



HAL
open science

Etude de la passivation du GaAs(100) par nitruration par plasma N₂ sous ultra-vide

Hussein Mehdi

► **To cite this version:**

Hussein Mehdi. Etude de la passivation du GaAs(100) par nitruration par plasma N₂ sous ultra-vide. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2018. Français. NNT : 2018CLFAC063 . tel-02100972

HAL Id: tel-02100972

<https://theses.hal.science/tel-02100972v1>

Submitted on 16 Apr 2019

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 DE CLERMONT AUVERGNE
ÉCOLE UNIVERSITAIRE DE PHYSIQUE ET D'INGÉNIERIE
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THÈSE

Présentée par

Hussein MEHDI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Milieux denses et matériaux

**Étude de la passivation du GaAs(100) par
nitration par plasma N₂ sous ultra-vide**

Soutenue publiquement le 18/12/2018, devant le jury :

Mme Marie-Paule BESLAND

Directrice de recherche CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes
Présidente de jury

M. Frédéric LEROY

Professeur à l'Université Aix-Marseille, CINaM
Rapporteur

Mme Christine ROBERT-GOUMET

Maitre de conférence à l'Université Clermont Auvergne, IP
Directrice de thèse

M. Philip E. HOGGAN

Professeur à l'Université Clermont Auvergne, IP
Co-directeur de thèse

M. Guillaume MONIER

Ingénieur d'étude de l'Université Clermont Auvergne, IP
Co-encadrant

M. Damien AUREAU

Chargé de Recherche CNRS, Institut Lavoisier de Versailles
Examineur

M. Bernard PELISSIER

Ingénieur de Recherche CNRS, LTM de Grenoble
Examineur

Préparée à l'Institut Pascal, UMR-CNRS (6602)

Table des matières

Introduction	7
Chapitre 1 Passivation de surfaces GaAs	9
1.I. L'arséniure de gallium (GaAs).....	9
1.I.1. Applications.....	9
1.I.2. Propriétés du GaAs.....	13
1.I.2.1 Structure cristalline	13
1.I.2.2 Structure de bande d'énergie	13
1.II. Différents types de passivation du GaAs	17
1.II.1. Passivation par le sulfure (S) et le sélénium (Se).....	17
1.II.2. Passivation par l'hydrogène	18
1.II.3. Passivation du GaAs (111)A par HCl aqueux.....	19
1.II.4. Passivation du GaAs(100) par une couche polymérisée par plasma.....	19
1.II.4.1 Plasma du polytétrafluoroéthylène (PTFE, formule $(C_2F_4)_n$).....	19
1.II.4.2 Plasma du thiophène C_4H_4S et plasma du bis(méthylthio)méthane $C_3H_8S_2$	19
1.II.5. Passivation du GaAs(100) par nitruration	20
1.II.5.1 Nitruration humide par l'hydrazine	21
1.II.5.2 Nitruration thermique	22
1.II.5.3 Nitruration par implantation ionique	22
1.II.5.4 Nitruration assistée par des photons	23
1.II.5.5 Nitruration assistée par des électrons	23
1.II.5.6 Nitruration assistée par une spirale chauffée.....	24
1.II.5.7 Nitruration assistée par le métal alcalin Rb.....	24
1.II.5.8 Nitruration par plasma d'azote	24
1.II.6. Comparaison entre la nitruration humide et sèche	26
Conclusion.....	26
Chapitre 2 Etude in-situ de la nitruration par plasma N_2	35
2.I. Préparation des surfaces.....	35
2.I.1 Nettoyage chimique du GaAs.....	35
2.I.1.1 Préparation d'une solution d'HCl-iPA.....	36
2.I.1.2 Processus de nettoyage	36
2.I.1.3 Analyses spectroscopie XPS et diffraction LEED	37

2.I.2 Paramètres de nitruration par plasma N ₂ à l'aide de deux sources ECR et GDS	38
2.II. Etude phénoménologie de la nitruration	40
2.II.1 Analyses par AR-XPS	41
2.II.1.1 Décomposition des spectres AR-XPS	41
2.II.1.2 Schématisation de l'hétérostructure GaNO/GaAs	44
2.II.1.3 Modélisation des intensités des signaux XPS.....	45
2.II.1.4 Calcul du pourcentage de composition des couches nitrurées	49
2.II.2 Etude des couches nitrurés par DFT.....	50
2.II.2.1 Pseudopotentiels utilisés.....	51
2.II.2.2 Méthode de construction des modèles périodiques	51
2.II.2.3 Critères de convergence.....	52
2.II.2.4 Logiciel utilisé	53
2.II.2.5 Les supercalculateurs.....	53
2.II.2.6 Evaluation des énergies de liaisons Ga-As et Ga-N	54
2.II.2.6.1 Calcul des énergies de liaisons Ga-As et Ga-N.....	54
2.II.2.6.2 Affaiblissement des liaisons Ga-As lors de l'incorporation de l'azote..	55
2.II.2.7 Etude de la barrière de diffusion des atomes d'azote dans le GaN et d'arsenic dans le GaN/GaAs	56
2.II.2.8 Constante de diffusion de l'azote	57
2.II.3 Étapes de la nitruration.....	57
2.III. Etude cinétique	58
2.III.1 Description de quelques modèles existants dans la littérature.....	58
2.III.2 Construction d'un nouveau modèle	63
2.III.3 Comparaison expérience/théorie, utilisation et interprétation	67
Conclusion.....	68
Chapitre 3 Passivation du GaAs par une couche mince de GaN.....	73
3.I. Structurations des couches nitrurés.....	73
3.I.1 Nitruration par GDS	74
3.I.2 Nitruration par ECR.....	81
3.I.3 Conclusion	86
3.II. Etude de l'exposition à l'air des couches nitrurées par AR-XPS	87
3.II.1 GaAs(100) exposé à l'air.....	87
3.II.2 GaAs(100) nitruré par l'ECR	89
3.II.3 GaAs(100) nitruré par l'ECR et la GDS et cristallisé	92

3.II.3.1	Identification des états d'oxydes obtenus	92
3.II.3.2	Localisation des états d'oxydes produits	94
3.II.4	Conclusion.....	95
3.III.	Microphotoluminescence (μ PL) du GaAs nitruré et oxydé à l'air.....	95
3.III.1	Etude du GaAs nitruré par GDS	95
3.III.2	Etude du GaAs nitruré par ECR.....	97
3.III.3	Conclusion	100
3.IV.	Offsets de bandes	101
3.V.	Caractérisation courant-tension I(V) des diodes Schottky à base de GaAs nitruré.....	106
	Conclusion Générale	115
	Annexe 1 Dispositifs expérimentaux	119
	Annexe 2 Techniques d'analyse utilisées	129
	Annexe 3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	137

Introduction

De nos jours, une tendance majeure dans la conception des appareils électroniques est de réduire la taille des composants à l'échelle nanométrique. À cette échelle, les surfaces et les interfaces des semi-conducteurs constituant ces dispositifs jouent un rôle essentiel dans leurs performances. Le monde des semi-conducteurs est dominé en termes de marché par le silicium (Si). Mais plusieurs candidats sont apparus récemment, dont les matériaux III-V. Parmi ces matériaux III-V, le GaAs s'avère un des matériaux les plus prometteurs, de par ses propriétés optoélectroniques, physiques et thermiques très intéressantes, qui ouvrent un vaste champ d'application comme par exemple dans la communication sans fil, la photovoltaïque et les amplificateurs optiques. Cependant, différents effets indésirables produits à la surface et à l'interface du semi-conducteur GaAs perturbent le bon fonctionnement des dispositifs et peuvent réduire leurs performances. C'est pourquoi, un grand nombre de techniques de passivation des surfaces III-V a été développé non seulement pour stabiliser leurs surfaces mais aussi pour fournir des propriétés nécessaires à leur utilisation optimale dans les dispositifs. L'objectif de ce travail est de fournir un cadre de compréhension du comportement physico-chimique de la surface de GaAs(100) lors de sa passivation par nitruration par plasma N_2 sous ultra vide. Nous mettrons en avant, à travers plusieurs techniques de caractérisation (AR-XPS, MEB) et des modélisations associées (DFT), les différents stades de la nitruration de la face (100) du GaAs. En fonction des différents paramètres de la nitruration, nous retirerons les propriétés structurales, chimiques, optiques et électriques amenant la meilleure passivation de la surface du GaAs.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous détaillerons les diverses applications du GaAs dans différents domaines profitant des propriétés spécifiques telles que la grande mobilité des électrons, la structure de bande à gap direct et la conductivité thermique qui seront ensuite présentées. Puis, en s'appuyant sur un état de l'art des techniques de passivation du GaAs existantes, nous argumenterons notre choix de la passivation du GaAs par nitruration par plasma N_2 en donnant différents avantages de cette technique de passivation.

Nous développerons dans le deuxième chapitre une étude phénoménologie de la nitruration du GaAs(100) par plasma N_2 . Cette étude commencera par la réalisation de couches nitrurées à la surface du GaAs(100) en utilisant deux types de sources plasma N_2 : ECR et GDS, en faisant varier plusieurs paramètres d'élaboration. En nous appuyant sur des mesures AR-XPS, nous identifierons les environnements chimiques des atomes Ga, As et N permettant la définition d'une schématisation de la surface du GaAs nitruré et la détermination de la composition des couches de GaN créée en surface. Ensuite, cette étude sera complétée par des simulations DFT qui permettront d'identifier les différentes étapes du processus de nitruration. Nous clôturerons ce chapitre par la présentation d'un nouveau modèle cinétique raffiné décrivant l'évolution du processus de nitruration et permettant l'obtention de paramètres physiques liés à la croissance de la couche mince de GaN.

Une fois la compréhension du processus de nitruration bien maîtrisée, nous étudierons, dans le dernier chapitre, les effets de la passivation du GaAs(100) par la couche mince de GaN créée en surface. En premier lieu, nous déterminerons la structure des couches de GaN élaborées avec chacune des sources de nitruration après un recuit permettant leur cristallisation. Ces résultats seront associés à des images MEB pour visualiser la morphologie de la surface des couches de GaN obtenues et à des mesures de micro-photoluminescence pour déterminer leurs propriétés optiques. Ensuite, nous examinerons l'effet de ces couches minces par une

étude de l'exposition à l'air des couches de GaAs nitrurées grâce à des mesures AR-XPS. De plus, nous retirerons le procédé de nitruration optimum qui nous permettra d'avoir le maximum de rendement de photoluminescence des substrats de GaAs nitrurés. Nous terminerons ce chapitre par des mesures de la discontinuité des bandes de valence à l'hétérojonction GaN/GaAs par XPS et par l'étude de diodes Schottky à base de GaAs nitruré.

Chapitre 1 Passivation de surfaces GaAs

Introduction

L'arséniure de gallium (GaAs) est un semi-conducteur III-V à la base d'une large gamme de composants électroniques et optoélectroniques de hautes performances. Nous allons présenter en début de ce chapitre les diverses applications du GaAs dans différents domaines. Ensuite, nous détaillerons les propriétés principales qui font du GaAs un semi-conducteur indispensable pour plusieurs technologies. Cependant, le GaAs contaminé par une couche d'oxyde natif a montré des faibles propriétés optiques et électriques à cause de la densité élevée des états de surface induisant l'ancrage du niveau de Fermi. Pour cela, de nombreux efforts ont été déployés pour mettre en œuvre des méthodes de passivation du GaAs pour enlever cette couche d'oxyde natif et pour réduire ces états de surface. Nous présenterons donc les différentes techniques de passivation par le sulfure, l'hydrogène, la couche polymérisée par plasma, l'azote en expliquant le principe de chacune et en donnant quelques résultats obtenus par chaque technique. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous détaillerons les diverses techniques liées à la passivation du GaAs par nitruration qui diffèrent par le processus de nitruration (plasma, thermique, chimisorption), par les conditions expérimentales choisies et par les types de sources d'azote utilisées.

1.I. L'arséniure de gallium (GaAs)

1.I.1. Applications

Le marché mondial des circuits GaAs dépasse la barre de 7 milliards de dollars selon une étude publiée par Strategy Analytics. Selon la même étude, les applications en communication sans fil (wireless communication) représentent 80% des applications totales. Ce pourcentage élevé repose sur un meilleur rendement des transistors bipolaires à hétérojonctions à base de GaAs. En effet ces transistors sont au cœur du récepteur et de l'émetteur WiFi de haute gamme garantissant un débit plus élevé. Tandis que les 20% restant sont répartis entre des applications militaires, automobiles, de communication (full duplex) et électroniques pour le grand public. De nos jours, la transmission de l'information se fait en grande partie par la lumière puisque le débit transmis est élevé et rapide. Ceci repose sur la modulation de la lumière qui est de plus en plus gérable et l'avancement des technologies de croissance qui garantissent l'élaboration d'hétérostructures de bonne qualité. Par exemple, les LEDs à base de GaAs utilisées dans les communications sans fil (Wi-fi) sont capables de coder un message binaire juste en s'allumant et s'éteignant alternativement. Ainsi, la technologie basée sur le GaAs est appliquée dans certaines applications où la technologie à base de Si ne peut pas être utilisée.

La communication sans fil et la transmission des fréquences radio nécessitent de nombreuses normes de fonctionnement dans différentes bandes de fréquences. Ainsi, il est essentiel de développer des systèmes multistandards ayant un amplificateur de puissance à large bande remplaçant plusieurs amplificateurs. Notons que les amplificateurs de puissance des circuits intégrés monolithique micro-ondes à base de GaAs (GaAs-MMIC PA monolithic microwave integrated circuit power amplifier) fonctionnent dans une large bande entre 2-6.5 GHz, d'efficacité d'amplification de la puissance entre 31.4% et 51.5%. Ces performances sont compétitives par rapport aux amplificateurs élaborés par la technologie CMOS (complementary metal oxide semi-conductor)[1]. Ces amplificateurs sont de meilleurs

candidats pour s'intégrer dans les systèmes multiples de communication sans fil. Ajoutons que les amplificateurs à base de GaAs à faible bruit sont utilisés pour fabriquer de plus petit modèle GPS pour les appareils mobiles[2]. Les amplificateurs transimpédance en réception à base de GaAs sont principalement utilisés pour la distribution de canaux de télévision par câble. Des circuits à base de GaAs constituent également les éléments principaux d'un radar permettant de réaliser des modules d'émission et de réception et les GaAs MMIC sont utilisés aussi dans les satellites[3]. En plus, la modulation du transport des électrons dans un transistor à effet de champ à grille Schottky de type MESFET (Metal semiconductor field-effect transistor) est très rapide. Ces transistors sont surtout utilisés dans des circuits hyperfréquences exploités jusqu'à environ 1 THz[4].

