On obtient alors :

$$-\varepsilon_c = \phi + E_{L,c}^F \quad (2.49)$$

ce qui permet d'écrire finalement :

$$P(E, \hbar\omega) \propto \sum_c |\langle E, \mathbf{k}_e | \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_c | \phi_c \rangle|^2 \frac{1}{1 + \frac{1}{\Gamma_c^2} (E + E_{L,c}^F + \phi - \hbar\omega)^2} \quad (2.50)$$

L'équation (2.50) ainsi obtenue donne la forme des pics XPS dans le domaine de validité du modèle à un seul électron. La figure I.2.17. représente l'allure du spectre XPS autour du pic d'un niveau de cœur c donné centré sur l'énergie :

$$E_{\max,c} = \hbar\omega - \phi - E_{L,c}^F \quad (2.51)$$

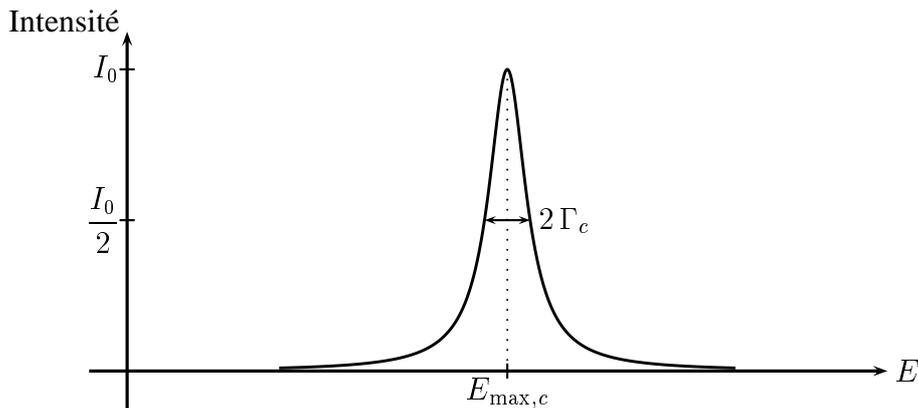


FIGURE I.2.17. – Forme d'un pic XPS dans le cadre du modèle simple.

L'équation (2.51) montre que la connaissance de la position énergétique du pic d'un niveau de cœur donné et de l'énergie $\hbar\omega$ du photon permet de déterminer la valeur de l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré. Pour ce faire, il faut cependant avoir

déterminé au préalable le travail de sortie ϕ du matériau considéré.

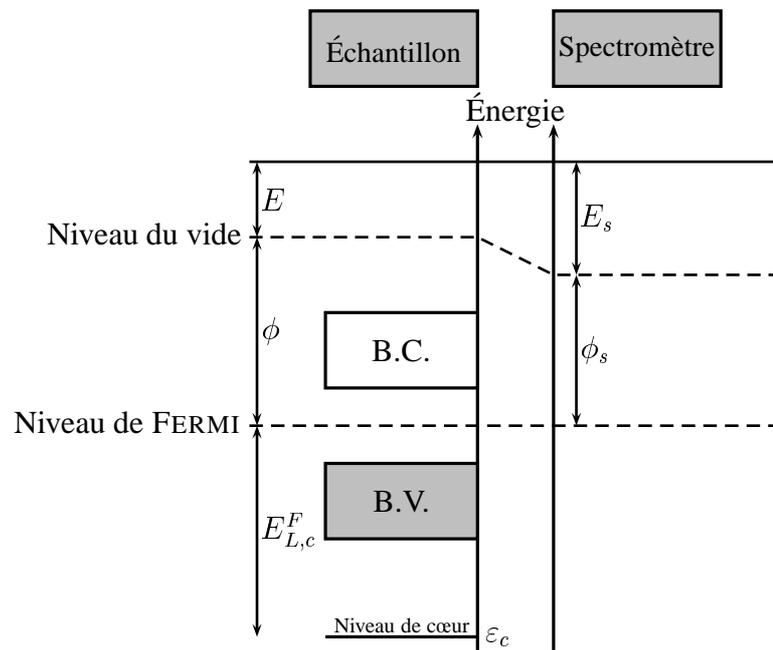


FIGURE I.2.18. – Diagrammes énergétiques schématisés de l'échantillon et du spectromètre.

En pratique, on utilise un spectromètre pour analyser les photoélectrons. L'échantillon à analyser et le spectromètre sont en contact l'un avec l'autre de sorte que leurs niveaux de FERMI sont alignés. La figure I.2.18. permet d'exprimer l'énergie cinétique E_s du photoélectron détecté par le spectromètre à partir de la relation :

$$E + \phi = E_s + \phi_s \quad (2.52)$$

où ϕ_s désigne le travail de sortie du spectromètre, ce qui donne :

$$E_{s,\max,c} = \hbar\omega - \phi_s - E_{L,c}^F \quad (2.53)$$

Cette dernière équation est d'une importance pratique capitale, car elle montre qu'il suffit de connaître l'énergie cinétique du photoélectron et le travail de sortie de *l'analyseur* pour

pouvoir remonter à l'énergie de liaison de l'échantillon. Il n'est plus alors indispensable de déterminer le travail de sortie de l'échantillon.

4.1.3. Effets multi-électroniques

Dans tout ce qui précède, nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation à un seul électron. Ceci nous a permis de dégager un certain nombre de caractéristiques essentielles des spectres XPS des niveaux de cœur. Pour une analyse plus fine de ces spectres, il est évident qu'il faut tenir compte de l'influence des électrons du matériau autres que celui qui a donné naissance au trou de cœur. Pour ce faire, il faut revenir sur l'approximation utilisée ci-dessus et traiter le système dans sa globalité. En effet, et en général, la création du trou de cœur provoque la relaxation de l'ensemble des électrons du solide. Des écarts par rapport aux prévisions du modèle à un seul électron apparaissent alors et affectent les spectres XPS. Il s'agit essentiellement de la position et de la forme des pics XPS ainsi que l'apparition de pics satellites. Notre but dans ce paragraphe est de passer en revue ces écarts sans rentrer dans les détails qui sortent du propos de ce mémoire.

Position des pics XPS et déplacements chimiques

Nous avons vu dans ce qui précède que le théorème de KOOPMANS permet de prévoir la position énergétique des pics XPS correspondant aux différents niveaux de cœur d'un élément donné :

$$E_{\max,c} = \hbar\omega - (E_f - E_i) \quad (2.54)$$

avec, d'après le théorème de KOOPMANS [31] :

$$E_f - E_i = -\varepsilon_c \quad (2.55)$$

où $-\varepsilon_c$ est l'énergie de liaison du niveau de cœur c définie par rapport au niveau du vide du matériau.

Les données expérimentales montrent qu'il existe des écarts par rapport aux prévisions du théorème de KOOPMANS. Ces écarts peuvent être expliqués par la réponse *collective* des électrons à la création du trou de cœur. Cette réponse collective ne peut être traitée dans le cadre du modèle à un seul électron et nécessite un traitement plus rigoureux du système dans le cadre d'un modèle à plusieurs électrons. Cependant, au vu de la difficulté d'un tel traitement, les scientifiques ont mis au point une description phénoménologique des effets à l'origine des écarts. Tous ces traitements ont en commun de considérer ces effets comme des corrections à apporter au théorème de KOOPMANS ; on écrit alors :

$$E_f - E_i = -\varepsilon_c + E_{\text{relaxation}} + E_{\text{corrélation}} + E_{\text{relativiste}} \quad (2.56)$$

où

- $E_{\text{relaxation}} = E_{\text{relaxation}}^{\text{in}} + E_{\text{relaxation}}^{\text{ex}}$ est l'énergie de relaxation, somme de la contribution des électrons intra-atomiques et extra-atomiques ;
- $E_{\text{corrélation}}$ est la correction due aux effets de corrélation ;
- $E_{\text{relativiste}}$ est la correction due aux effets relativistes.

Toujours présente, la principale correction a pour origine la relaxation intra-atomique. Le tableau I.2.3. (page 74) donne les valeurs calculées de l'énergie de relaxation intra-atomique pour différentes orbitales d'atomes légers.

Dans le cas des solides, l'énergie de relaxation est toujours plus élevée que pour un atome isolé. Ceci est dû aux déplacements des charges extérieures suite à la création du trou de cœur. Cette contribution *extra-atomique* est particulièrement importante dans le cas des

métaux pour lesquels elle peut atteindre 15 eV [33].

Élément	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s
He	1,5						
Li	3,8	0,0					
Be	7,0	0,7					
B	10,6	1,6	0,7				
C	13,7	2,4	1,6				
N	16,6	3,0	2,4				
O	19,3	3,6	3,2				
F	22,1	4,1	3,9				
Ne	24,8	4,8	4,7				
Na	24,0	4,1	4,4				
Mg	24,6	5,2	6,0	0,7			
Al	26,1	6,1	7,1	1,0	0,2		
Si	27,1	7,0	8,0	1,2	0,4		
P	28,3	7,8	8,8	1,3	0,6		
S	29,5	8,5	9,6	1,4	0,9		
Cl	30,7	9,3	10,4	1,6	1,1		
Ar	31,8	9,9	11,1	1,8	1,4		
K	32,8	10,8	12,2	2,2	2,0		
Ti	35,4	13,0	14,4	3,6	3,4	2,0	0,3
Mn	40,1	17,2	18,8	5,1	4,9	3,6	0,4
Cu	48,2	23,7	25,7	7,7	7,2	5,3	0,3

TABLEAU I.2.3. – *Énergie de relaxation intra-atomique pour différentes orbitales d'atomes légers (en eV) [34].*

Forme des pics XPS

Les effets multi-électroniques se font sentir également sur la forme des pics XPS des niveaux de cœur surtout dans le cas des matériaux conducteurs. En effet, à cause du nombre important d'électrons de conduction dans de tels matériaux, on assiste à une réponse collective du gaz d'électrons à la création du trou de cœur.

Des écarts par rapport à la forme lorentzienne simple sont alors détectés expérimentalement. Il s'agit de déformations des pics XPS du côté des hautes énergies de liaison. De telles déformations peuvent être corrélées à la densité d'état au voisinage du niveau de FERMÍ [32].

Ce problème a été résolu théoriquement par MAHAN, NOZIÈRES et DOMINICIS [35] dans le

cas de la spectroscopie d'absorption des rayons X ou XAS (X-ray Absorption Spectroscopy).

La solution a été ensuite adaptée au cas de XPS par DONIACH et SÜNJIC [36].

Pics satellites

Un autre aspect de la manifestation des effets multi-électroniques est l'apparition de pics satellites sur les spectres XPS des niveaux de cœur dans le cas de nombreux composés essentiellement isolants ou hautement corrélés. On parle ainsi de «shake-up» lorsqu'ils apparaissent à des énergies de liaison supérieures et de «shake-down» dans le cas contraire [32].

L'existence de tels satellites est due au caractère complexe aussi bien de l'état initial que de l'état final. En effet, ces états ne peuvent pas être représentés aussi simplement que par des déterminants de SLATER. Un meilleur point de départ (et non le meilleur) est de représenter chacun de ces états par une combinaison linéaire de déterminants de SLATER et de reprendre tous les calculs ! Cette méthode est connue sous le nom de formalisme d'interaction de configuration [37, page 165].

Notons enfin que d'autres pics satellites peuvent être présents sur les spectres XPS. Il s'agit essentiellement des pics plasmon dont l'origine réside dans l'interaction entre le photoélectron et une quasi-particule associée à l'oscillation collective des électrons de valence. Les pics plasmon apparaissent du côté des fortes énergies de liaison par rapport au pic du niveau de cœur auquel ils sont associés. L'énergie ΔE séparant le premier pic plasmon du pic du niveau de cœur est l'énergie d'excitation du plasmon. Cette quantité est caractéristique du matériau. Par exemple dans le cas du silicium, $\Delta E = 17$ eV pour les plasmons de volume et $\Delta E = 11$ eV pour les plasmons de surface. En outre, les différents pics plasmon sont régulièrement espacés de la même quantité ΔE . L'analyse fine des pics

plasmon relève de la spectroscopie de perte d'énergie ou EELS (Electron Energy Loss Structure).

4.1.4. Interaction multiplet

Souvent l'excitation d'un électron peut donner lieu à plusieurs états finals d'énergies voisines. Considérons un niveau de cœur (n,l) entièrement occupé par $2(2l + 1)$ électrons. L'état initial du système est donc 1S_0 ($L = 0$, $S = 0$ et donc $J = 0$). Après photoémission, il reste un trou de cœur dans la couche (n,l) . L et S prennent alors de nouvelles valeurs correspondant à la nouvelle configuration électronique $n l^{2(2l+1)-1}$ de l'ion restant. D'après la règle de HUND, S est maximal et L prend la plus grande valeur autorisée pour ce même S . Dans le cas considéré, il manque un seul électron, donc $S = 1/2$. Dans le cadre du couplage de RUSSEL-SAUNDERS (ou couplage $L - S$), J peut prendre les valeurs :

$$\begin{cases} L + S & \text{et } L - S & \text{si } L > 0 \\ S & & \text{si } L = 0 \end{cases} \quad (2.57)$$

Dans le cas où $L > 0$, l'état fondamental de l'ion est celui pour lequel $J = L + S$ et l'état excité celui pour lequel $J = L - S$. L'énergie nécessaire à l'ion pour passer de son état fondamental à son état excité¹⁶ est fourni par le photoélectron qui voit ainsi son énergie cinétique diminuée de la même quantité. La région du spectre XPS du niveau (n,l) contient alors un doublet constitué de deux pics :

- l'un de ces deux pics correspond à l'ion dans son état fondamental $^{2S+1}L_{L+S}$ apparaissant à l'énergie cinétique la plus élevée ou l'énergie de liaison la plus faible ;
- l'autre de ces deux pics correspond à l'ion dans son état excité $^{2S+1}L_{L-S}$ apparaissant

16. Appelée énergie de couplage.

à l'énergie cinétique la plus faible ou l'énergie de liaison la plus élevée.

À section efficace d'ionisation identique, le rapport des intensités de ces deux pics est égal au rapport de leurs multiplicités :

$$\frac{I(^{2S+1}L_{L+S})}{I(^{2S+1}L_{L-S})} = \frac{2(L+S)+1}{2(L-S)+1} = \frac{L+1}{L} \quad (2.58)$$

puisque $S = 1/2$.

Considérons par exemple le cas des pics XPS des niveaux de cœur $3d$ du cadmium Cd ou du tellure Te. Ces pics correspondent à l'émission d'un électron de la couche $3d$ faisant passer la configuration électronique de $3d^{10}$ à $3d^9$. Deux états sont alors possibles pour l'ion formé correspondant à $L = 2$ et $S = 1/2$. Un état de faible énergie $^2D_{5/2}$ et un état d'énergie plus élevée $^2D_{3/2}$. Le spectre XPS est alors constitué dans cette région d'un doublet formé de deux pics notés $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ respectivement et dont les intensités sont dans un rapport :

$$\frac{I(3d_{5/2})}{I(3d_{3/2})} = \frac{3}{2} \quad (2.59)$$

4.1.5. Désexcitation du système photo-excité

Après émission du photoélectron et formation d'un trou sur un niveau de cœur (couche K par exemple), le système atomique se trouve dans un état excité instable. La désexcitation d'un tel système commence par la chute d'un électron d'une couche externe (L_1 par exemple) vers le niveau profond K pour combler le trou profond. Ceci fait apparaître un excédent d'énergie $E_K - E_{L_1}$. Cet excédent d'énergie peut être libéré selon deux mécanismes de relaxation différents (figure I.2.19., page 78) :

- un processus *radiatif* selon lequel l'excédent d'énergie est libéré directement sous la forme d'un photon X d'énergie $h\nu' = E_K - E_{L_1}$; c'est la *fluorescence X* ;

– un processus *non radiatif* selon lequel l'excédent d'énergie est communiqué à un électron d'une couche externe du système atomique (par exemple $L_{2,3}$) qui est alors émis avec une énergie (cinétique) $E_A = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* - \phi$, où $E_{L_{2,3}}^*$ est l'énergie du niveau $L_{2,3}$ en présence du trou sur la couche L_1 et ϕ le travail de sortie du solide considéré ; c'est l'effet AUGER [38] découvert par P. AUGER en 1923.

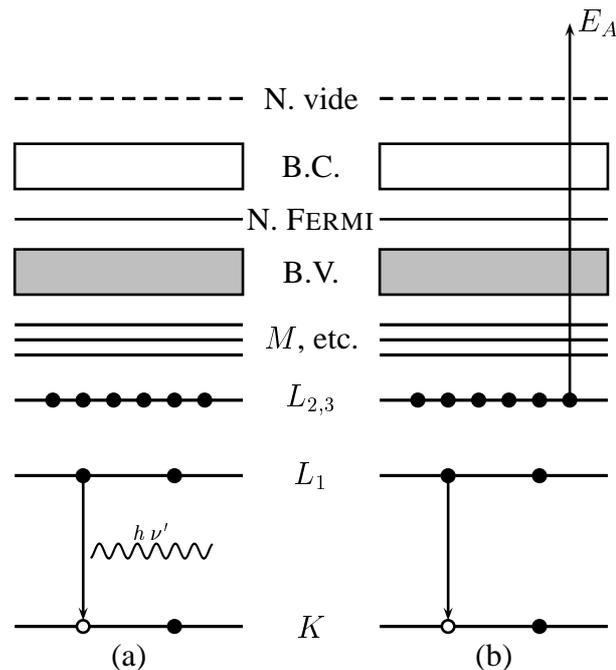


FIGURE I.2.19. – *Diagramme énergétique montrant les deux modes de relaxation possible : la relaxation par fluorescence X (a) et la relaxation par émission d'un électron AUGER (b).*

Ces deux modes de relaxation entrent en compétition. La figure I.2.20. montre que l'émission AUGER est favorisée dans le cas des éléments légers alors que la fluorescence X est plutôt favorisée dans le cas des éléments lourds.

4.2. Applications de XPS

La diversité des applications de XPS a fait de cette technique l'une des plus utilisées pendant les trois dernières décennies. Nous nous proposons dans ce paragraphe d'exposer succinctement quelques applications de XPS en nous limitant à celles que nous avons

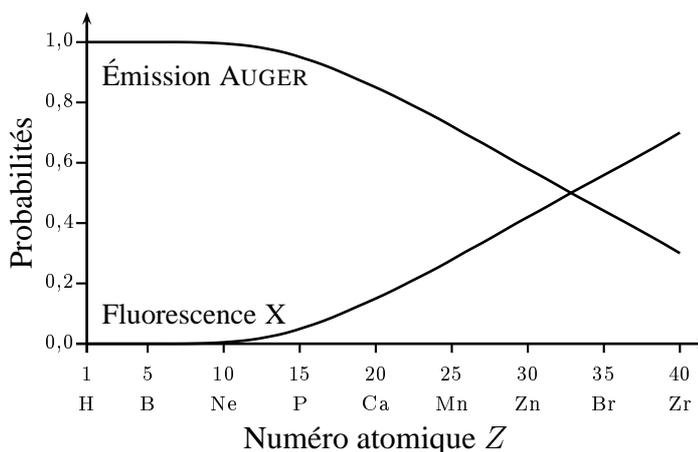


FIGURE I.2.20. – Probabilités relatives de relaxation par émission d'électron AUGER et fluorescence X suite à la création d'un trou sur la couche K, d'après la référence 25.

réellement utilisées dans le cadre de notre travail.

4.2.1. Analyse élémentaire

En première approximation, le nombre des niveaux de cœur et leur énergie de liaison sont caractéristiques de chaque élément. Aussi un spectre XPS peut-il être considéré comme la signature des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé. La spectroscopie de photoémission X est sensible à des faibles quantités mais n'allant pas en deçà de 1 %. Elle permet de détecter tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium qui n'ont pas de niveau électronique profond.

4.2.2. Environnement chimique

Sous prétexte qu'ils ne participaient pas à la formation de liaisons chimiques, les électrons des niveaux de cœur ont été longtemps considérés *sans intérêt* aussi bien par les physiciens que par les chimistes. Il a fallu attendre la découverte de HAGSTRÖM, NORDLING et SIEGBAHN [39] pour reconsidérer cette vieille conviction. En effet, la position énergétique des pics XPS des niveaux de cœur peut subir un déplacement qui dépend de l'environnement chimique de l'atome considéré appelé *déplacement chimique*. Le tableau I.2.4. donne les

déplacements chimiques de quelques niveaux de cœur dans certains oxydes.

Élément	Niveau de cœur	Composé		Déplacement chimique
Al	2 p	Al	→ Al ₂ O ₃	2,7 eV
Si	2 p	Si	→ SiO ₂	4,0 eV
Co	2 p _{3/2}	Co	→ CoO	2,1 eV
		Co	→ Co ₃ O ₄	1,8 eV
Ti	2 p _{3/2}	Ti	→ TiO	0,9 eV
		Ti	→ Ti ₂ O ₃	3,7 eV
		Ti	→ TiO ₂	5,1 eV
W	4 f _{7/2}	W	→ WO ₂	1,2 eV
		W	→ CrWO ₄	2,6 eV
		W	→ WO ₃	4,2 eV

TABLEAU I.2.4. – *Déplacements chimiques des niveaux de cœur dans certains oxydes* [40].

L'expression (2.56) du théorème de KOOPMANS corrigé permet d'écrire l'énergie de liaison $\varepsilon_{L,c}$ du niveau de cœur c , par rapport au niveau du vide, sous la forme :

$$\varepsilon_{L,c} = -\varepsilon_c + E_{\text{relaxation}} + E_{\text{corrélation}} + E_{\text{relativiste}} \quad (2.60)$$

L'énergie de liaison du niveau de cœur c par rapport au niveau de FERMI est alors donnée par :

$$E_{L,c}^F = -\phi + e_{l,c} + E_{\text{relaxation}} + E_{\text{corrélation}} + E_{\text{relativiste}} \quad (2.61)$$

où

- ϕ est le travail de sortie de l'échantillon ;
- $e_{l,c} = -\varepsilon_c$ est l'énergie de liaison au sens de KOOPMANS, définie par rapport au niveau du vide ;
- $E_{\text{relaxation}} = E_{\text{relaxation}}^{\text{in}} + E_{\text{relaxation}}^{\text{ex}}$ est l'énergie de relaxation somme de la contribution $E_{\text{relaxation}}^{\text{in}}$ des électrons de cœur de l'atome photoexcité lui-même et de la contribution $E_{\text{relaxation}}^{\text{ex}}$ due à l'écrantage par les électrons de valence du solide. Alors que $E_{\text{relaxation}}^{\text{ex}}$

dépend fortement du matériau considéré, les variations de $E_{\text{relaxation}}^{\text{in}}$ sont négligeables lorsque l'on passe de l'atome libre au solide ou d'un solide à un autre ;

- $E_{\text{relativiste}}$ et $E_{\text{corrélation}}$ représentent les termes correctifs tenant compte des effets relativistes et de corrélation.

La variation de l'énergie de liaison $E_{L,c,i}^F$ du niveau de cœur c de l'atome i définie par rapport au niveau de FERMI est alors donnée par :

$$\Delta E_{L,c,i}^F = \Delta_{\text{Ref}} + \Delta e_{l,c,i} + \Delta E_{\text{relaxation}}^{\text{ex}} \quad (2.62)$$

Dans cette expression nous avons négligé les variations dues aux effets relativistes et de corrélation ainsi que celles de l'énergie de relaxation intra-atomique. Δ_{Ref} traduit la variation éventuelle du niveau de FERMI pris comme référence pour définir l'énergie de liaison.

$\Delta e_{l,c,i}$ correspond aux variations d'énergie dans l'état initial. Elle représente donc le *déplacement chimique* (vrai). Par contre, $\Delta E_{\text{relaxation}}^{\text{ex}}$ est reliée aux variations d'énergie de l'état final suite à la création du trou de cœur.

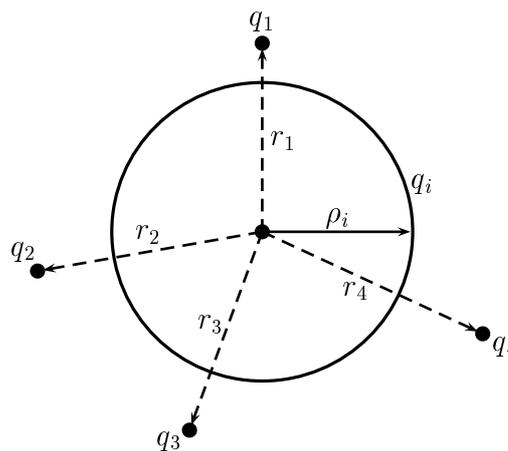


FIGURE I.2.21. – *Modèle électrostatique.*

Dans le cadre du modèle électrostatique représentant les atomes par des sphères creuses (figure I.2.21.) portant les charges des électrons de valence et ayant pour rayons les rayons

de valence atomiques, GELIUS [34] a montré que le déplacement chimique vrai peut être donné par :

$$\Delta e_{l,c,i} = \frac{1}{4 \pi \varepsilon_0} \left(\frac{q_i}{\rho_i} + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \right) \quad (2.63)$$

q_i étant la charge portée par l'atome i de rayon de valence ρ_i et q_j la charge portée par l'atome j distant de l'atome i de la distance r_{ij} .

Il est à noter que le déplacement chimique prévu par le modèle électrostatique est le même pour tous les niveaux de cœur d'un atome donné dans un matériau donné.

Malgré sa simplicité, ce modèle permet de dégager un certain nombre de propriétés des déplacements chimiques dont on peut citer :

- i) le déplacement chimique est la somme de deux contributions. L'une, q_i/ρ_i , est intra-atomique et l'autre, $\sum_{j \neq i} q_j/r_{ij}$, inter-atomique. Ces deux contributions sont de signes opposés de sorte que les déplacements chimiques sont toujours de l'ordre de 4 à 5 eV et n'excèdent jamais 15 eV ;
- ii) le déplacement chimique des niveaux de cœur d'un atome donné augmente avec la charge partielle portée par celui-ci ou encore avec son degré d'oxydation ;
- iii) les atomes possédant les rayons de valence les plus faibles présentent les déplacements chimiques les plus importants.

Les déplacements chimiques prédits par le modèle électrostatique constituent une très bonne approximation dans le cas des composés isolants. En effet, ce modèle a été utilisé avec succès par plusieurs auteurs [28, 41] pour interpréter les déplacements chimiques dans de nombreux composés. Toutefois il ne permet pas d'expliquer les déplacements rencontrés dans le cas des systèmes métalliques car les effets de relaxation ne sont plus négligeables.

Cette difficulté peut cependant être contournée par combinaison des déplacements XPS et AUGER [42].

4.2.3. Analyse chimique quantitative

Nous nous proposons dans ce paragraphe de montrer comment on peut exploiter les spectres XPS pour déterminer la composition chimique des échantillons étudiés. Pour cela nous utilisons le modèle phénoménologique développé par HENKE [43] et FADLEY [44]. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- i) le modèle à trois étapes est valable ;
- ii) l'intensité des rayons X et le flux de photoélectrons sont atténués de manière exponentielle ;
- iii) les effets de diffusion élastique des électrons et les effets de réflexion et de réfraction des rayons X et des électrons sont négligés.

Nous supposerons également que les échantillons sont homogènes et ont une surface plane.

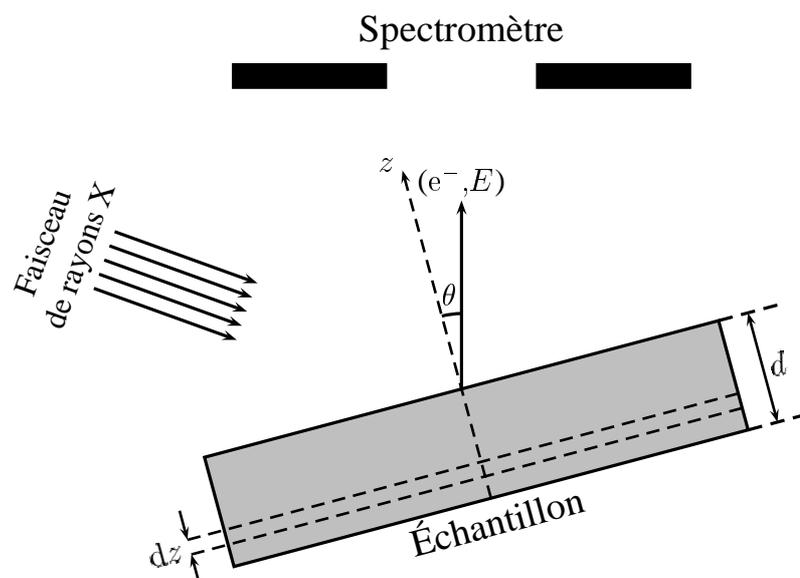


FIGURE I.2.22. – Géométrie de détection des photoélectrons.

Le nombre dI de photoélectrons émis dans la direction faisant l'angle θ avec la normale à la surface de l'échantillon et provenant d'une couche d'épaisseur dz située à une cote z (figure 2.64) est donné par :

$$dI = N \Phi \sigma T_a(E) \exp \left[\frac{z}{\lambda(E) \cos \theta} \right] \frac{dz}{\cos \theta} \quad (2.64)$$

où

- N est la concentration atomique de l'élément à détecter ;
- Φ le flux des photons X incidents ;
- σ la section efficace de photo-ionisation ;
- $\lambda(E)$ le libre parcours moyen des photoélectrons ;
- $T_a(E)$ la transmission de l'analyseur ;
- E l'énergie des photoélectrons.

L'intégration de l'équation (2.64) de la cote $z = -d$ jusqu'à la surface $z = 0$ de l'échantillon donne :

$$I(\theta) = N \Phi \sigma T_a(E) \lambda(E) \left[1 - \exp \frac{-d}{\lambda(E) \cos \theta} \right] \quad (2.65)$$

Dans le cas d'une couche d'épaisseur d suffisamment importante devant $\lambda(E) \cos \theta$, il reste :

$$I = N \Phi \sigma T_a(E) \lambda(E) \quad (2.66)$$

Ainsi pour deux éléments i et j d'un même échantillon, on peut écrire :

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{N_i \sigma_i T_a(E_i) \lambda(E_i)}{N_j \sigma_j T_a(E_j) \lambda(E_j)} \quad (2.67)$$

Compte tenu que, d'une part, $T_a(E)$ varie en $E^{-1/2}$ et, d'autre part, $\lambda(E)$ varie en $E^{1/2}$ pour les énergies supérieures à 100 eV [28], on peut écrire :

$$T_a(E_i) \lambda(E_i) \approx T_a(E_j) \lambda(E_j) \quad (2.68)$$

de sorte que :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{I_i \sigma_j}{I_j \sigma_i} \quad (2.69)$$

Cette relation est à la base de l'utilisation de XPS comme technique d'analyse quantitative.

4.3. Dispositif expérimental

Toutes les expériences de caractérisation par XPS que nous avons réalisées sur nos échantillons ont été conduites au Laboratoire d'Étude des Propriétés Électriques des Solides (LEPES) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Grenoble (France). Nous avons utilisé un appareillage multitechnique d'analyse de surface du type VSW (Vaccum Science Workshop). La caractérisation par XPS est rendue possible notamment par les éléments suivants de l'installation expérimentale :

- une source excitatrice de rayons X ;
- un spectromètre à électrons ;
- un système de détection et de comptage ;
- un groupe de pompage pour ultra-vide.

4.3.1. Source excitatrice

Le rayonnement X utilisé en XPS est obtenu par bombardement électronique de cibles métalliques. Parmi les raies les plus utilisées, nous pouvons citer les raies K_α du magnésium

Mg et de l'aluminium Al.

La raie Mg K_{α} du magnésium provient des transitions $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ et $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ formant un doublet. Cette raie possède une énergie moyenne de 1253,6 eV et une largeur à mi-hauteur de 0,7 eV.

La radiation Al K_{α} quant à elle possède une énergie moyenne de 1486,6 eV et une largeur à mi-hauteur de 0,85 eV. Cette raie peut être monochromatisée pour les besoins de XPS à haute résolution. En effet, sa largeur à mi-hauteur peut être ramenée à environ 0,2 eV par réflexion sur un cristal courbe de quartz. Il faut noter toutefois que cette monochromatisation s'accompagne d'une perte d'intensité d'un facteur 10 environ.

Dans tous les cas, nous retenons que les raies d'excitation utilisées en XPS possèdent une largeur à mi-hauteur ΔE_X non nulle.

4.3.2. Spectromètre à électron

Un spectre XPS est une représentation du nombre de photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique (ou de liaison). Pour pouvoir tracer de tels spectres il faut donc tout d'abord trier les photoélectrons et compter leur nombre en fonction de leur énergie cinétique. Le tri des photoélectrons se fait à l'aide d'un spectromètre à électrons. Les plus courants des spectromètres utilisés en XPS sont du type hémisphérique avec focalisation à 180° . Ils sont constitués principalement de deux demi-sphères métalliques concentriques de rayons R_1 et R_2 portées à des potentiels électrostatiques V_1 et V_2 différents. On note $\Delta V = V_1 - V_2$ la différence de potentiel (positive) correspondante (figure I.2.23.).

Deux fentes diamétralement opposées de largeur w permettent l'entrée des photoélectrons émis par l'échantillon et la sortie de ceux parmi eux transmis par l'analyseur. En effet, celui-ci agit comme un filtre de bande passante ΔE_a qui ne laisse passer que les électrons ayant une

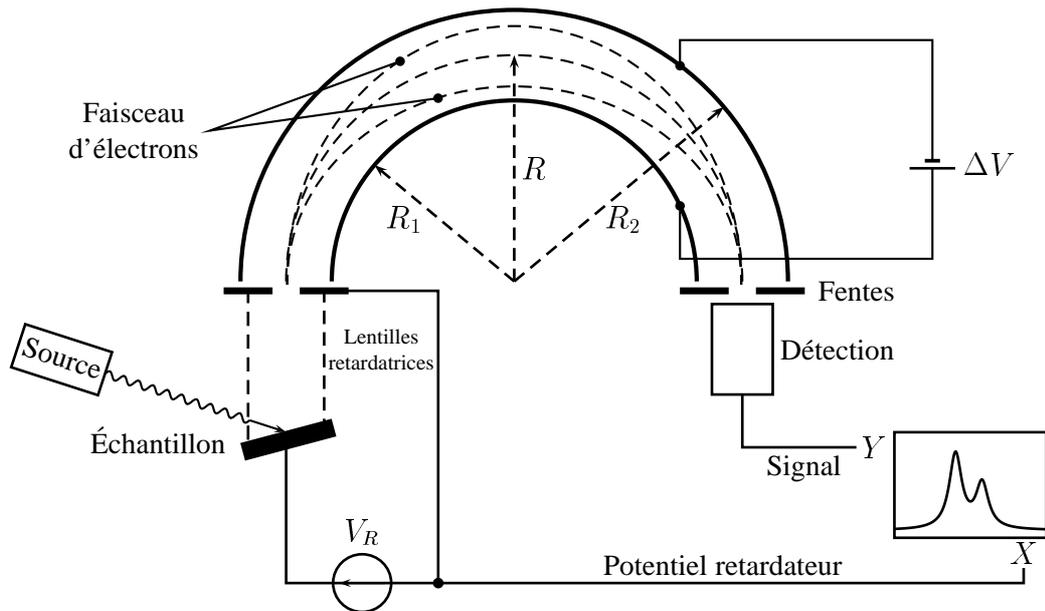


FIGURE I.2.23. – Spectromètre à électrons.

énergie cinétique comprise entre $E_0 - \Delta E_a$ et $E_0 + \Delta E_a$. Un calcul simple d'électrostatique montre que l'énergie E_0 de transmission de l'analyseur hémisphérique ou énergie d'analyse est donnée par :

$$E_0 = e \Delta V \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (2.70)$$

La résolution ΔE_a de l'analyseur, quant à elle est donnée [25] par :

$$\frac{\Delta E_a}{E_0} = \frac{w}{2 R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (2.71)$$

où $R_0 = \frac{R_1 + R_2}{2}$ est le rayon moyen des deux hémisphères et α le demi-angle d'entrée de l'analyseur.

Seuls les électrons ayant une énergie cinétique $E_0 \pm \Delta E_a$ peuvent être transmis par l'analyseur hémisphérique. Toutefois, l'équation (2.70) montre que l'énergie de transmission de l'analyseur hémisphérique peut être contrôlée par la d.d.p. ΔV entre les deux hémisphères. Ceci permettrait alors de faire varier E_0 et de réaliser ainsi le comptage des différents photo-

électrons. Cette méthode présente cependant un inconvénient majeur. En effet, l'équation (2.71) montre que la bande passante ΔE_a de l'analyseur hémisphérique est proportionnelle à E_0 de sorte que la résolution se dégrade pour les grandes énergies d'analyse.

Mode FAT

On préfère alors procéder autrement en retardant les électrons jusqu'à une énergie de passage donnée E_0 fixée. C'est le mode d'analyse à énergie de passage constante ou mode FAT (Fixed Analyser Transmission). Dans ce mode d'analyse, les électrons sont retardés par une optique d'entrée constituée par un ensemble de grilles ou de lentilles électrostatiques portées à un potentiel dit retardateur V_R . Parmi tous les électrons retardés, seuls ceux ayant une énergie cinétique égale à l'énergie de passage E_0 de l'analyseur sont transmis. La résolution absolue ΔE_a est alors constante sur tout le domaine de prise du spectre. En faisant varier le potentiel retardateur V_R on sélectionne les électrons à analyser ce qui permet un balayage du spectre XPS. Le mode FAT est le mode le plus courant en XPS car il permet d'obtenir des spectres à résolution constante facilitant ainsi l'analyse quantitative. Cependant, dans ce mode d'analyse, le rapport signal sur bruit se dégrade progressivement aux basses énergies cinétiques. Le mode FAT est généralement utilisé pour des énergies cinétiques allant de 150 eV à 3 keV.

Mode FRR

L'analyseur hémisphérique peut être utilisé également selon un mode à rapport de retardement constant ou mode FRR (Fixed Retarding Ratio). Le rapport de retardement r étant défini comme étant le rapport de l'énergie cinétique de l'électron à l'énergie de

transmission de l'analyseur :

$$r = \frac{E - \phi_a}{E_0} \quad (2.72)$$

Ce rapport est maintenu constant durant le balayage de sorte que l'énergie cinétique ainsi que l'énergie de transmission de l'analyseur varient pendant l'analyse. Il en résulte une dégradation de la résolution absolue ΔE_a de l'analyseur à haute énergie. En revanche, la faible transmission de l'analyseur en faible énergie en ce mode permet de diminuer le bruit de fond des électrons secondaires évitant ainsi la saturation du channeltron. Le mode FRR est de ce fait préféré au mode FAT pour des énergies cinétiques inférieures à 150 eV.

Largeur expérimentale des pics XPS

La largeur expérimentale ΔE d'un pic XPS est la contribution de la largeur naturelle du pic XPS, de la largeur de la raie X excitatrice et de la résolution absolue de l'analyseur. Elle est telle que :

$$\Delta E^2 = \Delta E_n^2 + \Delta E_X^2 + \Delta E_a^2 \quad (2.73)$$

où

- $\Delta E_n = 2\Gamma_c$, Γ_c est la largeur naturelle du niveau de cœur considéré généralement de 0,1 eV à 0,5 eV ;
- ΔE_X est la largeur à mi-hauteur de la raie X excitatrice ; $\Delta E_X = 0,7$ eV pour la raie MgK $_{\alpha}$;
- ΔE_a est la résolution absolue de l'analyseur hémisphérique donnée par la relation (2.71). Dans le cas de l'installation utilisée, $R_0 = 150$ mm de sorte que pour une énergie de passage $E_0 = 25$ eV et des fentes telles que $w = 6$ mm et $\alpha = 4^\circ$, la

résolution absolue de l'analyseur est de l'ordre de 0,5 eV.

En général, il est inutile de diminuer ΔE_a au-dessous d'environ 0,3 eV car on perd en intensité du signal sans pour autant améliorer la résolution totale vue l'importance de ΔE_x .

4.3.3. Système de détection et de comptage

Le courant d'électrons à la sortie de l'analyseur est très faible. Il est typiquement de l'ordre de 10^{-19} A à 10^{-13} A. Il est alors indispensable de l'amplifier. L'amplification de ce courant se fait à l'aide d'un multiplicateur d'électrons constitué d'une galette de micro-canaux, équivalente à 16 channeltrons montés en parallèle et de gain de l'ordre de 10^6 à 10^8 . Ce système de multidétection permet d'amplifier le signal sans dégradation de la résolution. Le courant ainsi amplifié est ensuite transmis à une chaîne de mise en forme et d'acquisition pilotée par un micro-ordinateur. Le spectre enregistré représente le nombre d'impulsion $N(E)$ en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Un logiciel dédié permet de réaliser différents traitements sur les données acquises : lissage, soustraction de fond continu, déconvolution, calcul d'aire, ...

4.3.4. Groupe de pompage

Les photoélectrons émis par l'échantillon à analyser doivent traverser l'analyseur sans subir de diffusion par les molécules du gaz résiduel de la chambre d'analyse. En d'autres termes, le libre parcours moyen des photoélectrons doit être supérieur aux dimensions linéaires caractéristiques de l'enceinte. Cette condition impose une limite supérieure de la pression de travail de l'ordre de 10^{-4} Pa à 10^{-3} Pa.

Il existe une autre contrainte beaucoup plus restrictive quant à la valeur maximale de la pression qui doit régner dans la chambre d'analyse.

En effet, la figure I.2.15. montre que dans le domaine de XPS ($150 \text{ eV} \leq E \leq 3000 \text{ eV}$), le libre parcours moyen des photoélectrons ne dépasse pas 5 nm. Il en résulte que les électrons analysés proviennent essentiellement d'une profondeur ne dépassant pas quelques monocouches atomiques à partir de la surface de l'échantillon. XPS est de ce fait une technique d'analyse très sensible à l'état de surface des échantillons analysés. Cette surface doit donc être maintenue propre durant toute la durée d'analyse. D'autre part, nous savons que les gaz résiduels constituent une source de contamination des échantillons. En effet, la théorie cinétique des gaz¹⁷ montre que, à température ambiante et sous une pression de 10^{-4} Pa , une monocouche de gaz contaminant peut être déposée en 1,5 s environ. Inversement si l'on impose que le dépôt de gaz contaminant ne dépasse pas 0,05 monocouche en 30 mn, la pression résiduelle ne doit pas dépasser $4 \times 10^{-9} \text{ Pa}$. En pratique, la pression de travail se situe vers 10^{-8} Pa , c'est le domaine de l'ultravide (ultra-high vacuum ou UHV).

L'examen de ces conditions draconiennes explique pourquoi il a fallu attendre la deuxième moitié des années 1960 pour voir se développer XPS. Pourtant, l'effet photoélectrique était connu et interprété depuis les travaux de A. EINSTEIN en 1905 et le principe des expériences XPS a été utilisé dans une version rudimentaire par P. AUGER à partir de 1923. Une seule chose manquait à P. AUGER pour donner à ces travaux le retentissement et les applications qu'on connaît actuellement : un *vide suffisant* pour faire fonctionner un spectromètre à électrons ...

Dans l'installation que nous avons utilisée au LEPES, la chambre d'analyse est pompée séparément du reste de l'installation par un ensemble constitué d'une pompe à diffusion d'huile munie d'un piège à azote liquide et d'un sublimateur de titane. La pompe à diffusion

17. Pour faire ce calcul, nous admettons que toute particule qui entre en collision avec une surface y reste collée (probabilité de collage unitaire).

d'huile est reliée à une pompe primaire. Le canon à rayons X et le monochromateur à rayons X ont chacun son propre système de pompage ionique.

4.4. Conclusion

En résumé on peut dire que la spectroscopie des photoélectrons X ou XPS est une technique qui permet de déterminer la position énergétique et la densité des niveaux électroniques occupés. En plus de son utilisation pour sonder la bande de valence des solides, elle permet surtout d'accéder à l'énergie de liaison des niveaux électroniques profonds de l'atome. C'est ainsi que chaque spectre XPS comporte la signature des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé. XPS est sensible à des quantités très faibles pouvant atteindre 1 %. Elle permet de détecter tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium dont les niveaux électroniques ne sont pas assez profonds. D'autre part, comme les photoélectrons proviennent d'une profondeur ne dépassant pas 5 nm environ en dessous de la surface, XPS peut être considérée comme une technique d'analyse de surface.

En conclusion, on peut retenir que XPS est une technique précise d'analyse élémentaire et quantitative sensible aux propriétés de surface des échantillons analysés.

Chapitre 3

Caractérisation optique

La maîtrise des constantes optiques des matériaux destinés à la conversion photovoltaïque ou à l'optoélectronique revêt une importance capitale. Cette maîtrise passe tout d'abord par la détermination de ces constantes et des paramètres physiques dont elles dépendent. Ce chapitre a pour but de décrire la méthode utilisée pour déterminer les constantes optiques des couches minces que nous avons étudiées.

La méthode utilisée a été en grande partie développée au sein de notre laboratoire [17, 45–51]. Elle est basée sur l'exploitation des « franges » d'interférence qui apparaissent dans les spectres de *transmission* des échantillons étudiés lorsque l'on fait varier la longueur d'onde du faisceau lumineux incident (figure I.3.1., page 94).

Outre la détermination précise de l'épaisseur de la couche mince et sa rugosité de surface, cette méthode permet aussi d'accéder à la variation spectrale de l'indice de réfraction ainsi qu'à la variation du coefficient d'absorption. Elle permet aussi de déterminer l'énergie de la bande interdite ou gap optique du matériau semi-conducteur constituant la couche mince.

Dans ce chapitre nous allons exposer succinctement le principe de la méthode que nous avons utilisée. Pour un exposé plus détaillé on consultera les rapports des différents travaux effectués au LPSCM dans ce domaine [45, 46].

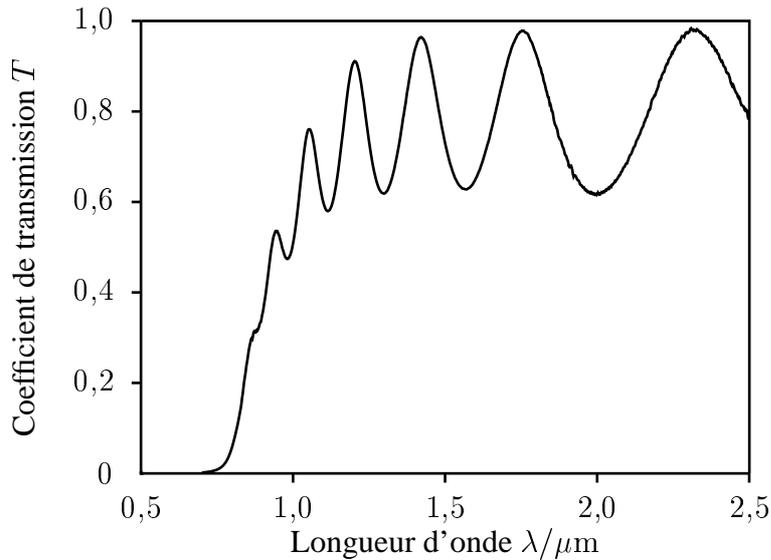


FIGURE I.3.1. – Exemple de spectre de transmission optique d'une couche mince de semi-conducteur.

1. Structure des échantillons analysés

1.1. Structure géométrique

Les échantillons analysés ont tous la même structure géométrique. Ils sont constitués d'une couche mince de matériau semi-conducteur déposée sur un substrat de verre transparent. La figure I.3.2. schématise une telle structure et rappelle quelques notations utilisées dans cette étude.

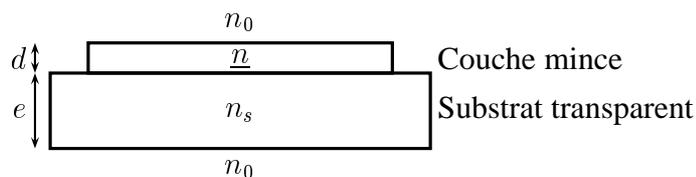


FIGURE I.3.2. – Structure géométrique des échantillons destinés à la caractérisation optique par transmission.

1.2. Substrat de verre

Les couches minces destinées à la caractérisation optique ont été déposées sur un substrat de verre corning C7059. La figure I.3.3. représente le spectre de transmission d'un tel

substrat.

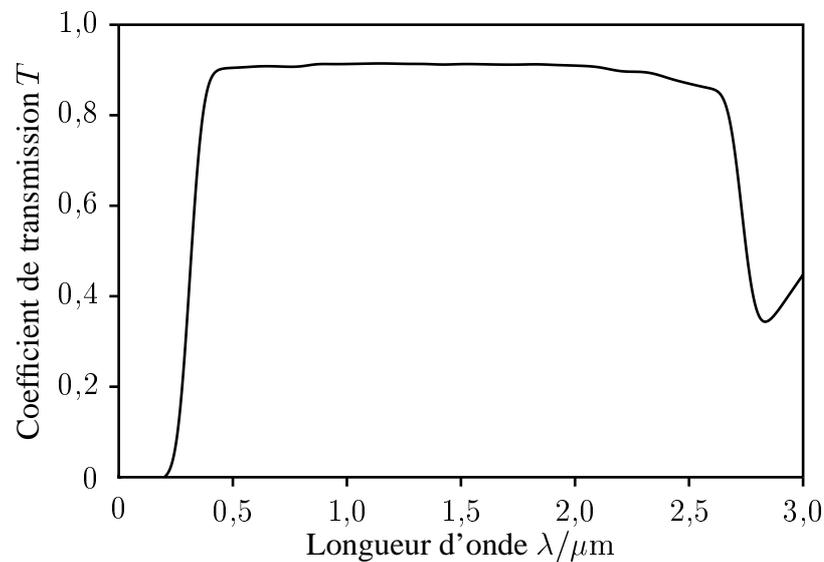


FIGURE I.3.3. – Spectre de transmission d'un substrat de verre corning C7059.

Le spectre de transmission du substrat corning C7059 est dominé par la bande d'absorption fondamentale en dessous de $0,4 \mu\text{m}$ et par la bande d'absorption des liaisons hydroxyde au-delà de $2 \mu\text{m}$. Ce spectre reste quasi-plat dans la gamme des longueurs d'onde de $0,4 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$. L'indice de réfraction n_s du substrat peut être déduit à partir de la valeur maximale¹ du coefficient de transmission donnée [46] par :

$$T_{\max} = \frac{2n_s}{1+n_s^2} \quad (3.1)$$

D'après la figure I.3.3., $T_{\max} = 0,911$ ce qui donne pour valeur de l'indice du substrat :

$$n_s \approx 1,55 \quad (3.2)$$

¹. Lorsque l'on ne tient pas compte de l'absorption.

1.3. Couche mince

L'interaction de la couche mince avec l'onde électromagnétique du faisceau incident est décrite par l'indice de réfraction complexe de la couche mince :

$$\underline{n} = n + i \kappa \quad (3.3)$$

où n est appelé indice (réel) de réfraction et κ indice d'extinction.

1.3.1. Indice de réfraction

La partie réelle n de l'indice de réfraction complexe décrit la propagation de l'onde électromagnétique dans la couche mince. Le modèle de l'électron classique permet de décrire assez convenablement l'interaction de l'onde électromagnétique avec la matière et donne l'expression générale de l'indice de réfraction complexe \underline{n} (annexe A).

Pour la plupart des matériaux semi-conducteurs la région de transparence est située dans le domaine visible – proche IR. Pour déterminer la variation spectrale de l'indice de réfraction dans ce domaine, on commence par négliger l'amortissement et on utilise le modèle de l'électron élastiquement lié unique ou modèle à un seul oscillateur harmonique. L'indice de réfraction est alors donné par :

$$n^2 = 1 + \frac{N_0 e^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (3.4)$$

N_0 est la densité volumique des électrons qui répondent à l'excitation. Elle est reliée au nombre pZ d'électrons qui répondent à l'excitation par atome ou par groupement atomique² (CdTe, CdTeO₃,...) et à la densité volumique N (nombre d'atomes ou de groupements

2. p est alors la fraction des électrons qui répondent à cette excitation.

d'atomes par unité de volume) par $N_0 = NpZ$, Z étant le nombre total des électrons de l'atome ou du groupement atomique. Par exemple $Z = 14$ pour le silicium Si et $Z = 100$ pour le tellure de cadmium CdTe. On en déduit :

$$n^2 = 1 + \frac{NpZe^2}{4\pi^2\varepsilon_0m_e c_0^2} \frac{\lambda^2\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (3.5)$$

que l'on écrit sous la forme, dite loi de SELLMEIER :

$$n^2 = n_{\text{IR}}^2 + \frac{b^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (3.6)$$

où

$$n_{\text{IR}}^2 = 1 + \frac{NpZe^2\lambda_0^2}{4\pi^2\varepsilon_0m_e c_0^2} \quad (3.7)$$

$$b^2 = \frac{NpZe^2\lambda_0^4}{4\pi^2\varepsilon_0m_e c_0^2} \quad (3.8)$$

n_{IR} est la valeur de l'indice de réfraction extrapolée à l'infra-rouge et λ_0 la longueur d'onde propre de l'oscillateur harmonique décrivant la réponse de la matière à l'excitation électromagnétique.

1.3.2. Coefficient d'absorption

La partie imaginaire κ de \underline{n} constitue l'indice d'extinction. Il est relié au coefficient d'absorption α par la relation générale :

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (3.9)$$

Le coefficient d'absorption α décrit l'atténuation de l'intensité de l'onde électromagnétique au sein du matériau. Une description satisfaisante de l'absorption de la lumière par les

couches de semi-conducteurs nécessite de faire appel à la théorie quantique. En effet, on montre en théorie quantique que le coefficient d'absorption des matériaux semi-conducteurs varie avec l'énergie $h\nu$ de l'onde électromagnétique. Pour une énergie $h\nu$ supérieure ou égale à l'énergie E_g de la bande interdite, ou gap optique, le coefficient d'absorption α est donné [52, 53] par une loi du type :

$$\alpha h\nu = K (h\nu - E_g)^\eta \quad (3.10)$$

où K est une constante dépendant du matériau semi-conducteur considéré et η un coefficient numérique dont la valeur dépend du type de transition responsable de l'absorption :

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{pour une transition directe permise} \\ 2 & \text{pour une transition indirecte permise} \end{cases} \quad (3.11)$$

Nous utiliserons ces lois pour déterminer le gap optique des couches minces étudiées. La méthode consiste à linéariser la loi (3.10) en traçant les variations de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\eta}}$ en fonction de $h\nu$. L'extrapolation à $\alpha h\nu = 0$ de la partie linéaire de ce tracé donne E_g .

2. Coefficient de transmission des échantillons

La méthode consiste à faire un ajustement de l'expression théorique aux mesures expérimentales du coefficient de transmission de l'échantillon en suivant un protocole optimisé.

La figure I.3.2. (page 94) donne la structure géométrique des échantillons étudiés et rappelle quelques notations utilisées. L'ensemble de la structure plonge dans l'air dont les propriétés optiques seront assimilées à celles du vide ; en particulier l'indice de réfraction de l'air sera pris égal à l'unité, $n_0 = 1$.

La détermination de l'expression théorique du coefficient de transmission des échantillons

étudiés nécessite d'adopter un modèle de calcul. Pour cela nous considérons tout d'abord un modèle simple de calcul, dit modèle de base. Nous évoquerons ensuite les effets de la largeur spectrale du faisceau incident et de la rugosité de surface sur les spectres de transmission des échantillons.

2.1. Modèle de base

Nous appelons modèle de base, un modèle d'échantillon vérifiant les hypothèses suivantes :

- H1 – le faisceau incident est parfaitement monochromatique de longueur d'onde λ ;
- H2 – la couche mince, d'épaisseur uniforme d est légèrement absorbante, son indice de réfraction complexe est noté $\underline{n} = n + i \kappa$; elle est isotrope et homogène en épaisseur ;
- H3 – le substrat de verre a une épaisseur uniforme e et est parfaitement transparent ; son indice de réfraction est noté n_s ;
- H4 – les différentes surfaces et interfaces sont parfaitement planes et parallèles entre elles, elles sont donc exemptes de rugosité ;

Dans le cadre de ce modèle, le coefficient de transmission des échantillons étudiés peut être mis, pour une incidence normale, sous la forme (annexe D) :

$$T = \frac{1}{F + G [\cos(\varphi_1 + \varphi_2 - \theta) - R_3 \cos(\varphi_1 - \varphi_2 - \theta)]} \quad (3.12)$$

avec

$$\begin{cases} F = \frac{1 - R_2 R_3 + R_1 (R_2 - R_3) A^2}{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3) A} \\ G = \frac{2\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)} \end{cases} \quad (3.13)$$

où :

- $R_1 = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2}$ est le coefficient de réflexion en intensité de l'interface air – CM ;
- $R_2 = \frac{(n - n_s)^2 + \kappa^2}{(n + n_s)^2 + \kappa^2}$ est le coefficient de réflexion en intensité de l'interface CM – substrat ;
- $R_3 = \frac{(n_s - 1)^2}{(n_s + 1)^2}$ est le coefficient de réflexion en intensité de l'interface substrat – air ;
- φ_1 et φ_2 sont les arguments des coefficients complexes de réflexion en amplitude sur les interfaces air – CM et CM – substrat respectivement ;
- et enfin

$$\begin{cases} A = \exp -\alpha d \\ \theta = \frac{4 \pi n d}{\lambda} \end{cases} \quad (3.14)$$

d est l'épaisseur de la CM, α et n sont respectivement le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction du matériau constituant la CM et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

L'exploitation de l'expression obtenue se trouve facilitée lorsque l'on raisonne sur l'inverse $1/T$ de T (équation (3.15)). Cette équation montre clairement une partie oscillante ou franges et une partie non oscillante.

$$\frac{1}{T} = F + G [\cos(\varphi_1 + \varphi_2 - \theta) - R_3 \cos(\varphi_1 - \varphi_2 - \theta)] \quad (3.15)$$

Dans la région de faible absorption $\kappa \approx 0$ de sorte que $\varphi_1 \approx \pi$ et $\varphi_2 \approx 0$ (annexe D). Il en résulte :

$$\frac{1}{T} = F - G (1 - R_3) \cos \theta \quad (3.16)$$

On en déduit les longueurs d'onde et les valeurs du coefficient de transmission :

– pour les minima de transmission

$$\theta_p = (2p + 1)\pi \quad \frac{1}{T_{\min}} = F + (1 - R_3)G = \mathcal{E}_{\text{sup}} \quad (3.17)$$

– pour les maxima de transmission

$$\theta_p = 2p\pi \quad \frac{1}{T_{\max}} = F - (1 - R_3)G = \mathcal{E}_{\text{inf}} \quad (3.18)$$

avec $\theta = \frac{4\pi n d}{\lambda}$. Les extremums de transmission ou franges imposent donc une condition sur l'épaisseur optique $D = n d$ de la couche mince qui s'écrit :

$$D(\lambda_p) = n(\lambda_p) d = p \frac{\lambda_p}{4} \quad \text{où} \quad p \in \mathbb{N} \quad (3.19)$$

On définit l'amplitude crête \mathcal{C} des franges appelée aussi « contraste » des franges par :

$$\mathcal{C} = \mathcal{E}_{\text{sup}} - \mathcal{E}_{\text{inf}} = \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - R_1)(1 - R_2)} \quad (3.20)$$

L'amplitude filtrée \mathcal{A} , quant à elle, est définie par :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{\text{sup}} + \mathcal{E}_{\text{inf}}) = \frac{1 - R_2 R_3 + R_1(R_2 - R_3)A^2}{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)} \quad (3.21)$$

Nous pouvons remarquer que dans le cadre du modèle de base, le contraste \mathcal{C} des franges ne dépend pas de l'épaisseur de la CM. Nous verrons par la suite que cette propriété permettra de déterminer l'indice de réfraction de la CM à partir de \mathcal{C} .

Signalons enfin que, dans le cadre de notre travail, deux hypothèses parmi celles formulées ci-dessus sont à revoir. Il s'agit de l'hypothèse H1 concernant la monochromaticité

du faisceau incident ainsi que l'hypothèse H4 concernant l'état des surfaces et interfaces.

2.2. Effet de la largeur de bande spectrale du faisceau incident

En réalité le faisceau incident n'est pas rigoureusement monochromatique. Il peut être considéré comme une superposition d'ondes monochromatiques dont les longueurs d'onde sont comprises entre $\lambda_1 = \lambda - \Delta\lambda/2$ et $\lambda_2 = \lambda + \Delta\lambda/2$ ou dont les fréquences sont comprises entre ν_2 et ν_1 avec $\nu_1 = c_0/\lambda_1$ et $\nu_2 = c_0/\lambda_2$.

Dans la pratique la largeur de bande spectrale $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ peut être choisie très faible ($\Delta\lambda/\lambda \ll 1$) mais en aucun cas *strictement nulle*. Il en résulte que la transmission T de l'échantillon dans l'intervalle $[\nu_2, \nu_1]$ est donnée par la moyenne des transmissions obtenues pour chacune des fréquences de cet intervalle :

$$T = \frac{1}{\nu_1 - \nu_2} \int_{\nu_2}^{\nu_1} \frac{d\nu}{F + G [\cos(\varphi_1 + \varphi_2 - \theta) - R_3 \cos(\varphi_1 - \varphi_2 - \theta)]} \quad (3.22)$$

Dans le cas général, les fonctions F et G ainsi que φ_1 , φ_2 et θ dépendent de la fréquence ν ce qui rend impossible tout calcul analytique explicite de l'intégrale (3.22). Cependant, en calculant numériquement cette intégrale, on peut simuler l'influence de la largeur de bande spectrale $\Delta\lambda$ sur les spectres de transmission. Il ressort de cette étude que pour chaque couple de valeur $(D, \Delta\lambda)$, avec $D = n d$ l'épaisseur optique de la CM, il existe une longueur d'onde limite λ_{lim} au-delà de laquelle l'effet de la largeur de bande spectrale $\Delta\lambda$ devient négligeable [46]. Par exemple, pour une CM d'épaisseur optique égale à $5 \mu\text{m}$ et pour $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$, il suffit de travailler au-delà de $0,9 \mu\text{m}$ pour que l'erreur commise sur T ne dépasse pas $0,2 \%$. Cet exemple numérique montre que dans la pratique, l'effet de la largeur de bande spectrale est très *peu restrictif*.

Physiquement λ_{lim} représente la longueur d'onde au-delà de laquelle les franges sont

suffisamment espacées pour que l'on puisse négliger $\Delta\lambda$ devant l'écart en longueur d'onde entre deux franges successives de même nature. Ou, inversement, pour une longueur d'onde λ fixée, il existe une épaisseur limite au delà de laquelle l'effet de la largeur de bande spectrale $\Delta\lambda$ donné se fait ressentir.

On peut aussi retrouver analytiquement ce résultat dans le cadre des hypothèses simplificatrices suivantes :

Hs1 – l'épaisseur optique de la CM est suffisamment faible pour que la largeur spectrale des franges soit très supérieure à la largeur de bande spectrale $\Delta\lambda$; dans ces conditions la variation de la transmission des échantillons dans l'intervalle spectral $[\lambda - \Delta\lambda/2, \lambda + \Delta\lambda/2]$ est suffisamment faible pour pouvoir utiliser l'approximation :

$$\frac{1}{\langle T \rangle} \approx \left\langle \frac{1}{T} \right\rangle \quad (3.23)$$

Hs2 – on se place loin du front d'absorption des transitions inter-bandes de sorte que les variations de n et α restent faibles ; dans ce cas les fonctions F et G ainsi que les phases φ_1 et φ_2 restent pratiquement constantes dans l'intervalle d'intégration, seules les variations de $\theta = \frac{4\pi n d}{\lambda}$ sont significatives ;

Hs3 – nous considérons enfin le cas pratique d'une largeur de bande spectrale étroite $\Delta\lambda \ll \lambda$ ce qui permet en particulier de développer les bornes d'intégration $\nu_1 \approx \frac{c_0}{\lambda} \left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)$ et $\nu_2 \approx \frac{c_0}{\lambda} \left(1 - \frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)$;

Un calcul simple montre alors que, lorsque l'on tient compte de la largeur de bande spectrale $\Delta\lambda$ du faisceau incident, l'expression du coefficient de transmission T des échantillons

peut se mettre sous la forme :

$$T = \frac{1}{F + G [\cos(\varphi_1 + \varphi_2 - \theta) - R_3 \cos(\varphi_1 - \varphi_2 - \theta)] \operatorname{sinc}\left(\frac{4\pi n d \Delta\lambda}{\lambda^2}\right)} \quad (3.24)$$

où sinc désigne la fonction sinus cardinal définie par $\operatorname{sinc}(x) = \sin(x)/x$.

L'expression (3.24) montre que l'effet de la largeur de bande spectrale $\Delta\lambda$ se traduit par une diminution de l'amplitude du terme oscillant. Il en résulte un affaiblissement du contraste des franges.

D'autre part, la comparaison de l'expression (3.24) de la transmission T des échantillons tenant compte de l'effet de la largeur de bande spectrale avec celle (3.12) ne tenant pas compte de cet effet, permet de mettre en évidence l'existence d'une longueur d'onde limite λ_{lim} au-delà de laquelle l'effet de $\Delta\lambda$ peut être négligé. En effet, pour pouvoir négliger cet effet, il suffit que $\operatorname{sinc}\left(\frac{4\pi D \Delta\lambda}{\lambda^2}\right)$ soit « suffisamment » proche de 1. Par exemple, pour que ce terme ne soit pas inférieur à 1 à 0,2 % près, il suffit que³ :

$$\frac{4\pi D \Delta\lambda}{\lambda^2} \leq 0,1096 \quad (3.25)$$

ce qui met en évidence une longueur d'onde limite λ_{lim} donnée par :

$$\lambda_{\text{lim}} = \sqrt{\frac{4\pi D \Delta\lambda}{K}} \quad (3.26)$$

où $D = n d$ est l'épaisseur optique de la CM et K un coefficient numérique dépendant de la précision imposée ; par exemple $K \approx 0,1096$ pour une précision de 0,2 %.

3. Le coefficient numérique est obtenu par résolution numérique de l'équation $\operatorname{sinc}(x) = 0,998$.

2.3. Effet de la rugosité de surface

Les différentes interfaces ne sont pas parfaitement planes mais présentent une rugosité plus ou moins importante. C'est le cas en particulier de l'interface air – CM si le substrat a une qualité « optique ».

Pour tenir compte de l'effet de la rugosité, nous nous plaçons dans le cadre du modèle suivant :

- 1) seule la rugosité de l'interface air – CM est prise en compte ; les interfaces CM – substrat et substrat – air continuent à être considérées comme parfaites ;
- 2) l'amplitude et la pente des irrégularités sont supposées suivre des distributions aléatoires gaussiennes d'écart-types respectifs σ et σ_p ;
- 3) nous considérons enfin le cas des faibles rugosités de sorte que $\sigma \ll \lambda$.

Le coefficient de transmission des échantillons, éclairés sous incidence normale, peut alors être mis sous la forme [46] :

$$T = \frac{1}{F' + G' [\cos(\varphi_1 + \varphi_2 - \theta) - R_3 \cos(\varphi_1 - \varphi_2 - \theta)]} \quad (3.27)$$

avec

$$\begin{cases} F' = \frac{1 - R_2 R_3 + R_1 (R_2 - R_3) \beta^2 A^2}{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3) \gamma^2 A} \\ G' = \frac{2 \beta \sqrt{R_1 R_2}}{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3) \gamma^2} \end{cases} \quad (3.28)$$

où les coefficients β et γ qui caractérisent l'influence de la rugosité de surface sur les

coefficients de FRESNEL du dioptre air – CM sont donnés par :

$$\beta = \exp - \frac{2 \pi^2 \sigma^2 n^2}{\lambda^2} \quad (3.29)$$

$$\gamma = \exp - \frac{2 \pi^2 \sigma^2 (n - 1)^2}{\lambda^2} \quad (3.30)$$

Nous pouvons remarquer que contrairement au cas de la largeur de bande spectrale, la rugosité de surface agit aussi bien sur le terme oscillant que sur le terme non oscillant. D'autre part, l'amplitude de rugosité est *a priori* inconnue. L'ajustement de la courbe théorique de T aux points expérimentaux doit permettre de déterminer σ .

3. Méthode d'exploitation des spectres de transmission

La détermination des constantes optiques des couches minces passe par plusieurs étapes que nous allons détailler ci-après.

3.1. Principe de la méthode

L'objectif est de déterminer les constantes optiques de la CM à partir du spectre de transmission. Les paramètres à déterminer sont les variations spectrales de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ ainsi que l'épaisseur d et la rugosité de surface σ de la CM.

Le spectre de transmission est constitué d'un ensemble N_m très grand de points de mesure (T_i, λ_i) qui présente un nombre N de « franges » d'interférence ; c'est-à-dire des minima et des maxima d'intensité.

Au lieu de tenter de déterminer n et α pour chacun des points expérimentaux, ce qui est impossible, la méthode consiste à exploiter les franges d'interférence pour déterminer les

$2N + 3$ inconnues correspondant aux longueurs d'onde des franges. Ces $2N + 3$ inconnues sont :

- les N valeurs de l'indice de réfraction $n(\lambda_i)$;
- les N valeurs du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda_i)$;
- l'épaisseur d de la CM ;
- la rugosité de surface σ de la CM ;
- la variation d'indice Δn .

Pour déterminer ces $2N + 3$ inconnues, nous disposons de $3N$ équations indépendantes données par :

- N épaisseurs optiques $D(\lambda_i) = n(\lambda_i) d, i = 1 \cdot \cdot N$;
- N valeurs de l'enveloppe inférieure $\mathcal{E}_{\text{inf}}(\lambda_i) = \frac{1}{T_{\text{max}}(\lambda_i)}, i = 1 \cdot \cdot N$;
- N valeurs de l'enveloppe supérieure $\mathcal{E}_{\text{sup}}(\lambda_i) = \frac{1}{T_{\text{min}}(\lambda_i)}, i = 1 \cdot \cdot N$.

Nous verrons par la suite, qu'en réalité, au lieu de \mathcal{E}_{inf} et \mathcal{E}_{sup} on préfère travailler avec les deux combinaisons linéaires suivantes de ces deux quantités, à savoir :

- l'amplitude crête des franges appelée aussi contraste des franges

$$\mathcal{C}(\lambda_i) = \frac{1}{T_{\text{min}}(\lambda_i)} - \frac{1}{T_{\text{max}}(\lambda_i)} \quad (3.31)$$

- l'amplitude de la partie non oscillante

$$\mathcal{A}(\lambda_i) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T_{\text{min}}(\lambda_i)} + \frac{1}{T_{\text{max}}(\lambda_i)} \right] \quad (3.32)$$

Pour que le système de $3N$ équations à $2N + 3$ inconnues puisse admettre une solution, il faut que le spectre de transmission soit riche d'au moins $N = 3$ franges d'interférence

bien contrastées. Ceci impose une condition sur l'épaisseur optique de la CM qui doit être supérieure à une valeur minimale limite pour que la méthode puisse s'appliquer.

La mise en œuvre de la méthode passe alors par les trois étapes successives suivantes :

- 1) relevé expérimental du spectre de transmission ;
- 2) détermination des variations spectrales de l'indice de réfraction et de l'épaisseur ;
- 3) détermination des variations spectrales du coefficient d'absorption et du gap optique.

3.2. Relevé du spectre de transmission

Le relevé des spectres expérimentaux des échantillons est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV – VIS – PIR du type Shimadzu UV-3101PC. La description ci-dessous est inspirée de la notice technique de cet appareil [54].

L'appareil fonctionne en double faisceau et couvre la gamme spectrale 190 nm – 3200 nm. Pour cela il utilise une lampe au deutérium de 190 nm à λ_s et une lampe au tungstène entre λ_s et 3200 nm. Le changement de lampe se fait automatiquement pour la longueur d'onde λ_s pouvant être fixée arbitrairement entre 282 nm et 393 nm.

Le monochromateur est construit autour d'un ensemble de trois couples de réseaux holographiques. Chaque couple est constitué d'un réseau concave et d'un réseau plan. Le tableau I.3.1. donne le couple sélectionné en fonction de la gamme spectrale. Un système de fentes permet de choisir la largeur de la bande spectrale parmi 12 valeurs entre 0,1 nm et 30 nm. Pour toutes les mesures que nous avons effectuées, nous avons fixé la valeur de la largeur de bande spectrale à $\Delta\lambda = 2$ nm.

λ (nm)	190 – λ_s		λ_s – 1772,8		1772,8 – 3200	
Réseaux sélectionnés	G1	G4	G2	G5	G3	G6
Nombre de traits par mm	1000	1200	250	300	250	300

TABLEAU I.3.1. – Sélection des réseaux utilisés par le monochromateur.

Pour la détection, le spectrophotomètre dispose d'un photomultiplicateur pour la gamme UV – VIS et d'une cellule au sulfure de plomb PbS dans le PIR. Le choix du détecteur se fait automatiquement à une longueur d'onde fixée arbitrairement dans la zone de recouvrement des limites de détection entre 750 nm et 895 nm.

Lors du relevé des spectres de transmission, nous avons observé les précautions habituelles à savoir, entre autres :

- le placement de l'échantillon perpendiculairement au faisceau incident ;
- la réduction de la taille du faisceau sur l'échantillon ;
- la fermeture hermétique de la chambre d'analyse ;
- ...

D'autre part, pour s'affranchir des effets de la bande d'absorption des liaisons hydroxyde du substrat (figure I.3.3., page 95), tous les spectres relevés ont été normalisés par rapport à celui du substrat seul mesuré dans les mêmes conditions. Dans ces circonstances, l'incertitude expérimentale sur les mesure de transmission reste meilleure que 0,2 %.

Le spectrophotomètre est interfacé à un micro-ordinateur. Un logiciel permet de piloter l'ensemble des opérations : paramétrage et lancement de l'acquisition, opérations arithmétiques sur les spectres (+, -, /), transfert des données sous forme de fichier ASCII, ...

3.3. Détermination de l'indice optique

La détermination de l'indice optique, de l'épaisseur et la rugosité de surface de la CM se trouvent facilitées par l'utilisation de trois modules logiciels développés au LPSCM par A. BENNOUNA. Le tableau I.3.2. donne le rôle de chacun de ces différents modules ainsi que les extensions et le contenu des fichiers d'entrée (données) et de sortie (résultats). Tous ces

fichiers sont du type ASCII.

N.O.	module	fichier d'entrée	fichier de sortie
1	convert	*.asc : $T(\lambda)$	*.od : $D.O.(h\nu)$
2	envelop	*.od : $D.O.(h\nu)$	*.env : $\mathcal{E}(h\nu)$
3	index	*.env : $\mathcal{E}(h\nu)$	*.ind : $n(\lambda_i), d, \sigma, \dots$

TABLEAU I.3.2. – Modules logiciels utilisés pour la détermination de $n(\lambda)$, d et σ .

La figure I.3.4. représente la densité optique $D.O.$ obtenue après applications successives des modules convert et envelop. Le premier module permet de convertir les données de $T - \lambda$ en des données⁴ $D.O. - h\nu$ alors que le second module calcule les enveloppes \mathcal{E}_{sup} et \mathcal{E}_{inf} .

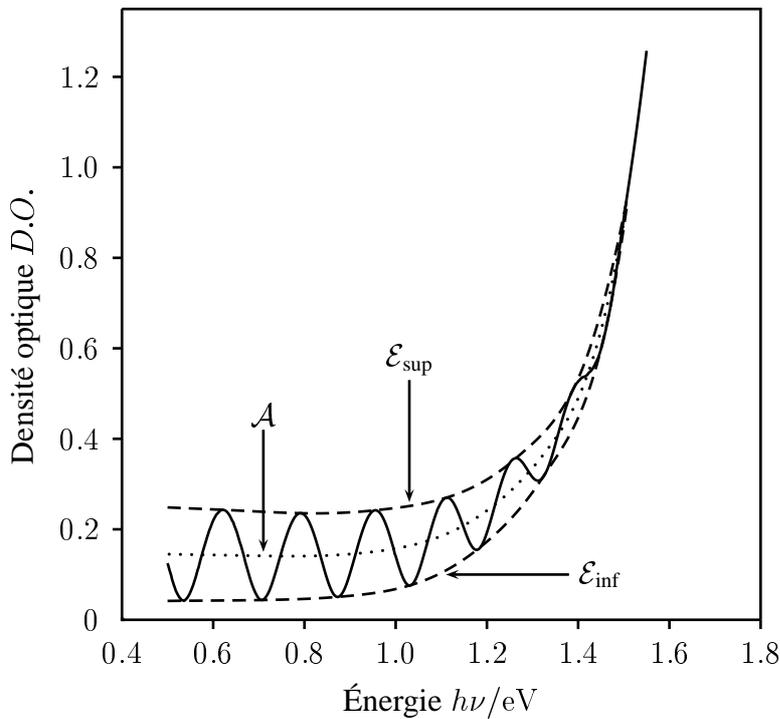


FIGURE I.3.4. – Densité optique $D.O. = -\log(T)$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons du faisceau incident.

L'essentiel de la détermination de n, d, σ, \dots est réalisé par le module index dont le principe de fonctionnement est détaillé dans l'organigramme [46] de la figure I.3.5. page 114.

4. $D.O. - h\nu$: densité optique $D.O. = -\log T$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons du faisceau incident.

Pour pouvoir entrer dans la boucle de l'organigramme, nous passons préalablement par l'étape de détermination des épaisseurs optiques qui mérite un commentaire. En effet, la détermination des épaisseurs optiques à partir de la formule de base des interférences

$$D(\lambda_p) = n(\lambda_p) d = p \frac{\lambda_p}{4} \quad (3.33)$$

se heurte au problème classique d'indétermination de l'ordre d'interférence p des franges.

Pour lever cette indétermination, nous commençons par écrire p sous la forme :

$$p = m + i - 1 \quad (3.34)$$

où

- i désigne l'indice de la frange d'ordre p compté ($i = 1$) à partir de la première frange située aux grandes longueurs d'onde ;
- m est un entier fixe, à déterminer, représentant l'ordre d'interférence de la première frange ($p = m$ pour $i = 1$). Dans le cas fréquent où l'indice de la CM est supérieur à celui du substrat ($n > n_s$), m est pair si la première frange correspond à un maximum de transmission et impair si elle correspond à un minimum de transmission.