Des alliages à base de GaAs sont également utilisés pour élaborer des diodes électroluminescentes ou LED (Light emitting Diode). Les avantages de ces LED sont très nombreux. Elles peuvent produire plus de lumière par watt en comparaison aux ampoules à incandescence. Elles s'allument très vite, et l'indicateur typique LED atteint sa pleine luminosité en quelques microsecondes. De plus, elles sont idéales pour les applications soumises à de fréquents cycles marche/arrêt. Elles ont des dimensions très petites et une durée de vie très importante. C'est pour cela que les LED sont intégrées dans des dispositifs utilisés dans différents secteurs, par exemple (les systèmes de contrôle de circulation, les écrans de smartphones, les ordinateurs, les cinémas et celles dans les automobiles, les centres de santé). Les alliages à base de GaAs sont aussi utilisés pour la fabrication de diodes laser (LD) émettant à des longueurs d'onde variant entre 780 nm (GaAlAs) et 1600 nm (InGaAsP). Les diodes lasers diffèrent des LEDs de par les miroirs de cavité imposant au rayonnement une émission modale géométrique et spectrale. Ces LDs sont utilisées dans une large gamme d'application. Elles sont les sources pour lire les CD et DVD dont l'enregistrement et la lecture des informations sont disponibles. Elles sont aussi intégrées dans les lecteurs de code-barres fixes aux caisses des grands magasins pour faciliter la détection de la largeur des barres afin de fournir un service rapide. Ces LDs sont développées pour de nombreuses applications médicales (chirurgicale[5], vasculaire, dentaire, élimination des varices, traitement de la prostate élargie, ophtalmologie) et des applications esthétiques (épilation, élimination des tatouages, percement des oreilles). Elles sont beaucoup utilisées dans la communication des fibres optiques afin de transporter un signal contenant des informations par la lumière (cas des systèmes de télécommunication) ou pour apporter une énergie lumineuse pour pomper un laser ou un amplificateur, à fibre optique.

Nous venons de citer quelques applications pour lesquelles le GaAs est utilisé comme un émetteur de lumière, cependant le GaAs est aussi capable de détecter des photons. Plusieurs expériences ont montré que les détecteurs à base de GaAs présentent des performances élevées en terme de photo-réponse à des longueurs d'onde large correspondant à leur bande interdite[6][7]. En effet, le GaAs montre une transmission important autour de 40% dans l'infrarouge (λ entre 2-15 μm). Il existe des photodétecteurs infrarouges à puits quantique qui sont basés sur la technologie du GaAs[8]. L'un des avantages importants de ces types de photodétecteurs est l'accordabilité de l'énergie de transition intersubbande du matériau qui peut être modifiée sur une large plage et accordée aux longueurs d'ondes infrarouges supérieures à 3 μm [9]. Le GaAs est utilisé avec le silicium ou le germanium pour fabriquer des systèmes de lentilles à surfaces asphériques pour corriger les aberrations. L'avantage de ces lentilles asphériques est l'obtention d'un système plus léger nécessaire pour des applications militaires telles qu'un système anti-blindage ou des unités de vision portables infrarouges. Le GaAs contribue aussi à l'imagerie thermique, pour des systèmes infrarouges avancés (FLIR forward looking infrared) et des filtres infrarouges utilisés en spectroscopie optique.

De plus, des photomultiplicateurs à base de GaAs sont utilisés pour assurer une détection rapide des photons par exemple lors de mesures de photoluminescence de matériaux[10][11] ou durant la diffusion de LIDAR (Light Detection and Ranging) Thomson[12] pour des mesures de température. Notons que ces photomultiplicateurs montrent une sensibilité plus élevée que le silicium durant le processus d'absorption à deux photons[13]. Sieger *et al.*[14] montrent qu'un système combinant des guides d'onde de GaAs avec la spectroscopie laser en cascade quantique à moyen infrarouge (entre 3 et 5 μm) facilite la détection des mycotoxines qui sont des métabolites secondaires toxiques de champignons. Le GaAs à motifs d'orientation (OP-GaAs) est apparu comme un cristal attractif pour l'optique non linéaire dans le moyen et lointain (8 et 14 μm) infrarouge. Armougom *et al.*[15] utilise un OP-GaAs intégré dans un système pour la détection de gaz dangereux. Lee *et al.*[16] explique dans leurs travaux que la détection d'un virus par l'intermédiaire d'un peptide est possible par un transistor à effet de champ à jonction (JFET junction-field-effect transistors) de GaAs. L'oxyde nitrique qui agit comme une défense contre les infections, un régulateur de la pression et une molécule de signalisation pour le système nerveux est détecté par une structure GaAs/(Al,Ga)As nommée résistance semi-conductrice à contrôle moléculaire (MOCSEER molecular controlled semiconductor resistor)[17]. Il est aussi compatible avec les techniques de fonctionnalisation. Ainsi, le GaAs est aussi un semi-conducteur de choix pour la réalisation de biocapteurs.

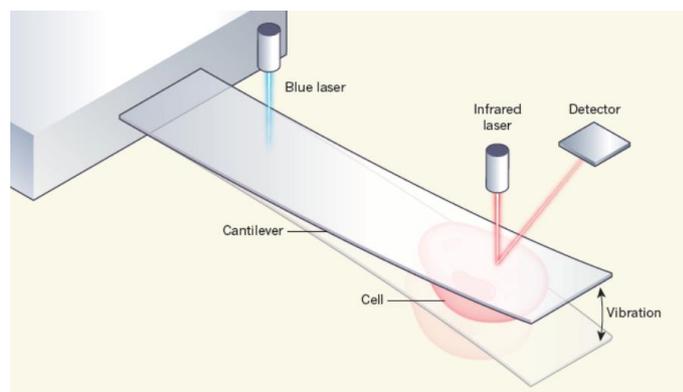


Figure 1.1 Balance très sensible pour mesurer la masse d'une cellule vivante[18].

Martínez-Martín *et al.*[19] rapportent des travaux sur la mise en œuvre d'une balance basée sur un cantilever à l'échelle micrométrique. La figure 1.1 montre la vibration du cantilever par un laser bleu. Ces vibrations produites sont détectées par un faisceau laser infrarouge réfléchi par l'extrémité libre du cantilever. Ainsi, les auteurs ont pu mesurer la masse des cellules mammifères telles que HeLa (cellule humaine cancéreuse) ayant des masses entre 11 et 15 pg. Ces auteurs ont utilisé un cantilever en silicium. Mais les travaux faits par Chopard *et al.*[20] montrent qu'un dispositif basé sur un cantilever à base de GaAs peut atteindre une sensibilité de quelques femtogramme. Ajoutons qu'il y a des auteurs qui ont utilisé le GaAs pour fabriquer des résonateurs micro/nanomécaniques[21] commercialisés sous formes de cantilevers pour les microscopes à sonde à balayage et les filtres des micro-ondes.

Ainsi, le GaAs possède des propriétés intéressantes au niveau micromécanique qui sont pour le moment peu exploitées. Ces propriétés micromécaniques montrent une efficacité plus importante que celles du Si. Nous rappelons aussi que le GaAs est un matériau qui combine à la fois les propriétés de miniaturisation du Si et les propriétés piézoélectriques du quartz.

Le GaAs a été largement étudié pour les applications photovoltaïques. Il est devenu rapidement un matériau de référence pour les cellules solaires à couches minces. Silverman *et al.*[22] ont fait une étude pour exploiter la différence entre les cellules photovoltaïques à base de GaAs et celles à base de Si dans des conditions extérieures. Les auteurs montrent que même si ces deux différentes cellules possèdent la même efficacité, les cellules de GaAs produisent plus d'énergie totale et elles fonctionnent à une température de 10°C en dessous de celles du Si. Ainsi, l'énergie totale recueillie sur un toit chaud par les panneaux solaires de GaAs est supérieure de plus de 50% à celles de panneaux solaires à base de Si concurrents. Aujourd'hui, la cellule solaire à double jonction InGaP/GaAs enregistre un nouveau record de 31% de rendement. C'est pourquoi, ces dispositifs sont commercialisés et sont développés pour alimenter des équipements dans l'espace (satellites) et plus récemment des drones. Notons que l'inconvénient de ces panneaux solaires réside dans le coût de fabrication encore très supérieur à ceux à base de Si.

Ces applications de GaAs citées précédemment montrent que le GaAs est un semi-conducteur présent dans la plupart des champs d'application. Les bonnes performances de ces dispositifs font que le GaAs a un impact sur notre vie quotidienne à différents niveaux (transports, télécommunications, médical, environnemental, etc). Ce semi-conducteur est largement intégré dans des appareils militaires (laser, détecteur infrarouge, radar, avion de combat, satellite). Nous remarquons aussi que la consommation des dispositifs optoélectroniques est énorme dans le monde entier amenant une nouvelle contrainte économique pour les pays industriels.

Ainsi, la question qui peut être posée maintenant est : Pourquoi les performances des dispositifs à base de GaAs sont élevées par rapport à ceux à base de silicium ? Pour répondre à cette question, nous présenterons dans le paragraphe suivant les propriétés du GaAs qui le rendent essentiel pour certaines applications.

1.1.2. Propriétés du GaAs

Dans son article de 1952[23], Von H. Welker a découvert que les éléments III et V du tableau de Mendeleïev peuvent servir de matériaux pour réaliser des semi-conducteurs présentant des propriétés électroniques intéressantes. Parmi eux, le GaAs, constitués de deux types d'atomes, un élément du groupe III : le gallium, et un élément du groupe V : l'arsenic, sont classés dans le groupe de semi-conducteur de type III-V.

1.1.2.1 Structure cristalline

En 1920, le premier GaAs ayant une structure zinc blende a été créé par Goldschmidt[24]. Le paramètre de maille du GaAs est déterminé dans les années 1960 en faisant varier la température. En se basant sur des mesures de diffraction de rayons X, Straumanis *et al.*[25] ainsi que Pierron *et al.*[26] présentent l'évolution du paramètre de maille avec une précision de 10^{-4} Å pour des températures entre 0 et 65°C et entre -62 et 200°C respectivement. Ces deux travaux trouvent le même paramètre de maille 5.653 Å pour une température de 24°C.

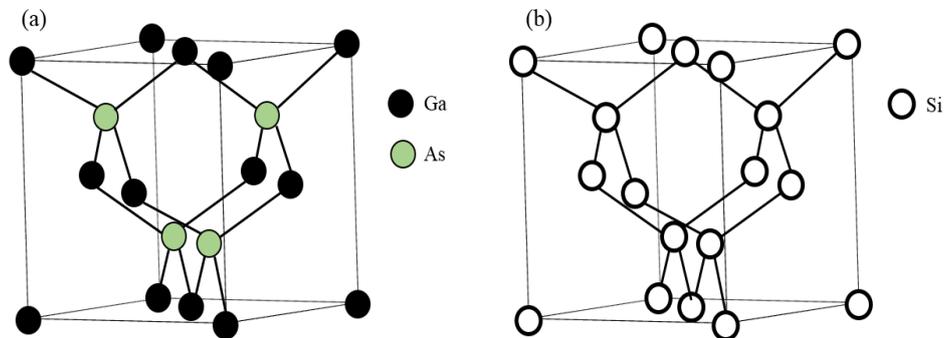


Figure 1.2 Maille élémentaire de deux types de structures cristallographiques (a) zinc blende du GaAs et (b) diamant du Si.

Le GaAs cristallise suivant la structure zinc blende présentée dans la figure 1.2. Sur cette figure nous présentons aussi la structure diamant correspondant au semi-conducteur silicium. Ces deux configurations sont définies par un réseau constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées (cfc) imbriqués et décalés du quart de la diagonale principale. La seule différence est que la structure zinc blende possède deux atomes différents : Ga et As.

Le nombre moyen d'électrons de valence par atome pour le GaAs est identique à celle du silicium. Mais le silicium possède une symétrie d'inversion contrairement à celle du GaAs où la terminaison surfacique varie suivant les orientations cristallographique (100), (110) et (111) conduisant à des propriétés différentes.

1.1.2.2 Structure de bande d'énergie

La plupart des semi-conducteurs III-V comme le GaAs possède une structure de bande à gap direct où le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouvent au même point c'est à dire ayant le même vecteur d'onde \vec{k} dans la zone de Brillouin (figure 1.3). Ainsi, les électrons ayant une énergie égale à l'énergie du gap (E_g) passe de la BV à la BC sans changer leur quantité de mouvement. Dans ce cas, la probabilité de génération et de recombinaison de pair d'électron-trou est importante.

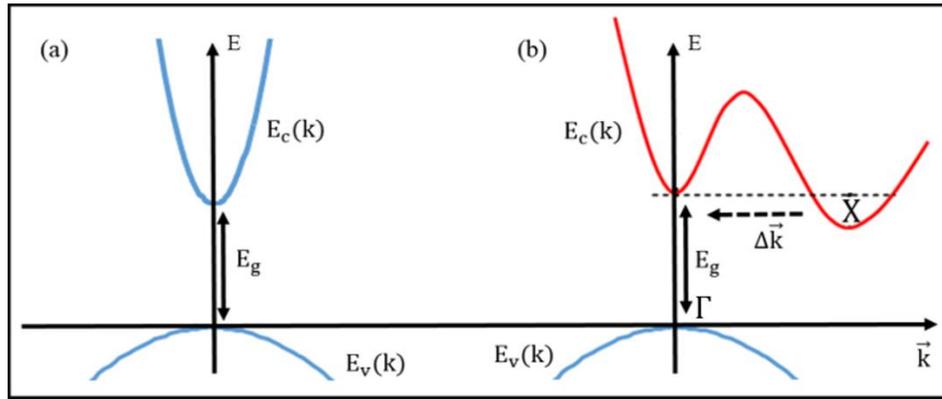


Figure 1.3 Structure de bande d'un semi-conducteur à gap (a) direct et (b) indirect.

Les semi-conducteurs IV (Si) ont une structure de bande à gap indirect. Contrairement aux semi-conducteurs III-V, les deux bandes (BV et BC) se trouvent sur deux vecteurs d'ondes différents. Alors la recombinaison d'un électron et d'un trou de vecteurs d'ondes différents représentés dans la figure 1.3(b) (électron en X (courbe rouge) et trou en Γ (courbe bleu)) doit nécessairement se faire par l'intermédiaire d'un phonon en changeant sa quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{\Delta k}$ afin de conserver le moment cristallin du réseau.