En écrivant la relation (3.33) pour les deux premières franges ($i = 1$ et $i = 2$), on obtient :

$$m = m_0 + 4d \frac{n(\lambda_m) - n(\lambda_{m+1})}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \quad (3.35)$$

où

$$m_0 = \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \quad (3.36)$$

Dans le domaine PIR, l'indice de réfraction est quasi-constant de sorte que $n(\lambda_m) \approx$

$n(\lambda_{m+1})$ et alors $m \approx m_0$. Une bonne approximation de m est donc donnée par l'entier, de parité adéquate, le plus proche de m_0 . Le contrôle *a posteriori* de la valeur ainsi déterminée se fait à l'aide de la loi de SELLMIEIER que l'épaisseur optique doit vérifier puisqu'elle est proportionnelle à l'indice de réfraction :

$$D(\lambda) = D_{\text{IR}} + \frac{B^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (3.37)$$

En effet, la pratique a montré qu'une valeur unique de m permet que D vérifie la loi de SELLMIEIER.

3.4. Détermination du coefficient d'absorption

La détermination du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ nécessite la détermination préalable de $n(\lambda)$, d et σ et la connaissance de l'indice de réfraction n_s du substrat. En effet, dans ce cas, l'amplitude filtrée \mathcal{A} ne dépend plus que de α . Le problème se ramène alors à une équation non linéaire dont la résolution numérique à l'aide du module logiciel `abs` permet d'accéder aux variations spectrales du coefficient d'absorption α .

Dans la pratique la détermination numérique de \mathcal{A} peut se faire soit directement à partir des enveloppes \mathcal{E}_{sup} et \mathcal{E}_{inf} , soit en procédant au filtrage par analyse de FOURIER de la courbe $D.O. - h\nu$ à l'aide du module logiciel `filter` [45, 47]. Cette deuxième façon de procéder permet d'éliminer dans le spectre $\alpha(h\nu)$ certains résidus d'oscillations dus aux interférences.

Enfin, la détermination du gap optique E_g peut être réalisée à l'aide du module logiciel `traite` par linéarisation de la loi (3.10) donnant $\alpha(h\nu)$.

4. Précision des résultats

Comme pour toute méthode de mesure expérimentale, les mesures des constantes optiques à l'aide de la méthode utilisée sont entachées d'un certain nombre d'erreurs. Y. LAAZIZ [46] a effectué une étude systématique des différentes causes d'erreurs. Nous présentons dans ce paragraphe les principales conclusions de cette étude :

– Mesure de l'épaisseur

En général dans les conditions courantes de mesure, l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur de la CM par la méthode des franges d'interférence reste de l'ordre de 1 % ou mieux. Elle peut dépasser légèrement cette valeur dans le cas d'un fort bruit expérimental si la CM est de faible épaisseur.

– Mesure de l'indice de réfraction

L'incertitude sur l'indice de réfraction est due essentiellement à l'incertitude comise sur la mesure d'épaisseur. Elle est donc elle aussi de l'ordre de 1 % ou mieux.

– Mesure du coefficient d'absorption

Pour ce qui est de la mesure du coefficient d'absorption, il ressort de l'étude précitée que, dans la partie du spectre intéressante notamment pour la détermination du gap optique, l'incertitude sur les valeurs de α qui sont de l'ordre de 10^3 cm^{-1} peut atteindre 10 %. Cette erreur peut augmenter pour les faibles énergies. Des valeurs de α de l'ordre de $0,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être obtenues avec des précisions voisines de 5 % pour des couches d'épaisseur de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ ou plus.

– Détermination du gap optique

L'énergie de la bande interdite ou gap optique est quant à elle déduite avec une incertitude absolue [48] d'environ 5 meV.

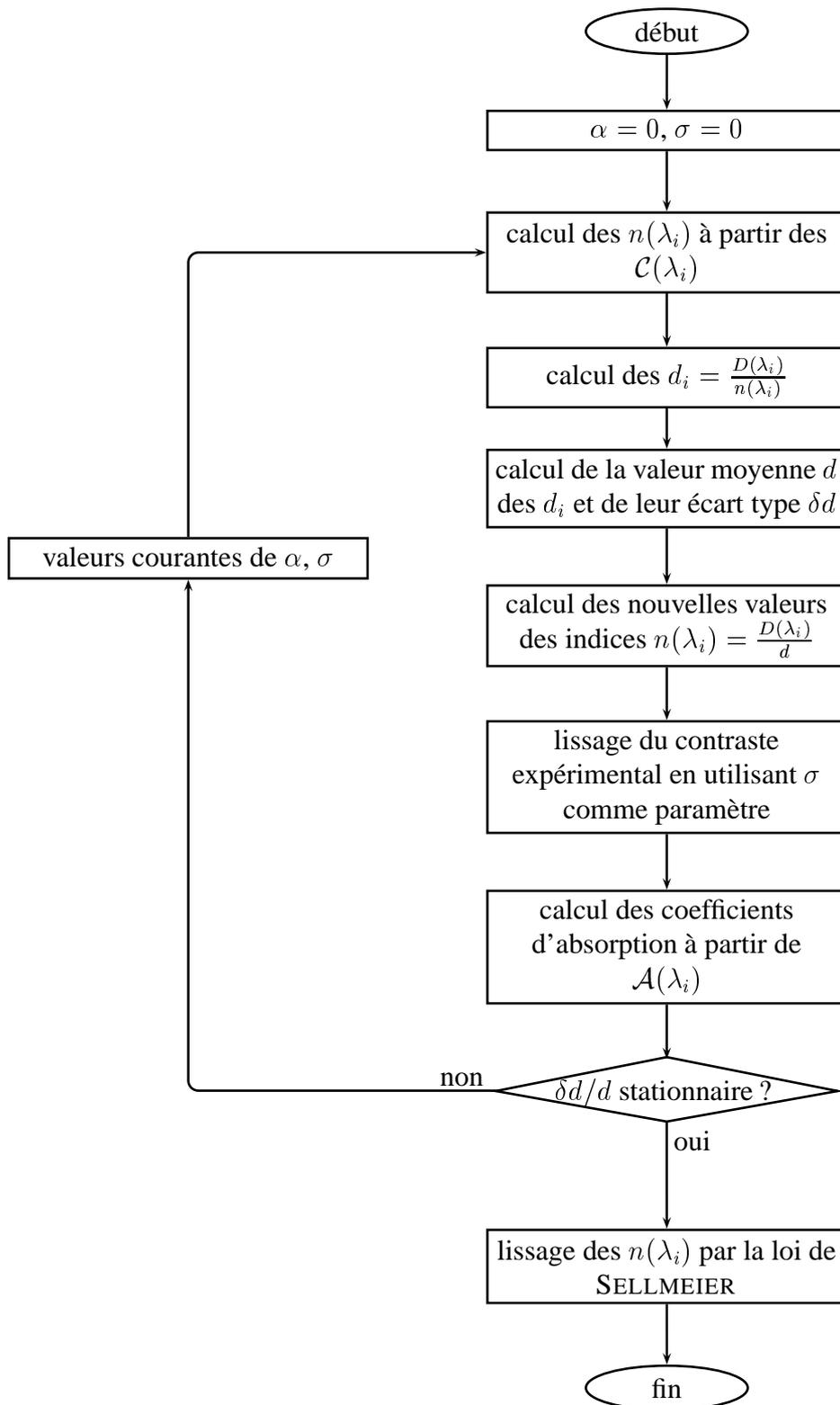


FIGURE I.3.5. – *Algorithme de détermination de $n(\lambda)$, d et σ par le module index.*

Deuxième partie

Résultats et discussion

Chapitre 1

Couches minces amorphes de CdTe pulvérisé

1. Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les couches minces amorphes de matériaux semi-conducteurs ont mobilisé un nombre important d'équipes de recherche. Cet engouement s'explique par les propriétés de ces matériaux. En effet, outre leur coût de fabrication généralement peu élevé et la possibilité d'obtenir des dépôts homogènes sur de grandes surfaces, les couches minces amorphes des matériaux semi-conducteurs peuvent présenter des propriétés physiques intéressantes. C'est le cas, par exemple, des couches minces de SiGe qui présentent un gap optique variant *linéairement* avec le taux de germanium [55].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la préparation des couches minces (CM) de tellure de cadmium amorphe (a-CdTe) par une méthode utilisant la pulvérisation cathodique diode radiofréquence (PCDRF). Cette méthode exploite l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physiques des CM préparées par PCDRF. Aussi allons-nous passer en revue quelques unes des propriétés des CM de CdTe préparées par PCDRF avant de nous intéresser à la préparation proprement dite des CM de a-CdTe.

Toutes les couches minces de CdTe utilisées dans cette étude ont été préparées par pulvérisation cathodique diode radiofréquence à partir d'une cible polycristalline de CdTe de haute pureté 5N (99,999 %) de 10 cm de diamètre. Le système de pulvérisation cathodique utilisé est du type ALCATEL SCM 451. Il est décrit dans la Partie I, Chapitre 1 (page 17).

Afin d'éliminer une éventuelle couche superficielle contaminée par l'atmosphère ambiante (oxygène, carbone ...), la cible est prépulvérisée pendant une durée de 15 minutes environ avant chaque dépôt. Avant d'introduire les gaz de pulvérisation, la pression dans l'enceinte est abaissée jusqu'à 5×10^{-7} hPa à l'aide d'une pompe secondaire à diffusion d'huile de type ALCATEL 6250 et d'une pompe primaire à palettes de type ALCATEL 2033.

Tous les films ont été déposés sur des substrats de verre corning C7059.

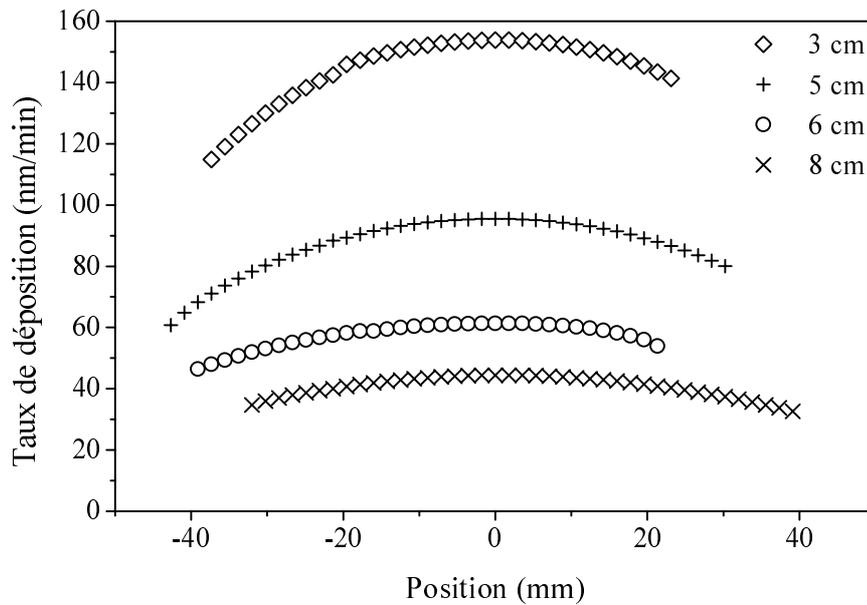


FIGURE II.1.1. – Profils d'épaisseur pour différentes valeurs de la distance entre la cible et le porte-substrat.

2. Taux de déposition

Nous définissons le taux de déposition, ou vitesse de dépôt, comme étant le rapport de l'épaisseur sur la durée de dépôt. C'est une grandeur qui caractérise l'efficacité, en terme d'épaisseur, de la méthode de préparation.

2.1. Profils d'épaisseur

Pour une CM d'épaisseur homogène le taux de déposition est le même en tout point de la CM alors qu'il varie d'un point à un autre pour une CM d'épaisseur hétérogène. Dans ce cas, nous appelons profil d'épaisseur, la représentation graphique de l'épaisseur, ou du taux de déposition, en différents points de la CM.

La méthode de détermination des constantes optiques décrite au chapitre 3 de la partie I peut être facilement adaptée pour déterminer les profils d'épaisseur des échantillons en CM [46, 50].

La figure II.1.1. montre des profils d'épaisseur de quatre échantillons de CdTe préparés tous dans les mêmes conditions de dépôt :

- la pression totale d'argon est $p_{Ar} = 10^{-2}$ hPa ;
- la puissance radiofréquence est $P_{RF} = 250$ W ;
- la température du substrat est maintenue à l'ambiante par une circulation d'eau, le porte-substrat étant relié à la masse.

Les quatre substrats ont été par contre placées à des distances différentes par rapport à la cible à pulvériser. Les profils obtenus ont la forme parabolique prédite par des études théoriques [56].

Nous pouvons remarquer que *l'écart* entre l'épaisseur au centre et celle au bord de l'échantillon augmente de façon significative au fur et à mesure que la distance cible-substrat diminue. Il faut toutefois se garder d'en déduire que les échantillons pour lesquels le substrat a été placé plus loin de la cible sont plus homogènes en épaisseur. En effet, la figure II.1.2. de la page 120 montre que les écarts *relatifs* sont beaucoup moins significatifs.

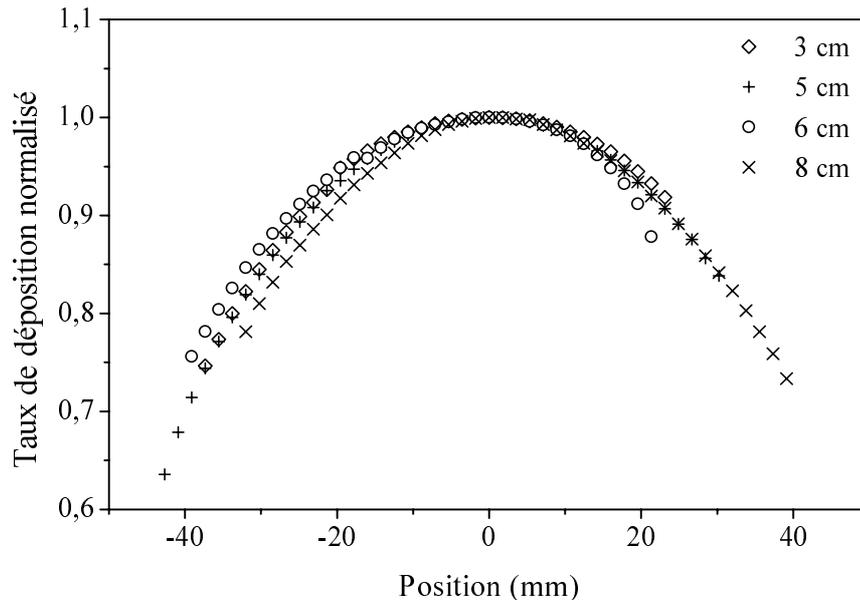


FIGURE II.1.2. – Profils d'épaisseur normalisée pour différentes valeurs de la distance entre la cible et le porte-substrat.

2.2. Influence de la puissance RF

La figure II.1.3. de la page 121 montre les variations du taux de dépôt des CM de CdTe en fonction de la puissance RF et ce pour des CM déposées sous différentes valeurs de la pression totale d'argon. Lors de cette étude, les précautions suivantes ont été observées :

- la distance entre la cible de CdTe et le porte-substrat est fixée à 6 cm ;
- le porte substrat est maintenu à température ambiante à l'aide d'une circulation d'eau ;
- après dépôt, un profil d'épaisseur est tracé pour chaque échantillon afin de déterminer l'épaisseur maximale qui est utilisée pour le tracé du graphique reporté figure II.1.3. ;

- toutes les mesures d'épaisseur ont été réalisées à l'aide de la méthode optique interférentielle décrite au chapitre 3 de la partie I.

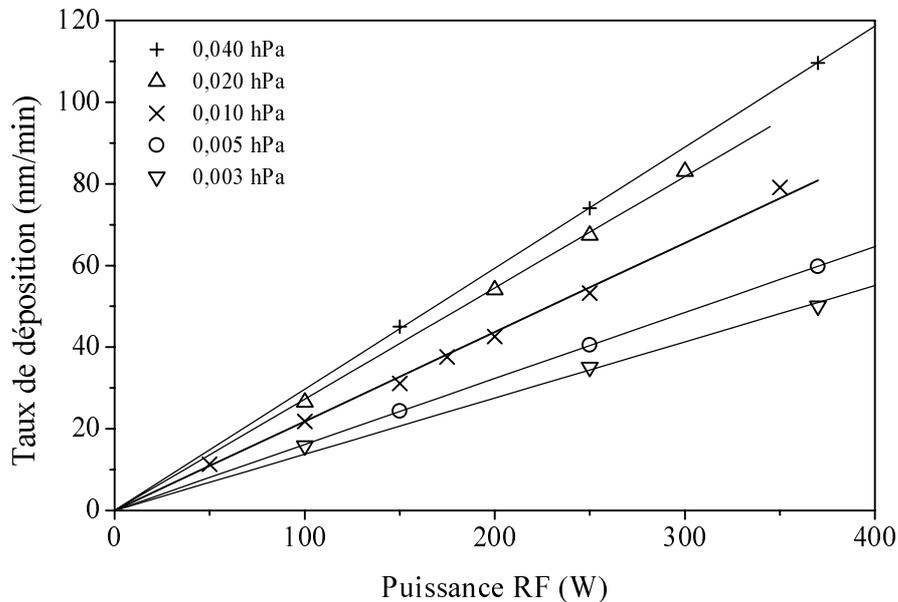


FIGURE II.1.3. – Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance radiofréquence pour différentes valeurs de la pression d'argon.

Cette figure (II.1.3.) montre clairement que dans les conditions de préparation de nos échantillons, le taux de dépôt varie *linéairement* avec la puissance RF dans toute la gamme de puissance RF considérée jusqu'à environ 400 W. Cette constatation diffère légèrement de celle reportée dans d'autres travaux [12, 57, 58]. En effet, contrairement aux auteurs de ces travaux, nous n'avons constaté aucune « saturation » du taux de dépôt pour les puissances RF élevées. Ceci peut s'expliquer par le refroidissement imposé au substrat par la circulation d'eau. En effet, le ralentissement, voir la chute, du taux de dépôt aux fortes puissances RF est dû au réchauffement du substrat au cours du dépôt. Ce réchauffement favorise la réflexion des entités pulvérisées sur le substrat ainsi que la réémission de la matière déposée selon un processus de pulvérisation inverse [12, 58].

2.3. Influence de la pression totale

Pour étudier l'influence de la pression totale d'argon sur le taux de déposition des CM de CdTe, nous avons considéré les échantillons déposés à 250 W sous différentes pressions d'argon. La figure II.1.4. montre l'évolution du taux de déposition en fonction de la pression d'argon pour une puissance RF fixée à 250 W.

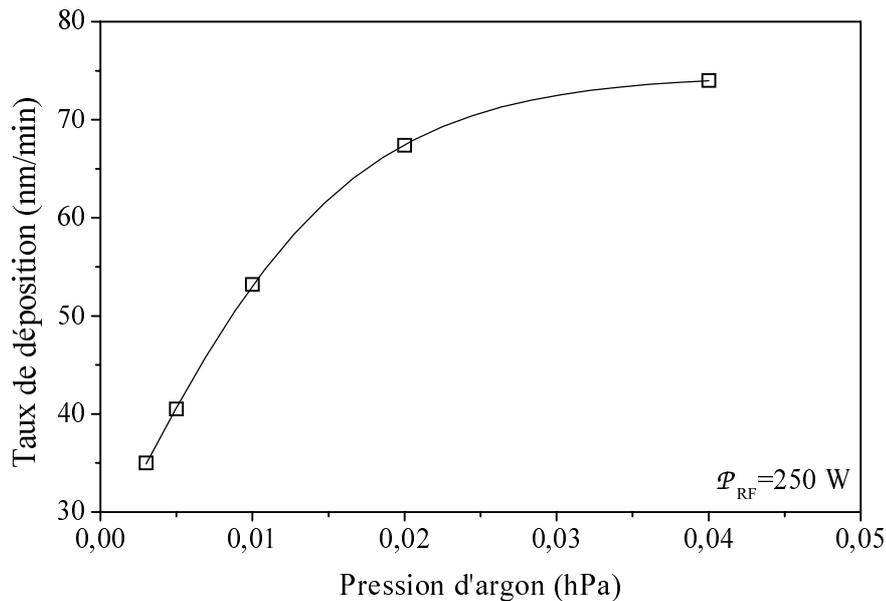


FIGURE II.1.4. – Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale d'argon à puissance radiofréquence fixée à 250 W.

Cette figure (II.1.4.) montre que le taux de déposition augmente avec la pression totale d'argon. Nous pouvons toutefois distinguer deux régions sur ce graphique :

- pour les pressions inférieures à 2×10^{-2} hPa, le taux de déposition croît rapidement avec la pression totale d'argon ; cette augmentation rapide peut être attribuée à l'augmentation du taux de pulvérisation avec la pression ;
- pour les pressions supérieures à 2×10^{-2} hPa, l'augmentation du taux de déposition est beaucoup plus lente ; cette saturation est probablement due à la diminution avec la pression du libre parcours moyen des particules pulvérisées.

Cette variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression d'argon peut être retrouvée à partir des pentes des droites de la figure II.1.3. (page 121). En effet, la figure II.1.5. montre que la pente de ces droites suit la même loi que le taux de déposition en fonction de la pression d'argon (figure II.1.4.).

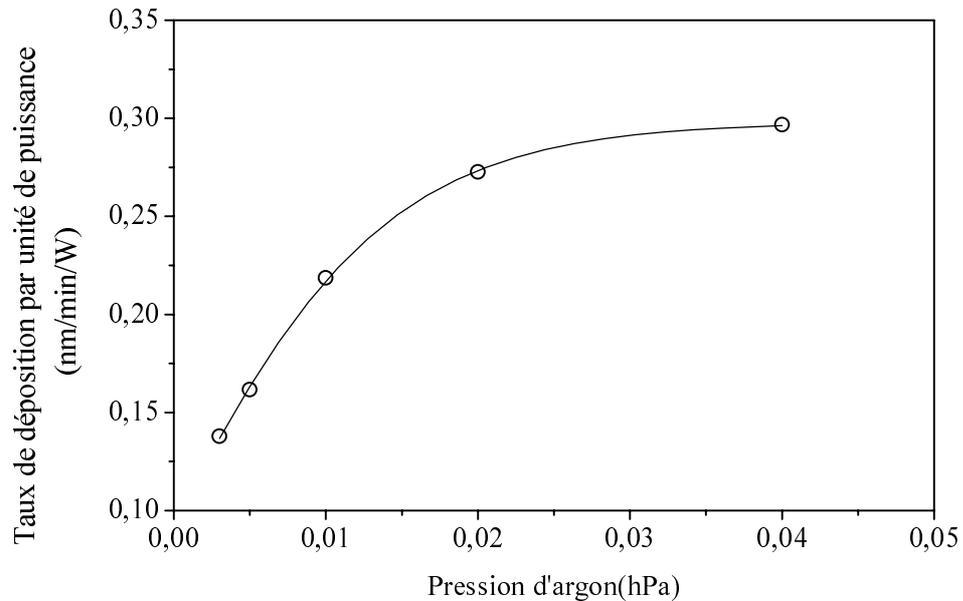


FIGURE II.1.5. – Variation de la vitesse de dépôt par unité de puissance RF en fonction de la pression totale d'argon.

Cette représentation permet alors d'accéder à la vitesse de dépôt pour une puissance RF et une pression totale d'argon données.

3. Propriétés optiques des couches minces de CdTe

3.1. Effet de la pression d'argon

La figure II.1.6. (page 124) donne l'évolution de la valeur extrapolée à l'IR de l'indice de réfraction n_{IR} des CM de CdTe déposées à une puissance RF de 250 W en fonction de la pression totale d'argon. On constate que n_{IR} présente une valeur quasi-constante ($n_{IR} \approx 2,75$) proche de celle déterminée pour le monocristal pour des valeurs de la pression

d'argon allant jusqu'à 10^{-2} hPa. Au-delà de cette pression la valeur de n_{IR} chute de façon significative à 2,50 environ. Ceci est dû à une baisse de la densité causée par des éventuelles porosités provoquées par l'augmentation de la pression [12].

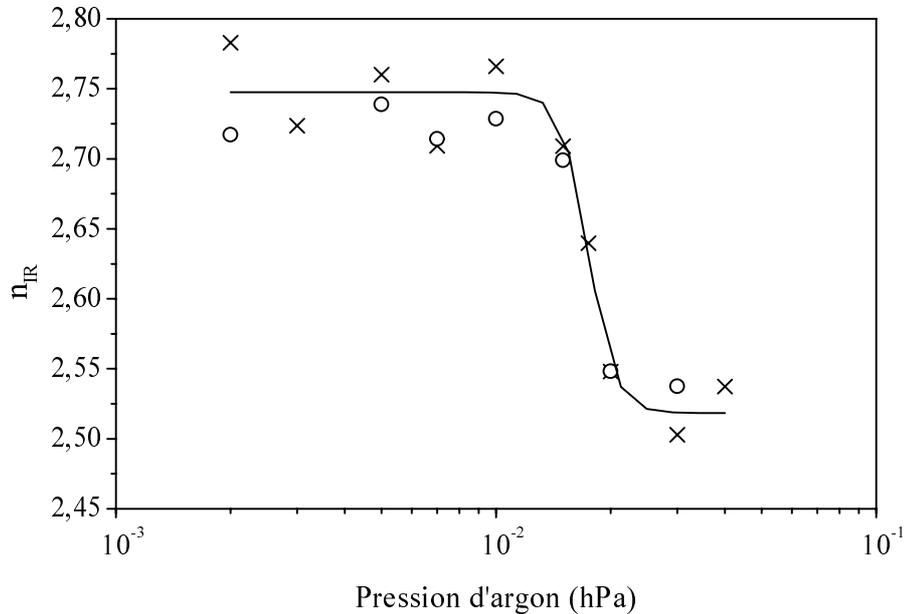


FIGURE II.1.6. – Variation de la valeur extrapolée à l'IR de l'indice de réfraction n_{IR} des CM de CdTe en fonction de la pression totale d'argon.

La figure II.1.7. (page 125) donne l'évolution en fonction de la pression totale d'argon, de la valeur de l'énergie du gap optique des CM de CdTe déposées à une puissance RF de 250 W. Là aussi on remarque que l'énergie du gap optique reste constante ($E_g \approx 1,53$ eV) et proche de celle du monocristal jusqu'à une pression d'environ 10^{-2} hPa avant de chuter à $E_g \approx 1,50$ eV environ pour des pressions plus élevées.

Nous constatons donc que l'énergie du gap optique E_g varie dans le même sens que n_{IR} . Ce comportement « anormal » est probablement dû à un changement de phase hexagonal \rightarrow cubique, engendré par l'augmentation de pression. La figure II.1.7. semble indiquer une variation de gap $\Delta E_g \approx 0,03$ eV en faveur de la phase hexagonale. En effet, dans le cas des composés II-VI présentant les deux phases cubique et hexagonale, le gap de la phase hexagonale est légèrement supérieur à celui de la phase cubique [59].

Remarquons que cette valeur ($\Delta E_g \approx 0,03$ eV) coïncide avec celle rapportée par GREENAWAY et HARBEKE pour un autre composé II-VI du cadmium, en l'occurrence CdS [59].

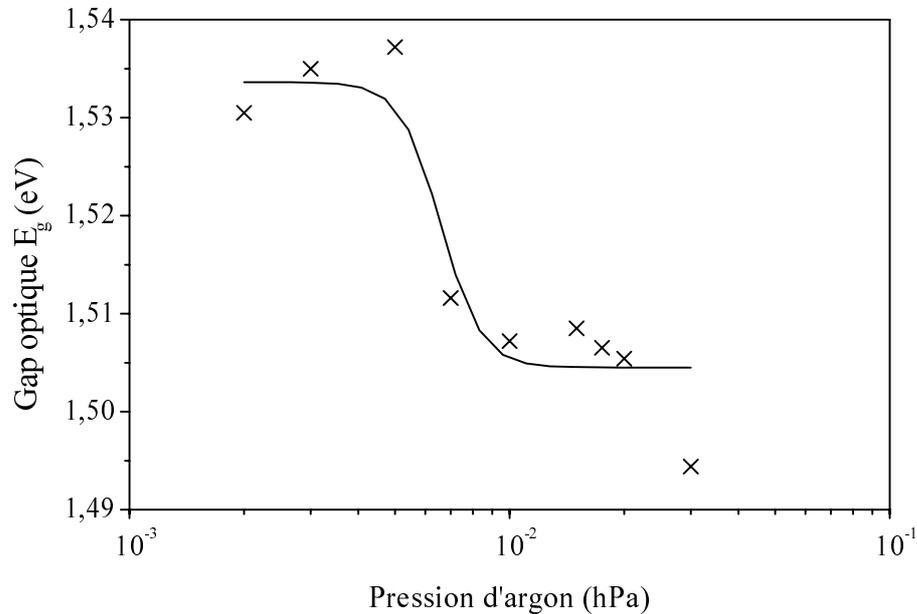


FIGURE II.1.7. – Variation de la valeur de l'énergie du gap optique E_g des CM de CdTe en fonction de la pression totale d'argon.

3.2. Effet de la puissance RF

La puissance RF a une grande influence sur les propriétés optiques des CM de CdTe. Pour étudier cette influence nous avons préparé une série d'échantillons à différentes valeurs de la puissance RF de pulvérisation. Les autres paramètres de dépôt sont les mêmes pour tous les échantillons et sont résumés comme suit :

- la pression totale d'argon est de 10^{-2} hPa ;
- le porte-substrat est relié à la masse et maintenu à température ambiante par une circulation d'eau ;
- la distance entre la cible et le porte-substrat est fixée à 6,5 cm.

Par ailleurs les durées de pulvérisation ont été choisies de façon à ce que toutes les CM préparées aient une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$.

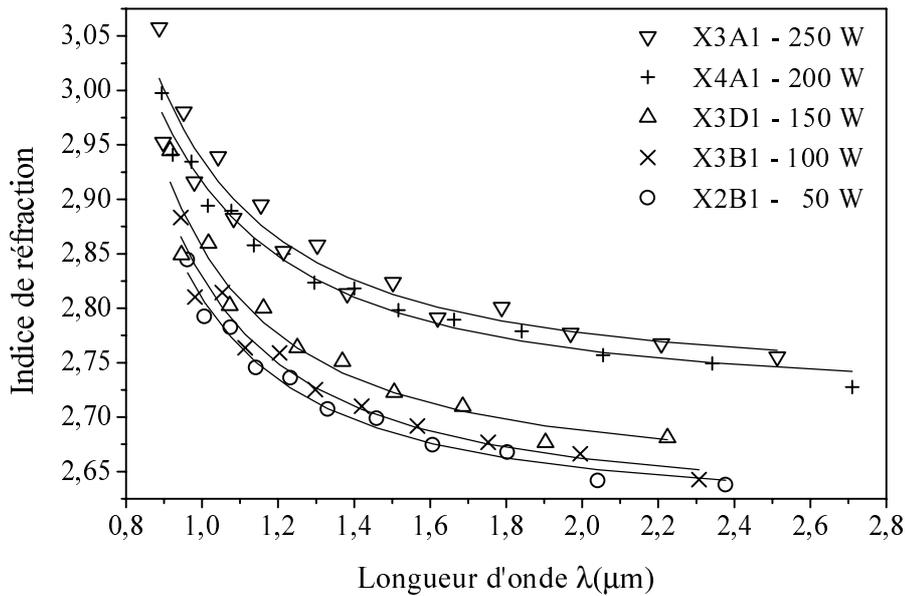


FIGURE II.1.8. – Variation spectrale de l'indice de réfraction des CM de CdTe préparées à différentes puissance RF.

La figure II.1.8. donne les variations de l'indice de réfraction des différentes CM en fonction de la longueur d'onde. Les courbes en trait continu représentent le lissage des données par la loi de SELMEILLER. On peut remarquer que cette loi décrit convenablement la variation spectrale de l'indice de réfraction des CM considérées. D'autre part les CM préparées à puissance plus élevée semblent avoir les indices de réfraction les plus forts.

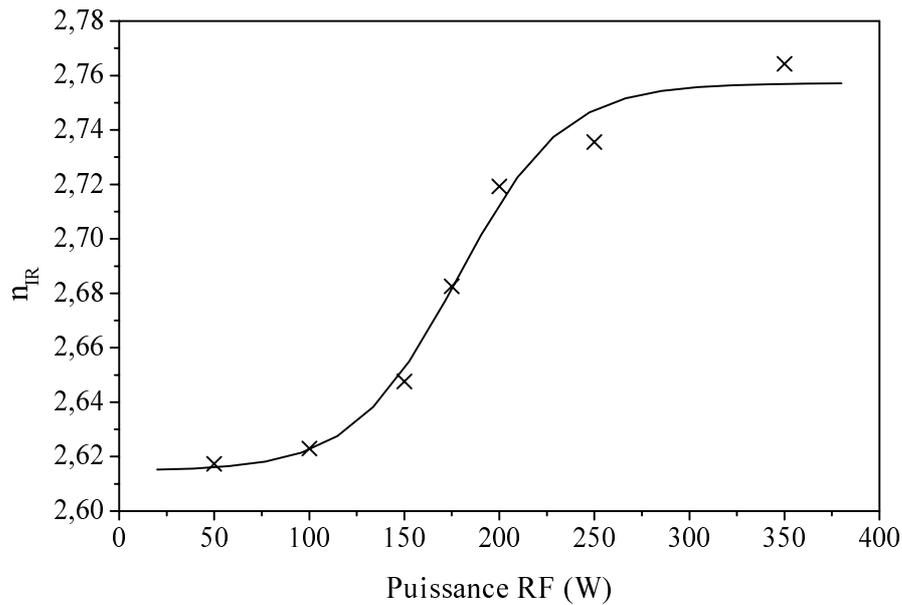


FIGURE II.1.9. – Variation de la valeur extrapolée à l'IR de l'indice de réfraction n_{IR} des CM de CdTe en fonction de la puissance RF.

Ce dernier résultat est confirmé par le graphique représenté figure II.1.9. donnant l'évolution de la valeur extrapolée à l'IR de l'indice de réfraction n_{IR} en fonction de la puissance RF. En effet, la figure II.1.9. montre clairement que n_{IR} croît avec la puissance RF. Cette augmentation de n_{IR} est due à l'augmentation de la densité des CM de CdTe avec la puissance RF [60].

D'autre part, la figure II.1.10. (page 128) montre la variation spectrale du coefficient d'absorption α des CM de CdTe préparées sous différentes puissances RF. Nous pouvons remarquer que les CM préparées sous puissance RF élevée sont plus absorbantes que celles préparées sous faible puissance RF.

La figure II.1.11. (page 128) montre les variations de la valeur du gap optique E_g des CM de CdTe en fonction de la puissance RF de dépôt. Nous remarquons que E_g varie en sens opposé à n_{IR} . En effet, E_g diminue lorsque la puissance RF de dépôt augmente.

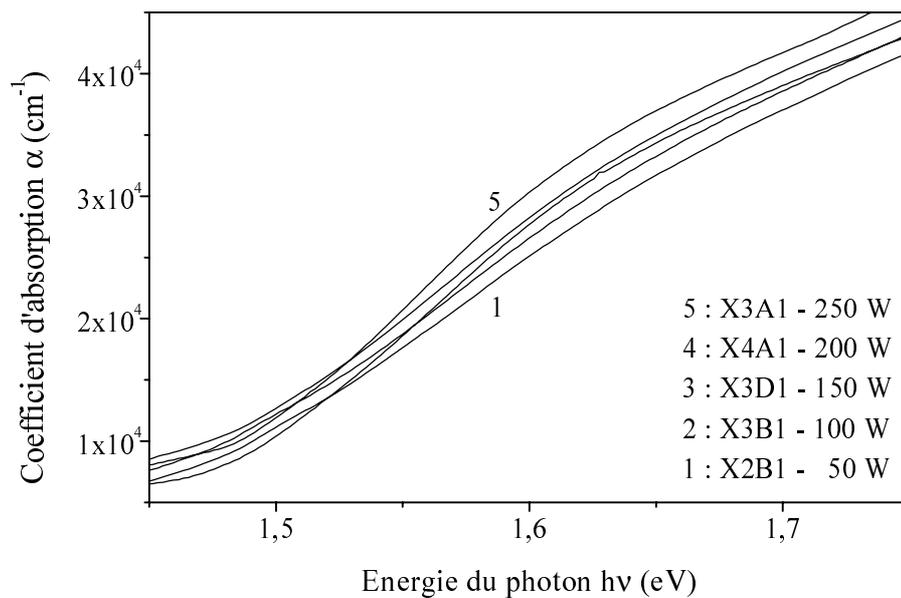


FIGURE II.1.10. – Variation du coefficient d'absorption de CdTe en fonction de l'énergie $h\nu$ pour des CM préparées à différentes puissances RF.

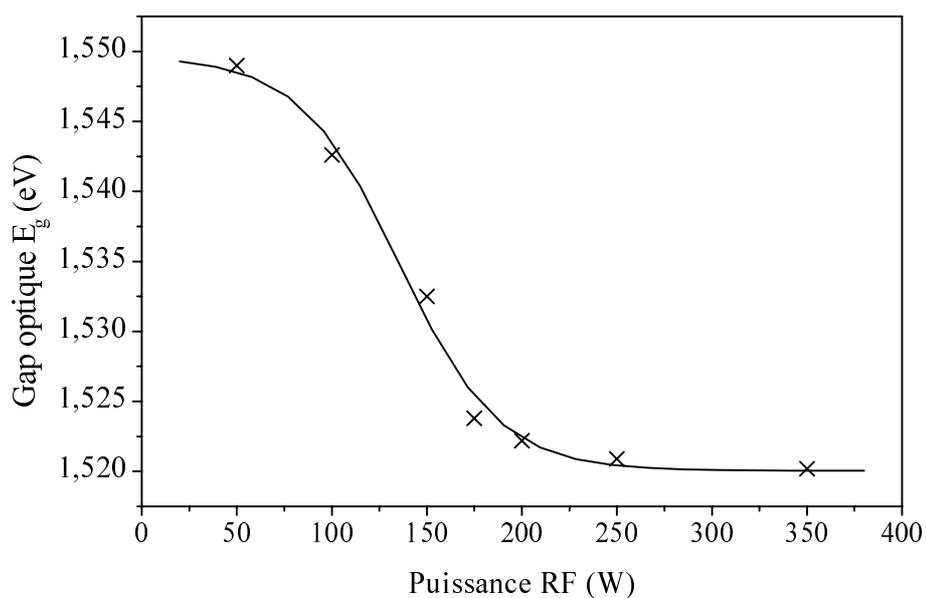


FIGURE II.1.11. – Variation de la valeur de l'énergie du gap optique E_g des CM de CdTe en fonction de la puissance RF.

4. Préparation de couches minces amorphes de CdTe

4.1. Principe de la méthode de préparation

D'autres études [11, 12] réalisées au LPSCM ont montré que les couches minces de CdTe préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence sont polycristallines. Ces études ont montré aussi que la taille des cristallites diminue considérablement lorsque la puissance radiofréquence diminue.

En effet, lorsque la puissance RF diminue, la différence de potentiel accélératrice appelée aussi « tension cible » diminue. Les ions Ar^+ accélérés acquièrent alors une énergie cinétique plus faible. Il en résulte que l'énergie cinétique des entités CdTe pulvérisées est elle-même plus faible. Celles-ci parviennent alors au niveau du substrat avec une énergie cinétique de plus en plus faible ce qui limite leur mobilité à la surface des couches et réduit la possibilité de réarrangement nécessaire pour une meilleure cristallisation.