Ainsi, les efficacités radiatives des semi-conducteurs III-V (GaAs) sont bien supérieures aux semi-conducteurs à gap indirect (Si). Cette propriété fait que les semi-conducteurs III-V sont de meilleurs candidats pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes lasers et les diodes électroluminescentes.

Le tableau 1.1 résume les propriétés physiques de quelques semi-conducteurs de différents groupes. Le but de ce tableau est de comparer les propriétés du GaAs par rapport aux autres semi-conducteurs les plus couramment rencontrés. Ainsi, ce tableau montre que le GaAs possède une mobilité des électrons très élevée. Notons qu'il existe des mobilités des électrons bien plus élevées arrivant à 40 000 et 77 000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ correspondants aux semi-conducteurs InAs et InSb respectivement. Mais ces derniers ont une énergie de bande interdite (gap) qui tend vers zéro induisant une grande longueur de diffusion des électrons. Cela augmente la recombinaison non-radiative et réduit l'efficacité radiative des dispositifs à base d'InAs et d'InSb.

Groupe	Matériau	Energie de gap (eV)	Structure Cristalline ^(a)	Paramètre de maille (Å)	Mobilité trous (cm ² /V.s)	Mobilité électrons (cm ² /V.s)
IV	Diamant	5.46	D	3.56	1800	2200
	Ge	0.66		5.65	1900	3900
	Si	1.12		5.43	450	1400
III-V	GaAs	1.42	Z	5.65	400	8500
	InP	1.34		5.86	200	5400
	GaP	2.26		5.45	150	250
	GaN	3.39	W	a=3.18 c=5.12	200	1000
	GaN	3.20	Z	4.52	350	1000
	InSb	0.17	Z	6.47	850	77000
	InAs	0.35	Z	6.05	500	40000
II-VI	ZnO[27]	3.35	W	a=3.25 c=5.20	50	200
	CdTe[28]	1.56	Z	6.48	100	1050
IV-IV	4H-SiC	3.23	W	a=3.07 c=10.05	120	900
	6H-SiC	3.0	W	a=3.07 c=10.05	90	400

Table 1.1 Propriétés physiques de quelques semi-conducteurs à 300 K[29] ^(a) D (Diamant), Z (Zinc blende) et W (Wurtzite).

Par exemple, l'efficacité radiative obtenue pour une LED à base de GaAs est de $3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ supérieure à celle d'une LED d' $\text{InAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ qui reste autour $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Par conséquent, en comparant les propriétés physiques du GaAs et celles du Si, la structure cristalline et l'énergie du gap sont très proches. Mais l'avantage du GaAs par rapport au Si est la mobilité élevée des électrons (6 fois plus grande) et la structure des bandes d'énergie qui est à gap direct. Ces deux propriétés remarquables permettent aux dispositifs à base de GaAs d'avoir de meilleures performances dans un champ large d'applications déjà présentées dans le paragraphe précédent. Ajoutons que malgré les diverses applications du Si, il n'est pas possible de fabriquer un composant à base de Si émettant de la lumière dans le domaine du visible contrairement au GaAs.

La figure 1.4 montre la différence de conductivité thermique en fonction de la température du réseau pour certains semi-conducteurs de type IV et III-V[30]. Nous remarquons que la conductivité thermique des semi-conducteurs III-V est inférieure à celle des semi-conducteurs IV. Notant que la conductivité thermique du GaAs est réduite d'un facteur 4 en comparaison avec le Si. Cela induit une augmentation de l'efficacité thermoélectrique du GaAs. Ainsi, le GaAs est plus avantageux que le Si pour réduire la dissipation thermique, effet limitant les performances dans le domaine de l'électronique.

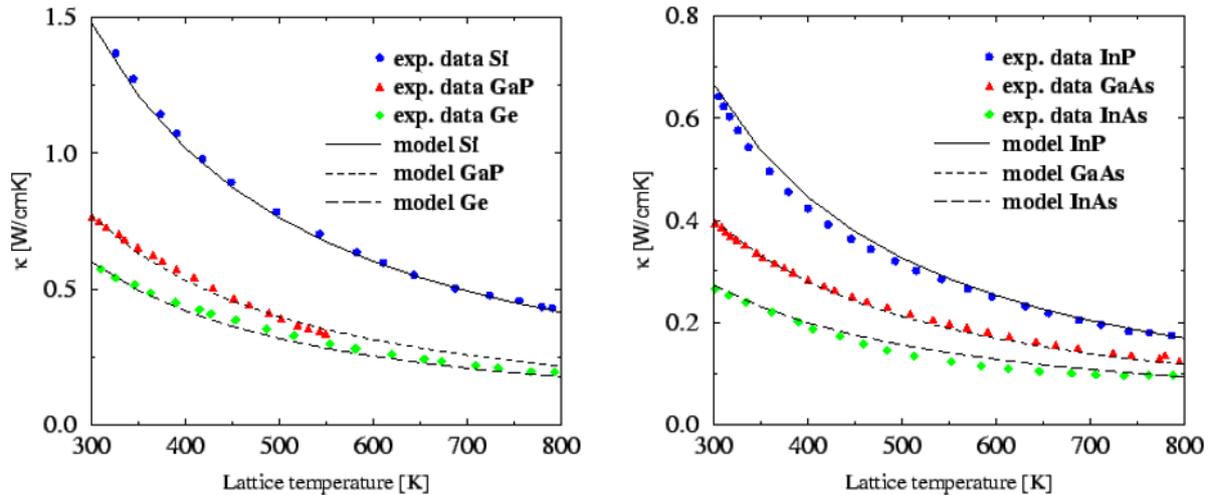


Figure 1.4 Évolution de la conductivité thermique en fonction de la température. Comparaison entre les données expérimentales (points) et le modèle (ligne) pour Si, Ge, GaP, InP, InAs et GaAs[30].

Une des propriétés la moins connue du GaAs est que c'est un matériau piézoélectrique ayant des propriétés comparables à celles du quartz. En effet, le GaAs possède un taux de conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique qui atteint 6% contre 10% pour le quartz[31]. De plus, la dureté du GaAs est plus élevée que celle du Si. Ainsi, le GaAs possède des propriétés mécaniques intéressantes pour des applications micromécaniques.

Sur la surface de Si, il est possible d'élaborer une couche protectrice de SiO_2 . Cette couche est chimiquement stable, de haute qualité isolante servant comme un milieu diélectrique. Elle peut être déposée par différents procédés (oxydation thermique, procédé sol-gel...) et a été très largement étudiée depuis longtemps. Le succès de la technologie MOS (Metal Oxide Semiconductor) à base de Si repose sur les propriétés chimiques excellentes du SiO_2 et la faible densité des pièges à l'interface SiO_2/Si . Dans le cas des semi-conducteurs III-V, les propriétés de la surface sont plus complexes à cause de la nature composée du matériau. Pour la surface de GaAs, toutes les oxydations sèches telles que l'oxydation thermique, par plasma ou UV/ozone montrent la formation d'oxydes multiples tels que As_2O_3 , Ga_2O_3 et As_2O_5 à la surface[32][33]. Ajoutons que ces oxydes ne sont pas stables en température[34]. L'oxydation du GaAs est donc une méthode peu fiable pour protéger la surface. Cela provoque la dégradation des propriétés en laissant des défauts extrinsèques qui induisent une densité d'interface élevée. Cette dernière réduit considérablement les performances des dispositifs à base de GaAs. Il est donc naturel de s'attendre à ce que les procédés de passivation de la surface de GaAs soient plus complexes que ceux sur Si. Pour cela, il existe de nombreux travaux dans la littérature visant à trouver une technique pour protéger la surface du GaAs.

De nos jours, une tendance majeure dans la conception des appareils est de réduire la taille des dispositifs à l'échelle nanométrique. À cette échelle la surface et l'interface des semi-conducteurs jouent un rôle significatif. Ainsi, pour garantir la meilleure utilisation de ces semi-conducteurs, une étape importante est la passivation de leurs surfaces. En effet, la passivation d'un dispositif à base de semi-conducteur est un procédé qui permet de stabiliser les propriétés de sa surface, sans perturber ses caractéristiques fonctionnelles. Ceci revient à réduire l'activité électrique et la réactivité chimique de la surface du semi-conducteur en

neutralisant les liaisons pendantes en surface. Une simple couche mince neutre du point de vue électrique et chimique peut protéger un dispositif actif contre les contaminations en réduisant sa réactivité aux éléments extérieurs (oxydation, adsorption de contaminants, humidité).

La passivation des matériaux III-V demeure encore un défi pour les physiciens et les chimistes des surfaces. Ainsi dans la partie suivante, nous présenterons différentes approches les plus utilisées dans la passivation du GaAs permettant de protéger ou d'améliorer ses propriétés de surface.

1.II. Différents types de passivation du GaAs

La passivation du GaAs peut se faire en une seule étape ou en deux étapes avec l'ajout du nettoyage préalable de la surface. Cette étape de nettoyage consiste à enlever toutes les contaminations telles que les oxydes natifs, la graisse et les poussières. Les différentes techniques de passivation sont présentées dans cette partie.

1.II.1. Passivation par le sulfure (S) et le sélénium (Se)

Yablonovitch *et al.*[35] ont découvert en 1987 une classe de sulfures inorganique (Li_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, etc..) permettant la création d'une couche de sulfure covalente en surface du GaAs. Ils ont montré que le traitement du substrat de GaAs par une solution hydratée de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pour la structure double AlGaAs/GaAs/AlGaAs réduit la vitesse de recombinaison de surface de 10000 cm/s à 1000 cm/s. Sandroff *et al.*[36] ont étudié la structure et la phase formée en surface du GaAs terminée par des atomes d'As après le traitement par $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Ils montrent que les disulfures sont capables de couvrir toute la surface du GaAs. Des liaisons covalentes sont formées entre les As éliminant les liaisons pendantes en surface sans introduire des nouveaux états de surface. D'autres auteurs comme Skromme *et al.*[37] ont réalisé des mesures de photoluminescence et ont déduit que ce traitement diminue considérablement la densité des centres de recombinaison de surfaces pour le GaAs exposé à l'air. L'effet de ce traitement d'un point de vue électrique a été étudié par Sandroff *et al.*[38] en particulier sur les transistors bipolaires à hétérojonction (HBT: Heterostructure Bipolar Transistor) GaAs/AlGaAs. Ils trouvent un gain de courant multiplié par un facteur soixante grâce à ce processus de passivation. Ce traitement chimique induit aussi une réduction du courant de recombinaison dans les diodes *pn* GaAs par un facteur de 3.2, une diminution d'un facteur 10 de la densité d'états de surface dans les deux types de diodes *n* et *p*-GaAs(100)[39][40], ainsi qu'une diminution de la densité d'interface des structures MIS à base de GaAs [41]. Ces résultats mettent en valeur ce traitement qui induit des propriétés optiques et électriques importantes.

Notons que la passivation par le sulfure est basée principalement sur le sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ et le sulfure de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Le sulfure d'ammonium peut également être utilisé pour passiver la surface de l'InP avant un dépôt de SiO_2 [42]. Le traitement consiste à placer le matériau dans une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ diluée dans l'eau. Ensuite, l'échantillon est séché à l'air. Le sulfure d'ammonium est plus utilisé que le sulfure de sodium pour passiver la surface des semi-conducteurs III-V puisque les composants NH_4^+ obtenus sont fortement volatils contrairement aux espèces Na^+ qui restent et captent les électrons dans ces matériaux. Une comparaison entre ces deux passivations a été faite par Besser *et al.*[43]. Ils montrent que l'intensité du pic de photoluminescence obtenue pour un échantillon de GaAs traité par le sulfure d'ammonium est plus importante que celle traitée par le sulfure de

sodium. Mais l'étude XPS et XAES pour des échantillons GaAs passivés par le sulfure clarifie que la phase As_xS_y obtenue après traitement se décompose en produisant de l' As_2O_3 et du SO_2 en surface sous l'effet de la présence de lumière ou d'oxygène[44]. Des études structurales combinées à des mesures de photoluminescence et de courant-tension ont été réalisées sur des substrats de GaAs passivés cette fois par une solution de $P_2S_5/(NH_4)_2S$. Les résultats obtenus confirment la dégradation de la surface suite à l'exposition à l'air pendant cinq heures. Cette dégradation réduit l'intensité de photoluminescence d'un facteur 8 par rapport à un échantillon qui n'a pas été exposé à l'air[45]. Ces résultats exposent donc une instabilité de la couche passivante obtenue par les solutions $Na_2S:9H_2O$, $P_2S_5/(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_x/H_2O$ sous atmosphère ambiante.

Cette instabilité a poussé les chercheurs à trouver un nouveau mélange à base de soufre. Par exemple, Lee *et al.*[46] réussissent à passiver la surface du GaAs par un mélange de $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ suivi d'un rinçage dans une solution de P_2S_5 . Cette méthode de passivation montre une stabilité lors de l'exposition à l'air du GaAs traité pendant dix jours.

Une autre technique de passivation consiste à déposer du sélénium élémentaire (Se^0) sur la surface du GaAs. La première étape de cette passivation est d'abord le rinçage du GaAs dans une solution de Na_2Se dans NH_4OH suivi d'une évaporation sous vide pour déposer le Se^0 sur la surface. Ensuite, la deuxième étape est de mettre le substrat GaAs dans une solution aqueuse de $Na_2S:9H_2O$ pour dissoudre le film de sélénium par le sulfure. C'est ce sélénium chimisorbé obtenu par la solution de Na_2S qui est responsable des meilleures propriétés électroniques[47]. Ohtake *et al.*[48] ont étudié la structure atomique et les propriétés électroniques du GaAs(111)B passivé par Se déposé par un faisceau moléculaire à $300^\circ C$. Ils ont trouvé que les atomes Se remplacent les trois quart d'une monocouche d'atomes d'arsenic en surface. Le transfert de charge des atomes Se aux atomes d'arsenic est responsable de la saturation de toutes les liaisons pendantes stabilisant la surface. Les propriétés électriques et la morphologie des nanofils GaAs sont modifiées en passivant la surface par différents chalcogènes (S, Se, et Te)[49]. Parmi ces trois éléments, les auteurs montrent que Se fournit la meilleure passivation en réduisant les états de piégeage. Ils ont trouvé que la passivation par Te change la conductivité des nanofils GaAs de type p en type n. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons une autre technique de passivation par hydrogénation.

1.II.2. Passivation par l'hydrogène

Pankove *et al.*[50] ont découvert en 1983 que les niveaux d'énergie des accepteurs peu profonds liés aux dopants (bore) d'un monocristal de silicium peuvent être passivés par hydrogénation. Ils ont relevé une augmentation de la résistance en surface après hydrogénation par une source à décharge radiofréquence à $122^\circ C$ pendant une heure. Cette augmentation assure la réduction de la concentration en bore qui est électriquement actif en surface. En même temps, Sah *et al.*[51] confirment la désactivation des donneurs liés au dopant bore à la surface du silicium (formant des paires B^+H^-) en détectant une diminution de la densité des porteurs. Pour les substrats de GaAs dopés silicium et dopés zinc, les donneurs Si peu profonds[52] et les accepteurs Zn[53] sont neutralisés en formant une liaison avec un atome d'hydrogène. Pan *et al.*[54] montrent aussi que les accepteurs carbone sont passivés après hydrogénation du GaAs en détectant une réduction d'un facteur trois de l'intensité des pics de photoluminescence attribués aux transitions $C(e-A^0)$ et $C(D^0-A^0)$ et une haute résistivité qui soulignent une diminution de la concentration de ces accepteurs qui sont électriquement actifs.

1.II.3. Passivation du GaAs (111)A par HCl aqueux

Avant de décrire cette passivation, il faut savoir qu'un procédé de nettoyage des substrats GaAs d'orientation (100) doit être mis en place au préalable. Ce nettoyage consiste à rincer les substrats dans une solution de $H_2SO_4:H_2O_2$ ou $H_3PO_4:H_2O_2$ avant le traitement dans une solution d'HCl[55]. Les auteurs montrent que les oxydes de gallium et d'arsenic restant après la gravure par H_3PO_4 sont éliminés après traitement HCl. En effet, la solution d'HCl réagit avec le gallium en formant des molécules $GaCl_x$ qui sont ensuite désorbées. De cette manière les oxydes de gallium restants sont éliminés en gardant la surface du GaAs riche en arsenic[56], ce qui diminue les performances électriques dû à l'arsenic qui piège les électrons libres. Les valeurs de rugosité obtenues par AFM (Atomic Force Microscopy) montrent que le traitement par l'HCl aqueux du GaAs (100) diminue la rugosité de surface de 80 Å avant traitement à 8 Å après traitement[57]. Et les mesures d'angle de contact confirme que les liaisons Ga-Cl obtenues après ce traitement rendent la surface du GaAs hydrophobique ce qui assure une stabilité de la surface.

La bonne compréhension de ce nettoyage a permis de développer ainsi une autre méthode afin de passiver le GaAs d'orientation (111)A. Cette orientation est définie par une couche surfacique d'atomes de Ga ayant chacun une liaison pendante. L'idée est de réduire ces liaisons pendantes en formant des liaisons Ga-Cl en surface. Lu *et al.*[58] utilisent leur propre nettoyage développé dans la référence [55] puis utilisent une solution d'HCl aqueux à 10%. Après ce procédé, une augmentation de l'intensité des pics de photoluminescence attribuée aux excitons liés et aux électrons liés à des accepteurs (en particulier le carbone) est obtenue. Selon les auteurs, cette augmentation peut être due à la réduction des centres de recombinaison non radiatifs en surface et à l'élimination de la couche d'oxyde. Cette hypothèse est confirmée par des mesures SPV (Surface Photovoltage) faites avant et après traitement affirmant que la vitesse de recombinaison de surface est réduite d'un facteur deux après traitement.

1.II.4. Passivation du GaAs(100) par une couche polymérisée par plasma

1.II.4.1 Plasma du polytétrafluoroéthylène (PTFE, formule $(C_2F_4)_n$)

Les propriétés du polytétrafluoroéthylène (PTFE, formule $(C_2F_4)_n$) telles que l'hydrophobicité et l'excellente inertie chimique font de ce polymère un bon candidat pour passiver la surface de GaAs(100). Zhang *et al.*[59] choisissent la pulvérisation cathodique d'une cible de PTFE en utilisant un magnétron à radiofréquence de 13.56 MHz à une puissance de 350 W pour déposer une couche mince de PTFE à la surface du GaAs(100). Ils font une comparaison entre un échantillon de GaAs(100) passivé par une couche mince de PTFE d'épaisseur 4 nm et un autre nettoyé par une solution HCl de concentration volumique de 37 % dans différents milieux tels que l'air, l'eau et l'eau oxygénée. Après l'exposition à l'air de l'échantillon GaAs passivé par la couche mince de PTFE pendant 220 heures, les mesures XPS confirment l'absence d'oxydes de gallium et d'arsenic en surface. L'angle de contact entre la surface de GaAs et l'eau conserve la valeur 103° après 10 jours d'exposition à l'air. Par contre, pour le GaAs traité par HCl cette valeur est de 65° et la surface est oxydée. Ainsi, cette technique de passivation protège la surface de GaAs(100) de l'environnement humide en créant une barrière hydrofuge limitant l'oxydation à l'air pour quelques jours.

1.II.4.2 Plasma du thiophène C_4H_4S et plasma du bis(méthylthio)méthane $C_3H_8S_2$

Au cours de ce processus, les substrats de GaAs(100) sont d'abord nettoyés à l'acide sulfurique dilué dans de l'eau et de l'eau oxygénée. Ensuite, une couche de polythiophène

d'épaisseur comprise entre 300 et 400 Å est déposée sur la surface par polymérisation du thiophène C_4H_4S à l'aide d'un plasma dans un réacteur à couplage capacitif. En complétant la structure métal-isolant-semi-conducteur (MIS) telle que (Ag or Pd)/GaAs/Ni-Ge-Au, Rao *et al.*[60] ont réalisé des mesures de courant induit par faisceau d'électrons (EBIC) dans un microscope électronique à balayage. Ces mesures renseignent sur la vitesse de recombinaison en surface du GaAs, les auteurs ont alors observé une diminution de 28100 m/s à 1230 m/s avant et après le dépôt de la couche de polythiophène. De plus, cette couche a permis de diminuer la hauteur de barrière de cette structure MIS déterminée par des mesures de capacité-tension de 0.8 à 0.3 eV. Ces résultats appuient l'idée que la surface du GaAs (100) est passivée par les polymères de thiophène.

Yang *et al.*[61] ont choisi le même principe basé sur des polymères. Ils ont déposé sur la surface du GaAs, une couche mince de polymère contenant du sulfure par polymérisation par plasma radiofréquence du bis(méthylthio)méthane $C_3H_8S_2$. Cette couche donne une stabilité chimique à la surface du GaAs pendant 2 mois à l'air sans changer la rugosité de la surface. De plus, elle permet d'augmenter le signal de photoluminescence d'un facteur deux.

Dans le paragraphe suivant, nous détaillerons les techniques de passivation par nitruration qui sont plus liées à l'étude faite dans cette mémoire par rapport aux techniques de passivation déjà citées.

1.II.5. Passivation du GaAs(100) par nitruration

La nitruration est une méthode pour stabiliser chimiquement et thermiquement la surface des matériaux. Elle consiste à former des liaisons entre les atomes du matériau et les atomes d'azote. Dans le cas des métaux tels que les aciers inoxydables, la nitruration augmente leurs duretés superficielles et améliore leurs résistances contre la corrosion en modifiant la composition chimique en surface[62]. Au niveau des semi-conducteurs III-V, les nitrures du groupe III sont des composés chimiques stables qui peuvent servir à la passivation de surface en formant des liaisons III-N.

Des procédés de passivation à l'azote ont été développés pour plusieurs objectifs. Parmi ces objectifs, il y a la passivation de la surface du GaAs, la formation d'une couche isolante afin de fabriquer une diode de type MIS (Metal Insulator Semiconductor) ou la réalisation de transistors à effet de champ. La nitruration du GaAs peut être réalisées par plusieurs processus de nitruration (plasma, thermique, chimisorption) en utilisant différentes sources d'azote telles que la vapeur de diméthylhydrazine ($N_2H_2(CH_3)_2$)[63], les gaz de N_2 , NH_3 , N_2-H_2 [64][65] et les solutions comme l'hydrazine (N_2H_2)[66] et l'hydrazine au sulfure[67][68]. Plusieurs méthodes sont capables de produire des espèces d'azote radicalaire ou d'azote ionique. Elles sont différentes par la manière dont les molécules azotées sont brisées. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer l'utilisation simultanée d'un flux de gaz de NH_3 et d'une source d'excitation telle qu'un faisceau d'électrons[69] ou d'un laser[70], l'utilisation directe d'un faisceau d'ions de N_2^+ [71]. Egalement, un filament de tungstène chauffé à une haute température d'environ 2100°C[72] ou un catalyseur de métaux alcalins comme le rubidium (Rb)[73] peuvent être utilisés pour activer les molécules N_2 . Ainsi, la nitruration du GaAs ne repose pas sur une technique unique. Elle dépend du processus, de la source d'azote utilisée et des paramètres expérimentaux fixés.

Les procédés de nitruration cités ci-dessus peuvent être divisés en deux catégories, soit par voie humide, soit par voie sèche. La nitruration par voie humide est basée sur la chimisorption

d'atomes d'azote provenant de solutions aqueuses ou sur la formation d'une couche de polymère en surface[74][75]. Citons en exemple la nitruration par hydrazine qui est le procédé de nitruration humide le plus développé ou la nitruration par l'ammoniaque liquide[76][77] qui n'est pas très performante (cette technique ne sera pas décrite ici). La nitruration par voie sèche est basée sur des flux gazeux afin d'élaborer une couche mince de GaN de quelques nanomètres à la surface du GaAs. Les procédés de nitruration sèche sont la nitruration thermique, la nitruration à l'aide d'ions azote, la nitruration assistée par photons, la nitruration assistée par électrons et la nitruration par plasma.

Pour chacun de ces procédés de fabrication, nous présenterons le principe de fonctionnement, les caractéristiques de la couche de GaN élaborée en fonction des conditions expérimentales et l'effet de cette couche au niveau des propriétés électroniques et optoélectroniques du GaAs après nitruration.

1.II.5.1 Nitruration humide par l'hydrazine

Nous rappelons que la nitruration humide est basée sur la chimisorption des atomes d'azote dans une solution liquide. Berkovits *et al.*[67] ont mis au point une procédure de nitruration du GaAs par trempage dans une solution d'hydrazine. Ils ont choisi une solution aqueuse d'hydrazine à laquelle ils ajoutent différentes quantités d'une solution alcaline de sulfure de sodium (Na_2S) pour éliminer la couche d'oxyde et les atomes d'arsenic à la surface rendant ainsi la surface riche gallium. En diminuant la valeur du pH et la concentration du Na_2S , les espèces nucléophiles contenant l'azote sont préférentiellement liées aux atomes de Ga. Ainsi, des liaisons Ga-N sont formées à la surface. Pour identifier l'effet de cette couche nitrurée, les auteurs montrent que l'intensité de photoluminescence du GaAs augmente d'un facteur 7 après la nitruration. Cela prouve que la couche de nitrure crée un effet de passivation électronique de la surface du GaAs.

Mais après quelques années, des mesures XPS et des spectres ellipsométriques sur des échantillons de GaAs (100) nitrurés par la même solution sont présentées dans une nouvelle étude[78]. L'épaisseur de la couche nitrurée est déterminée par ellipsométrie. Elle est très fine ayant une valeur de 12 Å. Notons que les échantillons GaAs sont rincés dans de l'eau désionisée et séchés dans l'air après cette nitruration humide. Ainsi, une contamination importante de la surface principalement de l'oxygène est détectée dans le spectre XPS de l'échantillon nitruré. Les auteurs expliquent que cela vient de l'adsorption des oxydes de carbone et de l'oxydation de la surface du GaAs nitruré lors de l'exposition à l'air. Ainsi, nous pouvons constater que cette nitruration du GaAs par l'hydrazine n'est pas suffisante pour protéger la surface contre l'oxydation par l'exposition à l'air.

B. Berkovits *et al.*[79] ont également étudié la composition chimique des substrats GaAs(111)A et GaAs(111)B nitrurés par la solution d'hydrazine sulfurée par deux spectroscopies électroniques synchrotron radiation X-ray photoémission spectroscopy (SR-XPS) et Auger Electron Spectroscopy (AES). En utilisant cette solution, les atomes d'As de la surface GaAs(111)B sont remplacés par des atomes d'azote formant ainsi une monocouche de GaN(111). Par contre, pour la surface GaAs(111)A, une couche de sulfure est formée en surface par la chimisorption des atomes de soufre en surface. Ces deux couches formées sont recouvertes par une couche physisorbée constituée principalement d'arsenic et de soufre. Par conséquent, la nitruration par une solution aqueuse d'hydrazine sulfurée n'est pas reproductible en modifiant les orientations de la surface du GaAs.

1.II.5.2 Nitruration thermique

Le principe de la nitruration thermique consiste à chauffer le substrat du GaAs et ensuite introduire le gaz contenant des atomes d'azote. La nitruration du GaAs commence dès que les molécules chimisorbées de ce gaz sont dissociées à la surface du GaAs. Généralement les gaz utilisés sont l'ammoniaque NH_3 [80], le diazote N_2 [81] ou un mélange des deux[82].

Dans l'étude de C. Huh *et al.*[80], les substrats de GaAs sont nitrurés par du NH_3 à une température entre 400 et 736°C, et sont contrôlés par des mesures XPS et des images Atomic Force Microscopy (AFM). L'évolution du pic de N_{1s} permet aux auteurs d'en déduire que la décomposition des molécules NH_3 chimisorbées à la surface se fait aux alentours de 550°C. Les images AFM combinées avec les mesures XPS indiquent la formation d'îlots de GaN elliptiques allongés suivant la direction [011] pour relaxer la contrainte de traction dans la direction $[0\bar{1}1]$ et l'absence de liaisons As-N. Les images AFM montrent aussi une diminution de la rugosité de la surface en augmentant la température au-delà de 700°C. Cette diminution est attribuée à l'incorporation des atomes d'azote actifs formant avec le gallium métallique des composants de GaN dans la couche nitrurée à 720°C. Ainsi la nitruration thermique du GaAs en utilisant de l'ammoniaque nécessite une température du substrat élevée, supérieure ou égale à 700°C.

Contrairement, dans le cas du N_2 [81], les échantillons de GaAs sont chauffés à une température plus petite entre 450 et 530°C. Un cliché RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) pour un échantillon nitruré pendant 110 min à 510°C laisse apparaître une rugosité et un facettage important de la surface. À 480°C, la surface du GaAs est couverte par une couche de GaN amorphe et/ou des granulés polycristallins. D'après les auteurs, c'est la désorption des atomes d'As à 510 °C qui cause cette rugosité et la formation de facettes avant même que les atomes N couvrent la surface entière.