Cette propriété peut être utilisée pour préparer des CM amorphes de CdTe par PCDRF. En effet, on peut supposer que si la puissance RF est suffisamment basse, les entités de CdTe pulvérisées arrivent sur le substrat avec une énergie cinétique tellement faible qu'elles restent figées au point d'impact entraînant ainsi une amorphisation de la CM.

4.2. Résultats et discussion

4.2.1. Effet de la puissance RF

Pour mettre en œuvre la méthode de préparation décrite ci-dessus, nous avons préparé une série de CM pour différentes valeurs de la puissance RF dans les conditions résumées ci-dessous :

- la pression d'argon est fixée à la valeur $p_{\text{Ar}} = 10^{-2}$ hPa ;

- le porte-substrat est relié à la masse et maintenu à température ambiante à l'aide d'une circulation d'eau ;
- la distance entre la cible et le porte-substrat est fixée à 6 cm.

La figure II.1.12. montre le spectre de diffraction classique des rayons X par les CM de CdTe préparées pour différentes valeurs de la puissance RF. Nous remarquons clairement que jusqu'à une valeur de la puissance RF aussi basse que 20 W, l'amorphisation de la CM n'est pas réalisée.

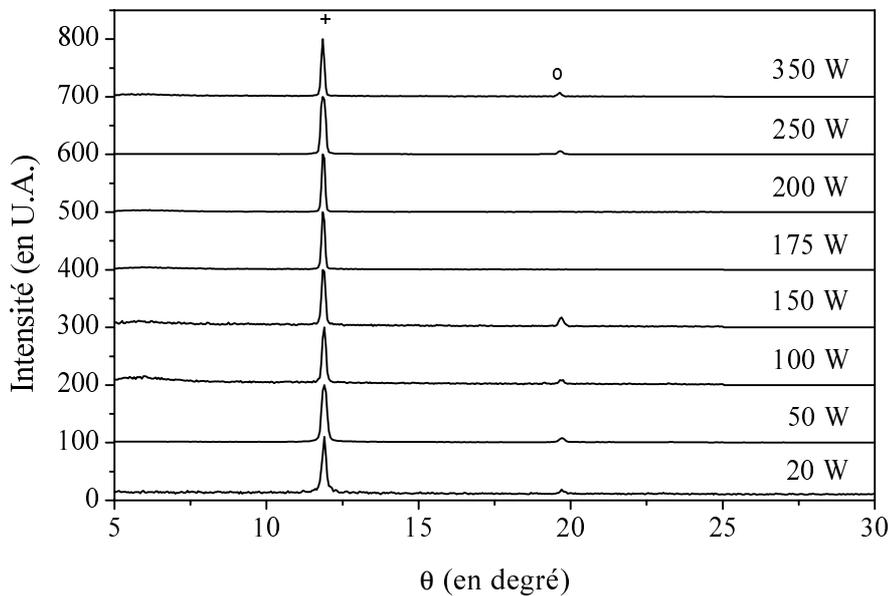


FIGURE II.1.12. – Spectres de diffraction classique des rayons X pour des CM de CdTe préparées sous différentes valeurs de la puissance RF. + : C(111) ou H(002) ; o : C(220) ou H(110).

4.2.2. Utilisation du diazote

À partir de l'étude précédente, nous pouvons déduire que même pour une puissance RF aussi faible que 20 W, les entités de CdTe pulvérisées arrivent au niveau du substrat avec une énergie cinétique suffisante pour permettre leur réarrangement, empêchant ainsi l'amorphisation de la CM. Ainsi faut-il diminuer davantage l'énergie cinétique des entités de CdTe qui arrivent au niveau du substrat. Pour cela, nous avons introduit dans l'enceinte

de pulvérisation un gaz à plus fort potentiel d'ionisation que l'argon. Le gaz utilisé est le diazote N_2 . En effet, dans ce cas, une partie plus importante de la puissance RF est utilisée pour l'ionisation des molécules N_2 de diazote en ions N_2^+ qui acquièrent alors une énergie cinétique plus faible. Il en résulte une diminution de l'énergie cinétique des entités pulvérisées de CdTe. Celles-ci parviennent alors au niveau du substrat avec une énergie cinétique faible. Leur mobilité à la surface des couches est tellement réduite qu'elles restent pratiquement figées aux points d'impact, conduisant ainsi à une amorphisation des couches.

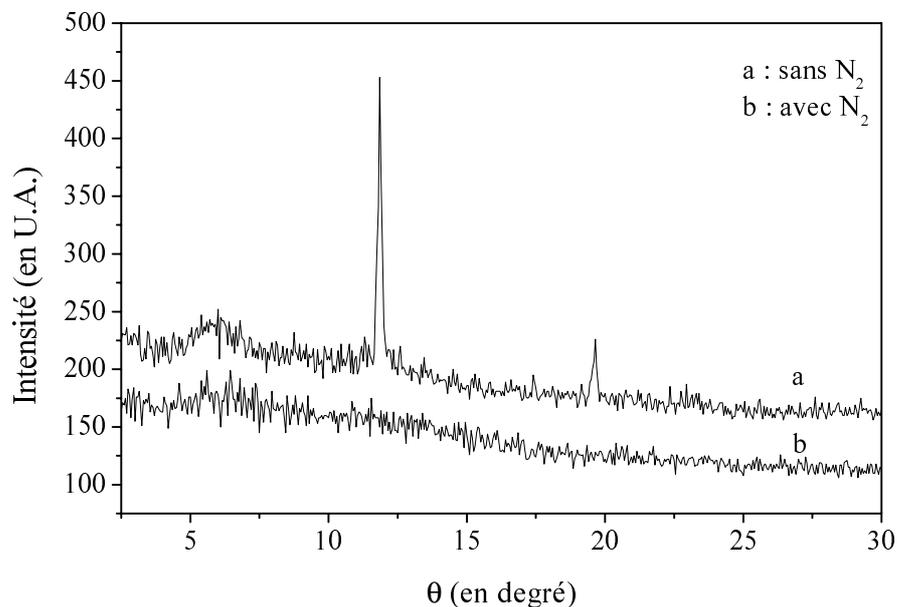


FIGURE II.1.13. – Spectres de diffraction classique des rayons X pour deux CM de CdTe dont l'une est déposée sous pression partielle de diazote.

La figure II.1.13. montre les spectres de diffraction classique des rayons X de deux CM de CdTe, d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ environ, déposées dans les mêmes conditions que précédemment et sous une puissance RF de 50 W. La CM déposée en l'absence de diazote est polycristalline alors que celle déposée sous une pression partielle de diazote de $4,8 \times 10^{-4}$ hPa est complètement amorphe. Ainsi, comme il a été prévu auparavant, l'introduction du diazote dans l'enceinte de pulvérisation pendant le dépôt entraîne une amorphisation des CM selon le mécanisme décrit ci-dessus.

Nous nous sommes ensuite intéressé aux constantes optiques des CM amorphes ainsi préparées. Le relevé puis le traitement du spectre de transmission de la CM déposée sous pression partielle de diazote permettent de déterminer, entre autres, la valeur extrapolée à l'IR de l'indice de réfraction n_{IR} ainsi que la valeur de l'énergie du gap optique E_g . Les valeurs obtenues sont :

$$n_{\text{IR}} = 2,76 \quad (1.1)$$

$$E_g = 1,45 \text{ eV} \quad (1.2)$$

Ces valeurs sont en contradiction avec les figures II.1.9. (page 127) et II.1.11. (page 128) En effet, à partir de ces figures et par extrapolation dans la région des faibles puissances favorisant l'amorphisation des couches, on peut s'attendre à des valeurs de n_{IR} et E_g pour CdTe amorphe vérifiant $n_{\text{IR}} \leq 2,620$ et $E_g \geq 1,550 \text{ eV}$.

Pour tenter d'élucider cette contradiction, nous avons effectué¹ une analyse quantitative de la composition de l'échantillon déposé sous pression partielle de diazote. Cette analyse nous a montré que la CM amorphe correspond en réalité, non pas à une couche mince de tellure de cadmium amorphe mais à une CM de tellure de cadmium amorphe *oxygéné* a-CdTe:O [60].

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressé à l'étude des propriétés des couches minces (CM) de CdTe préparées par pulvérisation cathodique diode radiofréquence (PCDRF). Cette étude a été menée dans le but de mettre au point une méthode de préparation de CM amorphes

1. Le détail de cette étude fait l'objet du chapitre 2.

de CdTe par PCDRF. L'étude par diffraction classique des rayons X a montré que les CM de CdTe restent polycristallines même pour une puissance radiofréquence aussi faible que 20 W. Pour surmonter cette difficulté nous avons déposé des CM de CdTe sous pression partielle de diazote N_2 . La diffraction classique des rayons X nous a montré que les CM ainsi déposées sont amorphes. Cependant, les constantes optiques de ces couches diffèrent de celles que l'on attendait pour du CdTe amorphe. La détermination de la composition des CM ainsi déposées nous a montré que ces CM sont constituées de tellure de cadmium amorphe oxygéné ($a - CdTe:O$). Un nouveau matériau a ainsi été synthétisé. L'étude de ses propriétés fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2

Préparation et caractérisation de couches minces de $a\text{-CdTe:O}$

1. Introduction

Les oxydes jouent un rôle très important dans l'industrie des dispositifs micro-électroniques à semi-conducteurs. C'est ainsi que des oxydes de silicium (Si) et d'arséniure de gallium (GaAs) ont été utilisés dans la fabrication de dispositifs de type métal/isolant/semi-conducteur (MIS) et semi-conducteur/isolant/semi-conducteur (SIS) [61–65] ou de transistors à effet de champ [66]. Dans le même ordre d'idée les oxydes du tellure de cadmium, notamment CdTeO_3 , pourraient jouer, dans la fabrication des dispositifs à base de CdTe, un rôle analogue à celui joué par SiO_2 dans les dispositifs à base de silicium. L'analogie peut être poussée plus loin avec le tellure de cadmium amorphe oxygéné $a\text{-CdTe:O}$ qui peut être l'équivalent du silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$).

En plus des propriétés communes avec les autres matériaux semi-conducteurs amorphes, $a\text{-CdTe:O}$ possède un gap dont la valeur peut pratiquement être modulée entre 1,48 eV et 3,35 eV [67] en fonction de la quantité d'oxygène incorporé dans les couches. Cette propriété peut avoir deux applications pratiques importantes dans le domaine de la conversion

photovoltaïque :

1. la possibilité d'optimiser la valeur du gap optique pour un meilleur rendement photovoltaïque ;
2. la possibilité d'utiliser a-CdTe:O à forte valeur du gap comme fenêtre dans les cellules solaires à base de CdTe.

L'oxydation des couches de CdTe peut être faite :

- soit par exposition, après dépôt, des couches minces dans un milieu oxydant [68] ;
- soit pendant la phase de dépôt, par addition d'un gaz à fort caractère oxydant.

Contrairement à la première, la deuxième méthode permet d'obtenir des couches minces homogènes sur toute leur épaisseur. Elle offre aussi la possibilité de pouvoir contrôler plus facilement les paramètres qui gouvernent l'oxydation (pression partielle, ... etc.).

Pour toutes ces raisons, nous avons opté pour l'oxydation de CdTe pendant la phase de dépôt par addition d'un gaz à caractère oxydant au gaz de pulvérisation.

Au début nous avons essayé de réaliser l'oxydation de CdTe par le dioxygène (O_2), mais tous nos essais se sont révélés infructueux. Étant donné que l'oxydation de CdTe par O_2 est thermodynamiquement possible ($\Delta_r G^\circ < 0$ pour $CdTe + 3/2 O_2 \rightleftharpoons CdTeO_3$), on peut expliquer cet échec par une cinétique d'oxydation très lente.

On peut résoudre ce problème de cinétique de la réaction d'oxydation de CdTe de deux façons différentes :

- soit en réalisant l'oxydation de CdTe à l'aide d'un gaz à caractère oxydant élevé tel que N_2O [69] et dont la réaction n'est pas bloquée cinétiquement ;
- soit en ajoutant un catalyseur de la réaction d'oxydation de CdTe par le dioxygène.

Comme l'ont fait d'autres auteurs [70, 71], nous montrerons [60] que le diazote N_2

très disponible, peu coûteux et facile d'emploi, peut parfaitement jouer ce rôle. Nous réaliserons alors l'oxydation in-situ de CdTe par O₂ catalysée par N₂.

2. Préparation des échantillons

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été préparées par pulvérisation cathodique diode radiofréquence dans un système du type ALCATEL SCM 451, décrit dans la Partie I, Chapitre 1 (page 17). Tous les dépôts ont été réalisés en utilisant le générateur radiofréquence ALCATEL ARF 601 à 13,56 MHz.

Les films ont été déposés à partir d'une cible polycristalline de CdTe, de haute pureté 5N (99,999 %), de 10 cm de diamètre, sous une atmosphère constituée d'un mélange d'argon (Ar), de dioxygène (O₂) et de diazote (N₂) tous de pureté initiale 5N.

Afin d'éliminer une éventuelle couche superficielle contaminée par l'atmosphère ambiante (oxygène, carbone ...), la cible est prépulvérisée pendant une durée de 15 minutes environ avant chaque dépôt. Avant d'introduire les gaz de pulvérisation, la pression dans l'enceinte est abaissée jusqu'à 5×10^{-7} hPa à l'aide d'une pompe secondaire à diffusion d'huile de type ALCATEL 6250 et d'une pompe primaire à palettes de type ALCATEL 2033. La distance entre la cible et les substrats a été fixée à 6,5 cm et le porte-substrats relié à la masse. La pression totale au cours du dépôt a été fixée à 1 Pa.

Les films destinés à la caractérisation par les rayons X et à l'étude des propriétés optiques ont été déposés sur des substrats de verre corning C7059 alors que ceux destinés aux analyses par spectroscopie de photoémission d'électrons induite par les rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy ou XPS) ont été déposés sur substrats orientés de silicium (111).

Le tableau II.2.1. (page 138) résume les conditions de dépôt des différents échantillons.

Échantillon	Substrat	Pressions (hPa)			Densité de puissance (W.cm ⁻²)	Tension cible (V)	Durée de dépôt (min)
		O ₂ (×10 ⁵)	N ₂ (×10 ⁴)	Ar (×10 ³)			
X10A1	C7059	1,6	0,6	9,9	0,637	-640	120
X10A2	C7059	1,6	4,8	9,5	0,637	-640	120
X10B2	C7059	1,2	30	7,0	0,637	-640	120
X10C2	C7059	1,2	70	3,0	0,637	-640	120
X10E1	C7059	5,2	50	5,0	0,637	-640	120
X10E2	C7059	1,2	100	≈ 0	0,637	-640	180
X10E3	C7059	1,2	50	5,0	0,637	-640	120
X11A1	Si(111)	4,0	1,6	9,8	0,637	-640	30
X11A2	Si(111)	4,0	9,6	9,0	0,637	-640	30
X11A3	Si(111)	4,0	50	5,0	0,637	-640	40
X11A4	Si(111)	4,0	100	≈ 0	0,637	-640	90
X11E1	C7059	4,0	50	5,0	1,273	-880	60
X11E2	C7059	4,0	50	5,0	0,637	-640	120
X11E3	C7059	4,0	50	5,0	0,318	-480	240

TABLEAU II.2.1. – Paramètres de dépôt des échantillons.

3. Étude de la texture par diffraction des rayons X

Le relevé des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé sur une station de caractérisation équipée d'un goniomètre SIEMENS M386-X-A3 dont les deux mouvements $\theta - 2\theta$ peuvent être découplés, d'un générateur de type INEL XRG 3000 et d'une gaine INEL XRGI/2. L'ensemble est piloté par un logiciel permettant l'automatisation des mesures.

La figure II.2.1. montre les spectres de diffraction des rayons X pour quelques uns des échantillons déposés. Tous les échantillons ont été déposés à pression totale constante (environ 1 Pa), sous différentes pressions partielles de diazote (tableau II.2.1.), les autres paramètres ayant les mêmes valeurs pour tous les échantillons. Toutes les couches obtenues ont une épaisseur d'environ 1 μm .

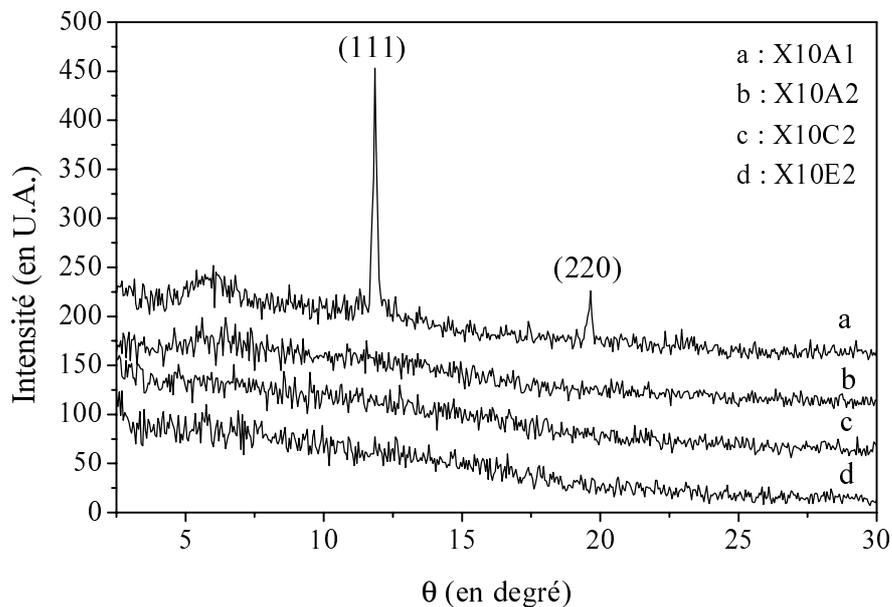


FIGURE II.2.1. – Spectres de diffraction de quelques échantillons représentatifs.

Le spectre de l'échantillon X10A1, déposé sans addition intentionnelle de O_2 ni de N_2 , est marqué par les pics de diffraction aux angles $\theta = 11,81^\circ$ et $\theta = 19,62^\circ$ caractéristiques de CdTe [72].

On peut déduire la taille moyenne L des cristallites à l'aide de la formule de SCHERRER [73] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta} \cos \theta \quad (2.1)$$

où

- $\lambda = 0,154$ nm est la longueur d'onde de la raie excitatrice CuK_α utilisée ;
- $\beta = 2,53 \times 10^{-3}$ est la largeur à mi-hauteur du pic (111) situé à $2\theta = 23,7^\circ$;
- K est la constante de SCHERRER approximativement égale à 1,15 pour l'orientation (111) dans le système cubique [74].

En utilisant ces valeurs, on obtient une taille moyenne des cristallites $L = 69$ nm.

Les spectres de diffraction des échantillons X10A2, X10C2 et X10E2 déposés sous pression partielle de diazote montrent que ces derniers ont tous une structure amorphe.

Une première conséquence de l'introduction de diazote est donc une amorphisation des couches. On peut expliquer cette amorphisation en remarquant que, à pression totale constante, lorsque l'on augmente la pression partielle de diazote, celle de l'argon diminue dans les mêmes proportions. L'énergie de première ionisation des molécules de diazote étant plus élevée que celle des atomes d'argon, lorsque les entités Ar^+ sont accélérées sous la même différence de potentiel (tension cible), elles acquièrent une énergie cinétique supérieure à celle des entités N_2^+ . Il en résulte que l'énergie cinétique des entités pulvérisées en l'absence de diazote est plus grande que celle des entités pulvérisées dans le mélange $\text{Ar}+\text{N}_2$. Dans ce dernier cas les entités pulvérisées parviennent au niveau du substrat avec une énergie cinétique faible, leur mobilité à la surface des couches est tellement réduite qu'elles restent pratiquement figées aux points d'impact, conduisant ainsi à une

amorphisation des couches.

4. Composition chimique des couches

La composition chimique des couches a été déterminée par spectroscopie de photo-émission d'électrons induite par les rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy ou XPS). Les spectres XPS ont été relevés sur un appareillage du type VSW (Vacuum Science Workshop) équipé d'un analyseur hémisphérique. Tous ces spectres ont été relevés dans le mode FAT (Fixed Analysis energy Transmission) utilisant la raie MgK_{α} à 1253,6 eV comme source excitatrice.

Afin d'éliminer une éventuelle couche superficielle contaminée par le séjour des échantillons dans l'atmosphère ambiante (oxygène, carbone...), les couches ont été soumises à un flux abrasif d'ions Ar^{+} pendant une durée de 30 minutes correspondant à une épaisseur d'environ 15 nm.

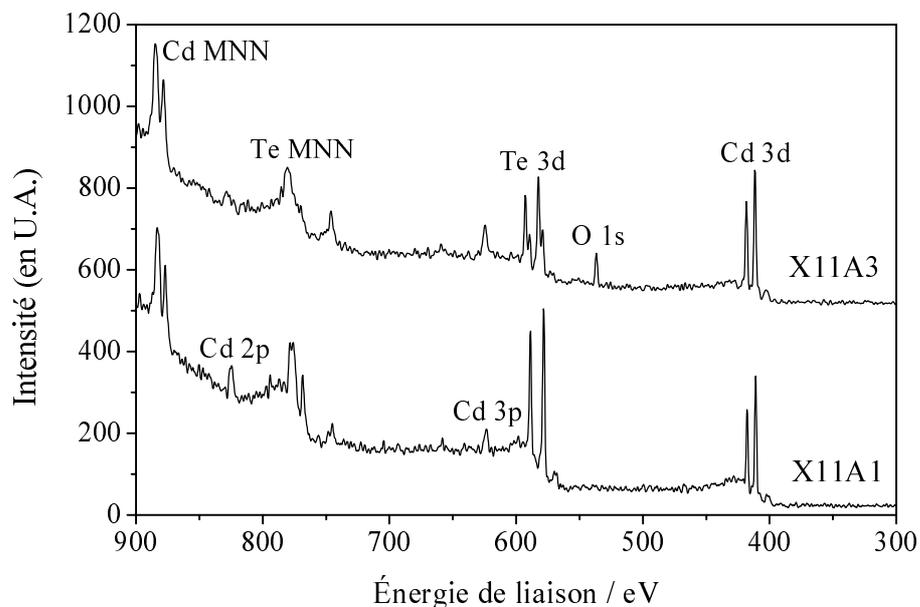


FIGURE II.2.2. – Spectre XPS de survol des échantillons X11A1 déposé sans addition intentionnelle de O_2 ni de N_2 et X11A3 déposé dans une atmosphère constituée d'un mélange d'Ar, de N_2 et de O_2 .

La figure II.2.2. (page 141) montre des spectres XPS de survol obtenus après abrasion d'un échantillon déposé sans addition intentionnelle de O_2 ni de N_2 (X11A1) et d'un échantillon déposé en présence de O_2 et de N_2 (X11A3). En plus des pics correspondant aux niveaux de cœur Cd $3d_{3/2}$, Cd $3d_{5/2}$, Te $3d_{3/2}$ et Te $3d_{5/2}$ présents également sur le spectre de l'échantillon X11A1, on peut remarquer sur le spectre de l'échantillon X11A3, la présence du pic correspondant au niveau de cœur O $1s$ de l'oxygène. Il est à noter l'absence de tout pic caractéristique de l'azote.

Ainsi les couches minces de tellure de cadmium déposées en présence de diazote et de dioxygène contiennent du cadmium, du tellure et de l'oxygène mais ne contiennent pas d'azote. Cette constatation nous amènera plus loin à attribuer un rôle de *catalyseur* au diazote.

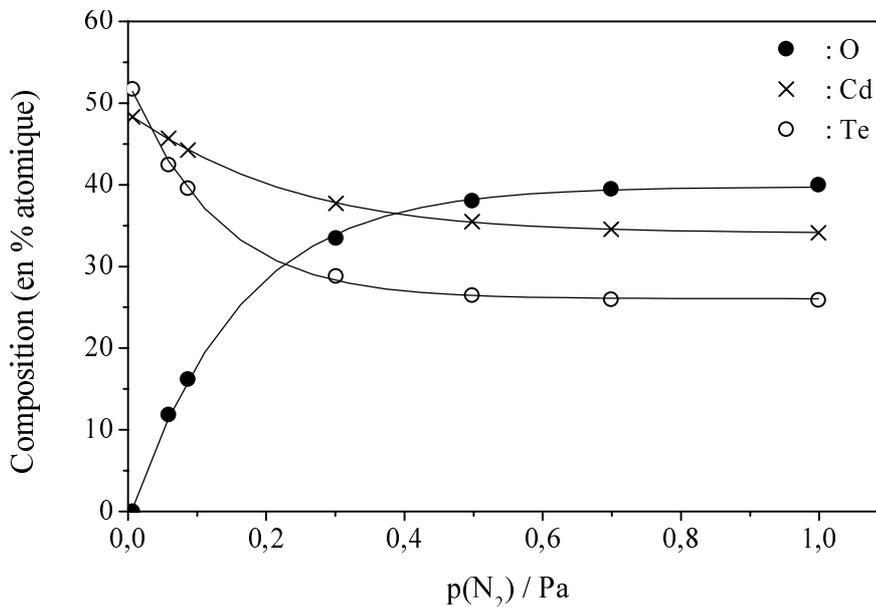


FIGURE II.2.3. – Variation de la composition chimique des couches de a-CdTe:O en fonction de la pression partielle de N_2 .

La composition chimique des couches a été obtenue à partir des pics correspondant aux niveaux de cœur Cd $3d_{5/2}$, Te $3d_{5/2}$ et O $1s$ dont les intensités intégrées sont reliées aux

concentrations des éléments Cd, Te et O par les relations :

$$\frac{N(\text{Te})}{N(\text{Cd})} = \frac{\sigma(\text{Cd } 3d_{5/2})}{\sigma(\text{Te } 3d_{5/2})} \frac{I(\text{Te } 3d_{5/2})}{I(\text{Cd } 3d_{5/2})} \quad (2.2)$$

$$\frac{N(\text{O})}{N(\text{Cd})} = \frac{\sigma(\text{Cd } 3d_{5/2})}{\sigma(\text{O } 1s)} \frac{I(\text{O } 1s)}{I(\text{Cd } 3d_{5/2})} \quad (2.3)$$

$$N(\text{Cd}) + N(\text{Te}) + N(\text{O}) = 100 \% \quad (2.4)$$

où $\sigma(\text{Cd } 3d_{5/2})$, $\sigma(\text{Te } 3d_{5/2})$ et $\sigma(\text{O } 1s)$ sont les sections efficaces de photoionisation des niveaux Cd $3d_{5/2}$, Te $3d_{5/2}$ et O $1s$ respectivement [75].

L'échantillon X11A1 déposé sans addition intentionnelle de O₂ ni de N₂ ne contient pas d'oxygène. Pour cet échantillon, le rapport des concentrations du tellure et du cadmium est $N(\text{Te})/N(\text{Cd}) \approx 1,07$. En tenant compte de la précision de la méthode de dosage utilisée ($\approx 5\%$), on peut considérer que les couches de CdTe déposées dans les conditions citées ci-dessus sont *stœchiométriques*.

Tous les autres échantillons déposés sous pression partielle de diazote contiennent de l'oxygène.

La figure II.2.3. (page 142) montre les variations de la composition des couches en fonction de la pression partielle de diazote dans l'enceinte durant le dépôt. On remarque que, pour une pression partielle de O₂ donnée, la quantité d'oxygène incorporé dans les couches augmente en fonction de la pression partielle de N₂ et tend vers une valeur limite de 41 %. Cette valeur limite est d'ailleurs pratiquement atteinte dès que $p(\text{N}_2) \approx 0,5 \text{ Pa}$.

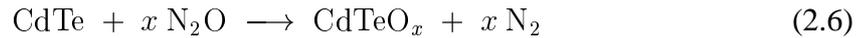
Pour expliquer la variation de la composition des couches en fonction de la pression partielle de diazote, nous avons admis les deux hypothèses suivantes [60] :

1. le diazote présent dans l'enceinte joue un rôle de catalyseur favorisant la formation, sous l'effet du plasma, d'un agent à fort caractère oxydant, probablement N₂O [69, 76,

77] selon :



qui oxyde ensuite les entités de CdTe pulvérisées selon :



2. le système loin de l'équilibre thermodynamique est sous contrôle cinétique, ce qui permet d'expliquer la variation de la quantité d'oxygène dans les couches avec la quantité de catalyseur présent dans l'enceinte de pulvérisation au cours du dépôt.

Pour vérifier l'hypothèse de contrôle cinétique nous avons préparé les trois échantillons X11E1, X11E2 et X11E3 en faisant varier la puissance radiofréquence et en maintenant constants tous les autres paramètres de dépôt. La composition de ces couches est donnée dans le tableau II.2.2.

Échantillon	Densité de puissance (W/cm ⁻²)	Composition (%)		
		O	Cd	Te
X11E1	1,273	35,6	36,7	27,6
X11E2	0,637	37,3	35,9	26,8
X11E3	0,318	39,7	34,4	25,9

TABLEAU II.2.2. – Vérification de l'hypothèse de contrôle cinétique.

Lorsque la puissance RF diminue, la vitesse d'éjection des entités pulvérisées diminue, ce qui entraîne une augmentation du temps de transit de ces entités dans le plasma oxydant. Il en résulte une oxydation plus importante ce qui confirme l'hypothèse de contrôle cinétique.

La composition limite en oxygène (≈ 41 %) constatée figure II.2.3. (page 142) est obtenue lorsque la quantité de diazote introduit est suffisante pour fixer « tout » l'oxygène résiduel de l'enceinte. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence de la

pression partielle de O_2 sur la composition des couches en oxygène. La figure II.2.4. montre, pour différentes pressions partielles de O_2 , la variation de la teneur en oxygène des couches de $a-CdTe:O$ en fonction de la pression partielle de N_2 . On remarque que la composition limite en oxygène augmente avec la pression de O_2 et que la pression partielle de N_2 nécessaire pour atteindre cette composition limite est, elle aussi, fonction croissante de la pression partielle en O_2 . Toutefois, même en poussant les conditions d'oxydation à l'extrême limite, nous n'avons jamais pu obtenir des couches de composition en oxygène supérieure à 60 % ; cette composition correspond à celle de l'oxyde stable $CdTeO_3$ (cf. Chapitre 4).

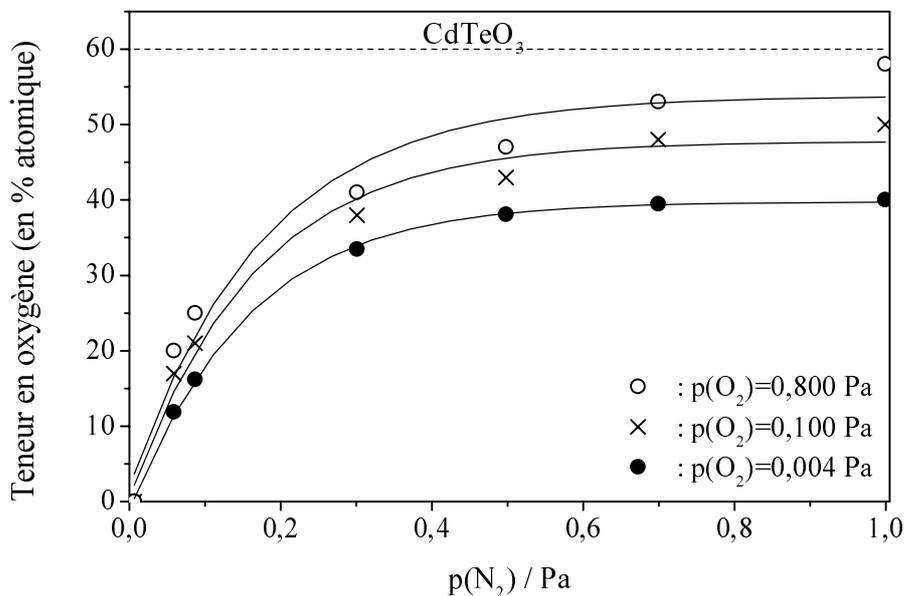


FIGURE II.2.4. – Variation de la teneur en oxygène des couches de $a-CdTe:O$ en fonction de la pression partielle de N_2 pour différentes pressions partielles de O_2 .

5. Nature des liaisons chimiques

À ce stade de l'étude on peut se poser la question suivante : l'oxygène incorporé dans les couches se lie-t-il préférentiellement à un type d'atome (Cd ou Te [78]) ou établit-il des liaisons avec les deux types d'atome ?

Pour tenter d'apporter une réponse à cette question nous avons suivi l'évolution des

intensités des pics XPS des niveaux de cœur Cd 3d_{3/2}, Cd 3d_{5/2}, Te 3d_{3/2}, Te 3d_{5/2} et O 1s en fonction de la pression partielle de diazote qui régnait dans l'enceinte durant le dépôt.

La figure II.2.5. montre l'évolution des pics XPS des niveaux de cœur Te 3d_{3/2} et Te 3d_{5/2} en fonction de la pression partielle de diazote.

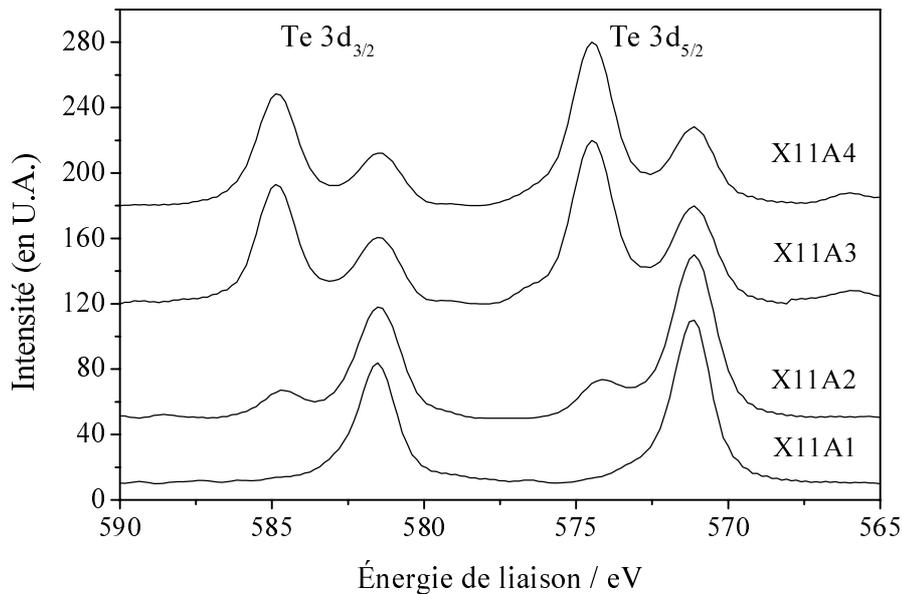


FIGURE II.2.5. – Évolution des pics XPS Te 3d en fonction de la pression partielle de N₂.

Le spectre XPS de l'échantillon X11A1 déposé sans addition intentionnelle de O₂ ni de N₂ montre les deux pics des niveaux de cœur Te 3d_{3/2} et Te 3d_{5/2} non dédoublés ; leurs largeurs à mi-hauteur (1,55 eV et 1,47 eV respectivement) sont en bon accord avec celles que nous avons déjà observées dans le CdTe polycristallin. Ils sont séparés de $\Delta_{\text{Te}} = 10,4$ eV ; avec un rapport des intensités $I_{5/2}/I_{3/2} \approx 1,35$ proche de la valeur théorique $I_{5/2}/I_{3/2} = 1,5$. Les spectres XPS des échantillons déposés en présence de N₂ présentent un dédoublement des pics Te 3d_{3/2} et Te 3d_{5/2} indiquant que le tellure se trouve dans deux environnements chimiques différents Te–Cd et Te–O dont les positions énergétiques sont séparées de $\delta_{\text{Te}} = 3,36$ eV. Lorsque la pression partielle de diazote augmente les composantes correspondant à l'environnement chimique Te–O s'enrichissent au détriment de celles correspondant à

l'environnement Te–Cd montrant ainsi que l'oxygène incorporé dans les couches établit de plus en plus de liaisons Te–O.

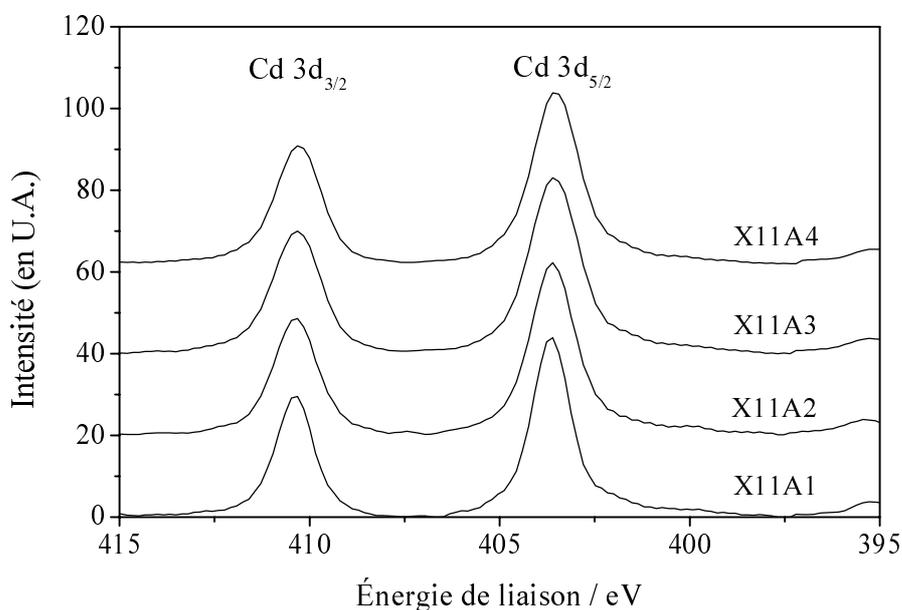


FIGURE II.2.6. – Évolution des pics XPS Cd 3d en fonction de la pression partielle de N_2 .

La figure II.2.6. montre les spectres XPS des différents échantillons dans la région des niveaux de cœur Cd $3d_{3/2}$ et Cd $3d_{5/2}$ dont les positions énergétiques sont séparées de $\Delta_{Cd} = 6,7$ eV. Le rapport des intensités des pics Cd $3d_{5/2}$ et Cd $3d_{3/2}$ vaut $I_{5/2}/I_{3/2} \approx 1,46$ très proche de la valeur théorique qui vaut 1,5.

Contrairement au cas des pics Te $3d_{3/2}$ et Te $3d_{5/2}$, nous n'avons pu observer aucun dédoublement des pics Cd $3d_{3/2}$ et Cd $3d_{5/2}$ lorsque la pression partielle de diazote augmente. Ceci est probablement dû au fait que la résolution de l'appareillage utilisé (≈ 1 eV) ne permet pas de séparer les contributions des liaisons Cd–Te et Cd–O distantes d'environ 0,1 eV [79]. On peut remarquer néanmoins (figure II.2.7., page 148) que les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de ces pics augmentent avec la pression partielle du diazote ; ceci est dû probablement au fait que l'oxygène incorporé dans les couches établit aussi des liaisons avec le cadmium.