Gao *et al.*[82] ont utilisé un mélange gazeux de 90% N_2 /10% NH_3 pour nitrurer le GaAs en faisant varier la température entre 150 et 600°C par sauts de 150°C. La nitruration est confirmée par XPS avec l'apparition du pic N_{1s} pour $T_{\text{GaAs}} \geq 300^\circ\text{C}$. Ensuite, l'effet de la nitruration du GaAs est étudié électriquement dans un dispositif MOS (Métal Oxide Semiconductor) après le dépôt de couches d'oxyde d'hafnium HfO_2 et de nitrure de tantale TaN. En fait, la nitruration à 600°C entraîne une réduction du courant de fuite et la courbe C-V (Capacitance-Voltage) présente une capacité d'accumulation saturée, ce qui confirme une amélioration de la qualité de l'interface. Après la nitruration, les mesures XPS montrent la réduction des oxydes d'arsenic en surface affaiblissant l'incorporation de l'oxygène dans le GaAs après le dépôt de couche HfO_2 . Par conséquent, la surface du GaAs est passivée chimiquement par la couche de GaN élaborée.

1.II.5.3 Nitruration par implantation ionique

Ce processus repose sur le bombardement de la surface de GaAs par un faisceau d'ion azoté. Dans la Ref.[71], les auteurs ont utilisé des ions N_2^+ d'énergie 1.2 keV sous une pression de 5.5×10^{-6} mbar en faisant varier la température entre 25 et 600°C et le temps de nitruration. Sous l'effet du bombardement ionique, les contaminations sont enlevées rendant la surface riche en Ga. Ces Ga métalliques se recombinaient avec les ions azote pour former un film mince de nitrure par substitution des atomes d'arsenic par l'azote. Pour $T \geq 450^\circ\text{C}$, la décomposition et la vaporisation de la surface fait diminuer l'incorporation des atomes d'azote. Ajoutons que le rapport atomique $[\text{N}]/[\text{Ga}]$ des signaux XPS en fonction du temps de nitruration montrent que ce processus de nitruration est autolimité. Les images AFM de la

surface nitrurée montrent que la rugosité augmente en fonction de la température. Les auteurs expliquent cette augmentation par la décomposition thermique de la surface GaAs à haute température 600°C. Suite à cette décomposition durant la nitruration à $T \geq 450^\circ\text{C}$, des îlots $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ sont formés et leurs tailles augmentent rapidement en fonction du temps de nitruration. Ainsi, les ions N_2^+ utilisés dans cette étude ne permettent pas d'avoir une interface abrupte entre les couches nitrurées et le substrat GaAs. En effet, la surface du GaAs est déstructurée par le bombardement des ions d'azote de haute énergie.

1.II.5.4 Nitruration assistée par des photons

Cette technique de nitruration est spécifique dans la manière dont les molécules NH_3 sont décomposées. Elle est basée sur le refroidissement de la surface du substrat de GaAs, et la décomposition d'une couche de NH_3 à l'aide de photons. Ruckman *et al.*[70] ont refroidi le substrat GaAs à 80 K et utilisent la radiation synchrotron comme source d'excitation pour favoriser la formation d'une couche de nitrure en surface. Les molécules NH_3 sont dissociées par l'interaction avec les photons pour ensuite réagir avec le substrat GaAs. À partir des pics As_{3d} et Ga_{3d} dans les spectres XPS et les spectres de valence, les auteurs confirment la formation de liaisons Ga-N, $\text{As}_{1-x}\text{N}_x$, Ga-H et As-H après cette nitruration. C'est la seule méthode qui utilise l'état solide de NH_3 pour nitrurer le substrat GaAs.

Une autre étude de nitruration est faite en utilisant le gaz NH_3 et un laser émettant des photons dans le domaine de l'ultra-violet[83]. Les substrats de GaAs sont refroidis jusqu'à une température de 102 K et sont exposés simultanément à un flux de NH_3 et aux photons d'énergie 6.4 eV pendant 60 min. Les mesures XPS montrent qu'en l'absence de ces photons, les molécules gazeuses de NH_3 sont juste adsorbées sur la surface. Mais sous irradiation, la formation de liaisons Ga-N, Ga-H, NH_x ($x=1, 2$) et/ou As-N est démontrée. Les spectres HREELS (High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy) et XPS d'un échantillon chauffé à 700 K après nitruration confirment la désorption des espèces NH_x et As-N. Pourtant les liaisons Ga-N et N-H sont toujours présentes. D'après cette étude, les avantages de la nitruration assistée par un laser sont, d'une part, la sélectivité permettant de passiver une zone précise du GaAs et, d'autre part, la forte réduction des porteurs de charge observés lors de la croissance du GaN utilisant deux sources de gallium et d'azote.

1.II.5.5 Nitruration assistée par des électrons

Pareillement à la nitruration assistée par des photons, les surfaces GaAs sont exposées simultanément à un flux de NH_3 et un flux d'électrons. Dans ce cas encore, sans le flux d'électron et même si la température augmente jusqu'à 750 K il n'y a pas de nitruration. Plusieurs nitrurations sont effectuées à différentes températures de GaAs et plusieurs flux de NH_3 et d'électrons d'énergie entre 350 et 3000 eV sont utilisés dans l'étude de Y.-M. Sun et J. G. Ekerdt [69]. L'évolution des rapports de pics Auger N/Ga montrent une augmentation non linéaire avec une saturation atteinte en fonction du flux de NH_3 et en fonction du flux d'électrons. Par contre, en augmentant la température du GaAs de 323 à 523 K, le taux de nitruration diminue fortement. Cela est lié à la diminution de la dynamique de réaction du NH_3 en surface du GaAs lors de la nitruration, ce qui montre que cette méthode n'est pas thermique. Notons que l'irradiation par des électrons génère des électrons secondaires en surface du GaAs. Ces électrons permettent la dissociation électronique de la phase gazeuse NH_3 contrairement aux électrons incidents ayant des énergies en dehors de la gamme de dissociation ces molécules. Les auteurs se basent beaucoup sur les travaux de Zhu *et al.*[83] pour interpréter leurs résultats. Par exemple, le changement de forme du pic Auger N (KLL)

après chauffage à 750 K pour un échantillon de GaAs nitruré est attribué à la désorption des espèces NH_x . Cette méthode est peu utilisée à cause de la difficulté de contrôler la composition de la couche élaborée.

1.II.5.6 Nituration assistée par une spirale chauffée

Dans cette méthode de nituration, une cellule est composée par une spirale de tungstène et une ouverture assurant l'arrivée des molécules N_2 . Cette spirale est localisée proche de l'arrivée de N_2 et du GaAs. La spirale et le substrat GaAs sont chauffés à 2100 °C et entre 360 et 645°C respectivement durant la nituration. Ainsi les molécules de N_2 sont décomposées en passant à travers la spirale chauffée pour arriver ensuite sur la surface de GaAs. Une série de nituration est réalisée pour plusieurs temps de nituration et différentes températures (530, 590, 620, 645 °C). Makimoto *et al.*[72] déterminent la concentration de l'azote du GaAs nitruré en utilisant la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). À 530°C, la concentration de l'azote dans la couche nitrurée varie linéairement en fonction du temps de nituration. Par contre à 620°C, cette concentration commence à saturer. Selon les auteurs, cette saturation est due à l'évaporation des molécules N_2 de la surface durant la nituration. Le changement de la température du GaAs ne modifie pas cette concentration. Après la nituration à 620 °C pendant 90 min, des clichés RHEED sont effectués. Ils montrent la formation d'une couche de GaN de structure zinc de blende. Les auteurs expliquent que le GaN est contraint suivant la direction [110] et relaxé suivant la direction $[\bar{1}10]$. Cette méthode induit la formation d'îlots de GaN comme ceux observés dans la Ref.[80].

1.II.5.7 Nituration assistée par le métal alcalin Rb

Cette méthode consiste à utiliser un catalyseur tel que le rubidium (Rb) pour favoriser la nituration. Au début, la surface de GaAs(110) est couverte par une monocouche de Rb puis elle est exposée au gaz N_2 . Les spectres XPS sont enregistrés en utilisant des photons d'énergie 90 eV. Les auteurs considèrent que l'azote est un remplaçant isoélectrique de l'arsenic. Alors la formation d'As-N n'est pas favorable. Ils attribuent les composants apparaissant dans les pics As3d et Ga3d après nituration à des nitrures de formule $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ de stœchiométrie dépendant des conditions initiales. En augmentant les quantités de Rb et de N_2 durant la nituration, des états élevés de nituration comme GaN_{1+x} sont observés contrairement aux autres méthodes de nituration déjà citées. Selon les auteurs, cette observation peut être interpréter par les coordinations élevées des atomes Ga et N (l'azote ayant de plus un rayon atomique plus petit que l'atome As) ou par l'augmentation de l'ionicité des liaisons Ga-N par rapport aux liaisons Ga-As (l'azote ayant une électronégativité plus importante que l'arsenic). Par contre, les atomes Rb sont toujours présents dans la couche nitrurée. Ainsi, il est nécessaire d'analyser l'effet de ces atomes sur la couche nitrurée et de réaliser une étude sur la passivation de la surface du GaAs par cette couche nitrurée élaborée.

1.II.5.8 Nituration par plasma d'azote

Après avoir présenté toutes ces méthodes de nituration qui peuvent amener une déstructuration de la surface du GaAs, des impuretés dans la couche de GaN créée, instabilité de la surface du GaAs nitrurée exposée à l'air, nous présentons dans ce paragraphe la nituration par plasma d'azote. C'est une technique largement utilisée pour passiver la surface du GaAs. Elle consiste à créer un plasma à partir d'une source d'azote gazeux et d'une cellule d'excitation. Dans la littérature, il existe plusieurs sources d'azote gazeux telles que N_2 [84][85], $\text{N}_2\text{-H}_2$ [64][65][86], NH_3 [80][87][88][89], un mélange de N_2 et NH_3 [90] mais aussi différentes méthodes d'excitation telles que l'utilisation des radiofréquences[90][91],

des micro-ondes[92] ou d'un courant de décharge entre une cathode et une anode[93]. Ajoutons que le substrat de GaAs peut être chauffé entre 25 et 680°C. La couche mince de GaN élaborée par cette technique ne peut pas être comparée à celle créée par les techniques d'épitaxie dont la croissance de GaN nécessite en plus une source de gallium.

Losurdo *et al.*[94] ont étudié la différence engendrée par l'utilisation de différentes compositions de plasmas tels que $N_2:H_2$, $N_2:NH_3$ et N_2 . La présence d'une quantité faible d'hydrogène de 3% dans les plasmas $N_2:H_2$, $N_2:NH_3$ favorisent la désorption de l'arsenic sous forme AsH_x induisant une épaisseur de GaN plus élevée en fonction du temps de nitruration. Cependant, en augmentant la pression des gaz les auteurs remarquent que cette épaisseur baisse. Cette diminution est attribuée à la recombinaison des atomes d'azote et d'hydrogène qui devient plus importante à haute pression. Ainsi, pour ces plasmas contenant de l'hydrogène, il est important d'optimiser deux paramètres : la quantité d'hydrogène utilisée et la pression des gaz. Ces auteurs ont également réalisé un modèle réactionnel servant de base à une étude cinétique de la nitruration du GaAs[94], nous verrons que ce modèle peut être amélioré en évitant l'utilisation de paramètres empiriques.

Augelli *et al.*[65] ont confirmé la passivation chimique du GaAs en détectant une augmentation d'un facteur 2.1 de l'émission de photoluminescence pour l'échantillon GaAs nitruré par plasma N_2-H_2 . Ils ont obtenu aussi de meilleures caractéristiques électriques pour une diode Schottky Au/GaN/GaAs. La hauteur de barrière augmente de 0.852 à 0.995 eV entre un GaAs non nitruré et un GaAs recouvert d'une couche de GaN d'épaisseur 40 Å respectivement. Cette augmentation est attribuée au transfert de charge entre l'interface GaN/GaAs et le GaAs.

La structure d'une couche de GaN élaborée sur GaAs(100) dépend de la nature du plasma créé et de la température du GaAs. Sauvage-Simkin *et al.*[95] montrent qu'une couche de GaN recuit à 600°C réalisée sur GaAs(100) en utilisant un plasma N_2 créé par une source ECR a une structure cristallisée β -GaN (zinc de Blende). Monier *et al.*[96] confirment que le GaN recuit à 620°C obtenu par un plasma excité par une source à décharge GDS possède une structure cubique. Jones *et al.*[90] utilisent un mélange gazeux de $NH_3:N_2$ de rapport 1:10 pour nitrurer le GaAs (100) chauffé à 680°C pendant 60 min. Ils comparent les structures du GaN obtenues avec et sans excitation du mélange gazeux (autrement dit avec ou sans plasma). Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) montrent que le GaN est polycristallin engendrant deux structures cubiques et hexagonales sans l'utilisation du plasma. Tandis que lorsque la nitruration est assistée par le plasma de $NH_3:N_2$ en conservant les mêmes paramètres expérimentaux, le GaN aura une structure purement cubique. Les auteurs ont essayé d'alterner entre les deux c'est-à-dire d'allumer et d'éteindre le plasma afin de vérifier s'ils peuvent contrôler la structure du GaN, cependant, dès la première utilisation du plasma $NH_3:N_2$, la phase hexagonale disparaît totalement sans possibilité de pouvoir la faire réapparaître.

D'autre part un parallèle peut être fait avec la structure du GaN obtenue par la méthode de croissance MOCVD (Metalorganic chemical vapor deposition) utilisant l'hydrazine et le triméthylgallium $Ga(CH_3)_3$ comme sources d'azote et de gallium en chauffant le GaAs(100) à 600°C pendant 5 secondes est hexagonale[97], phase la plus stable du GaN. En effet, pour un temps court de 5 secondes, les molécules de N_2H_2 sont décomposées à la surface mais les atomes d'azote obtenus par cette décomposition n'ont pas assez de temps pour diffuser dans le GaAs. Par contre, après 10 min de nitruration, la structure du GaN est purement cubique.

Dans ce cas, le temps de traitement est suffisant pour que les atomes d'azote diffusent dans le GaAs, la structure du GaN obtenue est maintenant contrainte par le substrat de GaAs ayant une structure cubique. Ainsi, dans ce cas la phase cubique est dominante.

Ainsi nous pouvons constater que la nature de la source d'azote a une grande influence sur la structure du GaN obtenue, ce que nous allons développer dans la suite.