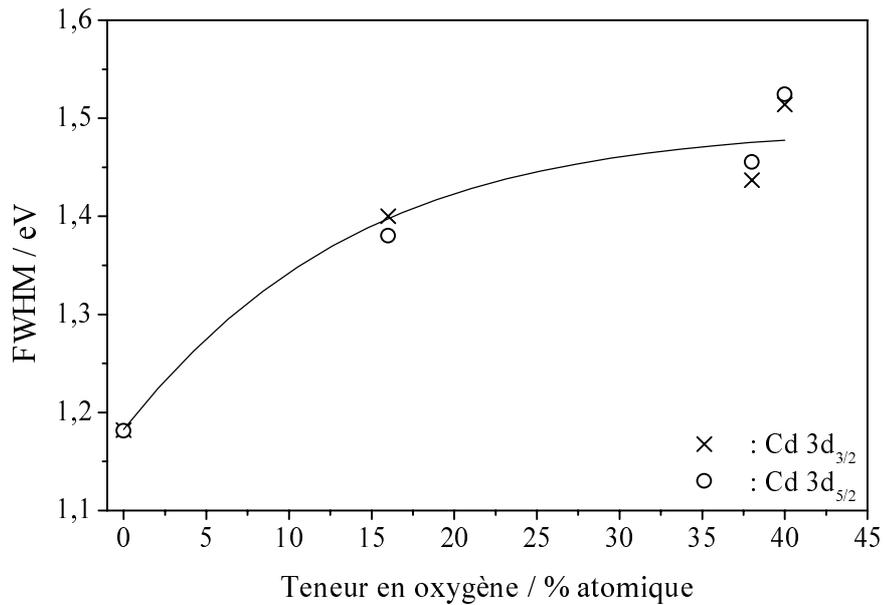


FIGURE II.2.7. – Évolution de la largeur totale à mi-hauteur des pics XPS Cd 3d_{3/2} et Cd 3d_{5/2} en fonction de la teneur des couches en oxygène.

Pour vérifier cette hypothèse, nous nous sommes intéressés au pic du niveau de cœur O 1s.

La figure II.2.8. (page 149) montre la déconvolution de ce pic en deux composantes : la première, à basse énergie de liaison, correspond à l'environnement O–Te et la seconde, décalée vers les hautes énergies de liaison, est due à l'environnement O–Cd [25, 79].

On peut donc conclure que l'oxygène incorporé dans les couches de $a\text{-CdTe:O}$ établit des liaisons non seulement avec le tellure mais aussi avec le cadmium.

6. Propriétés optiques

Les constantes optiques et l'épaisseur des couches minces sont déduites à partir du spectre de transmission des couches. La méthode utilisée est basée sur l'exploitation des franges d'interférence. Elle est décrite en détail dans la Partie I, Chapitre 3 (page 93 et suivantes) ainsi que dans les références 47 et 48. Le spectre de transmission optique des

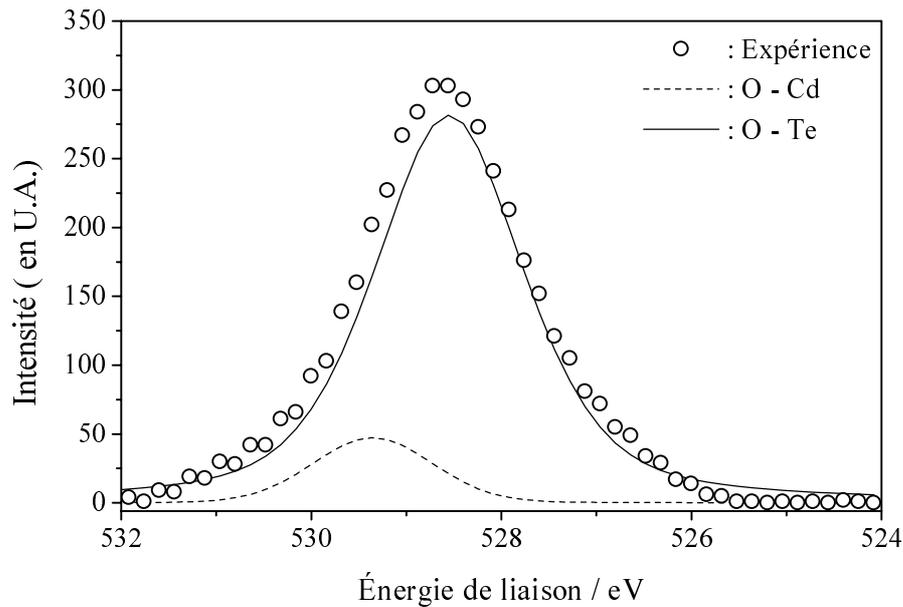


FIGURE II.2.8. – Déconvolution du niveau de cœur O 1s en deux composantes O–Cd et O–Te.

couches a été relevé dans l'intervalle des longueurs d'onde 400 nm – 2400 nm à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU UV-3101 PC. La figure II.2.9. (page 150) montre un spectre de transmission optique typique des couches préparées. Il a été normalisé par rapport au substrat.

À partir de ce spectre on peut déterminer l'épaisseur des couches et leur indice de réfraction [48] avec une précision meilleure que 1 %. Le coefficient d'absorption est ensuite obtenu avec une précision de l'ordre de 5 %.

6.1. Coefficient d'absorption

La figure II.2.10. (page 151) montre les variations du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons de compositions différentes. On remarque que pour une longueur d'onde (ou une énergie) donnée quelconque, le coefficient d'absorption diminue quand la teneur des couches en oxygène augmente.

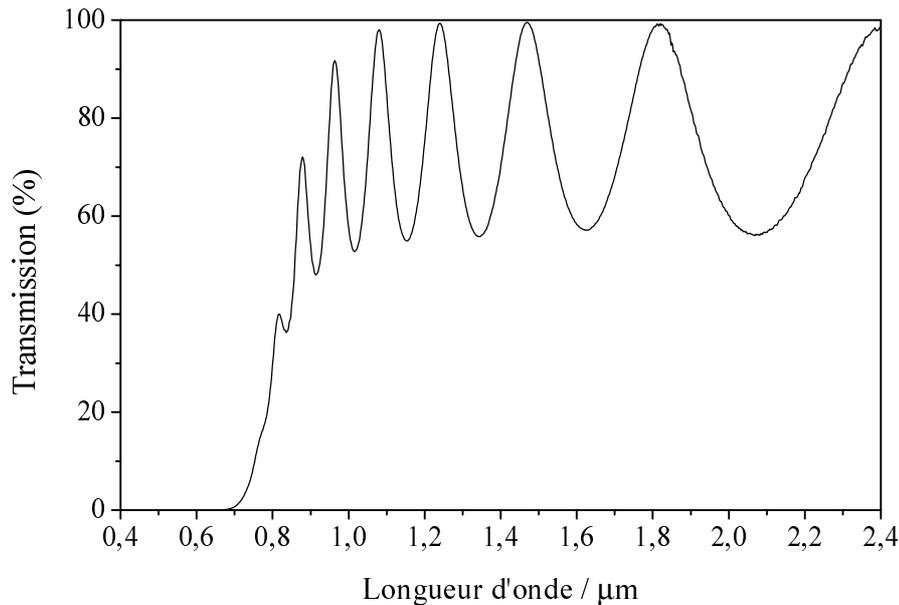


FIGURE II.2.9. – Exemple de spectre de transmission d'une couche mince de a-CdTe:O.

6.2. Gap optique

Le gap optique E_g est déterminé par lissage des courbes en utilisant les lois [80] :

1. $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ dans le cas de couches polycristallines ; CdTe étant à gap direct ;
2. $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$ dans le cas de couches amorphes (loi de TAUC).

La valeur du gap optique est ainsi déterminée avec une incertitude d'environ 5 meV [48].

La figure II.2.11. (page 152) montre un exemple de détermination de E_g . La figure II.2.12. (page 153) donne les variations du gap optique E_g en fonction de la composition des couches en oxygène. On remarque qu'après une légère diminution, E_g devient vite une fonction croissante de la concentration en oxygène. La légère diminution du gap observable pour les faibles teneurs en oxygène peut être attribuée à l'amorphisation des couches. L'augmentation postérieure du gap peut s'expliquer par l'enrichissement des couches en liaisons Cd-O et Te-O, le tellurate de cadmium CdTeO_3 ayant un gap d'environ 4,0 eV [81].

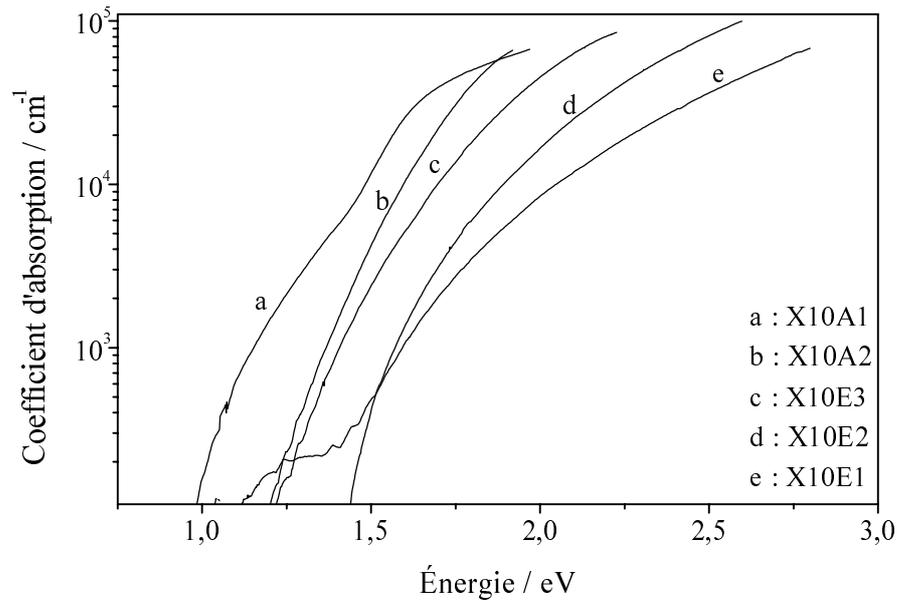


FIGURE II.2.10. – Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement pour différents échantillons.

6.3. Indice de réfraction

La figure II.2.13. (page 154) montre les variations de l'indice de réfraction n des couches en fonction de la longueur d'onde ainsi que le lissage des résultats expérimentaux par la loi de SELLMIEIER [82] :

$$n^2(\lambda) = n_{\text{IR}}^2 + \frac{b^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (2.7)$$

où n_{IR} est la valeur de l'indice optique extrapolée à l'infra-rouge et λ_0 la longueur d'onde caractéristique de l'oscillateur responsable de la dispersion proche IR.

La figure II.2.14. (page 155) montre la variation de n_{IR} en fonction de la concentration d'oxygène dans les couches.

On remarque qu'après une légère augmentation, n_{IR} devient une fonction décroissante de la quantité d'oxygène incorporé dans les couches. La croissance de n_{IR} , pour une teneur en oxygène $[\text{O}] < 20 \%$, est directement corrélée à la diminution du gap observée. Ce

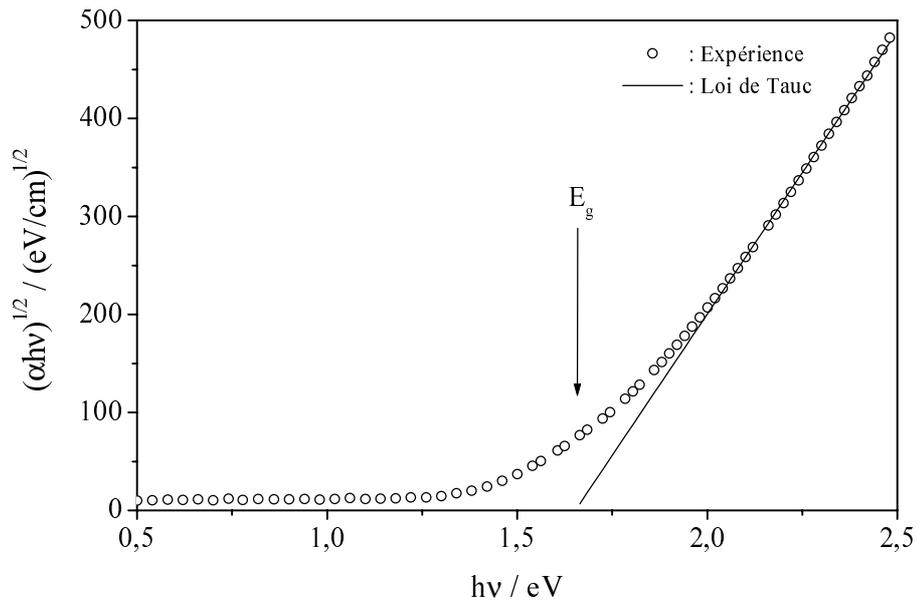


FIGURE II.2.11. – Exemple de détermination du gap optique utilisant la loi de TAUC.

phénomène classique est lié à l'augmentation de la concentration électronique et indique que de faibles concentrations d'oxygène rendent plus compactes les couches pulvérisées de CdTe. L'indice de réfraction n_{IR} étant directement lié à la densité des couches par la relation :

$$n_{IR}^2 = 1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{NpZ\lambda_0^2}{\pi} \quad (2.8)$$

on peut supposer que l'incorporation de l'oxygène dans les couches de a-CdTe provoque, pour une teneur en oxygène $[O] < 20 \%$, une diminution de la densité des couches.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de densité en utilisant la réflectométrie dans le domaine des rayons X.

Les données de la figure II.2.13. (page 154) permettent aussi de déterminer la valeur moyenne de la longueur d'onde λ_0 caractéristique de l'oscillateur responsable de la dispersion proche IR :

$$\lambda_0 = (0,48 \pm 0,06) \mu\text{m} \quad (2.9)$$

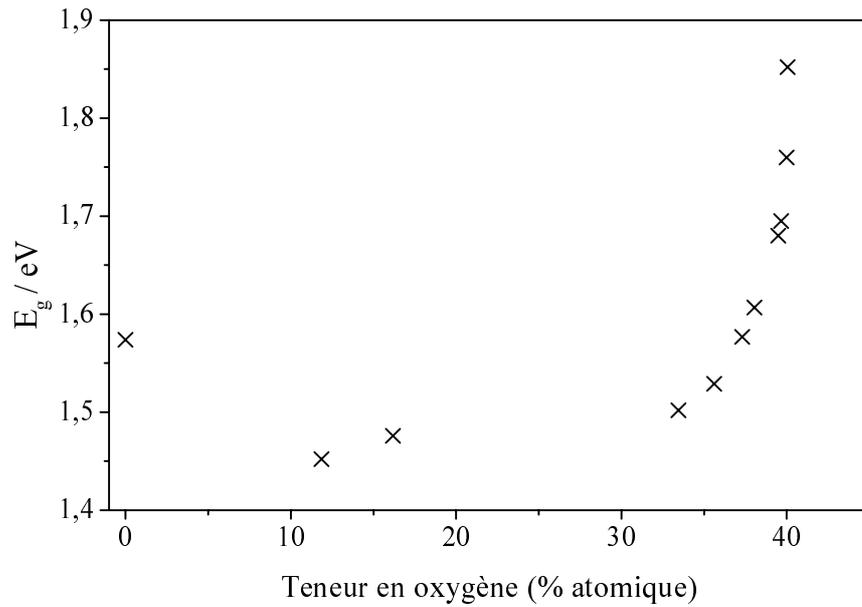


FIGURE II.2.12. – Variation du gap optique en fonction de la teneur en oxygène.

7. Réflectométrie des rayons X

Dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction complexe peut s'écrire sous la forme, i désignant le nombre complexe de module 1 et d'argument $\pi/2$:

$$\underline{n} = 1 - n' + i n'' \quad (2.10)$$

avec :

$$n' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc_0^2} \frac{\lambda^2 N (Z + \Delta f')}{2\pi} \quad (2.11)$$

$$n'' = \frac{\lambda \mu}{4\pi} \quad (2.12)$$

où μ est le coefficient d'absorption des rayons X par le matériau et $\Delta f'$ partie réelle de la correction de dispersion. $\lambda = 0,154$ nm est la longueur d'onde moyenne du rayonnement X utilisé. Ainsi, dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction réel $n = 1 - n'$ est inférieur à 1. Il en résulte que lorsqu'un faisceau de rayons X tombe sur la surface de séparation entre

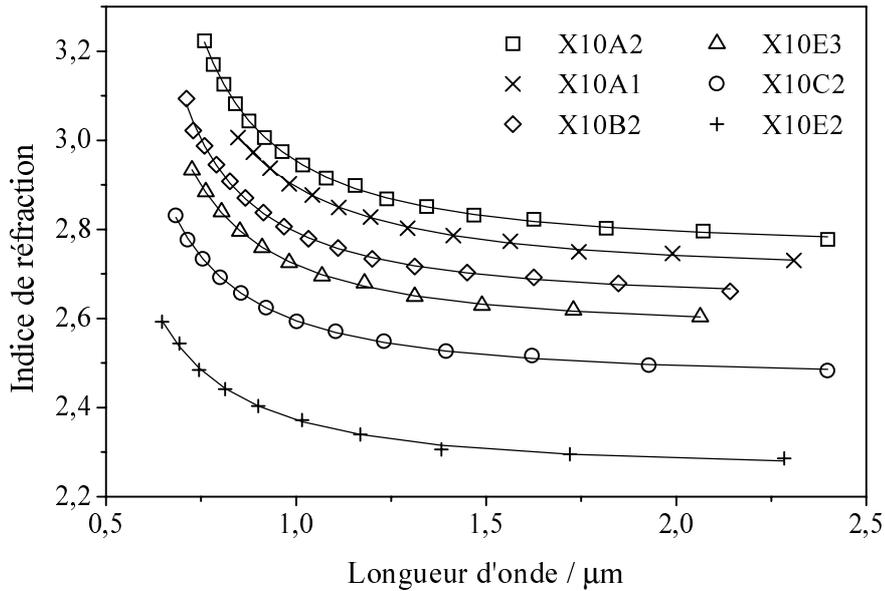


FIGURE II.2.13. – Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différents échantillons.

l'air et un matériau d'indice complexe \underline{n} sous un angle d'incidence $i = \pi/2 - \alpha$ supérieur à un angle critique $i_c = \pi/2 - \alpha_c$ avec $\alpha_c = \sqrt{2n'}$, le faisceau de rayons X subit une réflexion totale.

Ce comportement peut être observé sur la courbe représentative de la réflectivité R des couches en fonction de l'angle d'attaque α reportée figure II.2.15. (page 156). Cette courbe présente un point d'inflexion au point d'abscisse $\alpha = \alpha_c$ ce qui permet de déterminer α_c avec une bonne précision.

Pour comparer les résultats obtenus à partir des mesures de transmission optique et ceux obtenus à l'aide de la réflectométrie des rayons X, nous avons tracé l'évolution de $n_{\text{IR}}^2 - 1$ en fonction de α_c^2 pour les différents échantillons étudiés. La théorie prévoit une proportionnalité entre les deux grandeurs conformément à la relation :

$$\frac{n_{\text{IR}}^2 - 1}{\alpha_c^2} = \frac{pZ}{Z + \Delta f'} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2 \quad (2.13)$$

La figure II.2.16. (page 157) montre l'accord entre les résultats expérimentaux et la

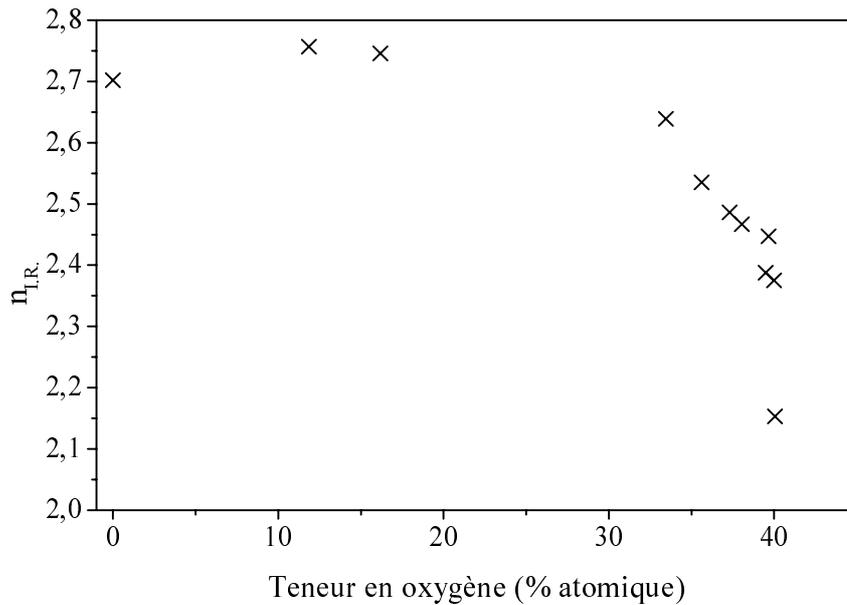


FIGURE II.2.14. – Variation de la valeur extrapolée à l'IR de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en oxygène des couches.

théorie. La droite théorique passant par l'origine et le point correspondant aux valeurs de CdTe cristallin [81, 83].

En utilisant les valeurs de λ et λ_0 données ci-dessus ainsi que $\Delta f' = -1,8$ [14], on détermine le nombre d'électrons par unité CdTe qui répond à l'excitation IR-visible $pZ \approx 1,94$. Cette valeur est très proche de celle $pZ = 2$ obtenue dans le cas du monocristal de CdTe.

8. Conclusion

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour montrer que les couches minces de tellure de cadmium préparées par pulvérisation cathodique diode radiofréquence ont une structure amorphe lorsqu'elles sont déposées sous plasma contenant du diazote. La spectroscopie de photoémission induite par les rayons X nous a permis de déterminer la composition chimique des couches et de montrer que la quantité d'oxygène incorporé dans les couches augmente avec la pression partielle de diazote qui règne dans l'enceinte de

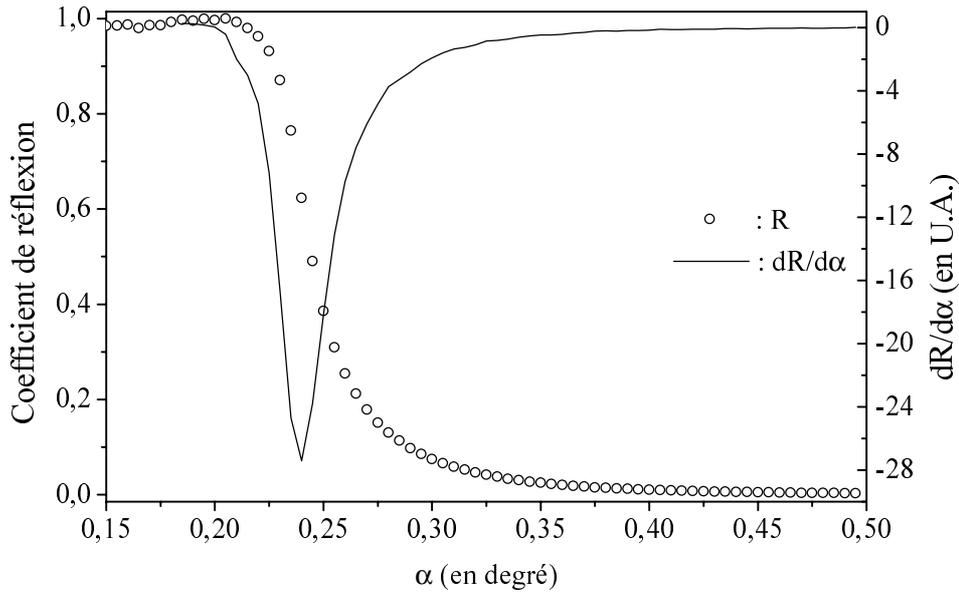


FIGURE II.2.15. – Variation du coefficient de réflexion dans le domaine des rayons X en fonction de l'angle d'attaque.

pulvérisation pendant le dépôt. La même technique (XPS) nous a aussi permis d'étudier la nature des liaisons engagées par l'oxygène incorporé dans les couches. À ce propos nous avons montré que l'oxygène incorporé établit des liaisons chimiques aussi bien avec les atomes de tellure qu'avec ceux de cadmium.

À partir des relevés de spectres de transmission optique nous avons pu déterminer les constantes optiques des couches et suivre leur évolution en fonction de la concentration d'oxygène dans les échantillons. La réflectométrie des rayons X nous a permis de suivre l'évolution de la densité électronique des couches préparées et d'établir la corrélation avec les variations des constantes optiques.

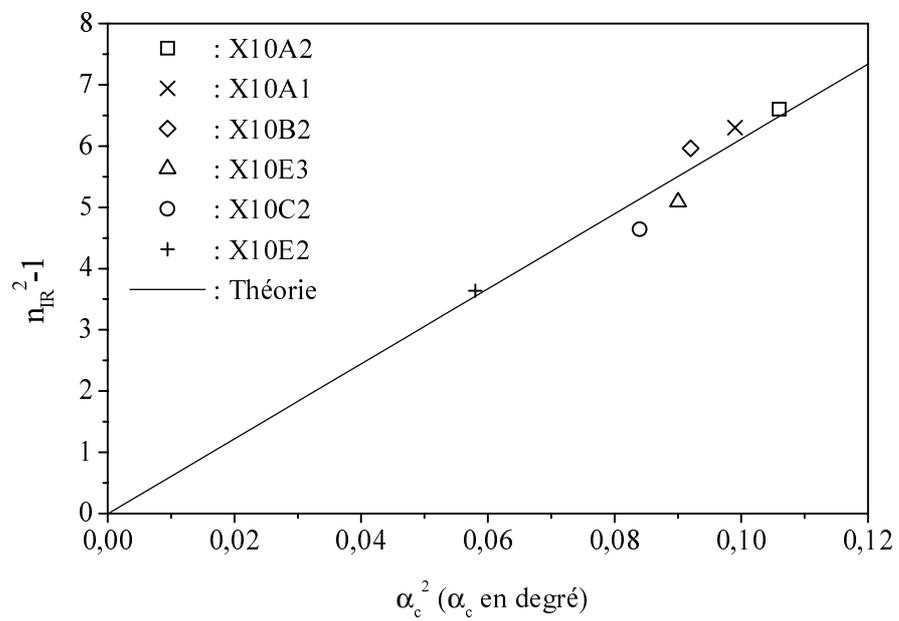


FIGURE II.2.16. – Corrélation entre les mesures dans l'IR et dans le domaine des rayons X.

Chapitre 3

Traitement plasma de la surface des couches minces de CdTe

1. Introduction

Les propriétés physico-chimiques des surfaces et interfaces peuvent avoir une influence capitale sur les propriétés des contacts et des barrières dans les dispositifs à semi-conducteurs [84–86]. Ceci est dû en grande partie aux impuretés résiduelles et aux défauts qui induisent des niveaux donneurs et/ou accepteurs localisés près de la surface [87, 88].

Pour tenter de réduire l'activité électrique de ces centres, des chercheurs ont soumis la surface de CdTe à un traitement en présence de dihydrogène [89] qui s'incorpore alors à la surface. D'autres chercheurs ont reporté les résultats de l'étude de la formation d'oxyde à la surface de CdTe et $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [78, 90].

Pour notre part, nous nous sommes intéressé à l'effet d'un plasma oxydant sur la surface de couches minces de CdTe. Le plasma considéré dans cette étude est constitué d'un mélange d'argon, de diazote et de dioxygène.

2. Préparation des échantillons

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été préparées par pulvérisation cathodique diode radiofréquence dans un système du type ALCATEL SCM 451, décrit dans les références [91, 92] et équipé d'un générateur radiofréquence du type ALCATEL ARF 601 à 13,56 MHz.

Les films ont été déposés à partir d'une cible polycristalline de CdTe, de pureté 5 N, de 10 cm de diamètre, sous une atmosphère d'argon (Ar) de pureté 5 N.

Afin d'éliminer une éventuelle couche superficielle contaminée par l'atmosphère ambiante (oxygène, carbone...), la cible est prépulvérisée pendant une durée de 15 minutes avant chaque dépôt.

Avant d'introduire le gaz de pulvérisation, la pression dans l'enceinte est abaissée jusqu'à 5×10^{-7} hPa à l'aide d'une pompe secondaire à diffusion d'huile de type ALCATEL 6250 et d'une pompe primaire à palettes de type ALCATEL 2033. La distance entre la cible et les substrats a été fixée à 6,5 cm et le porte-substrats relié à la masse. Le tableau II.3.1. donne les paramètres de dépôt des échantillons utilisés.

Afin d'étudier l'influence du plasma sur leurs propriétés, les échantillons X10A1 et X11G1 ont séjégé, après leur dépôt, dans un plasma oxydant dont la composition est donnée par le tableau II.3.2.

3. Mise en évidence de l'effet du plasma

La figure II.3.1. montre les spectres de réflectivité dans le domaine des rayons X de deux échantillons de CdTe déposés tous les deux sans addition intentionnelle de O₂ ni de N₂.

À la différence de l'échantillon X11G4, l'échantillon X10A1 a séjégé, après son dépôt,

Échantillon	Substrat	Pressions (hPa)			Densité de puissance (W.cm ⁻²)	Tension cible (V)	Durée de dépôt (min)
		O ₂ (×10 ⁵)	N ₂ (×10 ⁴)	Ar (×10 ³)			
X10A1	C7059	1,6	0,6	9,9	0,637	-640	120
X11G4	C7059	6,0	2,4	9,7	0,637	-640	120
X11G1	Si(111)	6,0	2,4	9,7	0,637	-640	5
X11G3	Si(111)	6,0	2,4	9,7	0,637	-640	5

TABLEAU II.3.1. – Paramètres de dépôt des échantillons.

Échantillon	Substrat	Pressions (hPa)			Densité de puissance (W.cm ⁻²)	Tension cible (V)	Durée de traitement (min)
		O ₂ (×10 ⁵)	N ₂ (×10 ⁴)	Ar (×10 ³)			
X10A1	C7059	1,6	4,8	9,5	0,637	-640	120
X11G1	Si(111)	6,0	50	5,0	0,637	-640	15

TABLEAU II.3.2. – Paramètres de traitement des échantillons.

dans un plasma oxydant ($\text{Ar}+\text{N}_2+\text{O}_2$) pendant une durée de 2 heures.

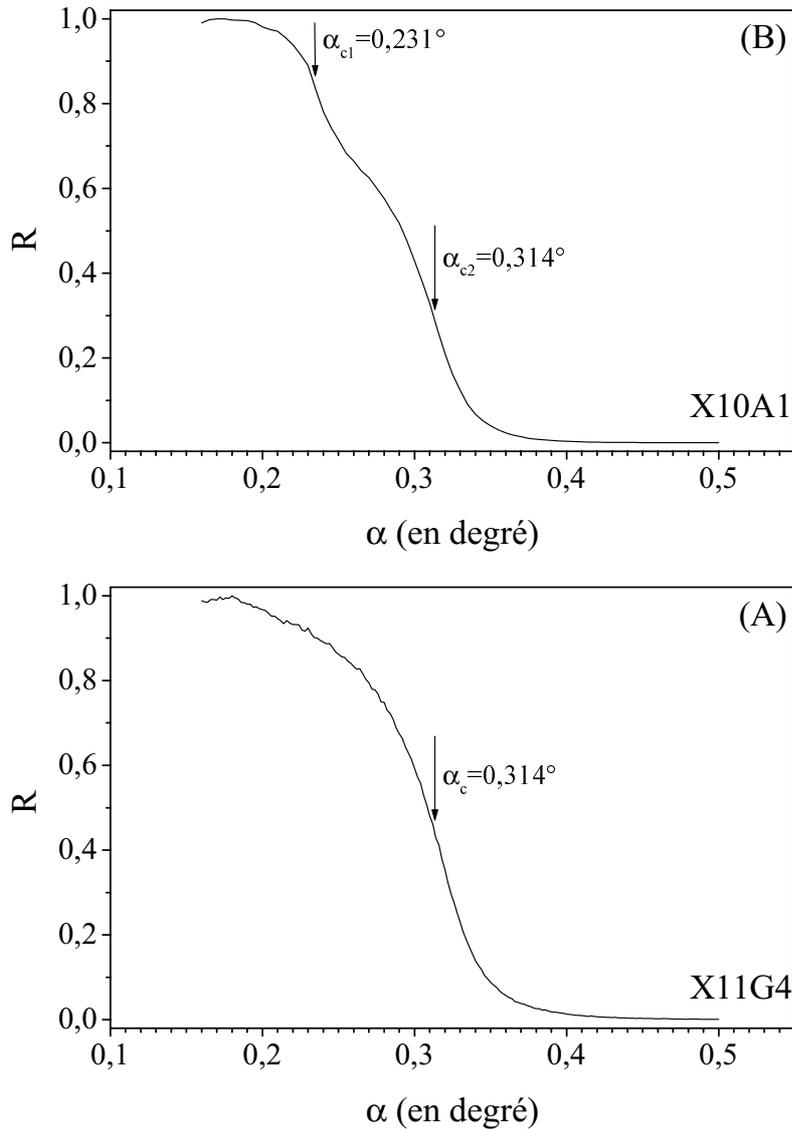


FIGURE II.3.1. – Spectre de réflectivité dans le domaine des rayons X des échantillons X11G4 (A) et X10A1 (B).

On remarque que le spectre de réflectivité de l'échantillon X10A1 présente deux fronts de pénétration autour des angles critiques $\alpha_{c,1} = 0,231^\circ$ et $\alpha_{c,2} = 0,314^\circ$ alors que celui de l'échantillon X11G4 ne présente qu'un seul front de pénétration situé à $\alpha_c = \alpha_{c,2} = 0,314^\circ$ correspondant au tellure de cadmium CdTe.

L'apparition du front de réflectivité à $0,231^\circ$ suggère que la surface de l'échantillon X10A1 exposé au plasma oxydant est formée d'une couche de densité plus faible que celle

de CdTe (figure II.3.1. (B)) correspondant probablement à un oxyde de CdTe.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons relevé les spectres XPS de l'échantillon X10A1 afin de déterminer la composition chimique de la surface.

4. Composition chimique de la surface

La figure II.3.2. montre les spectres XPS de survol de l'échantillon X10A1 obtenus avant et après abrasion. L'échantillon X10A1 a été déposé sans addition intentionnelle de O_2 ni de N_2 et a siégé, après son dépôt, dans un plasma oxydant ($Ar+N_2+O_2$) pendant une durée de 2 heures.

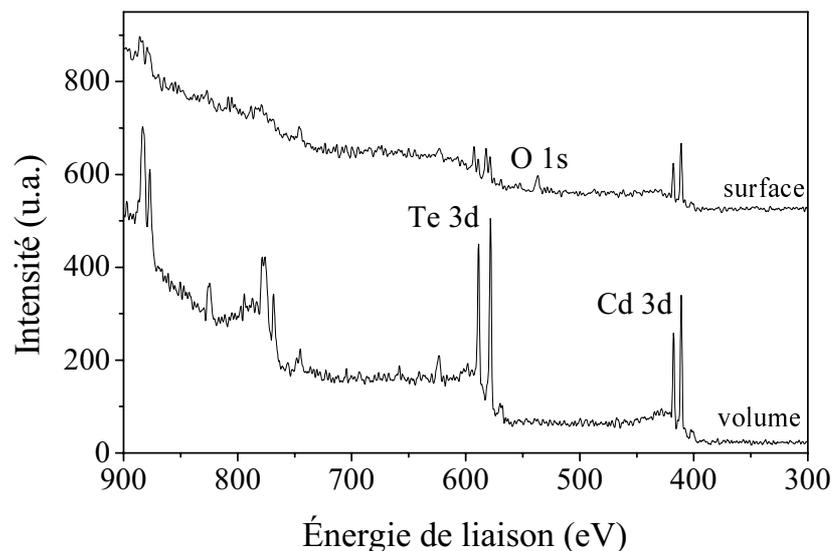


FIGURE II.3.2. – Spectres XPS de survol de l'échantillon X10A1 avant (*surface*) et après (*volume*) abrasion.

En plus des pics des niveaux de cœur Cd $3d_{3/2}$, Cd $3d_{5/2}$, Te $3d_{3/2}$ et Te $3d_{5/2}$, présents également sur le spectre relevé après abrasion, le spectre relevé avant abrasion présente le pic du niveau de cœur O 1s de l'oxygène. Ceci montre que la surface de CdTe subit une oxydation lorsqu'elle est exposée à un plasma contenant le mélange (N_2+O_2).

Nous avons déterminé la composition en oxygène de la surface pour différents temps

d'exposition au plasma oxydant. La figure II.3.3. montre l'augmentation de la composition de la surface en oxygène en fonction du temps d'exposition dans le plasma oxydant.

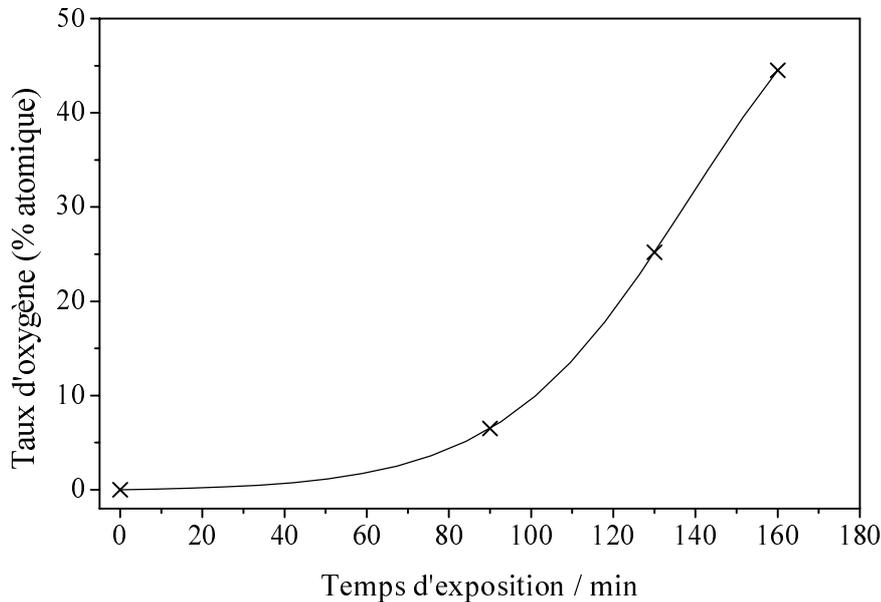


FIGURE II.3.3. – Évolution du taux d'oxygène de la surface de CdTe en fonction du temps d'exposition au plasma oxydant.

5. Texture des couches

Pour étudier la texture des couches préparées nous avons relevé les spectres de réflectivité dans le domaine des rayons X de deux échantillons X11G1 et X11G3 tous deux déposés sans addition intentionnelle de O_2 ni de N_2 .

À la différence de l'échantillon X11G3 qui a été retiré de la chambre de pulvérisation immédiatement après son dépôt, l'échantillon X11G1 a séjourné, après dépôt, dans le plasma oxydant pendant une durée de 15 minutes.

Les spectres de réflectivité dans le domaine des rayons X de ces deux échantillons (figure II.3.5.) présentent, après les paliers de réflexion totale, des oscillations de KIESSIG [93–95] dues aux interférences des ondes réfléchies par les différentes interfaces présentes dans les films.

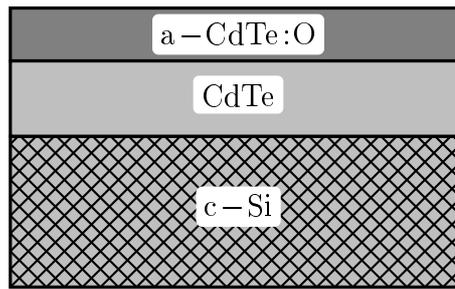


FIGURE II.3.4. – *Modèle d'empilement de couches utilisé pour la simulation du spectre de réflectivité.*

Pour déterminer les épaisseurs et les rugosités de surface et d'interface, nous avons simulé [96] les courbes de réflectivité en utilisant l'empilement de couches représenté figure II.3.4. et un modèle de rugosité du type DEBBYE-WALLER [15].

On peut remarquer sur les spectres de la figure II.3.5. l'excellent accord entre les mesures expérimentales et les courbes simulées. La première donnée précieuse que l'on peut obtenir à partir de la simulation des courbes de réflectivité est *l'épaisseur d* de la couche superficielle d'oxyde de tellure de cadmium. Cette épaisseur vaut 2,9 nm pour l'échantillon X11G3 non exposé au plasma oxydant alors qu'elle atteint 10,9 nm pour X11G1 qui a été exposé au plasma oxydant pendant une courte durée de 15 minutes.

La simulation des courbes de réflectivité permet d'obtenir un paramètre tout aussi important, à savoir *la rugosité de surface* de l'échantillon. Ainsi pour l'échantillon X11G3, non exposé, la rugosité de surface vaut 1,1 nm alors qu'elle ne dépasse pas 0,6 nm pour l'échantillon X11G1 qui a été exposé pendant une durée de 15 minutes au plasma oxydant. Le tableau II.3.3. résume les paramètres physiques des échantillons X11G1 et X11G3.

Échantillon	Épaisseur d (nm)	Rugosité de surface σ (nm)
X11G3 (non traité)	2,9	1,1
X11G1 (traité 15 min)	10,9	0,6

TABLEAU II.3.3. – *Épaisseur d et rugosité de surface σ des couches minces de CdTe.*

Ainsi peut-on affirmer que l'exposition des couches minces de CdTe au plasma oxydant (Ar+N₂+O₂) a deux conséquences sur la structure superficielle des couches. Tout d'abord elle entraîne une oxydation en surface de ces couches sur une profondeur qui augmente avec le temps d'exposition ensuite. Mais surtout, elle permet une *nette diminution* de la rugosité de surface des couches.

6. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la surface des couches exposées au plasma oxydant subit deux modifications importantes :

- tout d'abord une oxydation sur une profondeur qui augmente avec la durée de l'exposition ;
- mais aussi une nette diminution de la rugosité de surface.

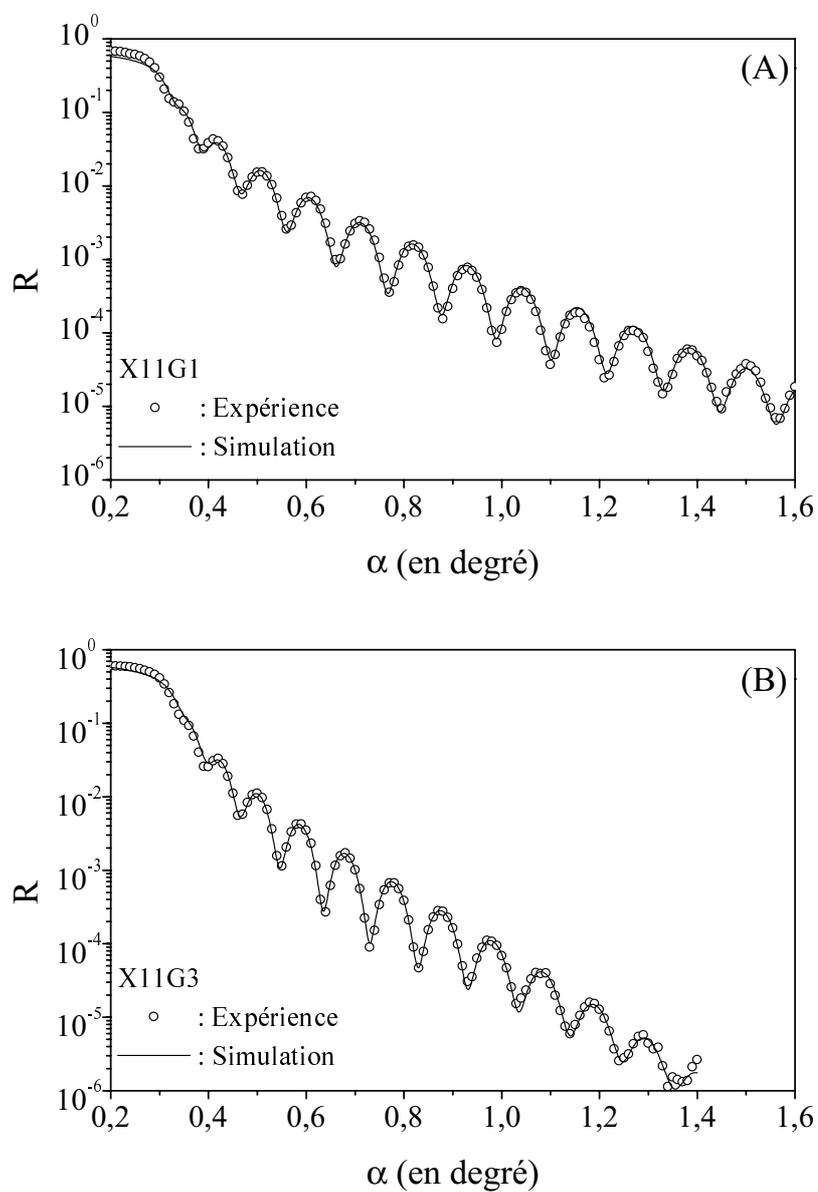


FIGURE II.3.5. – Spectre de réflectivité dans le domaine des rayons X des échantillons X11G1 (A) et X11G3 (B).

Chapitre 4

Préparation et caractérisation de couches minces de CdTeO_3

1. Introduction

Les hétérostructures métal/semi-conducteur et semi-conducteur/semi-conducteur jouent un rôle important dans la technologie des dispositifs électroniques et optoélectroniques ainsi que ceux dédiés à la conversion photovoltaïque [61–63, 65, 81, 97–101].

Dans tous ces dispositifs, les états localisés induits au niveau des interfaces jouent un rôle important, souvent néfaste malheureusement, dans la détermination des performances de ces dispositifs. D'autre part, les éventuelles réactions chimiques au niveau de ces interfaces réduisent, en général, considérablement la durée de vie de ces dispositifs. Pour contrôler cette activité indésirable au niveau des interfaces, les oxydes de semi-conducteurs non réactifs peuvent être utilisés dans ces dispositifs, par exemple dans les cellules solaires. On obtient ainsi les structures métal/isolant/semi-conducteur (MIS) et semi-conducteur/isolant/semi-conducteur (SIS). La couche isolante est alors appelée couche de passivation car elle permet, entre autres, de réduire les réactions aux interfaces ce qui favorise le prolongement de la durée de vie de ces dispositifs [102].

Ainsi dans le cas du tellure de cadmium qui nous intéresse dans cette étude, il a été montré que l'oxydation thermique à l'air libre de la surface de couches minces de CdTe permet d'améliorer les performances des cellules solaires à base de CdTe [68, 103].

La possibilité de faire croître une couche d'oxyde comme CdTeO₃ ou CdTe₂O₅ sur CdTe au lieu de l'oxydation thermique de CdTe [81, 103] revêt une grande importance car elle devrait élargir le champ des applications de ces matériaux. En effet, la maîtrise de la croissance de telles phases sur des couches minces de CdTe permettrait d'ouvrir le champ d'application de ces phases comme couche isolante dans les cellules solaires à base de CdTe. Ceci permettrait d'améliorer les performances et de réduire les réactions aux interfaces.

D'autre part les oxydes de semi-conducteurs jouent un rôle très important dans la technologie des dispositifs micro-électroniques à base de semi-conducteurs telle que la VLSI (Very Large Scale of Integration). À cet égard les oxydes de CdTe, en particulier CdTeO₃ du fait de sa grande stabilité [81, 104], pourraient jouer un rôle analogue à celui joué par SiO₂ dans la technologie au Silicium.

Nous avons montré [60, 105] que des oxydes amorphes de CdTe peuvent être préparés par pulvérisation cathodique diode radiofréquence. De telles couches sont obtenues par pulvérisation d'une cible de CdTe dans un plasma oxydant contenant de l'argon, du dioxygène et du diazote. La teneur en oxygène des couches obtenues dépend de la pression partielle du dioxygène mais aussi, et surtout, de celle du diazote qui agit comme catalyseur de l'oxydation de CdTe. Dans ce travail nous exposons les résultats obtenus lorsque l'on pousse l'oxydation à l'extrême. Nous montrons en particulier qu'il est possible de faire croître une couche polycristalline de CdTeO₃ sur CdTe par pulvérisation d'une cible de CdTe suivi d'un traitement thermique adéquat.

2. Préparation des échantillons

Toutes les couches minces utilisées dans cette étude ont été préparées par pulvérisation cathodique diode radiofréquence dans un système du type ALCATEL SCM 451, décrit en détail dans la partie I, chapitre 1 de ce mémoire.

Les couches ont été déposées sur des substrats de verre Corning (C7059) pour les échantillons destinés aux mesures de transmission optique de même pour ceux destinés à la caractérisation aux Rayons X (réflectométrie et diffraction). Les échantillons destinés aux analyses par XPS sont déposés sur substrats de silicium orientés (111).

Avant leur introduction dans l'enceinte de dépôt, les substrats sont nettoyés dans une cuve à ultrasons où ils sont trempés pendant une dizaine de minutes d'abord dans de l'eau distillée puis l'acétone, le trichloroéthylène et en fin l'éthanol. Ils sont ensuite séchés dans un courant d'air anhydre. Avant le dépôt, les substrats sont préchauffés pendant une trentaine de minutes sous vide secondaire. Cette précaution permet de dégazer les substrats ce qui favorise l'adhérence des couches déposées.

Les films ont été déposés à partir d'une cible polycristalline de CdTe, de haute pureté 5N (99,999 %), de 10 cm de diamètre. Afin d'éliminer une éventuelle couche superficielle contaminée par l'atmosphère ambiante (oxygène, carbone...), la cible est prépulvérisée pendant une durée de 15 minutes avant chaque dépôt.

Avant d'introduire les gaz de pulvérisation, la pression dans l'enceinte est abaissée jusqu'à 5×10^{-5} Pa à l'aide d'une pompe secondaire à diffusion d'huile de type ALCATEL 6250 et d'une pompe primaire à palettes de type ALCATEL 2033. La distance entre la cible et les substrats a été fixée à 6,5 cm et le porte-substrats relié à la masse. La pression totale au cours du dépôt a été fixée à 1 Pa. Tous les gaz utilisés lors des dépôts ont une pureté initiale

5N. Le tableau II.4.1. résume les conditions de dépôt des différentes couches.

Couches	Pressions (Pa)			Densité de puissance R.F. (W.cm ⁻²)	Tension de polarisation (V)	Durée de dépôt (min)
	O ₂	N ₂	Ar			
CdTe	≈ 0	≈ 0	≈ 1	3,183	-1040	30
CdTeO ₃	0,2	0,8	≈ 0	0,637	-640	240

TABLEAU II.4.1. – Paramètres de dépôt.

On peut noter, avant d'aller plus loin, que la composition du gaz de pulvérisation utilisé (1/5 O₂ + 4/5 N₂) correspond à celle de l'air. L'air purifié pourrait donc être utilisé pour réaliser ces dépôts au lieu du diazote N₂ et le dioxygène O₂ purs.

Deux séries d'échantillons ont été préparées suivant la procédure décrite ci-dessus. La première série est composée d'échantillons de structure CdTeO₃/C7059 ou CdTeO₃/Si(111) destinés à l'étude des propriétés intrinsèques des couches de CdTeO₃ alors que la seconde série comprend les échantillons de structure CdTeO₃/CdTe/C7059 destinés à l'étude de la croissance de CdTeO₃ sur CdTe. Nous allons commencer tout d'abord par exposer quelques résultats concernant des propriétés intrinsèques des couches minces de CdTeO₃ (§§ 3., 4., 5. et 6.) avant de passer à l'étude de la croissance de CdTeO₃ sur CdTe (§ 7.).

Tous les recuits thermiques ont été effectués dans une atmosphère inerte d'argon sous une pression d'environ 0,1 Pa. Ils ont été réalisés dans une enceinte à vide où la pression a été préalablement abaissée jusqu'à environ 1 mPa à l'aide d'un groupe de pompage composé d'une pompe secondaire à diffusion d'huile et d'une pompe primaire à palettes.

3. Composition chimique des couches

Comme précédemment, la composition chimique des couches obtenues a été déterminée par XPS en utilisant les intensités des pics Cd 3d_{5/2}, Te 3d_{5/2} et O 1s en tenant compte des

sections efficaces de diffusion de chacun de ces éléments [75, 105].

Pour les couches brutes, la composition obtenue est 22 % en Cd, 23 % en Te et 55 % en O. En tenant compte de l'incertitude expérimentale de la méthode de dosage utilisée ($\approx 5\%$), on peut conclure que les couches minces de CdTeO₃ préparées par cette méthode sont quasi-stœchiométriques.

Après un recuit thermique à 420 °C pendant 2 heures¹, cette composition devient 21 % en Cd, 21 % en Te et 58 % en O ce qui correspond bien à la composition chimique de CdTeO₃ abstraction faite des incertitudes de la méthode ($\approx 5\%$).

Ces résultats sont en très bon accord avec le diagramme de phase du système ternaire Cd–Te–O qui montre la grande stabilité de CdTeO₃ par rapport aux autres oxydes et tellures [104].

4. Propriétés structurales des couches minces de CdTeO₃

Les spectres de diffraction classique de la structure CdTeO₃/C7059 sont reportés figure II.4.1.

On peut remarquer que l'échantillon brut est très mal cristallisé. Son spectre de diffraction classique (figure II.4.1. a) présente un pic de faible intensité à $\theta = 14,7^\circ$. Ce pic peut être attribué à la famille des plans réticulaires (200) de la phase monoclinique $\alpha - \text{CdTeO}_3$ [106].

Nous avons fait subir des traitements thermiques dans une atmosphère d'argon ($p \approx 0,1 \text{ Pa}$) pendant une durée fixe de 2 heures à différents échantillons du type CdTeO₃/C7059 tous déposés dans les mêmes conditions.

Le recuit à 350 °C (spectre b) n'améliore pas la cristallinité de l'échantillon mais provoque

1. Le choix des conditions de recuit est explicité dans le §4.

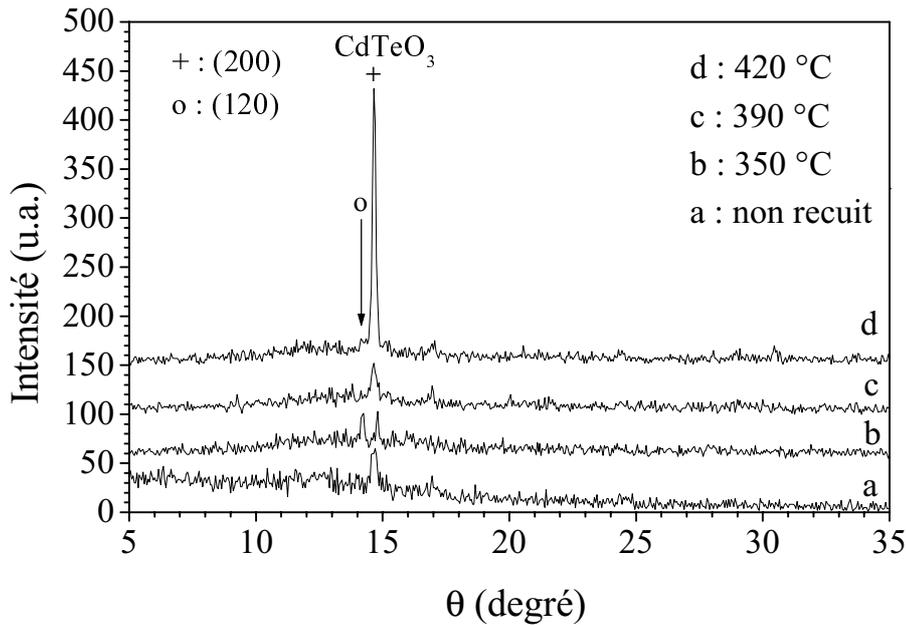


FIGURE II.4.1. – Spectres de diffraction des rayons X classique.

une réorientation partielle comme le montre l'apparition du pic à $\theta = 14,3^\circ$ attribué à la famille des plans réticulaires (120) de la phase α – CdTeO₃ [106].

Par contre le recuit de la structure CdTeO₃/C7059 à 420 °C favorise sa cristallisation et améliore sa texture comme le montre le spectre d de la figure II.4.1. La formule de SCHERRER [73] permet d'estimer la taille moyenne des cristallites à environ 70 nm.

Il faut noter qu'il est quasiment impossible de faire des recuits à des températures approchant ou dépassant les 500 °C car la perte de matière durant le recuit devient alors trop importante.

5. Permittivité diélectrique et résistivité des couches minces de a – CdTeO₃

La résistivité électrique ρ et la permittivité diélectrique relative ϵ_r des couches minces de CdTeO₃ amorphe (a – CdTeO₃) ont été déterminées à partir des mesures de capacité et de

conductance réalisées à l'aide d'un capacimètre du type Keithley 3330 LCZ meter. Pour cela nous avons préparé une série d'échantillons de structure AuCu/ α -CdTeO₃/AuCu. Les couches d'alliage Or-Cuivre (AuCu), de surface moyenne $\approx 0,4 \times 0,5 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur moyenne d'environ $0,5 \mu\text{m}$ ont été déposées par évaporation thermique sous vide secondaire.

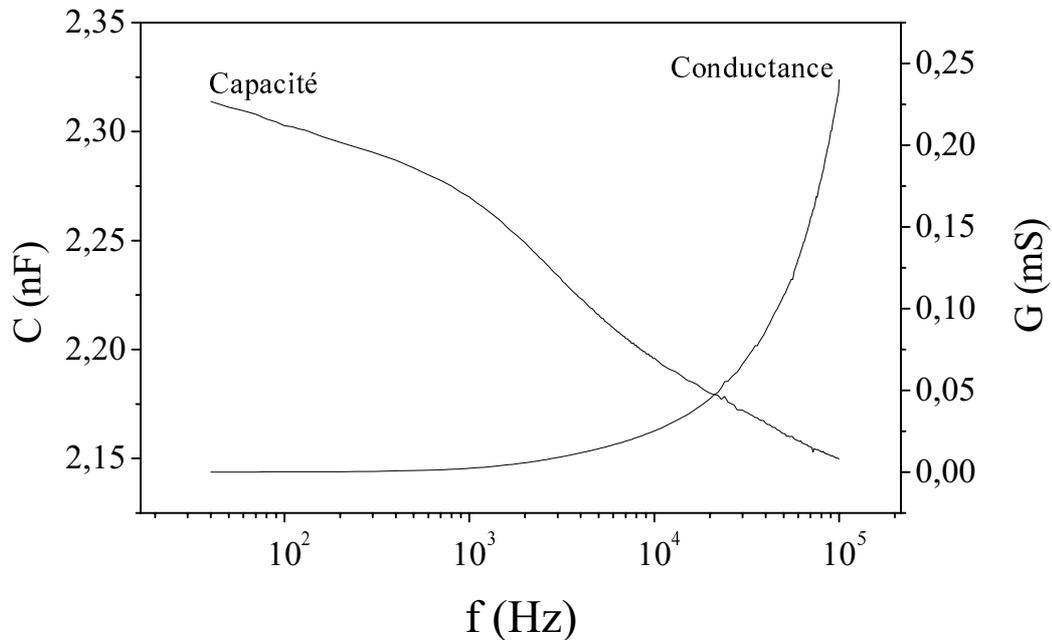


FIGURE II.4.2. – Variation de la capacité et de la conductance de la structure AuCu/ α -CdTeO₃/AuCu en fonction de la fréquence.

La figure II.4.2. montre les variations de la capacité C et de la conductance G des échantillons caractérisés en fonction de la fréquence. On déduit les valeurs de la permittivité diélectrique relative et de la résistivité électrique *extrapolées* au continu : $\epsilon_r \approx 16$ et $\rho \approx 3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$.

6. Propriétés optiques des couches minces de α -CdTeO₃

Dans ce paragraphe nous nous intéressons aux propriétés optiques des couches minces de α -CdTeO₃ dans deux domaines différents des ondes électromagnétiques.

Dans le domaine UV-VIS-PIR, les propriétés optiques des couches minces déterminent

en général les performances des dispositifs optoélectroniques.

Dans le domaine des rayons X notre motivation est tout autre. En effet, la connaissance des constantes optiques dans ce domaine est indispensable pour l'interprétation des spectres de diffraction des rayons X sous incidence rasante.

6.1. Dans le domaine UV–VIS–PIR

Les constantes optiques des couches minces de $a\text{-CdTeO}_3$ sont déterminées à partir du spectre de transmission de la structure $a\text{-CdTeO}_3/\text{C7059}$ (figure II.4.3.). Pour cela nous avons exploité les franges d'interférence qui apparaissent dans le spectre de transmission en suivant la méthode exposée à la partie I, chapitre 3.

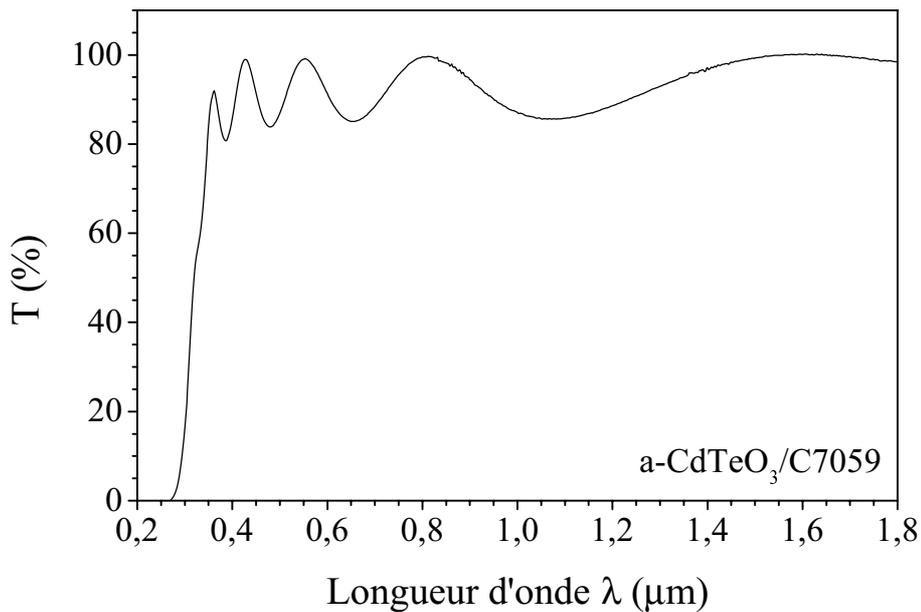


FIGURE II.4.3. – Spectre de transmission optique d'une structure $a\text{-CdTeO}_3/\text{C7059}$.

La figure II.4.3. montre un tel spectre normalisé par rapport au substrat C7059. Les oscillations du coefficient de transmission sont dues aux interférences entre les différentes ondes réfléchies sur les interfaces air/ $a\text{-CdTeO}_3$ et $a\text{-CdTeO}_3/\text{C7059}$. L'exploitation des franges d'interférence permet de déterminer l'épaisseur de la couche de $a\text{-CdTeO}_3$

ainsi que son indice de réfraction pour différentes longueurs d'onde [47, 48, 50].

La figure II.4.4. montre ces variations ainsi que l'ajustement des résultats par la loi de SELLMEIER. La valeur de l'indice de réfraction extrapolée à l'IR est déduite avec une précision de l'ordre de 1% [48].

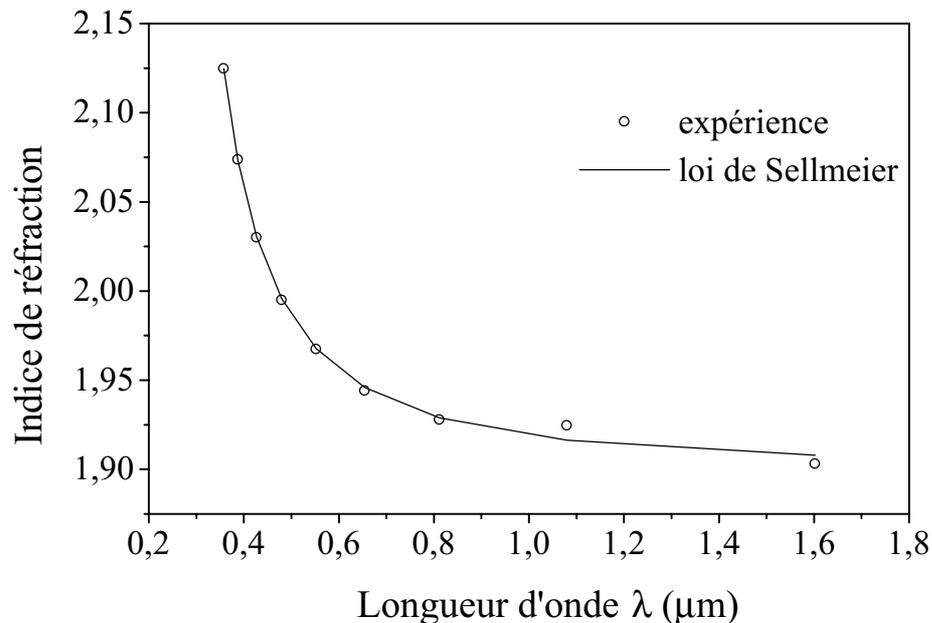


FIGURE II.4.4. – Variation de l'indice de réfraction d'une couche de α -CdTeO₃ en fonction de la longueur d'onde.

La figure II.4.5. montre les variations du coefficient d'absorption α de α -CdTeO₃ en fonction de la longueur d'onde. On peut remarquer, en particulier, la faible valeur de α dans le visible et le proche infrarouge. En effet, à l'œil nu les couches sont quasi totalement transparentes dans le visible.

On en déduit ensuite le gap optique de α -CdTeO₃ en utilisant la loi de TAUC [80] $(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g)$. L'incertitude sur cette mesure n'excède guère 5 meV [48].

L'épaisseur et les constantes optiques de l'une des couches de α -CdTeO₃ étudiées sont reportées tableau II.4.2.

On peut remarquer la valeur relativement importante du gap optique des couches minces

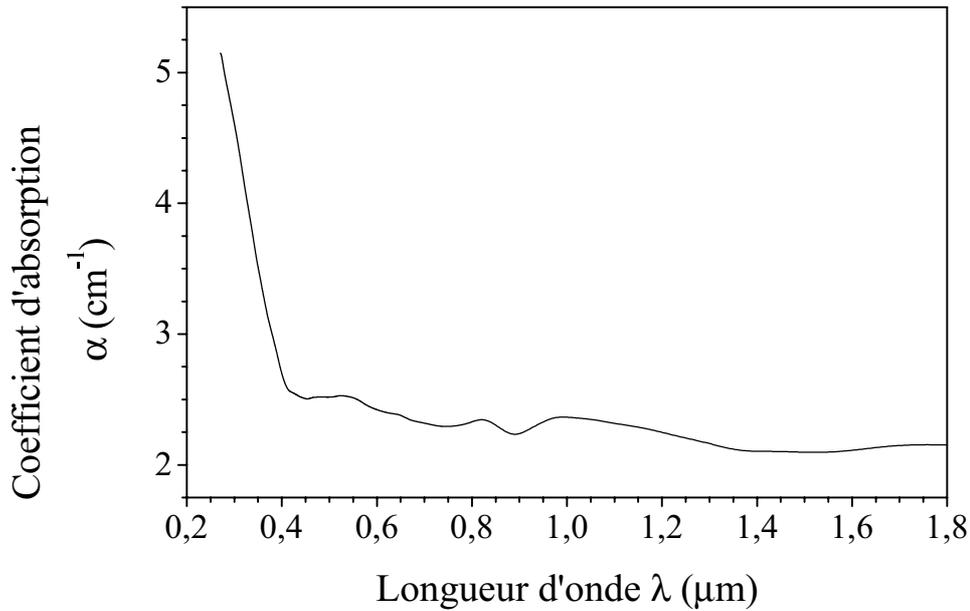


FIGURE II.4.5. – Variation du coefficient d'absorption d'une couche mince de a – CdTeO₃ en fonction de la longueur d'onde.

Épaisseur	d	=	$(420,9 \pm 1,2)$ nm
Indice de réfraction extrapolé à l'I.R.	n_{IR}	=	$1,90 \pm 0,02$
Gap optique	E_g	=	$(3,910 \pm 0,005)$ eV

TABLEAU II.4.2. – Constantes optiques et épaisseur d'une couche mince de a – CdTeO₃.

de a – CdTeO₃ en accord avec l'aspect transparent de ces couches dans le domaine visible du rayonnement électromagnétique.

6.2. Dans le domaine des rayons X

La connaissance des constantes optiques des couches de a – CdTeO₃ dans le domaine des rayons X est indispensable pour la bonne interprétation et l'exploitation des spectres de diffraction des rayons X sous incidence rasante (§ 7).

Pour déterminer les constantes optiques des couches minces de a – CdTeO₃ dans le domaine des rayons X, nous avons relevé des spectres de réflectivité de la structure a – CdTeO₃/C7059. La figure II.4.6. représente les variations du coefficient de réflexion R d'une telle

structure en fonction de l'angle d'attaque $\alpha = \pi/2 - i$, complément à $\pi/2$ de l'angle d'incidence i .

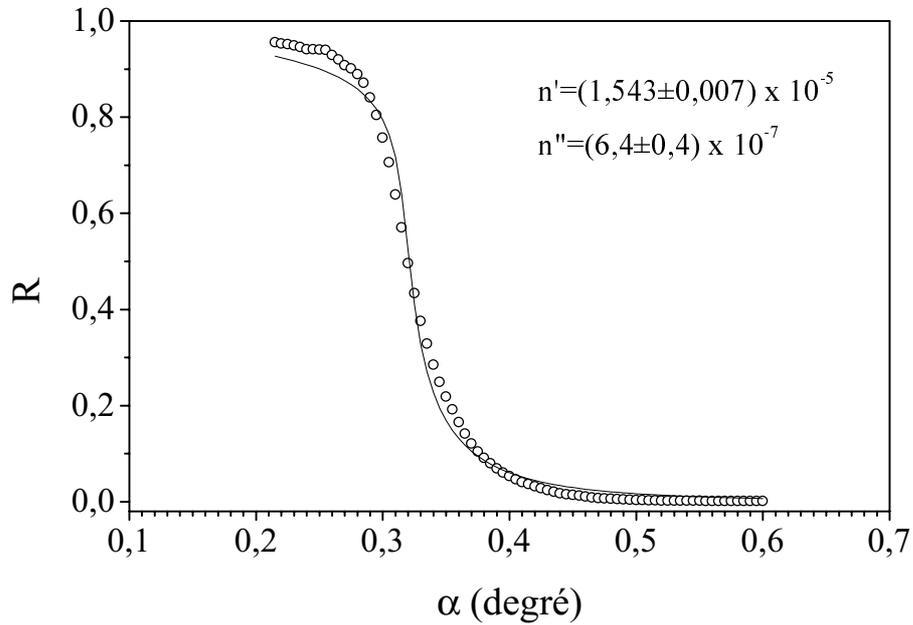


FIGURE II.4.6. – Spectre de réflectivité de α -CdTeO₃ dans le domaine des rayons X.

La forme de la courbe $R(\alpha)$, peut être interprétée en remarquant que, dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction complexe peut s'écrire sous la forme

$$\underline{n} = 1 - n' + i n'' \quad (4.1)$$

où i désigne le nombre complexe de module 1 et d'argument $\pi/2$. n' et n'' sont de l'ordre de 10^{-5} et 10^{-6} respectivement.

Il en résulte que dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction réel $n = 1 - n'$ est légèrement inférieur à 1. Ainsi lorsqu'un faisceau de rayons X tombe sur la surface de séparation entre l'air et un matériau d'indice complexe \underline{n} sous un angle d'incidence $i = \pi/2 - \alpha$ supérieur à l'angle critique $i_c = \pi/2 - \alpha_c$ tel que $\alpha_c = \sqrt{2n'}$, le faisceau de rayons X subit une réflexion totale (figure II.4.6.).

En utilisant les formules de FRESNEL [107], nous avons montré (partie I, chapitre 2)

que pour une couche mince supposée sans rugosité et d'épaisseur suffisante de l'ordre ou supérieure à 200 nm, le coefficient de réflexion R peut se mettre en *incidence rasante* sous la forme

$$R = \frac{\alpha^2 - 2\alpha A + \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}}{\alpha^2 + 2\alpha A + \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}} \quad (4.2)$$

où A est donné par

$$A = \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n' + \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}} \quad (4.3)$$

Le relevé du spectre de réflectivité $R(\alpha)$ de la couche permet alors d'accéder à ses constantes optique n' et n'' dans le domaine des rayons X.

La figure II.4.6. montre le spectre de réflectivité d'une structure CdTeO₃/C7059 (cercles) ainsi que la courbe (en trait continu) permettant le meilleur ajustement à l'aide des équations (4.2) et (4.3). On en déduit que pour les couches minces de CdTeO₃ préparées pour cette étude, les constantes optiques n' et n'' valent respectivement $n' \approx 1,54 \times 10^{-5}$ et $n'' \approx 6,41 \times 10^{-7}$.

Nous avons montré également que l'intensité I_t du faisceau des rayons X transmis à l'intérieur de la couche varie en fonction de la profondeur z suivant la loi :

$$I_t(z) = I_t(0) \exp \frac{-z}{\tau(\alpha)} \quad (4.4)$$

où $\tau(\alpha)$ est profondeur de pénétration des rayons X dans la couche, donnée par :

$$\tau(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi n''} \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n' + \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}} \quad (4.5)$$

La grandeur $\tau(\alpha)$, homogène à une longueur, est appelée profondeur de pénétration des

rayons X dans la couche.

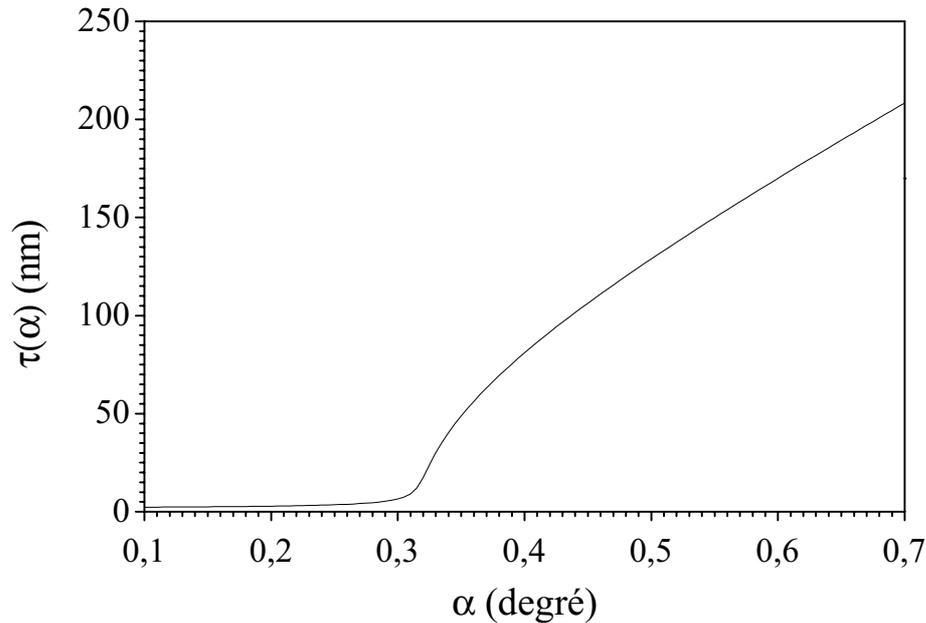


FIGURE II.4.7. – Variation de la profondeur de pénétration des rayons X en fonction de l'angle d'attaque α .

La figure II.4.7. montre les variations de $\tau(\alpha)$, calculées à partir des valeurs de n' et n'' déterminées ci-dessus, pour une couche de CdTeO₃. On remarque qu'au delà de quelques dixièmes de degré la pénétration des rayons X devient très importante.

7. Croissance de CdTeO₃ sur CdTe

L'utilisation de CdTeO₃ dans les dispositifs à base de CdTe suppose la possibilité de faire croître une couche de CdTeO₃ sur CdTe. Pour examiner la faisabilité de cette croissance, nous avons déposé une couche de CdTeO₃ sur une couche de CdTe. Le tableau II.4.1. résume les conditions de dépôt de chacune des deux couches.

Il faut noter tout d'abord la facilité avec laquelle on peut réaliser cette opération puisque les deux couches sont déposées à partir de la même cible ; seules la puissance radio-fréquence et la composition du gaz de pulvérisation, facilement contrôlables et modifiables par ailleurs,

diffèrent entre les deux dépôts.

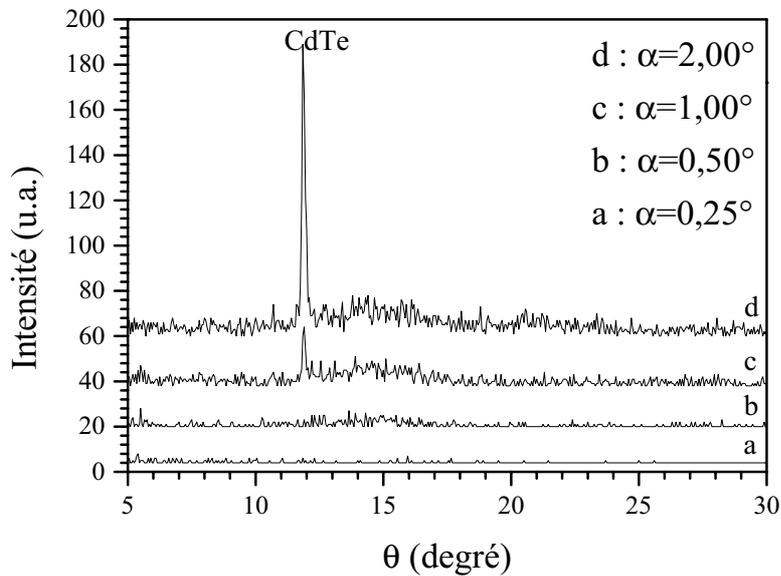


FIGURE II.4.8. – Spectres de diffraction sous incidence rasante de la structure CdTeO₃/CdTe/C7059 non recuite.

La figure II.4.8. montre les spectres de diffraction sous incidence rasante de la structure CdTeO₃/CdTe/C7059 pour différents angles d'attaque α .

On peut remarquer l'absence de pic de diffraction caractéristique de CdTeO₃ même pour des angles d'attaque inférieurs à l'angle critique. Ceci montre que, comme pour la structure CdTeO₃/C7059, la couche de CdTeO₃ est amorphe.