1.II.6. Comparaison entre la nitruration humide et sèche

Nous trouverons dans la littérature des auteurs[66][67] qui favorisent la nitruration humide pour passiver le GaAs en donnant quelques désavantages de la nitruration sèche et vice versa. Le désavantage essentiel de la nitruration sèche est l'endommagement du réseau cristallin du GaAs. En effet, lors d'une implantation ionique, l'énergie des ions N^+ et N^{2+} utilisées est entre 1.1 et 2.5 keV. Ainsi, au début de la nitruration ces ions produisent un effet de bombardement qui est responsable de cet endommagement. Notons aussi que cet effet est présent aussi lors de la nitruration assistée par des photons ou des électrons.

Un autre désavantage toujours présent est le grand désaccord de maille à l'interface du GaN/GaAs qui est d'environ 20%. Cela est responsable de la génération de défauts d'empilement et de lacune. De plus, la structure du GaN obtenue à basse température ($\leq 300^\circ C$) par nitruration par plasma est amorphe. Par conséquent, cette difficulté d'élaborer une couche de GaN cristalline et bien ordonnée sur GaAs par les nitrurations sèches est considérée comme un point faible de ces méthodes.

Ainsi du point de vue de ces auteurs, ces désavantages font que la nitruration humide est meilleure que la nitruration sèche pour passiver la surface de GaAs. Cependant, en lisant les références sur lesquelles les auteurs se basent, nous remarquons que les puissances des sources de nitruration par plasma sont très grandes, souvent supérieures ou égales à 200 W. Par suite, il est très important de savoir si ces désavantages sont toujours présents lors de la nitruration par des sources de faible puissance, inférieure à 50 W, comme utilisées dans notre travail. Des éléments de réponses ont été donnés par Monier *et al.*[96], et nous allons essayer dans cette mémoire de démontrer que l'utilisation de sources de faible énergie permet d'obtenir des couches de GaN sur GaAs(100) de bonne qualité.

Pour finir, nous avons choisi la nitruration par plasma N_2 comme méthode de nitruration pour passiver la surface du GaAs pour plusieurs raisons. Cette méthode nous permette de contrôler les paramètres expérimentaux assurant une reproductibilité importante de la nitruration par rapport à la nitruration humide. Elle assure l'élaboration d'une couche de GaN propre sans résidus qui peuvent être présent en utilisant autres méthodes. Elle peut être aussi installée dans un environnement de vide poussé ce qui permette de faire des opérations postérieures de fabrication de dispositifs optoélectroniques.

Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, nous avons décrit le matériau arséniure de gallium (GaAs), ses propriétés intéressantes, ses apports technologiques dans différents domaines. Nous avons détaillé les différents types de passivation qui varient par le choix de l'élément passivant (soufre, hydrogène, azote, polymère PTFE (C_2F_4)_n ou $C_3H_8S_2$)), par les phénomènes produits polymérisation, chimisorption, ainsi que les étapes suivies propres à chaque passivation. Certaines études étaient orientées vers la compréhension du processus de passivation et autres vers l'intérêt et l'effet de la passivation sur les propriétés électriques,

optiques et structurales des dispositifs à base de GaAs (diode MIS, condensateur MOS, transistor à effet de champ). Une grande partie sur la passivation par nitruration a été largement développée. Nous avons vu que cette passivation dépend d'une variété de paramètres tels que la température, l'orientation du substrat GaAs, la nature du plasma (N_2 , N_2H_2 , NH_3 , ou un mélange), la source d'excitation, les processus mis en jeu (chimisorption, thermique, implantation ionique, greffage moléculaire). Ces paramètres influencent la qualité cristalline de la couche de GaN créée (rugosité de la surface, défauts à l'interface, dislocations, sites vacants), la cinétique de croissance et la composition atomique de cette couche. L'étude de ces caractéristiques et la compréhension des premiers stades de la nitruration vont être les clés de l'optimisation et du contrôle du processus de nitruration pour tendre vers une meilleure passivation de la surface du GaAs et vers l'amélioration des rendements optiques et électriques des dispositifs à base de ce semi-conducteur.

Références

- [1] X. Ding and L. Zhang, "A high-efficiency GaAs MMIC power amplifier for multi-Standard system," *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.*, vol. 26, no. 1, pp. 55, 2016.
- [2] E. Andideh, C. Carpenter, J. Steighner, M. Yore, J. Tung, L. Koerber, D. Schnauffer, J. Moran, S. Jittinorasett, B. Ingle, A. Sengsavanh, and O. Berger, "The Smallest Form Factor GPS for Mobile Devices," *Proc. Electron. Components Technol. Conf.*, pp. 1437, 2017.
- [3] D. Palombini, T. Cavanna, S. Arena, and E. Limiti, "Design of sub-harmonic mixer MMIC for EHF satellite links," *Prog. Electromagn. Res. C*, vol. 66, pp. 149, 2016.
- [4] S. Kim, J. D. Zimmerman, P. Focardi, A. C. Gossard, D. H. Wu, and M. S. Sherwin, "Room temperature terahertz detection based on bulk plasmons in antenna-coupled GaAs field effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 25, pp. 23, 2008.
- [5] E. Azma and N. Safavi, "Diode Laser Application in Soft Tissue Oral Surgery," *J. Lasers Med. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 206, 2013.
- [6] G. C. Sun, H. Samic, V. Donchev, S. Gautrot, and J. C. Bourgoin, "GaAs Photodetector for X-ray Imaging," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 692, pp. H4.5, 2002.
- [7] S. H. Kim, D. M. Geum, M. S. Park, H. sung Kim, J. D. Song, and W. J. Choi, "Fabrication of high-quality GaAs-based photodetector arrays on Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 15, pp.153505, 2017.
- [8] E. Costard, A. Nedelcu, J. P. Truffer, O. Huet, L. Dua, J. A. Robo, X. Marcadet, N. Brière de l'Isle, H. Facchetti, and P. Bois, "QWIP Status at THALES," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 52, no. 6, pp. 353, 2009.
- [9] K. Roodenko, K. K. Choi, K. P. Clark, E. D. Fraser, K. W. Vargason, J.-M. Kuo, Y.-C. Kao, and P. R. Pinsukanjana, "Control over dark current densities and cutoff wavelengths of GaAs/AlGaAs QWIP grown by multi-wafer MBE reactor," *Proc. of SPIE*, vol. 9974, pp. 997404, 2016.
- [10] S. Cheylan and R. G. Elliman, "Effect of particle size on the photoluminescence from hydrogen passivated Si nanocrystals in SiO₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 13, pp. 1912, 2001.
- [11] B. H. Augustine, E. A. Irene, Y. J. He, K. J. Price, L. E. McNeil, K. N. Christensen, and D. M. Maher, "Visible light emission from thin films containing Si, O, N, and H," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 6, pp. 4020, 1995.
- [12] R. Pasqualotto and P. Nielsen, "GaAs photomultiplier for LIDAR Thomson scattering," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 3, pp. 1671, 2003.
- [13] J. M. Roth, T. E. Murphy, and C. Xu, "Ultrasensitive and high-dynamic-range two-photon absorption in a GaAs photomultiplier tube.," *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 23, pp. 2076, 2002.
- [14] M. Sieger, G. Kos, M. Sulyok, M. Godejohann, and R. Krska, "Portable Infrared Laser Spectroscopy for On-site Mycotoxin Analysis," *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 4428, 2017.
- [15] J. Armougom, Q. Clément, J.-M. Melkonian, J.-B. Dherbecourt, M. Raybaut, A.

- Grisard, E. Lallier, B. Gérard, B. Faure, G. Souhaité, and A. Godard, "Single-frequency tunable long-wave infrared OP-GaAs OPO for gas sensing," *Proc. of SPIE*, vol. 10088, no. 7, pp. 100880Z–1, 2017.
- [16] K. Lee, P. R. Nair, M. A. Alam, D. B. Janes, H. P. Wampler, D. Y. Zemlyanov, and A. Ivanisevic, "Electrical detection of the biological interaction of a charged peptide via gallium arsenide junction-field-effect transistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 11, pp. 114510, 2008.
- [17] D. G. Wu, D. Cahen, P. Graf, R. Naaman, A. Nitzan, and D. Shvarts, "Direct detection of low-concentration NO in physiological solutions by a new GaAs-based sensor," *Chem. Eur. J.*, vol. 7, no. 8, pp. 1743, 2001.
- [18] D. Alsteens and Y. F. Dufrêne, "Rapid mass changes measured in cells," *Nature*, vol. 550, pp. 465, 2017.
- [19] D. Martínez-Martín, G. Fläschner, B. Gaub, S. Martin, R. Newton, C. Beerli, J. Mercer, C. Gerber, and D. J. Müller, "Inertial picobalance reveals fast mass fluctuations in mammalian cells," *Nature*, vol. 550, no. 7677, pp. 500, 2017.
- [20] T. Chopard, V. Lacour, and T. Leblois, "GaAs coupled micro resonators with enhanced sensitive mass detection," *Sensors*, vol. 14, no. 12, pp. 22785, 2014.
- [21] H. Yamaguchi, "GaAs-based micro/nanomechanical resonators," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 10, pp. 103003, 2017.
- [22] T. J. Silverman, M. G. Deceglie, B. Marion, S. Cowley, B. Kayes, and S. Kurtz, "Outdoor performance of a thin-film gallium-arsenide photovoltaic module," *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 103, 2013.
- [23] V. H. Welker, "Über neue halbleitende Verbindungen," *Z. Naturforschg.*, vol. 7A, pp. 744, 1952.
- [24] V. M. Goldshmidt, "Crystal structure and chemical constitution," *Trans. Faraday. Soc.*, vol. 25, pp. 253, 1929.
- [25] M. E. Straumanis and C. D. Kim, "Phase extent of gallium arsenide determined by the lattice constant and density method," *Acta Crystallogr.*, vol. 19, no. 2, pp. 256, 1965.
- [26] E. D. Pierron, D. L. Parker, and J. B. McNeely, "Coefficient of expansion of gallium arsenide from -62 to 200°C ," *Acta Crystallogr.*, vol. 21, no. 2, pp. 290, 1966.
- [27] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, and T. Steiner, "ZnO: growth, doping & processing," *Mater. Today*, vol. 7, no. 6, pp. 34, 2004.
- [28] M. Isshiki and J. Wang, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer International Publishing, 2017.
- [29] V. Siklitsky, "Electronic archive New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties." Copyright 1998-2001 by Ioffe Institute, 2012.
- [30] V. Palankovski, R. Schultheis, and S. Selberherr, "Simulation of Power Heterojunction Bipolar Transistors on Gallium Arsenide," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 48, no. 6, pp. 1264, 2001.
- [31] K. Hjort, J. Soderkvist, and J.-A. Schweitz, "Gallium arsenide as a mechanical

- material,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 4, no. 1, pp. 1, 1994.
- [32] T. Ishikawa and H. Ikoma, “X-Ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of the Oxide of GaAs,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 3981, 1992.
- [33] G. Hollinger, R. Skheyta Kabbani, and M. Gendry, “Oxides on GaAs and InAs surfaces An X-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 16, pp. 11159, 1994.
- [34] C. D. Thurmond, G. P. Schwatz, G. W. Kammlott, and B. Schwatz, “Diagram GaAs Oxidation and the Ga-As-O Equilibrium Phase Diagram,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 6, pp. 1366, 1980.
- [35] E. Yablonovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat, and T. Gmitter, “Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 6, pp. 439, 1987.
- [36] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, L. A. Farrow, C. C. Chang, and J. P. Harbison, “Electronic passivation of GaAs surfaces through the formation of arsenic-sulfur bonds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 4, pp. 362, 1989.
- [37] B. J. Skromme, C. J. Sandroff, E. Yablonovitch, and T. Gmitter, “Effects of passivating ionic films on the photoluminescence properties of GaAs,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 24, pp. 2022, 1987.
- [38] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff, and R. Bhat, “Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 1, pp. 33, 1987.
- [39] M. S. Carpenter, M. R. Melloch, M. S. Lundstrom, and S. P. Tobin, “Effects of Na₂S and (NH₄)₂S edge passivation treatments on the dark current-voltage characteristics of GaAs pn diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 25, pp. 2157, 1988.
- [40] M. S. Carpenter, M. R. Melloch, and T. E. Dungan, “Schottky barrier formation on (NH₄)₂S-treated n- and p-type (100)GaAs,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, no. 1, pp. 66, 1988.
- [41] J. F. Fan, H. Oigawa, and Y. Nannichi, “The effect of (NH₄)₂S treatment on the interface characteristics of GaAs MIS structures,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 7A, pp. L1331, 1988.
- [42] R. Iyer, R. R. Chang, and D. L. Lile, “Sulfur as a surface passivation for InP,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, no. 2, pp. 134, 1988.
- [43] R. S. Besser and C. R. Helms, “Comparison of surface properties of sodium sulfide and ammonium sulfide passivation of GaAs,” *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 11, pp. 4306, 1989.
- [44] C. J. Sandroff, “Structure and stability of passivating arsenic sulfide phases on GaAs surfaces,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 7, no. 4, pp. 841, 1989.
- [45] Y. Wang, Y. Darici, and P. H. Holloway, “Surface passivation of GaAs with P₂S₅-containing solutions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 6, pp. 2746–2756, 1992.
- [46] H. H. Lee, R. J. Racicot, and S. H. Lee, “Surface passivation of GaAs,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 8, pp. 724, 1989.