Nous avons ensuite fait subir à l'ensemble de la structure a – CdTeO₃/CdTe/C7059 des recuits thermiques pendant deux heures à différentes températures. Nous n'avons observé aucune évolution significative de la structure tant que la température de traitement thermique ne dépasse pas 350 °C. Un recuit à 400 °C semble permettre la cristallisation de la couche de CdTeO₃ comme le montrent les spectres de diffraction sous incidence rasante de la structure CdTeO₃/CdTe/C7059 recuite pendant deux heures à 400 °C (figure II.4.9.).

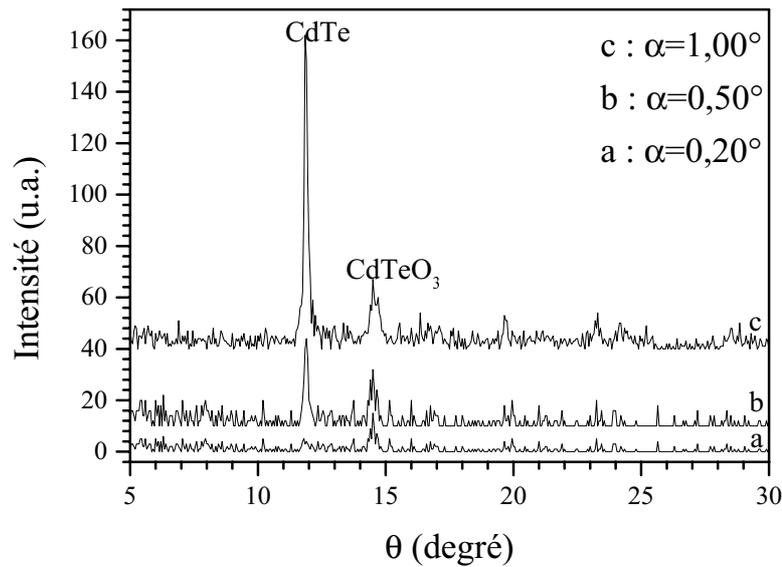


FIGURE II.4.9. – Spectres de diffraction sous incidence rasante de la structure CdTeO₃/CdTe/C7059 recuite à 400 °C.

8. Conclusion

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la croissance de couches minces de CdTeO₃ sur CdTe en vue d'application dans le domaine des composants à base de semi-conducteurs. Nous avons réussi à mettre au point une méthode simple et fiable permettant de faire croître des couches minces polycristallines isolantes de CdTeO₃ sur des couches minces semi-conductrices de CdTe. La méthode de dépôt que nous avons mise en œuvre utilise la pulvérisation cathodique radiofréquence d'une cible de CdTe dans une atmosphère oxydante composée de diazote et de dioxygène suivie d'un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Nous avons aussi profité de cette étude pour déterminer quelques propriétés des couches minces de CdTeO₃ utilisées. C'est ainsi que la diffraction des rayons X a montré que les couches minces de CdTeO₃ sont amorphes et le relevé de leurs spectres de réflectivité X nous a permis d'accéder à leurs constantes optiques dans le domaine des rayons X. Enfin le relevé de leur spectre de transmission nous a permis d'accéder à leurs constantes optiques dans le domaine visible-proche.

Les dispositifs utilisant CdTe et son oxyde pourraient aussi être basés sur un dépôt de CdTe sur CdTeO₃. Ceci nécessiterait, dans le futur, l'étude de la croissance de CdTe sur CdTeO₃.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail que nous avons réalisé au sein du LPSCM a été centré essentiellement sur la synthèse d'un *nouveau* matériau : le tellure de cadmium amorphe oxygéné $a\text{-CdTe:O}$. En ce sens, ce travail constitue un début d'ouverture vers de nouveaux dispositifs.

La méthode de synthèse mise au point se base sur les travaux de recherche réalisés en grande partie au sein du LPSCM sur différents matériaux semi-conducteurs. En particulier ceux relatifs à l'étude des propriétés optiques et structurales du tellure de cadmium CdTe et les matériaux II-VI préparés par pulvérisation cathodique diode radiofréquence.

La mise au point d'une telle méthode nécessite une parfaite maîtrise de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physiques des couches minces de CdTe. Ceci nous a amené à conduire, au préalable, une étude systématique dans ce sens.

C'est ainsi que nous avons pu rendre compte du fait que la pulvérisation cathodique d'une cible polycristalline de CdTe sous pression partielle de diazote (N_2) permet de synthétiser un nouveau matériau.

En utilisant la diffraction classique des rayons X, nous avons montré que les couches minces ainsi synthétisées ont une structure amorphe. La spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X nous a permis quant à elle de déterminer la composition de ces couches minces et de suivre l'évolution de leur teneur en oxygène en fonction des conditions de dépôt. Le nouveau matériau ainsi synthétisé est alors baptisé *tellure de cadmium amorphe oxygéné* ou $a\text{-CdTe:O}$.

D'autre part, le pourcentage atomique en oxygène de ces couches augmente avec la pression partielle de diazote qui règne dans l'enceinte de pulvérisation pendant le dépôt.

Nous avons ensuite montré que le diazote introduit dans la chambre de pulvérisation agit

en réalité comme un catalyseur de l'oxydation de CdTe par l'oxygène résiduel ou introduit. En effet, nous avons pu montrer à l'aide de la spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X, que les couches minces ainsi obtenues sont exemptes d'azote. La concentration en oxygène dans les couches de α -CdTe:O décroît lorsque la puissance radiofréquence augmente. Ceci est en accord avec le contrôle cinétique imposé au système qui se trouve hors équilibre thermodynamique. La même technique (XPS) nous a permis ensuite d'étudier la nature des liaisons engagées par l'oxygène incorporé dans les couches. À ce propos nous avons montré que l'oxygène établit des liaisons chimiques aussi bien avec les atomes de tellure qu'avec ceux de cadmium.

Les propriétés optiques de α -CdTe:O se sont révélées très intéressantes. En effet, nous avons pu montrer, à partir du relevé et du traitement des spectres de transmission, que les constantes optiques de α -CdTe:O dépendent fortement de la concentration en oxygène des couches minces. Ainsi, par exemple, la valeur de l'énergie du gap optique varie entre 1,4 eV et 1,9 eV environ pour une concentration atomique en oxygène variant entre 0 et 40% environ. D'autre part la valeur extrapolée à l'infrarouge n_{IR} de l'indice de réfraction diminue avec la teneur en oxygène des couches minces. Cette variation a été corrélée avec celle de la densité des couches minces à l'aide de la réflectométrie des rayons X.

Dans une deuxième phase, nous avons examiné l'influence du plasma oxydant, formé d'argon, d'oxygène et d'azote, sur les propriétés de surface des couches minces préparées par PCDRF. Nous avons ainsi montré, en utilisant la réflectométrie des rayons X, que la rugosité de surface des couches minces de CdTe se trouve réduite lorsque celles-ci ont été soumises, après leur dépôt, à l'action du plasma oxydant. Ce résultat pourrait éventuellement être exploité pour réduire l'activité de certains états de surface.

Lorsque l'on pousse à l'extrême l'oxydation des entités de CdTe pulvérisées, la com-

position des couches tend vers celle de l'oxyde de tellure de cadmium CdTeO_3 . En effet, nous avons montré que la pulvérisation cathodique radiofréquence d'une cible polycristalline de CdTe , dans un plasma composé uniquement d'azote et d'oxygène permet de déposer des CM de CdTeO_3 . La composition de ces couches a été déterminées par XPS. La diffraction classique des CM nous a permis de montrer que les CM ainsi déposées sont amorphes. Nous avons ensuite déterminé les constantes optiques de ces couches dans le domaine UV – VIS – PIR à partir du spectre de transmission optique. La réflectométrie des rayons X nous a permis, quant à elle, de déterminer les constantes optiques de $a\text{-CdTeO}_3$ et dans le domaine des rayons X.

La mesure de l'impédance électrique de la structure $\text{AuCu}/a\text{-CdTeO}_3/\text{AuCu}$ permet de confirmer le caractère isolant de $a\text{-CdTeO}_3$ et de déterminer la valeur extrapolée au continu de sa constante diélectrique relative.

La pulvérisation cathodique diode radiofréquence nous a permis aussi de faire croître une couche mince polycristalline de CdTeO_3 sur CdTe . Pour cela il a fallu procéder en deux étapes. Nous avons tout d'abord déposé une couche mince de CdTeO_3 sur une couche mince polycristalline de CdTe . La diffraction des rayons X sous incidence rasante montre que la couche mince de CdTeO_3 ainsi déposée est amorphe. Un traitement thermique approprié nous a permis ensuite de favoriser la cristallisation de la couche mince de CdTeO_3 .

Troisième partie

Annexes

Annexe A

Indice de réfraction dans le cadre du modèle de l'électron classique

Dans cette annexe, nous établissons l'expression de l'indice optique complexe d'un solide dans le cadre du modèle simple de l'électron élastiquement lié. Après une formulation générale, on donnera les expressions simplifiées de l'indice optique dans le domaine ultraviolet-visible-infrarouge (UV-VIS-PIR) puis dans celui des rayons X.

1. Modèle de l'électron classique

Le modèle de l'électron élastiquement lié peut être utilisé pour décrire la réponse de la matière à une excitation électromagnétique [108].

Considérons un électron particularisé q de charge $-e$ et de masse m_e soumis à l'action du champ électrique¹ d'une onde électromagnétique excitatrice supposée plane et monochromatique $\underline{\mathbf{E}}(M,t) = \underline{\mathbf{E}}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$. L'électron est supposé soumis à l'action d'une force de rappel $-m_e \omega_q^2 \mathbf{r}_q$, où \mathbf{r}_q est le déplacement de l'électron par rapport à la position d'équilibre et ω_q la pulsation propre de l'électron de type q . Pour tenir compte des pertes

1. L'action du champ magnétique de l'onde étant négligeable pour un électron non relativiste.

d'énergie, notamment par rayonnement, nous considérons que l'électron est soumis à une force d'amortissement $-\frac{m_e}{\tau_q} \frac{d\mathbf{r}_q}{dt}$, τ_q désigne le temps de relaxation pour l'électron de type q . L'équation du mouvement d'un tel électron s'écrit relativement au référentiel du laboratoire supposé galiléen

$$\frac{d^2\mathbf{r}_q}{dt^2} + \frac{1}{\tau_q} \frac{d\mathbf{r}_q}{dt} + \omega_q^2 \mathbf{r}_q = -\frac{e}{m_e} \underline{\mathbf{E}} \quad (\text{A.1})$$

En supposant l'amplitude du mouvement de l'électron faible devant la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ de l'onde électromagnétique, on peut négliger les variations spatiales du champ électrique et chercher une solution du régime établi sous la forme $\mathbf{r}_q = \mathbf{r}_q^0 \exp -i\omega t$. On obtient alors en remplaçant dans l'équation du mouvement

$$\mathbf{r}_q = \frac{-e}{m_e} \frac{1}{\omega_q^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau_q}} \underline{\mathbf{E}} \quad (\text{A.2})$$

La polarisation électrique du milieu est donnée par $\underline{\mathbf{P}} = \sum_q -eN_q\mathbf{r}_q$, la somme étant étendue à tous les types q d'électrons de densité volumique N_q qui répondent à l'excitation considérée. Ce qui donne

$$\underline{\mathbf{P}} = \sum_q \frac{N_q e^2}{m_e} \frac{1}{\omega_q^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau_q}} \underline{\mathbf{E}} \quad (\text{A.3})$$

Que l'on peut mettre sous la forme $\underline{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 (\underline{\varepsilon}_r - 1) \underline{\mathbf{E}}$ pour en déduire la permittivité diélectrique relative $\underline{\varepsilon}_r$ du milieu

$$\underline{\varepsilon}_r = 1 + \sum_q \frac{N_q e^2}{m_e \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_q^2 - \omega^2 - i \frac{\omega}{\tau_q}} \quad (\text{A.4})$$

ou encore, compte tenu de $\omega = 2\pi c_0/\lambda$

$$\underline{\varepsilon}_r = 1 - \sum_q \frac{N_q e^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \frac{\lambda^2}{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_q^2} + i \frac{\lambda}{2\pi c_0 \tau_q}} \quad (\text{A.5})$$

où $\lambda_q = 2\pi c_0/\omega_q$ est la longueur d'onde caractéristique de l'oscillateur harmonique de type q . L'indice optique complexe se déduit à partir de $\underline{n}^2 = \underline{\varepsilon}_r$ qui donne

$$\underline{n}^2 = 1 - \sum_q \frac{N_q e^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \frac{\lambda^2}{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_q^2} + i \frac{\lambda}{2\pi c_0 \tau_q}} \quad (\text{A.6})$$

2. Domaine UV–VIS–PIR

Dans le domaine proche UV–VIS–PIR, on commence par négliger l'amortissement (région de transparence) et on utilise le modèle de l'électron élastiquement lié unique c'est-à-dire à un seul oscillateur harmonique. L'indice de réfraction est alors donné par

$$n^2 = 1 + \frac{N_0 e^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{A.7})$$

où N_0 est la densité volumique des électrons qui répondent à l'excitation. Elle est reliée au nombre pZ d'électrons qui répondent à l'excitation par atome ou par groupement atomique (CdTe, CdTeO₃,...) et à la densité volumique N (nombre d'atomes ou de groupements d'atomes par unité de volume) par $N_0 = NpZ$, Z étant le nombre total des électrons de l'atome ou du groupement atomique considéré. Par exemple, $Z = 14$ pour le silicium Si et

$Z = 100$ pour le tellure de cadmium CdTe. On en déduit

$$n^2 = 1 + \frac{NpZe^2}{4\pi^2\varepsilon_0 m_e c_0^2} \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{A.8})$$

que l'on écrit sous la forme dite loi de SELLMEIER

$$n^2 = n_{\text{IR}}^2 + \frac{b^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{A.9})$$

où

$$\begin{aligned} n_{\text{IR}}^2 &= 1 + \frac{NpZe^2 \lambda_0^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \\ b^2 &= \frac{NpZe^2 \lambda_0^4}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \end{aligned}$$

3. Domaine des rayons X

Dans le domaine des rayons X, on considère que tous les électrons de l'atome ou du groupement atomique considéré répondent à l'excitation. L'indice complexe est donné dans ce cas par

$$\underline{n}^2 = 1 - \sum_q \frac{N_q e^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \frac{\lambda^2}{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_q^2} + i \frac{\lambda}{2\pi c_0 \tau_q}} \quad (\text{A.10})$$

où la somme est étendue à tous les électrons de l'atome ou groupement d'atomes considéré.

D'autre part, dans le domaine des rayons X la longueur d'onde λ est très inférieure aux longueurs d'onde λ_q caractéristiques des différents oscillateurs harmoniques et situées généralement dans le proche UV. On en déduit une expression simplifiée de \underline{n}^2

$$\underline{n}^2 \approx 1 - \frac{N e^2 \lambda^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \sum_q \frac{N_q}{N} \left(1 - i \frac{\lambda}{2\pi c_0 \tau_q} \right) \quad (\text{A.11})$$

que l'on écrit plutôt sous la forme

$$\underline{n}^2 \approx 1 - \frac{N e^2 \lambda^2}{4 \pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \sum_q \underline{f}_q \quad (\text{A.12})$$

N représente la densité volumique du matériau c'est-à-dire le nombre d'atome ou groupement d'atomes par unité de volume. \underline{f}_q est le facteur de diffusion électronique pour les électrons de type q . La somme des facteurs de diffusion électronique peut se mettre sous la forme [109]

$$\sum_q \underline{f}_q = Z + \Delta f' - i \Delta f'' \quad (\text{A.13})$$

où Z est le nombre total des électrons de l'atome ou groupement d'atomes considéré. $\Delta f' - i \Delta f''$ traduit la dispersion ; $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont appelés facteurs de dispersion. Les valeurs de $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont tabulées dans le volume III des tables internationales de cristallographie [14].

Le carré de l'indice optique complexe est alors donné par

$$\underline{n}^2 \approx 1 - \frac{N e^2 \lambda^2}{4 \pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} (Z + \Delta f') + i \frac{N e^2 \lambda^2 \Delta f''}{4 \pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \quad (\text{A.14})$$

Que l'on peut écrire sous la forme

$$\underline{n}^2 \approx 1 - 2n' + 2in'' \quad (\text{A.15})$$

avec

$$n' = \frac{N e^2 \lambda^2 (Z + \Delta f')}{8 \pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \quad \text{et} \quad n'' = \frac{N e^2 \lambda^2 \Delta f''}{8 \pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \quad (\text{A.16})$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de n' et n'' correspondant à différents matériaux pour la raie K_α du cuivre ($\lambda = 0,15418$ nm).

Matériau	Al	Si	Cu	Mo	In	W	CdTe
$n' \times 10^6$	8,46	7,24	24,3	28,3	19,8	45,8	15,4
$n'' \times 10^7$	1,61	1,55	58,2	20,3	21,8	40,7	18,3

TABLEAU III.A.1. – Valeurs de n' et n'' pour quelques matériaux.

On remarque que n' et n'' sont faibles devant l'unité. Un développement limité à l'ordre 1 permet alors d'obtenir l'expression de l'indice optique complexe dans le domaine des rayons X

$$\underline{n} = 1 - n' + i n'' \quad (\text{A.17})$$

Dans la pratique, on préfère déduire n'' à partir du coefficient d'absorption linéaire μ du matériau car les valeurs de μ sont connues avec une précision meilleure que celle avec laquelle on calcule $\Delta f''$. Pour cela on utilise la relation

$$n'' = \frac{\lambda \mu}{4 \pi} \quad (\text{A.18})$$

et on exprime [110] le coefficient d'absorption linéaire μ en fonction du coefficient d'absorption massique μ_m et de la masse volumique ρ du matériau par

$$\mu = \mu_m \rho \quad (\text{A.19})$$

Pour un corps pur, le coefficient d'absorption massique est directement relié à la section efficace totale atomique d'absorption σ_a par

$$\mu_m = \frac{N_A}{M} \sigma_a \quad (\text{A.20})$$

où N_A est le nombre d'AVOGADRO et M la masse molaire atomique de l'élément constituant le corps simple. Les valeurs de μ_m pour les corps purs sont tabulées dans le volume III des tables internationales de cristallographie [14].

Pour les matériaux composés, le coefficient d'absorption massique est obtenu par sommation des sections efficaces totales atomiques d'absorption des différents atomes selon

$$\mu_m = \frac{N_A}{M} \sum_i x_i \sigma_i \quad (\text{A.21})$$

où la masse molaire M du composé contenant x_i atomes de type i et de masse molaire atomique M_i est donnée par $M = \sum_i x_i M_i$.

Selon cette approximation, on néglige les interactions entre les atomes constituant le matériau. Elle est applicable loin des queues d'absorption jusqu'à des énergies de l'ordre de 20 eV.

Finalement, on peut retenir que dans le domaine des rayons X, l'indice optique complexe est donné par

$$\underline{n} = 1 - n' + i n'' \quad (\text{A.22})$$

avec

$$n' = \frac{N e^2 \lambda^2 (Z + \Delta f')}{8 \pi^2 \varepsilon_0 m_e c_0^2} \quad (\text{A.23})$$

et

$$n'' = \frac{\lambda\mu}{4\pi} \quad (\text{A.24})$$

L'indice optique est donc très peu différent de 1 dans le domaine des rayons X. Ceci traduit la faible interaction entre les rayons X et la matière et rend très difficile la réalisation des composants optiques dans le domaine des rayons X.

Annexe B

Optique des milieux légèrement absorbants

La description de l'interaction des échantillons étudiés avec le rayonnement électromagnétique (UV–VIS–IR ou rayons X) nécessite de tenir compte de l'absorption dans la couche mince (CM). Cette annexe propose une écriture des lois de propagation du rayonnement électromagnétique dans la matière en tenant compte de l'absorption. On généralisera ainsi les lois de DESCARTES-SNELL et les formules de FRESNEL.

Les milieux considérés sont non magnétiques et seront supposés linéaires, isotropes et homogènes.

1. Propagation dans un milieu légèrement absorbant

Considérons une onde électromagnétique plane, progressive et monochromatique décrite par son champ électrique qui s'écrit en représentation complexe

$$\underline{\mathbf{E}}(M,t) = \underline{\mathbf{E}}_0 \exp i (\underline{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (\text{B.1})$$

La propagation d'une telle onde est régie par les équations de MAXWELL qui s'écrivent en notation complexe, en dehors des zones de charge d'espace :

$$\nabla_M \cdot \underline{\mathbf{E}}(M,t) = 0 \quad (\text{B.2})$$

$$\nabla_M \cdot \underline{\mathbf{H}}(M,t) = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$\nabla_M \times \underline{\mathbf{E}}(M,t) = -\mu_0 \frac{\partial \underline{\mathbf{H}}(M,t)}{\partial t} \quad (\text{B.4})$$

$$\nabla_M \times \underline{\mathbf{H}}(M,t) = \underline{\sigma} \underline{\mathbf{E}} + \varepsilon_0 \underline{\varepsilon}_r \frac{\partial \underline{\mathbf{E}}(M,t)}{\partial t} \quad (\text{B.5})$$

$\underline{\sigma}$ et $\underline{\varepsilon}_r$ sont respectivement la conductivité électrique et la permittivité diélectrique complexes du matériau considéré.

Le champ électrique doit alors vérifier l'équation de propagation

$$\nabla_M^2 \underline{\mathbf{E}}(M,t) - \frac{\underline{\varepsilon}_r}{c_0^2} \frac{\partial^2 \underline{\mathbf{E}}(M,t)}{\partial t^2} = \mu_0 \underline{\sigma} \frac{\partial \underline{\mathbf{E}}(M,t)}{\partial t} \quad (\text{B.6})$$

qui impose une valeur complexe au vecteur d'onde \underline{k} donnée par :

$$\underline{k} = \underline{n} \frac{\omega}{c_0} \quad (\text{B.7})$$

où l'on a posé :

$$\underline{n}^2 = \underline{\varepsilon}_r + i \frac{\underline{\sigma}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{B.8})$$

Cette relation définit l'indice optique complexe \underline{n} du matériau que l'on écrit sous la forme habituelle

$$\underline{n} = n + i \kappa \quad (\text{B.9})$$

n est appelé indice de réfraction et κ indice d'extinction. Le champ électrique de l'onde électromagnétique plane monochromatique se propageant dans la direction du vecteur directeur \mathbf{u} dans le matériau considéré s'écrit alors en notation complexe :

$$\underline{\mathbf{E}}(M,t) = \underline{\mathbf{E}}_0 \exp -\frac{\alpha \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}}{2} \exp i \frac{n \omega}{c_0} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{u} - \frac{c_0}{n} t) \quad (\text{B.10})$$

où le coefficient d'absorption α est relié à l'indice d'extinction κ par

$$\alpha = \frac{4 \pi \kappa}{\lambda} \quad (\text{B.11})$$

Le vecteur de POYNTING moyen $\langle \mathbf{\Pi}(M,t) \rangle_t$ caractérise la propagation de l'énergie électromagnétique et se calcule à partir de

$$\langle \mathbf{\Pi}(M,t) \rangle_t = \frac{1}{2} \Re e [\underline{\mathbf{E}}(M,t) \times \underline{\mathbf{H}}^*(M,t)] \quad (\text{B.12})$$

qui s'écrit après calcul

$$\langle \mathbf{\Pi}(M,t) \rangle_t = \frac{n}{2 \mu_0 c_0} |\underline{\mathbf{E}}_0|^2 \exp(-\alpha \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}) \mathbf{u} \quad (\text{B.13})$$

2. Lois de DESCARTES-SNELL généralisées

Considérons une onde électromagnétique plane progressive et monochromatique tombant sur la surface $y = 0$ de séparation de deux milieux légèrement absorbants d'indices complexes respectifs \underline{n}_1 et \underline{n}_2 (figure III.B.1.).

Cette onde incidente donne naissance à une onde réfléchie dans le milieu ① transmise dans le milieu ②

se propose de déterminer celles de l'onde transmise et de l'onde réfléchie.

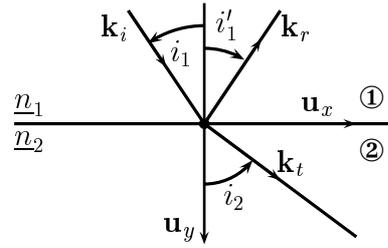


FIGURE III.B.1. – Interface entre deux milieux.

Les champs électriques \underline{E}_i de l'onde incidente, \underline{E}_r de l'onde réfléchie et \underline{E}_t de l'onde transmise peuvent s'écrire respectivement :

$$\begin{cases} \underline{E}_i(M,t) = \underline{E}_{i_0} \exp i(\underline{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ \underline{E}_r(M,t) = \underline{E}_{r_0} \exp i(\underline{k}_r \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ \underline{E}_t(M,t) = \underline{E}_{t_0} \exp i(\underline{k}_t \cdot \mathbf{r} - \omega t) \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

En écrivant les vecteurs d'onde \underline{k} de ces trois ondes sous la forme

$$\underline{k}_i \begin{cases} k_{i_x} = +n_1 \frac{\omega}{c_0} \sin i_1 \\ k_{i_y} = +n_1 \frac{\omega}{c_0} \cos i_1 \\ k_{i_z} = 0 \end{cases} \quad \underline{k}_r \begin{cases} k_{r_x} = +n_1 \frac{\omega}{c_0} \sin i'_1 \\ k_{r_y} = -n_1 \frac{\omega}{c_0} \cos i'_1 \\ k_{r_z} = 0 \end{cases} \quad \underline{k}_t \begin{cases} k_{t_x} = +n_2 \frac{\omega}{c_0} \sin i_2 \\ k_{t_y} = +n_2 \frac{\omega}{c_0} \cos i_2 \\ k_{t_z} = 0 \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

et en exprimant la continuité de la composante tangentielle du champ électrique à la traversée de l'interface, on établit les lois de DESCARTES-SNELL généralisées :

$$i'_1 = -i_1 \quad (\text{B.16})$$

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad (\text{B.17})$$

Les grandeurs complexes i_1 , i'_1 et i_2 n'ont pas une signification physique *directe* mais

peuvent être reliées aux directions de propagation des ondes incidente, réfléchie et transmise respectivement. Pour cela il faut exprimer les vecteurs d'onde réels \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_r et \mathbf{k}_t .

Un cas particulier important est celui de l'incidence normale ($i_1 = 0$). Dans ce cas $\underline{k}_{i_x} = 0$, donc $\underline{i}_1 = 0$ et alors $\underline{i}'_1 = 0$ et $\underline{i}_2 = 0$. On en déduit $k_{r_x} = \Re e(\underline{k}_{r_x}) = 0$ et $k_{t_x} = \Re e(\underline{k}_{t_x}) = 0$, d'où $i'_1 = 0$ et $i_2 = 0$.

3. Coefficients de FRESNEL généralisés

Les formules de FRESNEL donnent les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude. Ces expressions dépendent de l'état de polarisation de l'onde incidente. On distingue deux types de polarisation selon que le champ électrique de l'onde incidente est perpendiculaire ou tangent au plan d'incidence. En exprimant la continuité des champs au niveau de l'interface pour établir les expressions du coefficient de réflexion \underline{r}_\perp (respectivement de transmission \underline{t}_\perp) pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence et \underline{r}_\parallel (respectivement \underline{t}_\parallel) pour une polarisation parallèle au plan d'incidence.

– polarisation perpendiculaire au plan d'incidence

$$\begin{cases} \underline{r}_\perp = \frac{\underline{n}_1 \cos \underline{i}_1 - \underline{n}_2 \cos \underline{i}_2}{\underline{n}_1 \cos \underline{i}_1 + \underline{n}_2 \cos \underline{i}_2} \\ \underline{t}_\perp = \frac{2 \underline{n}_1 \cos \underline{i}_1}{\underline{n}_1 \cos \underline{i}_1 + \underline{n}_2 \cos \underline{i}_2} \end{cases} \quad (\text{B.18})$$

– polarisation parallèle au plan d'incidence

$$\begin{cases} \underline{r}_\parallel = \frac{\underline{n}_1 \cos \underline{i}_2 - \underline{n}_2 \cos \underline{i}_1}{\underline{n}_1 \cos \underline{i}_2 + \underline{n}_2 \cos \underline{i}_1} \\ \underline{t}_\parallel = \frac{2 \underline{n}_1 \cos \underline{i}_1}{\underline{n}_1 \cos \underline{i}_2 + \underline{n}_2 \cos \underline{i}_1} \end{cases} \quad (\text{B.19})$$

On peut aisément vérifier aussi bien en incidence normale qu'en incidence rasante que

$$r_{\perp} = r_{//} \text{ et } t_{\perp} = t_{//}.$$

Annexe C

Réfectométrie des rayons X

Dans cette annexe on se propose d'établir les différentes expressions théoriques utilisées en réfectométrie des rayons X. Il s'agit essentiellement des expressions du coefficient de réflexion en intensité d'une couche mince (CM) déposée sur un substrat épais.

Pour ce faire, on utilise les expressions des coefficients de réflexion \underline{r} et de transmission \underline{t} pour l'amplitude du champ électrique qui sont données par les formules de FRESNEL (annexe B).

Dans le cas général et pour une incidence quelconque, ces coefficients dépendent de l'état de polarisation du rayonnement incident. Toutefois pour des incidences quasi-rasantes, comme c'est le cas de la réfectométrie des rayons X, les valeurs de ces coefficients sont égales pour les deux polarisations perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence (annexe B).

1. Couche mince « épaisse »

Dans le cas d'une CM d'épaisseur suffisante, on peut négliger les réflexions multiples à l'intérieur de la CM. Dans ce cas le coefficient de réflexion R en *intensité* de la CM est donné par

$$R = \underline{r} \underline{r}^* \quad (\text{C.1})$$

où \underline{r} est le coefficient de réflexion pour l'amplitude du champ électrique à l'interface air (1)/CM(2), donné par

$$\underline{r} = \frac{\underline{Z}_1 - \underline{Z}_2}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2} \quad (\text{C.2})$$

avec

$$\begin{cases} \underline{Z}_1 = \underline{n}_1 \cos i_1 \\ \underline{Z}_2 = \underline{n}_2 \cos i_2 \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

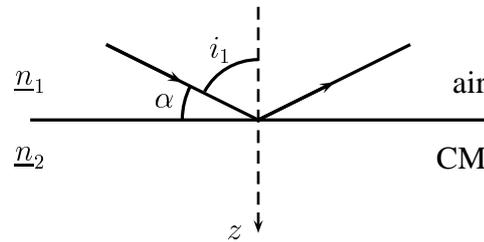


FIGURE III.C.1. – Interface air/CM épaisse.

Sachant que pour l'interface air/CM (figure III.C.1.), $\underline{n}_1 = 1$, $i_1 = i_2 = \pi/2 - \alpha$, $\underline{n}_2 = \underline{n} = 1 - n' + i n''$ avec $0 < n' \ll 1$ et $0 < n'' \ll 1$, on obtient

$$\underline{Z}_1 = \sin \alpha \approx \alpha \quad (\text{C.4})$$

D'autre part, compte tenu de la deuxième loi de DESCARTES-SNELL pour la réfraction, on peut exprimer \underline{Z}_2 selon

$$\underline{Z}_2^2 = \underline{n}^2 - \cos^2 \alpha \quad (\text{C.5})$$

Étant donné que n' , n'' et α peuvent être considérés comme des infiniment petits, on peut écrire

$$\underline{Z}_2^2 = \alpha^2 - 2n' + 2in'' \quad (\text{C.6})$$

En posant $\underline{Z}_2 = A + iB$ on peut écrire le coefficient de réflexion pour l'amplitude du champ électrique sous la forme

$$\underline{r} \approx \frac{\alpha - (A + iB)}{\alpha + (A + iB)} \quad (\text{C.7})$$

On a alors

$$A^2 - B^2 + 2iAB = \alpha^2 - 2n' + 2in'' \quad (\text{C.8})$$

On en déduit

$$\begin{cases} A = \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n' + \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}} \\ B = \frac{n''}{A} \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

Le coefficient de réflexion R en intensité devient alors

$$R = \underline{r} \underline{r}^* = \frac{(\alpha - A)^2 + B^2}{(\alpha + A)^2 + B^2} \quad (\text{C.10})$$

On voit d'après cette expression que, α étant positif, seule la solution $A > 0$ convient physiquement car elle assure $R \leq 1$. Finalement, on obtient après calcul

$$R = \frac{\alpha^2 - 2\alpha A + \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}}{\alpha^2 + 2\alpha A + \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}} \quad (\text{C.11})$$

avec

$$A = \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n' + \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n'^2}} \quad (\text{C.12})$$

De la même façon le coefficient de transmission en amplitude du champ électrique s'écrit

$$\underline{t} = \frac{2\underline{Z}_1}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2} \quad (\text{C.13})$$

ce qui donne après simplification, compte tenu des résultats précédents

$$\underline{t} \approx \frac{2\alpha}{\alpha + (A + iB)} \quad (\text{C.14})$$

On peut maintenant calculer l'amplitude du champ électrique ainsi que l'intensité du rayonnement transmis. Pour simplifier, on peut considérer le cas d'une onde dont le champ électrique est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence. Le champ électrique transmis s'écrit dans ce cas

$$\underline{\mathbf{E}} = \underline{t} \underline{\mathbf{E}}_0 \exp i(\underline{\mathbf{k}}_t \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (\text{C.15})$$

avec

$$\underline{\mathbf{k}}_t \cdot \mathbf{r} = \frac{2\pi n}{\lambda} (x \sin i_2 + z \cos i_2) \quad (\text{C.16})$$

$$n \sin i_2 = \sin i_1 = \cos \alpha \quad (\text{C.17})$$

$$n \cos i_2 = \underline{Z}_2 = A + iB \quad (\text{C.18})$$

Il en résulte que

$$\underline{\mathbf{E}}_t = \frac{2\alpha}{\alpha + A + iB} \exp -\frac{z}{2\tau(\alpha)} \underline{\mathbf{E}}_0 \exp i \left[\frac{2\pi}{\lambda} (x \cos \alpha + Az) - \omega t \right] \quad (\text{C.19})$$

où $\tau(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi B(\alpha)} = \frac{\lambda A(\alpha)}{4\pi n''}$ est appelée profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau considéré. Elle s'exprime en fonction des caractéristiques du matériau et de la longueur d'onde λ des rayons X suivant

$$\tau(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi n''} \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n' + \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha^2 - 2n')^2 + 4n''^2}} \quad (\text{C.20})$$

L'intensité transmise est proportionnelle à l'amplitude au carré du champ électrique transmis, elle s'écrit sous la forme

$$I_t(z) = I_t(0) \exp -\frac{z}{\tau(\alpha)} \quad (\text{C.21})$$

$\tau(\alpha)$ représente donc la distance à laquelle l'intensité est divisée par e^1 .

2. Couche mince « fine »

Considérons une couche mince homogène et parfaitement plane déposée sur un substrat supposé lui même homogène et parfaitement plan. L'ensemble baigne dans l'air supposé avoir les mêmes propriétés électromagnétiques que le vide.

Nous avons ainsi un modèle à trois milieux d'indices de réfraction complexes $\underline{n}_1 = 1$ pour l'air, $\underline{n}_2 = 1 - n'_2 + i n''_2$ pour la couche mince et $\underline{n}_3 = 1 - n'_3 + i n''_3$ pour le substrat. Notons enfin d l'épaisseur de la couche mince.

On s'intéresse au rayonnement réfléchi par un tel échantillon lorsqu'il est soumis à un

1. Base des logarithmes népériens $e \approx 2,718$.

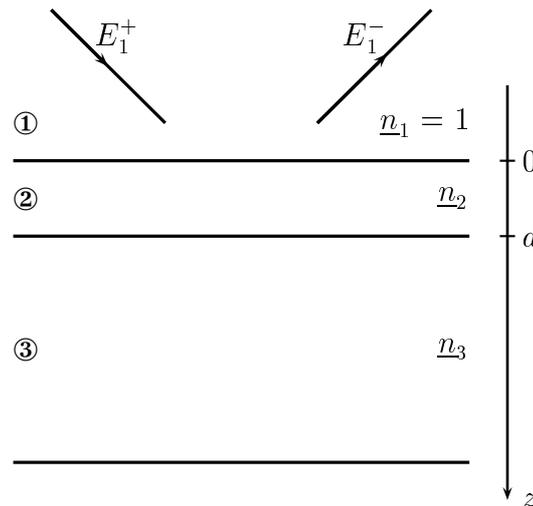


FIGURE III.C.2. – *Couche mince fine sur substrat épais.*

faisceau incident de rayons X. Nous considérons le cas où

- l'épaisseur de la couche mince est suffisamment faible pour pouvoir tenir compte de l'onde réfléchie sur l'interface CM/substrat ;
- l'épaisseur du substrat est suffisamment importante pour pouvoir négliger l'onde réfléchie sur l'interface substrat/air.

Le coefficient de réflexion en intensité de ce système peut s'écrire alors avec les notations de la figure III.C.2.

$$R = \frac{I_r(0)}{I_i(0)} = \underline{\rho} \underline{\rho}^* \quad \text{avec} \quad \underline{\rho} = \frac{E_r(0)}{E_i(0)} = \frac{E_1^-(0)}{E_1^+(0)}$$

La connaissance des coefficients de réflexion et de transmission de chaque interface – donnés par les formules de FRESNEL – permet d'exprimer les relations entre les différentes ondes à l'aide des relations de passage aux interfaces.

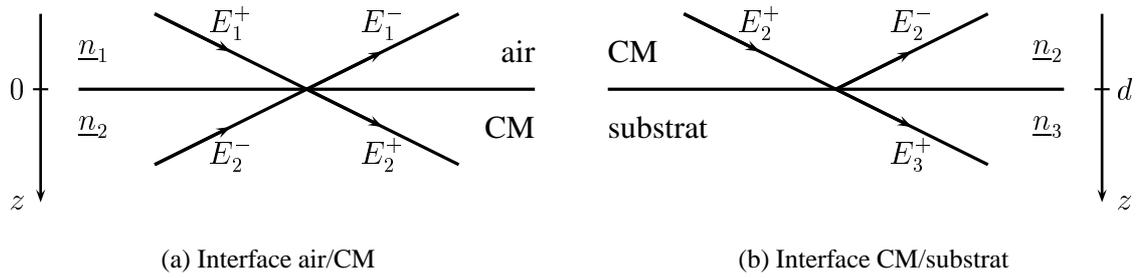


FIGURE III.C.3. – Représentation schématique des ondes aux interfaces.

Passage 1 – 2

La continuité du champ électrique au passage de l'air dans la couche mince impose

$$\underline{E}_1^-(0) = \underline{r}_{1,2} \underline{E}_1^+(0) + \underline{t}_{2,1} \underline{E}_2^-(0) \quad (\text{C.22})$$

$$\underline{E}_2^-(0) = \underline{t}_{1,2} \underline{E}_1^+(0) + \underline{r}_{2,1} \underline{E}_2^-(0) \quad (\text{C.23})$$

ce qui donne

$$\underline{E}_1^+(0) = \frac{1}{\underline{t}_{1,2}} \underline{E}_2^+(0) - \frac{\underline{r}_{2,1}}{\underline{t}_{1,2}} \underline{E}_2^-(0) \quad (\text{C.24})$$

et

$$\underline{E}_1^-(0) = \frac{\underline{r}_{1,2}}{\underline{t}_{1,2}} \underline{E}_2^+(0) + \left(\underline{t}_{2,1} - \frac{\underline{r}_{1,2} \underline{r}_{2,1}}{\underline{t}_{1,2}} \right) \underline{E}_2^-(0) \quad (\text{C.25})$$

Passage 2 – 3

De même, la continuité du champ électrique au passage de la couche mince dans le substrat impose

$$\underline{E}_3^+(d) = \underline{t}_{2,3} \underline{E}_2^+(d) \quad (\text{C.26})$$

$$\underline{E}_2^-(d) = \underline{r}_{2,3} \underline{E}_2^+(d) \quad (\text{C.27})$$

ce qui donne

$$\underline{E}_2^+(d) = \frac{1}{\underline{t}_{2,3}} \underline{E}_3^+(d) \quad (\text{C.28})$$

$$\underline{E}_2^-(d) = \frac{\underline{r}_{2,3}}{\underline{t}_{2,3}} \underline{E}_3^+(d) \quad (\text{C.29})$$

Le coefficient de réflexion en amplitude du champ électrique s'écrit alors pour la structure considérée

$$\rho = \frac{\underline{r}_{1,2} \underline{E}_2^+(0) + (\underline{t}_{1,2} \underline{t}_{2,1} - \underline{r}_{1,2} \underline{r}_{2,1}) \underline{E}_2^-(0)}{\underline{E}_2^+(0) - \underline{r}_{2,1} \underline{E}_2^-(0)} \quad (\text{C.30})$$

Compte tenu de la propagation dans la couche mince, les amplitudes $\underline{E}_2^+(0)$ et $\underline{E}_2^-(0)$ des champs électriques en $z = 0$ sont reliées à leurs valeurs $\underline{E}_2^+(d)$ et $\underline{E}_2^-(d)$ en $z = d$ par

$$\underline{E}_2^+(0) = \underline{E}_2^+(d) \exp -i \frac{2\pi}{\lambda} (x \underline{Z}_1 + d \underline{Z}_2) = \frac{1}{\underline{t}_{2,3}} \underline{E}_3^+(d) \exp -i \frac{2\pi}{\lambda} (x \underline{Z}_1 + d \underline{Z}_2) \quad (\text{C.31})$$

$$\underline{E}_2^-(0) = \underline{E}_2^-(d) \exp -i \frac{2\pi}{\lambda} (x \underline{Z}_1 - d \underline{Z}_2) = \frac{\underline{r}_{2,3}}{\underline{t}_{2,3}} \underline{E}_3^+(d) \exp -i \frac{2\pi}{\lambda} (x \underline{Z}_1 - d \underline{Z}_2) \quad (\text{C.32})$$

Le coefficient de réflexion en amplitude du champ électrique devient alors

$$\rho = \frac{\underline{r}_{1,2} + (\underline{t}_{1,2} \underline{t}_{2,1} - \underline{r}_{1,2} \underline{r}_{2,1}) \underline{r}_{2,3} \exp i \frac{4\pi d \underline{Z}_2}{\lambda}}{1 - \underline{r}_{2,1} \underline{r}_{2,3} \exp i \frac{4\pi d \underline{Z}_2}{\lambda}} \quad (\text{C.33})$$

avec

$$\underline{r}_{1,2} = \frac{\underline{Z}_1 - \underline{Z}_2}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2} = -\underline{r}_{2,1} \quad (\text{C.34})$$

$$\underline{t}_{2,1} = \frac{2 \underline{Z}_2}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2} \quad (\text{C.36})$$

$$\underline{t}_{1,2} = \frac{2 \underline{Z}_1}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2} \quad (\text{C.35})$$

$$\underline{r}_{2,3} = \frac{\underline{Z}_2 - \underline{Z}_3}{\underline{Z}_2 + \underline{Z}_3} \quad (\text{C.37})$$

où

$$\underline{Z}_p = n_p \cos i_p \quad (\text{C.38})$$

Exprimons alors \underline{Z}_1 , \underline{Z}_2 et \underline{Z}_3 en tenant compte des propriétés des milieux mis en jeu ainsi que des lois de DESCARTES-SNELL.

- Pour l'air, supposé avoir les mêmes propriétés électromagnétiques que le vide $\underline{n}_1 = 1$, d'autre part $\underline{i}_1 = i_1 = \pi/2 - \alpha$ de sorte que

$$\underline{Z}_1 = \sin i_1 = \cos \alpha \quad (\text{C.39})$$

- Pour la couche mince $\underline{Z}_2 = \underline{n}_2 \cos \underline{i}_2$ avec $\underline{n}_2 = 1 - n_2' + i n_2''$. La loi de DESCARTES-SNELL imposant en outre $\underline{n}_2 \sin \underline{i}_2 = n_1 \sin i_1 = \cos \alpha$. On en déduit dans le cas de l'incidence rasante ($\alpha \ll 1$)

$$\underline{Z}_2 = A_2 + i B_2 \quad (\text{C.40})$$

avec

$$A_2 = \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n_2' + \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha^2 - 2n_2')^2 + 4n_2''^2}} \quad (\text{C.41})$$

$$B_2 = \frac{n_2''}{A_2} \quad (\text{C.42})$$

- Pour le substrat, $\underline{Z}_3 = \underline{n}_3 \cos \underline{i}_3$ avec $\underline{n}_3 = 1 - n_3' + i n_3''$. En exprimant la loi de DESCARTES-SNELL au niveau de l'interface air/CM puis au niveau de l'interface CM/substrat, on peut écrire $\underline{n}_3 \sin \underline{i}_2 = \underline{n}_2 \sin \underline{i}_2 = n_1 \sin i_1 = \cos \alpha$. On en déduit alors comme pour la couche mince

$$\underline{Z}_3 = A_3 + i B_3 \quad (\text{C.43})$$

avec

$$A_3 = \sqrt{\frac{\alpha^2}{2} - n'_3 + \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha^2 - 2n'_3)^2 + 4n''_3{}^2}} \quad (\text{C.44})$$

$$B_3 = \frac{n''_3}{A_3} \quad (\text{C.45})$$

Cas des « grands » angles d'attaque

Dans le cas où $\alpha_c \ll \alpha \ll 1$, le développement asymptotique de $\underline{\rho}(\alpha)$ donne

$$\underline{\rho}_\infty(\alpha) = \frac{1 - \underline{n}_2 + (\underline{n}_2 - \underline{n}_3) \exp i \frac{4\pi d \alpha}{\lambda}}{2\alpha^2} \quad (\text{C.46})$$

On en déduit le coefficient de réflexion en intensité $R_\infty(\alpha)$ pour les « grands » angles d'attaque que l'on peut mettre sous la forme

$$R_\infty(\alpha) = \frac{A}{4\alpha^4} + \frac{\sqrt{C^2 + D^2}}{2\alpha^4} \cos\left(\frac{4\pi d \alpha}{\lambda} - \phi\right) \quad (\text{C.47})$$

où

$$A = n_2'^2 + n_2''^2 + (n_2' - n_3')^2 + (n_2'' - n_3'')^2 \quad (\text{C.48})$$

$$C = n_2'(n_2' - n_3') + n_2''(n_2'' - n_3'') \quad (\text{C.49})$$

$$D = n_2'' n_3' - n_2' n_3'' \quad (\text{C.50})$$

$$\tan \phi = \frac{D}{C} \quad (\text{C.51})$$

On peut remarquer que dans ce cas, les franges d'interférence sont équidistantes et que l'intensité réfléchie décroît comme $1/\alpha^4$. On en déduit alors la pseudo-période $\Delta\alpha$ de $R_\infty(\alpha)$

$$\Delta\alpha = \frac{\lambda}{2d} \quad (\text{C.52})$$

Annexe D

Pouvoir de transmission des couches minces dans le domaine UV – VIS – PIR

Dans cette annexe on établit les expressions théoriques du coefficient de transmission en intensité des échantillons étudiés. Ces expressions sont utilisées dans la caractérisation optique des couches minces d'isolants ou de semi-conducteurs.

1. Modèle utilisé

Les échantillons sont constitués d'une couche mince (CM) légèrement absorbante d'épaisseur d et d'indice de réfraction complexe $\underline{n} = n + i \kappa$ déposée sur un substrat d'épaisseur e parfaitement transparent, c'est-à-dire non absorbant, d'indice de réfraction n_s . Le coefficient d'extinction κ de la CM est relié à son coefficient d'absorption α et à la longueur d'onde λ du rayonnement par la relation :

$$\alpha = \frac{4 \pi \kappa}{\lambda} \quad (\text{D.1})$$

L'ensemble de la structure plonge dans l'air dont les propriétés optiques seront assimilées à celles du vide. En particulier, l'indice de réfraction de l'air sera pris égale à 1, $n_0 = 1$.

On établit l'expression du coefficient de transmission dans le cadre du modèle simple suivant :

- le faisceau incident est décrit par une onde électromagnétique plane monochromatique ;
- toutes les interfaces sont parfaitement planes et parallèles entre elles ;
- la CM et le substrat sont tous les deux isotropes et homogènes.

Considérons alors un échantillon éclairé sous incidence normale à l'aide d'un faisceau de lumière monochromatique d'intensité I_0 . Les réflexions et transmissions au niveau des interfaces air – CM, CM – substrat et substrat – air génèrent un système d'ondes partielles. La figure III.D.1. montre un tel système d'ondes. Dans un souci de clarté, cette figure a été réalisée pour une incidence oblique quelconque. En réalité, dans toute la suite on se restreint dans les calculs au cas de l'incidence normale.

Le calcul du coefficient de transmission nécessite la connaissance de l'amplitude de chacune des ondes partielles. Pour faire ce calcul, on suppose que :

- la CM a une épaisseur suffisamment petite devant la longueur de cohérence de la lumière incidente de telle sorte que les différentes ondes réfléchies au sein de la CM sont cohérentes entre elles ; l'onde résultante s'obtient alors par sommation des amplitudes des ondes partielles adéquates ;
- l'épaisseur du substrat est grande devant la longueur de cohérence de la lumière incidente de sorte que les différentes ondes réfléchies au sein du substrat sont incohérentes entre elles ; l'onde résultante s'obtient alors par sommation des intensités des ondes partielles adéquates.

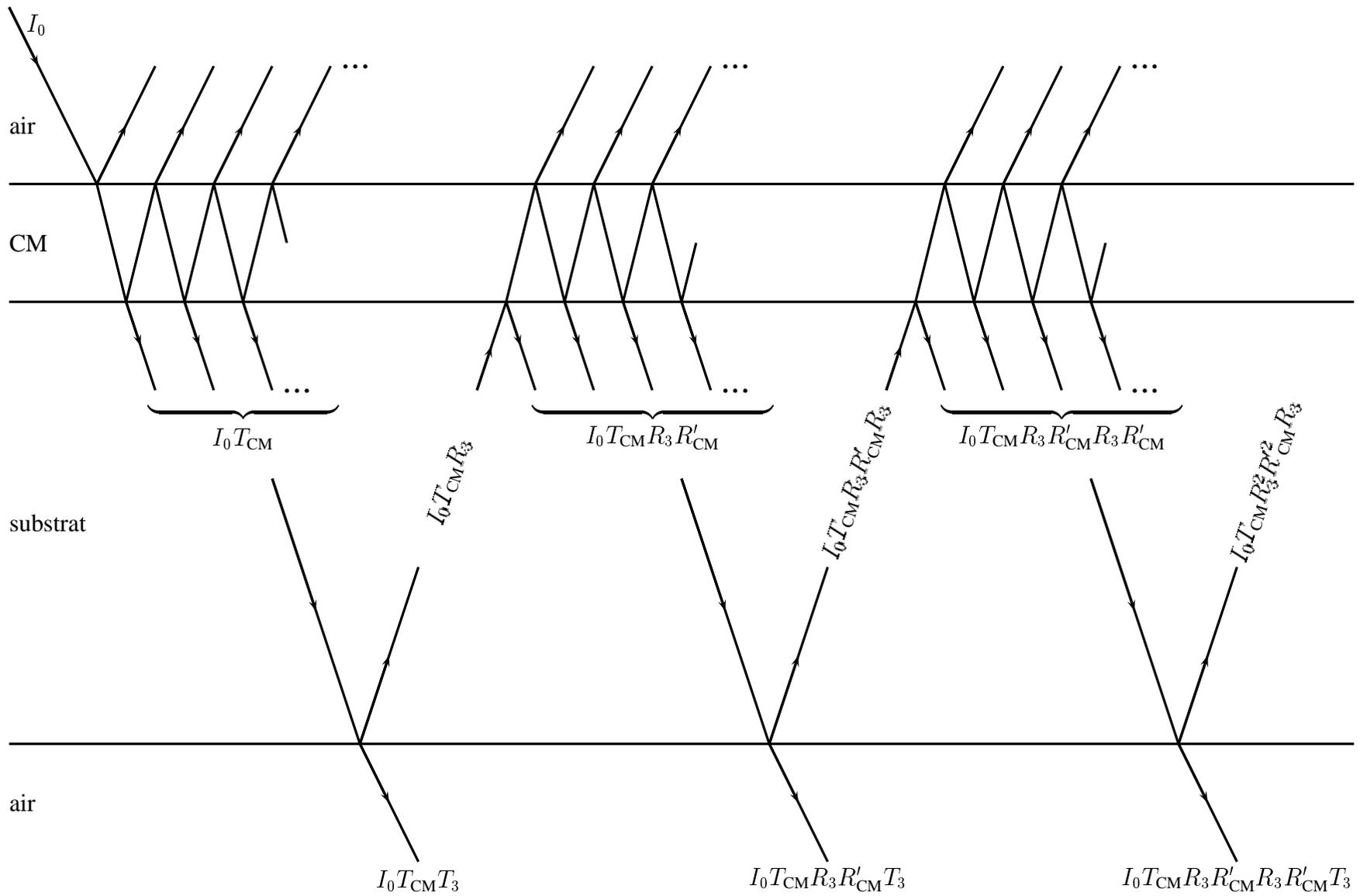


FIGURE III.D.1. – Principe du calcul de l'intensité transmise.

2. Calcul du pouvoir de transmission

La figure III.D.1. illustre la méthode de calcul adoptée pour tenir compte de toutes les ondes générées au niveau des différentes interfaces. En supposant connus :

- le coefficient de transmission en intensité T_{CM} de la CM supposée déposée sur un substrat d'épaisseur « infinie » de sorte à pouvoir négliger les réflexions sur l'interface substrat – air ;
- le coefficient de réflexion en intensité R'_{CM} de la CM supposée déposée sur un substrat d'épaisseur « infinie » de sorte à pouvoir négliger les réflexions sur l'interface substrat – air et éclairée du côté du substrat ;

on peut exprimer l'intensité totale I_t transmise par l'échantillon selon :

$$I_t = (T_{CM}T_3 + T_{CM}R_3R'_{CM}T_3 + \dots) I_0 \quad (D.2)$$

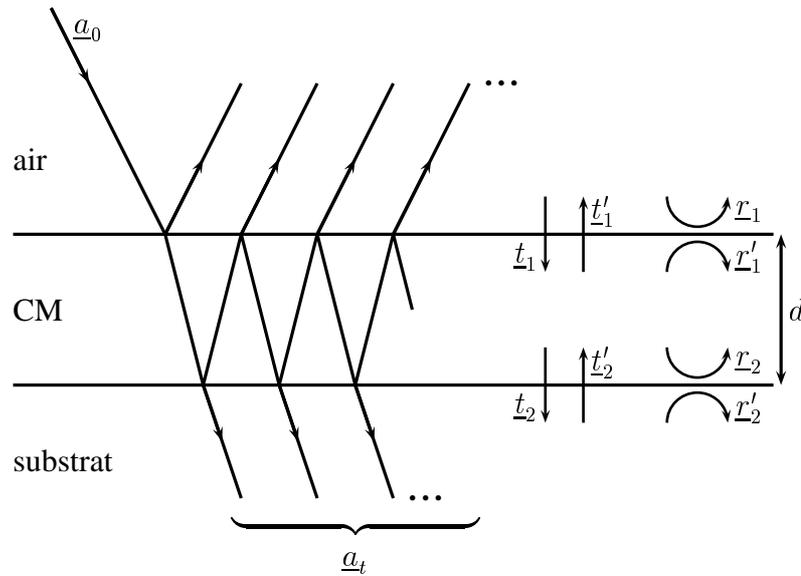
d'où l'on déduit le coefficient de transmission $T = \frac{I_t}{I_0}$ de l'échantillon :

$$T = \frac{T_3 T_{CM}}{1 - R_3 R'_{CM}} \quad (D.3)$$

où R_3 et T_3 sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission en intensité de l'interface substrat – air. En l'absence d'absorption au niveau de l'interface, ces deux coefficients sont reliés par $R_3 + T_3 = 1$.

Il reste maintenant à calculer T_{CM} et R'_{CM} .

Le calcul de T_{CM} et R'_{CM} doit se faire sans tenir compte des réflexions qui ont lieu au niveau de l'interface substrat – air. Ceci revient à considérer que le substrat a une épaisseur infinie.

FIGURE III.D.2. – Notations pour le calcul de T_{CM} .

La figure III.D.2. montre les différentes réflexions qui ont lieu au sein de la CM. Pour des raisons de clarté, le schéma a été réalisé pour une incidence quelconque. En réalité on se restreint dans cette étude au cas de l'incidence normale.

L'amplitude a_t de l'onde transmise résultante peut s'écrire alors :

$$a_t = a_0 t_1 t_2 \exp i \frac{2\pi n d}{\lambda} (1 + r_2 r_1' \exp i \phi + r_2^2 r_1'^2 \exp 2i \phi + \dots) \quad (\text{D.4})$$

où :

- a_0 est l'amplitude complexe de l'onde incidente au niveau de l'interface air – CM ;
- $t_1 = \frac{2}{1 - n}$ est le coefficient de transmission en amplitude du dioptre air – CM ;
- $t_2 = \frac{2n}{n - n_s}$ est le coefficient de transmission en amplitude du dioptre CM – substrat ;
- $r_1' = -\frac{1 - n}{1 + n} = -r$ est le coefficient de réflexion en amplitude du dioptre air – CM ;
- $r_2 = \frac{n - n_s}{n + n_s}$ est le coefficient de réflexion en amplitude pour le dioptre CM – substrat ;
- ϕ est le retard de phase complexe introduit par la couche entre deux ondes successives ;

en incidence normale :

$$\underline{\phi} = \frac{4 \pi \underline{n} d}{\lambda} \tag{D.5}$$

Le calcul de la somme de la série géométrique entre parenthèses donne :

$$\underline{a}_t = \underline{a}_0 \underline{t}_1 \underline{t}_2 \exp i \frac{\underline{\phi}}{2} \frac{1}{1 + \underline{r}_1 \underline{r}_2 \exp i \underline{\phi}} \tag{D.6}$$

L'intensité transmise i_t est alors donnée par :

$$i_t = \frac{n_s}{2 \mu_0 c_0} \underline{a}_t \underline{a}_t^* \tag{D.7}$$

et on en déduit le coefficient de transmission $T_{CM} = \frac{i_t}{I_0}$, compte tenu de $I_0 = \frac{1}{2 \mu_0 c_0} \underline{a}_0 \underline{a}_0^*$:

$$T_{CM} = \frac{T_1 T_2 A}{1 + R_1 R_2 A^2 + 2 \sqrt{R_1 R_2} A \cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \theta)} \tag{D.8}$$

où :

- R_1 et T_1 sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission en intensité de l'interface air – CM, reliés, en l'absence d'absorption au niveau de l'interface, par $R_1 + T_1 = 1$;
- R_2 et T_2 sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission en intensité de l'interface CM – substrat reliés, en l'absence d'absorption au niveau de l'interface, par $R_2 + T_2 = 1$;
- et on a posé :

$$\theta = \frac{4 \pi n d}{\lambda} \tag{D.9}$$

$$A = \exp -\frac{4 \pi \kappa d}{\lambda} = \exp -\alpha d \tag{D.10}$$

α étant le coefficient d'absorption du matériau constituant la couche mince. Les arguments φ_1 et φ_2 des coefficients de réflexion en amplitude r_1 et r_2 sont définis tels que $r_1 = |r_1| \exp i \varphi_1$ et $r_2 = |r_2| \exp i \varphi_2$.

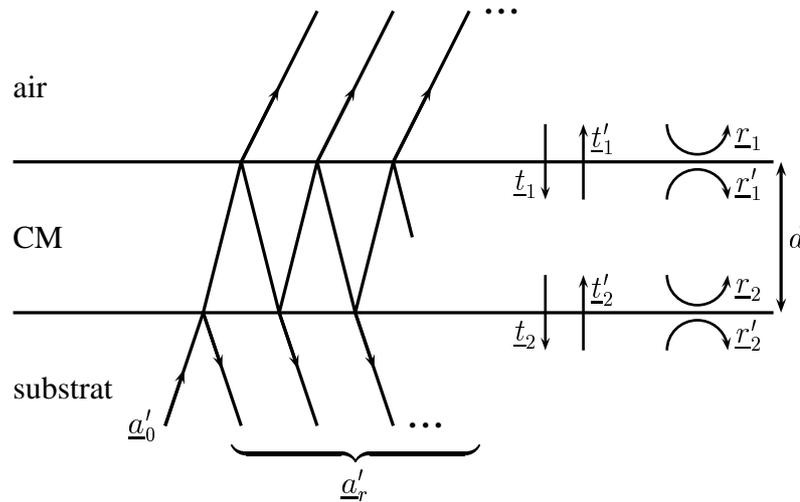


FIGURE III.D.3. – Notations pour le calcul de R'_{CM} .

De la même manière, on déduit le coefficient de réflexion R'_{CM} de la CM lorsqu'elle est éclairée du côté du substrat, en déterminant l'amplitude a'_r de l'onde réfléchie (figure III.D.3.) selon

$$a'_r = a'_0 r'_2 + a'_0 t_2 t'_2 r'_1 \exp i \phi + a'_0 t_2 t'_2 r'^2_1 r_2 \exp 2 i \phi [1 + r'_1 r_2 \exp i \phi + (r'_1 r_2 \exp i \phi)^2 + \dots]$$

qui s'écrit après simplification, compte tenu de la relation $r_2^2 + t_2 t'_2 = 1$:

$$a'_r = -a'_0 \frac{r_2 + r_1 \exp i \phi}{1 + r_1 r_2 \exp i \phi} \tag{D.11}$$

L'intensité i'_r réfléchie est alors donnée par :

$$i'_r = \frac{n_s}{2 \mu_0 c_0} a'_r a'^*_r \tag{D.12}$$

On en déduit alors le coefficient $R'_{\text{CM}} = \frac{i'_r}{i'_0}$ de réflexion de la CM, compte tenu de

$$i'_0 = \frac{n_s}{2 \mu_0 c_0} \underline{a}'_0 \underline{a}'_0^* :$$

$$R'_{\text{CM}} = \frac{R_2 + R_1 A^2 + 2 A \sqrt{R_1 R_2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \theta)}{1 + R_1 R_2 A^2 + 2 A \sqrt{R_1 R_2} \cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \theta)} \quad (\text{D.13})$$

Finalement, le coefficient de transmission de l'échantillon est donné par :

$$T = \frac{(1 - R_3) T_{\text{CM}}}{1 - R_3 R'_{\text{CM}}} \quad (\text{D.14})$$

où :

$$T_{\text{CM}} = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2) A}{1 + R_1 R_2 A^2 + 2 \sqrt{R_1 R_2} A \cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \theta)} \quad (\text{D.15})$$

et

$$R'_{\text{CM}} = \frac{R_2 + R_1 A^2 + 2 A \sqrt{R_1 R_2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \theta)}{1 + R_1 R_2 A^2 + 2 A \sqrt{R_1 R_2} \cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \theta)} \quad (\text{D.16})$$

ce qui donne, compte tenu de (D.14) :

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3) A}{1 - R_2 R_3 + R_1(R_2 - R_3) A^2 + 2 A \sqrt{R_1 R_2} [\cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \theta) - R_3 \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \theta)]}$$

Bibliographie

Bibliographie

- [1] K. ZANIO. Semiconductors and semimetals, volume 13 (Academic Press, New York, 1978).
- [2] M. AVEN et J.S. PRENER. Physics and Chemistry of II-VI compounds (North Holland, Amsterdam, 1967).
- [3] E. MOLVA. Les accepteurs dans le tellure de cadmium, identification et structure électronique. Thèse de doctorat l'état, Centre des études nucléaires de Grenoble (1983).
- [4] K. R. ZANIO, W. M. AKUTAGAWA et R. KIKUCHI. J. Appl. Phys., 39 (1968) 2818.
- [5] R. O. BELL, F. V. WALD, C. CANALI, F. NAVA et G. OTTAVIANI. IEEE Trans. Nucl. Sci., 21 (1974) 331.
- [6] H. TEWS et C. AN. J. Appl. Phys., 53 (1982) 7.
- [7] S. S. YOO, S. SIVANANTHAN, J. P. FAURIE, B. RODRICKS, J. BAI et P. A. MONANTO. Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 2037.
- [8] V. P. KARPENTO et O. A. MATVEEV. Semiconductors, 27 (1993) 1048.
- [9] J. J. LOFERSKI. J. Appl. Phys., 27 (1956) 777.
- [10] J. BRITT et C. FREKIDES. Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 2851.
- [11] H. MOHSSINE. Contribution à l'étude des propriétés structurales et électriques des couches minces de CdTe et Cu-Te/CdTe préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence. Thèse de doctorat de troisième cycle, Université Cadi Ayyad – Marrakech (1993).
- [12] F. DEBBAGH. Contribution à l'étude des propriétés des couches minces de CdTe, de l'alliage Cu-Te et du contact Cu-Te/CdTe, préparés par pulvérisation cathodique radiofréquence. Thèse d'état, Université Cadi Ayyad – Marrakech (1995).
- [13] J.-P. PÉREZ. Optique. Fondements et applications (Masson, Paris, 1996).
- [14] International Tables for X-Ray Crystallography, volume III (Kynock, Birmingham, 1962).
- [15] P. CROCE et L. NÉVOT. *Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X*. Rev. Phys. Appl., 11 (1976) 113.
- [16] L. ORTEGA. Caractérisation par rayons X des isolants amorphes d'oxynitrides de silicium, $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, préparés en couches minces par P.E.C.V.D. Thèse de l'Université, Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (1993).
- [17] A. BENNOUNA. Contribution à l'étude des propriétés du sulfure de cadmium préparé par pulvérisation cathodique et de son interface avec l'aluminium. Thèse d'état, Université Cadi Ayyad – Marrakech (1990).

- [18] A. BENSÂÏD. Étude de couches minces par diffraction et fluorescence des rayons X en incidence très rasante : application au silicium poreux et au silicium sur alumine. Thèse de l'Université, Université Joseph Fourier – Grenoble (1988).
- [19] K. SIEGBAHN. *Rev. Mod. Phys.*, 54 (1965) 709.
- [20] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HARIM, J. HEHMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMAN et S. E. KARLSSON I. LINDGREN B. LINDGREN. (*ESCA*). *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis Ser. IV*, 20 (1967).
- [21] K. SIEGBAHN. *J. Electro. Spectrosc.*, 5 (1974) 3.
- [22] H. R. HERTZ. *Ann. Physik*, 31 (1887) 983.
- [23] A. EINSTEIN. *Ann. Physik*, 17 (1905) 132.
- [24] M. CARDONA et L. LEY (éditeurs). *Photoemission in Solids*, volume 26 & 27 of *Topics in Applied Physics* (Springer-Verlag, 1978).
- [25] D. BRIGGS et M. P. SEAH (éditeurs). *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley, Chichester, 1983).
- [26] W. E. SPICER. *Phys. Rev. B*, 112 (1958) 114.
- [27] D. R. PENN. *J. Electro. Spectrosc.*, 9 (1976) 29.
- [28] C. R. BRUNDLE. *Surface Sci.*, 48 (1975) 99.
- [29] D. B. B. LOLLMAN. Étude des propriétés électroniques et structurales du système Er/Si(111). Thèse de l'Université, Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (1992).
- [30] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË. *Mécanique Quantique. Tome II* (Hermann, Paris, 1973).
- [31] T. KOOPMANS. *Physica*, 1 (1933) 104.
- [32] G. KRILL. *X-ray Photoemission Spectroscopy, Theory and Applications*. In *Proceeding of the Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems* (January 28 – March 22, 1991, Grenoble – France).
- [33] T. A. CARLSON, J. C. CARVER et G. A. VERNON. *J. Chem. Phys.*, 62 (1975) 932.
- [34] U. GELIUS. *Physica Scripta*, 9 (1974) 133.
- [35] P. NOZIÈRES et C.T. DE DOMINICIS. *Phys. Rev.*, 178 (1969) 1097.
- [36] S. DONIACH et M. SÛNJIC. *J. Phys. C*, 3 (1970) 285.
- [37] D. A. SHIRLEY. Many-Electron and Finals-State Effects : Beyond the One-Electron Picture. Dans la référence 24.
- [38] P. AUGER. *Comptes redus Académie des Sciences*, 177 (1923) 169.
- [39] S. B. M. HAGNTRÖM, C. NORDLING et K. SIEGBAHN. *Z. Physik*, 178 (1964) 433.
- [40] J. C. VÉDRINE et Y. JUGNET. *La spectroscopie de Photoélectrons (XPS et UPS). Application à l'étude des catalyseurs* (Éditions Techniques, 1988).
- [41] N. MARTENSSON, P. HEDEGARD et B. JOHANSSON. *Physica Scripta*, 29 (1984) 154.
- [42] M. AZIZAN. Contribution à l'étude de l'interaction métaux réfractaires (W, Mo, Nb, Ta) – Si(111)(7 × 7). Thèse d'état, Université scientifique, technologique et médicale de Grenoble (1987).
- [43] B. HENKE. *Phys. Rev. A*, 7 (1972) 94.
- [44] C. FADLEY, R. BAIRD, W. SEIKHANS, T. SOVAKOV et S. BERSTRÖM. *J. Electro. Spectrosc.*, 4 (1974) 93.

- [45] Y. LAAZIZ. Contribution à l'étude des propriétés optiques, électriques et structurales de couches minces de silicium amorphe hydrogéné préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence. Thèse de doctorat de troisième cycle, Université Abdelmalek Essaadi – Tétouan (1992).
- [46] Y. LAAZIZ. Caractérisation optique des couches minces inhomogènes par des procédés spectrophotométriques. Thèse d'état, Université Cadi Ayyad – Marrakech (1999).
- [47] A. BENNOUNA, Y. LAAZIZ et M. A. IDRISSE. *Thin Solid Films*, 213 (1992) 55.
- [48] Y. LAAZIZ, A. BENNOUNA et E. L. AMEZIANE. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 31 (1993) 23.
- [49] Y. LAAZIZ et A. BENNOUNA. *On some important care to take when making spectrophotometric measurements on semiconductor thin films*. *Thin Solid Films*, 277 (1996) 155.
- [50] Y. LAAZIZ, A. BENNOUNA, M. Y. EL AZHARI, J. RAMIRO-BARGUEÑO, A. OUTZOURHIT, N. CHAHBOUN et E. L. AMEZIANE. *A method for monitoring the thickness of semiconductor and dielectric thin films : application to the determination of large-area thickness profiles*. *Thin Solid Films*, 303 (1997) 255.
- [51] Y. LAAZIZ, A. BENNOUNA, N. CHAHBOUN, A. OUTZOURHIT et E. L. AMEZIANE. *Optical characterization of low optical thickness thin films from transmittance and back reflectance measurements*. *Thin Solid Films*, 372 (2000) 149.
- [52] B. SAPOVAL et C. HERMANN. *Physique des semi-conducteurs* (ellipses, 1990).
- [53] H. MATHIEU. *Propriétés électroniques des solides* (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1982).
- [54] *UV-2101/3101PC Instruction Manual (revision 3.0)*. Shimadzu (1993).
- [55] J. CHEVALLIER, H. WIEDER, A. ONTON et C. R. GUARNIERI. *Sol. Stat. Comm.*, 24 (1977) 867.
- [56] K. NANBU, T. MORIMOTO et Y. GOTO. *JSME Int. J. Series B – Fluids and Thermo. Engin*, 36 (1993) 313.
- [57] P. C. SARMAH et A. RAHMAN. *Ind. J. Phys.*, 64A (1990) 21.
- [58] H. BELLAKHDER. *Élaboration et caractérisation des multicouches Zn/Te/Zn... , et des couches minces de ZnTe et de CdZnTe, préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence*. Thèse d'état, Université Cadi Ayyad – Marrakech (2001).
- [59] D.L. GREENAWAY et G. HARBEKE. *Optical properties and band structure of semiconductors* (Pergamon, New York, 1968).
- [60] M. Y. EL AZHARI, M. AZIZAN, A. BENNOUNA, A. OUTZOURHIT, E. L. AMEZIANE et M. BRUNEL. *Optical properties of oxygenated amorphous cadmium telluride thin films*. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 45 (1997) 341.
- [61] D. L. PULFREY. *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-25 (1978) 1308.
- [62] R. J. STIRN et Y. C. M. YEH. *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-24 (1977) 476.
- [63] J. SHEWCHUN, D. BURK et M. B. SPITZER. *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27 (1980) 705.
- [64] K. N. NG et H. C. CARD. *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27 (1980) 716.
- [65] R. SINGH, M. A. GREEN et K. RAJAKANAN. *Solar Cells*, 3 (1981) 95.
- [66] E. H. NICOLLIAN et J. R. BREWS. In *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (Wiley, New-York NY, 1982).

- [67] F. J. ESPINOZA-BELTRÁN, O. ZELAYA-ANGEL, F. SÁNCHEZ-SINENCIO, J. G. MENDOZA-ALVAREZ, M. H. FARÍAS et L. BAÑOS. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11 (1993) 3062.
- [68] X. YI et J. J. LIOU. *Surface oxidation of polycrystalline cadmium telluride thin films for Schottky barrier junction solar cells*. *Solid State Electron.*, 38 (1995) 1151.
- [69] A. ZAPATA-NAVARRO, M. ZAPATA-TORRES, V. SOSA, P. BARTOLO-PEREZ et J. L. PEÑA. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (1994) 714.
- [70] F. J. ESPINOZA-BELTRÁN, F. SÁNCHEZ-SINENCIO, O. ZELAYA-ANGEL, J. G. MENDOZA-ALVAREZ, C. ALEJO-ARMENTA, C. VÁZQUEZ-LÓPEZ, M. H. FARÍAS, G. SOTO, L. COTA-ARAIZA, J. L. PEÑA, J. A. AZAMAR-BARRIOS et L. BAÑOS. *Japan. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) L1715.
- [71] K. A. DHESE, P. DEVINE, D. E. ASHENFORD, J. E. NICHOLLS, C. G. SCOTT et B. LUNN. *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 5423.
- [72] *15-770 PDF sheets*. JCPDS-ICDD (1994).
- [73] H. P. KLUG et L. E. ALEXANDER. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd edition (Wiley, New-York NY, 1974).
- [74] A. R. STOKES et A. J. C. WILSON. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 38 (1942) 313.
- [75] M. SCOFIELD. *J. Electro. Spectrosc. Related Phenomena*, 8 (1976) 129.
- [76] S. BELKOUCH, C. JEAN, C. AKTIK et E. L. AMEZIANE. *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 530.
- [77] J. AHN, W. TING et D. L. KWONG. *IEEE Electron. Devices Lett.*, EDL-13 (1992) 117.
- [78] S. S. CHOI et G. LUCOVSKY. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6 (1988) 1198.
- [79] A. W. CZADERNA (éditeur). *Methods of Surface Analysis* (Elsevier, Amsterdam, 1975).
- [80] J. TAUC, R. GRIGOROVICI et A. VANCU. *Phys. Status Solidi*, 15 (1966) 627.
- [81] F. F. WANG, A. L. FAHRENBRUCH et R. H. BUBE. *J. Appl. Phys.*, 65 (1989) 3532.
- [82] T. C. ANTHONY, A. L. FAHRENBRUCH et R. H. BUBE. *J. Crys. Growth*, 59 (1982) 289.
- [83] EDWARD D. PALIK (éditeur). *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, New-York NY, 1985).
- [84] R. R. VARMA, J. H. PATERSON et R. H. WILLIAMS. *J. Phys. D*, 12 (1979) L71.
- [85] A. J. RICO, H. S. WHITE et M. S. WRIGHTON. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2 (1984) 910.
- [86] A. A. KONOVA, A. SHOPOV et T. NEDEV. *Thin Solid Films*, 140 (1986) 189.
- [87] A. BOUDOUKHA, R. LEGROS, L. SVOB et Y. MARFAING. *J. Crys. Growth*, 72 (1985) 226.
- [88] Y. F. CHEN et W. S. CHEN. *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991) 703.
- [89] J. NELSON, S. P. FROGO et R. A. ROSENBERG. *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 1632.
- [90] T. L. CHU, S. S. CHU et S. T. ANG. *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 3206.
- [91] M. KHAIDAR, A. ESSAFTI, A. BENNOUNA et E.L. AMEZIANE. *J. Appl. Phys.*, 65 (1989) 3238.
- [92] A. BENNOUNA, A. HAOUNI, N. GHERMANI et E. L. AMEZIANE. *Sol. Energy Mater.*, 23 (1991) 83.

- [93] H. KIESSIG. *Ann. Physik*, 10 (1931) 715.
- [94] H. KIESSIG. *Naturwissenschaften*, 18 (1970) 847.
- [95] P. CROCE, L. NÉVOT et B. PARDO. *Nouv. Rev. Opt. Appl.*, 3 (1972) 37.
- [96] F. BRIDOU et A. PARDO. *J. Appl. Opt.*, 21 (1990) 183.
- [97] J. FONASH. *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 1286.
- [98] J. SHEWCHUN, R. SINGH et M. A. GREEN. *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 765.
- [99] J. FONASH. *Solar Cell Device Physics* (Academic, New-York NY, 1981).
- [100] A. L. FAHRENBRUCH et R. H. BUBE. *Fundamentals of Solar Cells* (Academic, New-York NY, 1983).
- [101] A. K. S. SONALI, B. ARORA et GUIHA. *Solar Cells*, 12 (1984) 277.
- [102] R. RAMÍREZ-BON, J. J. ESPINOZA-BELTRÁN, H. ARIZPE-CHÁVEZ, O. ZELAYA-ANGEL et F. SÁCHEZ-SINENCIO. *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 7682.
- [103] F. WANG, A. SCHWARTZMAN, A. L. FAHRENBRUCH, R. SINCLAIR, R. H. BUBE et C. M. STAHL. *J. Appl. Phys.*, 62 (1987) 1469.
- [104] D. R. RHIGER et R. E. KVAAS. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1 (1983) 1712.
- [105] M. Y. EL AZHARI, M. AZIZAN, A. BENNOUNA, A. OUTZOURHIT, E. L. AMEZIANE et M. BRUNEL. *Structural properties of oxygenated amorphous cadmium telluride thin films*. *Thin Solid Films*, 295 (1997) 131.
- [106] *36-889 PDF sheets*. JCPDS-ICDD (1994).
- [107] M. BORN et E. WOLF. *Principles of Optics* (Pergamon Press Ltd, Oxford, 1959).
- [108] J. D. JACKSON. *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1975).
- [109] R. W. JAMES. *The optical principles of the Diffraction of X rays* (G. Bell & Sons, London, 1954).
- [110] E.M. GULLIKSON. *X-Ray Data Booklet, Mass Absorption Coefficients* (Lawrence Berkley National Laboratory, University of California, Berkley, 2001).