- [47] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, L. A. Farrow, R. Bhat, J. P. Harbison, and C. C. Chang, "Enhanced electronic properties of GaAs surfaces chemically passivated by selenium reactions," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 1, pp. 586, 1990.
- [48] A. Ohtake, S. Goto, and J. Nakamura, "Atomic structure and passivated nature of the Se-treated GaAs(111)B surface," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1, 2018.
- [49] Z. X. Yang, Y. Yin, J. Sun, L. Bian, N. Han, Z. Zhou, L. Shu, F. Wang, Y. Chen, A. Song, and J. C. Ho, "Chalcogen passivation: An in-situ method to manipulate the morphology and electrical property of GaAs nanowires," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1, 2018.
- [50] J. I. Pankove, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser, and R. O. Wance, "Neutralization of Shallow Acceptor Levels in Silicon by Atomic Hydrogen," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, no. 24, pp. 2224, 1983.
- [51] C. T. Sah, J. Y. C. Sun, and J. J. T. Tzou, "Deactivation of the boron acceptor in silicon by hydrogen," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 2, pp. 204, 1983.
- [52] S. J. Pearton, W. C. Dautremont-Smith, J. Chevallier, C. W. Tu, and K. D. Cummings, "Hydrogenation of shallow-donor levels in GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 8, pp. 2821, 1986.
- [53] N. M. Johnson, R. D. Burnham, R. A. Street, and R. L. Thornton, "Hydrogen passivation of shallow-acceptor impurities in p-type GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 2, pp. 1102, 1986.
- [54] N. Pan, S. S. Bose, M. H. Kim, G. E. Stillman, F. Chambers, G. Devane, C. R. Ito, and M. Feng, "Hydrogen passivation of C acceptors in high-purity GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 8, pp. 596, 1987.
- [55] Z. H. Lu, "A surface analytical study of GaAs(100) cleaning procedures," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 7, no. 3, pp. 646, 1989.
- [56] Z. Song, S. Shogen, M. Kawasaki, and I. Suemune, "X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy surface study of GaAs(100) cleaning procedures," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 13, no. 1, pp. 77, 1995.
- [57] S. Osakabe and S. Adachi, "Study of GaAs(001) Surfaces Treated in Aqueous HCl Solutions," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 7119, 1997.
- [58] Z. H. Lu, F. Chatenoud, M. M. Dion, M. J. Graham, H. E. Ruda, I. Koutzarov, Q. Liu, C. E. J. Mitchell, I. G. Hill, and A. B. McLean, "Passivation of GaAs(111)A surface by Cl termination," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 5, pp. 670, 1995.
- [59] Y. Zhang, E. T. Kang, K. G. Neoh, S. S. Ang, and a. C. H. Huan, "Surface Passivation of (100)-Oriented GaAs with Ultrathin Fluoropolymer Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, pp. F53, 2003.
- [60] V. J. Rao, V. Manorama, and S. V. Bhoraskar, "Passivation of pinned n-GaAs surfaces by a plasma-polymerized thin film," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 18, pp. 1799, 1989.
- [61] G. H. Yang, Y. Zhang, E. T. Kang, K. G. Neoh, W. Huang, and J. H. Teng, "Surface Passivation of (100)-Oriented GaAs via Plasma Deposition of an Ultrathin S-Containing Polymer Film and Its Effect on Photoluminescence," *J. Phys. Chem. B*, vol.

- 107, no. 33, pp. 8592, 2003.
- [62] J. Flis, "Corrosion and passivation of plasma nitrated stainless steels," *Surf. Eng.*, vol. 26, no. 1–2, pp. 103, 2010.
- [63] N. Kuwano, Y. Nagatomo, K. Kobayashi, K. Oki, S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, and Y. Shiraki, "Transmission electron microscope observation of cubic GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy with dimethylhydrazine on (001)GaAs," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 1A, pp. 18, 1994.
- [64] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, and V. Capozzi, "N₂-H₂ remote plasma nitridation for GaAs surface passivation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 1, pp. 16, 2002.
- [65] V. Augelli, T. Ligonzo, A. Minafra, L. Schiavulli, V. Capozzi, G. Perna, M. Ambrico, and M. Losurdo, "Optical and electrical characterization of n-GaAs surfaces passivated by N₂-H₂ plasma," *J. Lumin.*, vol. 102–103, pp. 519, 2003.
- [66] K. W. Vogt and P. A. Kohl, "Gallium arsenide passivation through nitridation with hydrazine," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 10, pp. 6448, 1993.
- [67] V. L. Berkovits, T. V. L'vova, and V. P. Ulin, "Chemical nitridation of GaAs(100) by hydrazine sulfide water solutions," *Vacuum*, vol. 57, pp. 201, 2000.
- [68] V. L. Berkovits, T. V. L'vova, and V. P. Ulin, "Nitride chemical passivation of a GaAs(100) Surface: Effect on the electrical characteristics of Au/GaAs surface-barrier structures," *Semiconductors*, vol. 45, no. 12, pp. 1575, 2011.
- [69] Y.-M. Sun and J. G. Ekerdt, "Electron-induced nitridation of GaAs(100) with ammonia," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 11, no. 3, pp. 610, 1993.
- [70] M. W. Ruckman, J. Cao, K. T. Park, Y. Gao, and G. W. Wicks, "Photon-assisted nitridation of GaAs(100) at liquid-nitrogen temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 7, pp. 849, 1991.
- [71] Y. G. Li, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, and J. C. Zheng, "Ion-induced nitridation of GaAs(100) surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 174, no. September 2000, pp. 275, 2001.
- [72] T. Makimoto and N. Kobayashi, "Formation and etching of thin nitride layers on GaAs using atomic nitrogen and hydrogen," *Solid. State. Electron.*, vol. 41, no. 2, pp. 345, 1997.
- [73] P. Soukiassian, H. I. Starnberg, T. Kendelewicz, and Z. D. Hurych, "Room-temperature nitridation of gallium arsenide using alkali metal and molecular nitrogen," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 6, pp. 3769–3772, 1990.
- [74] C. Njel, D. Aureau, A. -M. Gonçalves, and A. Etcheberry, "An Attractive Wet Route for Nitriding III-Vs," *ECS Trans.*, vol. 66, no. 6, pp. 89, 2015.
- [75] A. -M. Gonçalves, C. Njel, D. Aureau, and A. Etcheberry, "Direct correlations between XPS analyses and growth film by chronopotentiometry on InP in liquid ammonia (–55°C)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 44, 2017.
- [76] M. V. Lebedev, D. Enslin, R. Hunger, T. Mayer, and W. Jaegermann, "Synchrotron photoemission spectroscopy study of ammonium hydroxide etching to prepare well-ordered GaAs(100) surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 229, no. 1–4, pp. 226, 2004.

- [77] M. V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, and W. Jaegermann, "Etching of GaAs(100) with Aqueous Ammonia Solution: A Synchrotron-Photoemission Spectroscopy Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 49, pp. 21385, 2010.
- [78] V. L. Berkovits, V. P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, and V. Capozzi, "Wet chemical nitridation of GaAs(100) by hydrazine solution for surface passivation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 20, pp. 3739, 2002.
- [79] V. L. Berkovits, V. P. Ulin, O. E. Tereshchenko, D. Paget, A. C. H. Rowe, P. Chiaradia, B. P. Doyle, and S. Nannarone, "Chemistry of Wet Treatment of GaAs(111)B and GaAs(111)A in Hydrazine-Sulfide Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 3, pp. D127, 2011.
- [80] C. Huh, S. Park, S. Ahn, J. Y. Han, K. J. Cho, and J. M. Seo, "Synchrotron radiation photoemission spectroscopy studies of the thermal nitridation of GaAs(100) with ammonia," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, no. 1, pp. 192, 1998.
- [81] K. Uwai, Y. Yamauchi, and N. Kobayashi, "In situ observation of nitridation of GaAs (001) surfaces by infrared reflectance spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 101, pp. 412, 1996.
- [82] F. Gao, S. J. Lee, D. Z. Chi, S. Balakumar, and D. L. Kwong, "GaAs metal-oxide-semiconductor device with HfO₂/TaN gate stack and thermal nitridation surface passivation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 25, pp. 111, 2007.
- [83] X.-Y. Zhu, M. Wolf, T. Huett, and J. M. White, "Laser-induced interaction of ammonia with GaAs(100). I. Dissociation and nitridation," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 8, pp. 5856, 1992.
- [84] I. Aksenov, Y. Nakada, and H. Okumura, "Nitridation of GaAs(001) surface studied by Auger electron spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 4B, pp. 2510, 1999.
- [85] Y. Park, E. Kim, I. Han, S. Min, P. Keffee, H. Mutoh, H. Munekata, and H. Kukimoto, "Study of defects generated from a nitridation of GaAs surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 117–118, pp. 551, 1997.
- [86] M. Ambrico, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, T. Ligonzo, and H. Haick, "Probing electrical properties of molecule-controlled or plasma-nitrided GaAs surfaces: Two different tools for modifying the electrical characteristics of metal/GaAs diodes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 21, pp. 7636, 2006.
- [87] A. Masuda, Y. Yonezawa, A. Morimoto, and A. Shimizu, "NH₃-Plasma-Nitridation Process of (100)GaAs Surface Observed by Angle-Dependent X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 2B, Part 1, pp. 1075, 1995.
- [88] E. S. Aydil, Z. Zhou, K. P. Giapis, Y. Chabal, J. A. Gregus, and R. A. Gottscho, "Real-time, in situ monitoring of surface reactions during plasma passivation of GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 24, pp. 3156, 1993.
- [89] E. S. Aydil, Z. H. Zhou, R. A. Gottscho, and Y. J. Chabal, "Real time in situ monitoring of surfaces during glow discharge processing: NH₃ and H₂ plasma passivation of GaAs," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 13, no. 2, pp. 258, 1995.
- [90] M. E. Jones, J. R. Shealy, and J. R. Engstrom, "Thermal and plasma-assisted nitridation of GaAs(100) using NH₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 4, pp. 542, 1995.

- [91] P. Hill, J. Lu, L. Haworth, D. I. Westwood, and J. E. Macdonald, "An XPS study of the effect of nitrogen exposure time and temperature on the GaAs(001) surface using atomic nitrogen," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123–124, pp. 126, 1998.
- [92] H. Mutoh, P. Okeeffe, S. Den, S. Komuro, T. Morikawa, Y. J. Park, K. Hara, H. Munekata, and H. Kukimoto, "Nitridation of Al₂O₃ and GaAs surfaces by control enhanced ECR plasma," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 114, pp. 622, 1997.
- [93] V. Matolín, S. Fabík, J. Glosík, L. Bideux, Y. Ould-Metidji, and B. Gruzza, "Experimental system for GaN thin films growth and in situ characterisation by electron spectroscopic methods," *Vacuum*, vol. 76, no. 4, pp. 471, 2004.
- [94] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, and E. A. Irene, "Chemistry and kinetics of the GaN formation by plasma nitridation of GaAs: An in situ real-time ellipsometric study," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 23, pp. 15878, 1998.
- [95] M. Sauvage-Simkin, Y. Garreau, A. Barski, R. Langer, D. Cvetko, L. Floreano, R. Gotter, A. Santaniello, and A. Verdini, "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of the GaAs Nitridation Mechanism with an ECR Plasma Source," *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 176, pp. 671, 1999.
- [96] G. Monier, L. Bideux, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, M. Petit, J. L. Lábár, and M. Menyhárd, "Passivation of GaAs(001) surface by the growth of high quality *c*-GaN ultra-thin film using low power glow discharge nitrogen plasma source," *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 13–14, pp. 1093, 2012.
- [97] S. Fujieda and Y. Matsumoto, "Structure control of GaN films grown on (001)GaAs substrates by GaAs surface pretreatments," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9, pp. L1665, 1991.

Chapitre 2 Etude in-situ de la nitruration par plasma N₂

Nous présenterons en début de ce chapitre les procédés expérimentaux utilisés pour élaborer des couches minces de GaN à la surface du GaAs(100). Nous commencerons par la préparation de la surface du GaAs basée sur un nettoyage chimique employé pour éliminer les contaminations en surface tels que les oxydes et le carbone essentiellement (élimination de la couche d'oxyde natif) et la reconstruction de la surface du GaAs observée par diffraction des électrons lents (LEED). Ensuite, nous résumerons les conditions expérimentales utilisées pour la nitruration autrement dit les paramètres tels que la température, la pression, le temps de nitruration et la nature du plasma. Par la suite, nous établirons une étude phénoménologique de la nitruration. Cette étude repose sur :

- des mesures AR-XPS (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy) qui nous permettront d'identifier les différentes liaisons formées après la nitruration,
- des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui nous permettront de déterminer les énergies potentielles des atomes d'azote et d'arsenic dans deux supercellules GaAs et GaN/GaAs,
- ainsi qu'un modèle raffiné des signaux XPS nous permettant d'estimer l'épaisseur et la composition de la couche nitrurée.

Les résultats obtenus nous conduiront à définir trois étapes du processus de nitruration. Nous finaliserons notre étude par la construction d'un nouveau modèle cinétique décrivant la quasi-saturation de l'épaisseur de la couche nitrurée en fonction du temps de nitruration.

2.I. Préparation des surfaces

2.I.1 Nettoyage chimique du GaAs

Les substrats de GaAs utilisés dans ce travail proviennent de wafers commerciaux, élaborés par tirage Czochralski, et découpés suivant une orientation choisie. Ils ont une forme circulaire, polis d'un côté, d'épaisseur 400 μm et de diamètre deux pouces (~50 mm) avec une concentration de dopage de l'ordre de $4.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ils sont conservés dans une boîte mise à l'air et donc ne sont pas protégés de l'environnement. Ainsi, ces substrats sont contaminés par une couche d'oxyde natif en surface non stable induisant une densité d'état de surface élevé qui entraîne l'encrage du niveau de Fermi. Pour nettoyer ces surfaces, un procédé consiste à bombarder la surface par des ions argon (Ar⁺) afin de décaper la surface en éliminant les contaminants du type oxygène et carbone. Mais nous savons que ce bombardement ionique, même de faible énergie, va créer des dommages structuraux[1][2] et des défauts à la surface du GaAs[3][4]. Ainsi, nous avons décidé de remplacer ce procédé par un autre plus doux, c'est-à-dire induisant moins de défauts. C'est un procédé chimique à base d'une solution principale d'HCl-isopropanol (HCl-iPA) développé par Tereshchenko *et al.*[5] que nous détaillerons dans le paragraphe suivant. Puis nous présenterons les différentes étapes pour obtenir une surface propre de GaAs.

2.1.1.1 Préparation d'une solution d'HCl-iPA

Un schéma présenté dans la figure 2.1 résume le procédé de préparation de la solution HCl-iPA. La première étape sera de placer du gel de silice. Ensuite nous plaçons deux béchers remplis de 300 et 100 ml d'acide chlorhydrique (HCl) en phase aqueuse à 38% et d'isopropanol respectivement pendant 48 heures.

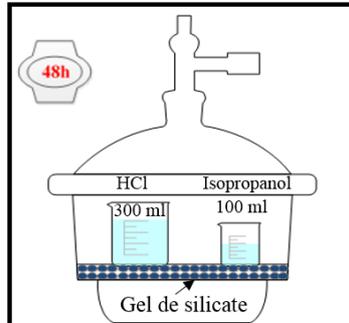


Figure 2.1 Schématisation de préparation de la solution d'HCl-iPA.

Pendant ce temps, l'HCl s'évapore et est absorbé par l'isopropanol, la vapeur d'eau étant absorbée par le gel de silicate de 2 à 5 mm de rayon. Ainsi, ce procédé nous donne environ 100 ml d'HCl-iPA utilisé pour le nettoyage de la surface du GaAs.

2.1.1.2 Processus de nettoyage

Après clivage du wafer de GaAs, un échantillon de surface environ 1 cm^2 est préalablement rincé dans un bécher d'acétone pour enlever les résidus produits par le clivage. Le processus de nettoyage chimique de la surface du GaAs est basé sur quatre étapes schématisées sur la figure 2.2.

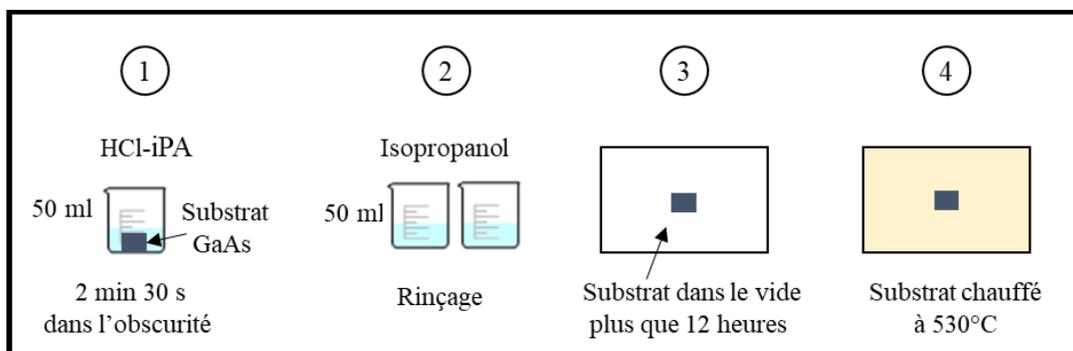


Figure 2.2 Processus de nettoyage chimique d'un substrat de GaAs.

En premier, cet échantillon est trempé dans 50 ml de solution d'HCl-iPA pendant 2 minutes et 30 secondes à l'obscurité (1), puis l'échantillon est rincé dans deux béchers différents de 50 ml d'isopropanol (2). Par la suite, il est transféré directement dans la chambre d'introduction d'un bâti ultra-vide. Le temps d'introduction est très important $t < 2 \text{ min}$ pour éviter la réoxydation de la surface à l'air. L'échantillon reste dans cette chambre pompée à 10^{-5} Pa pendant un temps suffisant pour le séchage (12h) (3). La dernière étape consiste à chauffer l'échantillon dans la chambre de préparation à 530°C pendant 10 minutes (4) pour avoir une surface riche gallium et pour assurer la désorption des molécules réadsorbées après le rinçage dans l'HCl-iPA. Durant l'augmentation de la température du chauffage, la pression de la chambre fluctue entre 10^{-7} et $2 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$.

2.1.1.3 Analyses spectroscopie XPS et diffraction LEED

Des mesures XPS sont réalisées après le processus de nettoyage afin de vérifier que la surface du GaAs est propre. La figure 2.3 montre les spectres XPS d'un échantillon GaAs avant et après le nettoyage par l'HCl-iPA et après chauffage à 530°C.

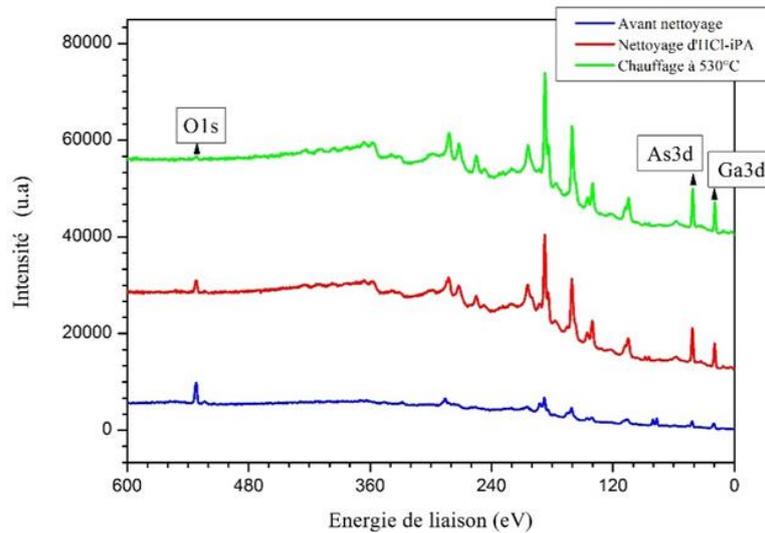


Figure 2.3 Spectres XPS d'un échantillon de GaAs avant nettoyage (bleu), après nettoyage par l'HCl-iPA (rouge), après nettoyage par l'HCl-iPA puis chauffé à 530°C (vert).

Après le nettoyage chimique par l'HCl-iPA, l'intensité du pic O1s décroît de manière significative mais c'est après le chauffage à 530°C pendant 10 min que le pic O1s disparaît complètement.

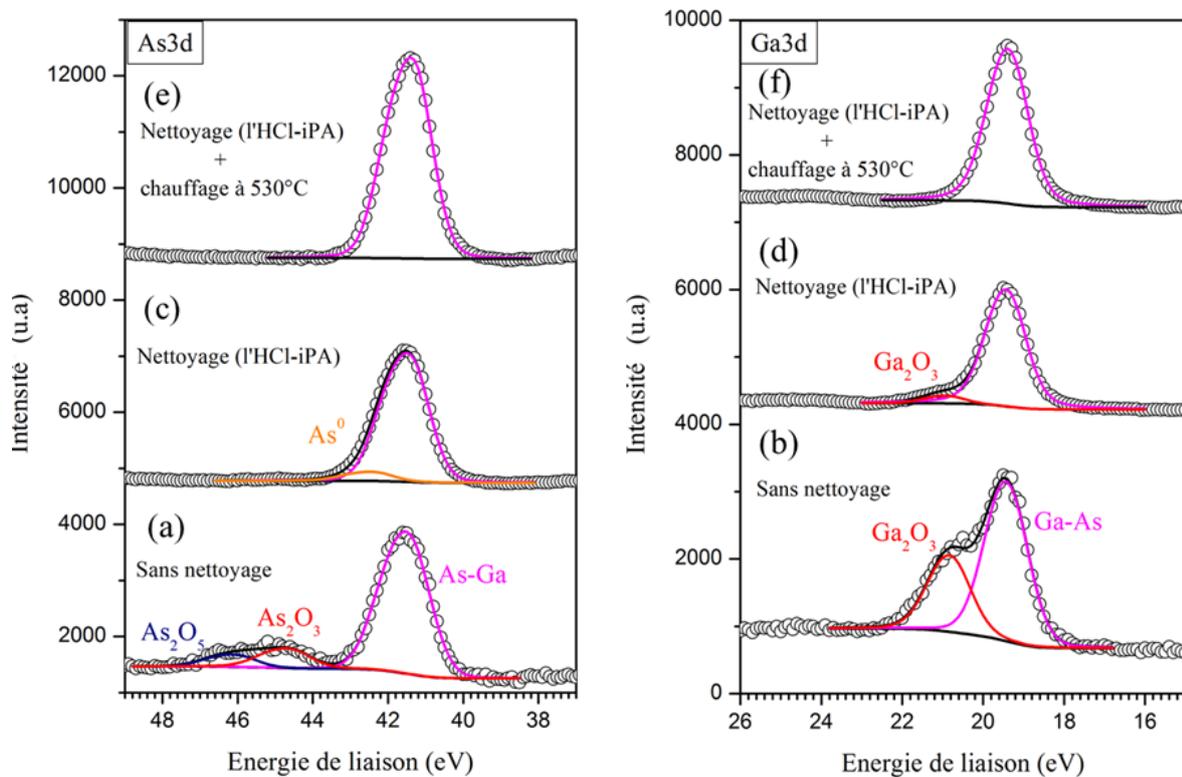


Figure 2.4 Pics As3d (gauche) et Ga3d (droite) du GaAs avant nettoyage ((a), (b)), après nettoyage par l'HCl-iPA ((c), (d)), après nettoyage par l'HCl-iPA et chauffé à 530°C ((e), (f)).

Afin d'avoir plus de renseignements sur les liaisons chimiques présentes à la surface du GaAs, nous avons décomposé les pics As3d et Ga3d avant le nettoyage (figures 2.4 ((a), (b)), après le nettoyage par l'HCl-iPA (figures 2.4 ((c), (d)) et après le chauffage à 530°C (figures 2.4 ((e), (f)). Nous constatons que la solution d'HCl-iPA élimine les états d'oxyde d'arsenic (As_2O_3 et As_2O_5) et une grande partie de l'oxyde de gallium (Ga_2O_3) et fait apparaître une quantité d'arsenic libre (As^0) en surface du GaAs. Cependant, après le recuit à 530°C, l' As^0 et la proportion restante de Ga_2O_3 sont finalement désorbés.

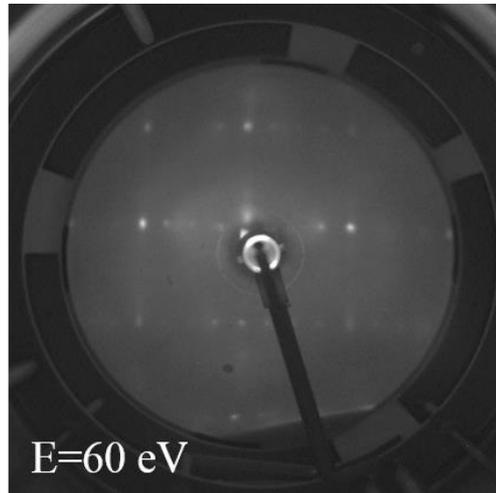


Figure 2.5 Clichés LEED montrant la reconstruction (4×1) de la surface du GaAs après nettoyage chimique et recuit à 530°C.

Sur la figure 2.5, nous présentons le cliché LEED obtenu à une énergie des électrons incidents de 60 eV montrant la structuration de la surface du GaAs après chauffage à 530°C. Ce cliché montre une reconstruction (4×1) de la surface du GaAs riche gallium[5]. Cette reconstruction peut être modifiée en changeant la valeur du chauffage comme le montre la référence[5].

Dans la référence[6], les auteurs montrent la formation des «pits» à la surface du GaAs après un chauffage à 530°C pendant 30 à 60 min. Ils expliquent que c'est dû à la désorption des oxydes d'arsenic. Nous avons vérifié par des images MEB de la surface que ces « pits » ne sont pas formés dans notre cas car nous avons ôté la grande partie de l'oxyde de surface par nettoyage chimique.

Ainsi, toutes les surfaces de GaAs qui seront nitrurés au cours de ce travail possèdent la même reconstruction de surface puisque le procédé de nettoyage chimique ne change pas.

2.I.2 Paramètres de nitruration par plasma N_2 à l'aide de deux sources ECR et GDS

Tous les échantillons de GaAs ont subi le nettoyage chimique détaillé dans le paragraphe précédent. À l'Institut Pascal, l'équipe « Surfaces et interfaces » possède deux sources plasma N_2 différentes : une source MPS-ECR (Mini Plasma Source-Electron Cyclotron Resonance) et une source à décharge GDS (Glow Discharge Source). Ces deux sources sont implantées dans la chambre de préparation du bâti ultra-vide. Le mode de fonctionnement de ces deux sources est détaillé dans l'Annexe 1. Elles ont une puissance inférieure à 45 W. Cette valeur est très faible par rapport à la puissance des sources utilisées dans la littérature compris entre 100 et 300 W[7][8][9][10].

Nous rappelons que la différence essentielle entre ces deux sources est la composition du flux d'azote produit. La source MPS-ECR est utilisée en mode atomique, cela implique que seuls les atomes d'azote radicalaires arrivent à la surface du GaAs. Tandis que la source GDS produit un flux d'azote constitué en majorité par des ions azote (N^+ , N^{2+}). C'est pourquoi la densité de courant mesurée en surface du GaAs durant la nitruration par la GDS ($1 \mu A/cm^2$) est 100 fois supérieure à celle mesurée durant la nitruration par l'ECR ($10 nA/cm^2$). Notons que ces densités restent toutefois très faibles. En effet, le flux d'azote actif atteint la surface du GaAs seulement grâce à une différence de pression entre le plasma et la chambre de préparation. Le flux d'azote arrive au substrat GaAs dans la direction normale à la surface.

Afin d'étudier l'impact de la température du substrat sur le processus de nitruration, nous avons nitrurés plusieurs échantillons à différentes températures : 25, 200, 300 et 500°C. Le tableau 2.1 résume les paramètres expérimentaux utilisés pour une première série de cinq échantillons nitrurés par l'ECR à une même pression 10^{-2} Pa en variant la température et le temps de nitruration.

Echantillon	Température du substrat GaAs (°C)	Temps de nitruration (min)
E1	25	180
E1a	25	180 + recuit 500°C (60min)
E2	200	360
E3	300	360
E4	500	480

Tableau 2.1 Paramètres expérimentaux pour cinq échantillons différents élaborés par l'ECR à $P=10^{-2}$ Pa pour plusieurs températures et différents temps de nitruration.

Cinq séries d'échantillons sont élaborée à l'aide des deux sources ECR et GDS à $T=500^\circ C$, à trois pressions différentes 10^{-2} , 2.5×10^{-3} et 4×10^{-2} Pa et plusieurs temps de nitruration. Les différents paramètres expérimentaux de ces séries sont présentés dans le tableau 2.2.

Orientation	Source	Pression (Pa)	Temps de nitruration (min)
(100)	ECR	10^{-2}	[10; 30; 60; 90; 150; 240; 360 ; 480]
(100)	ECR	2.5×10^{-3}	[10; 30; 60; 90; 120; 180; 360]
(100)	GDS	4×10^{-2}	[5; 10; 15; 20; 30; 60; 120; 240]
(100)	GDS	10^{-2}	[5; 20; 60; 90; 240]
(110)	GDS	10^{-2}	[5; 10; 20; 30; 60; 120; 240]

Tableau 2.2 Paramètres expérimentaux pour cinq séries élaborées à 500°C par les deux sources l'ECR et la GDS pour deux pressions différentes et plusieurs temps de nitruration.

Nous avons de plus réalisé la nitruration d'une surface de GaAs (110) élaborée avec la GDS à 10^{-2} Pa afin de comparer deux orientations cristallographiques différentes et d'étudier son influence sur le processus de nitruration. Après nettoyage, aucune reconstruction de la surface du GaAs (110) n'est détectée. Ainsi, le changement de ces paramètres consiste à identifier les différentes étapes de ce procédé de nitruration et d'étudier la cinétique de croissance des couches nitrurées sur le GaAs.

Après chaque temps de nitruration, des mesures AR-XPS (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy) sont réalisées pour examiner l'environnement chimique des

atomes de Ga, d'As et de N dans l'hétérostructure GaN/GaAs, autrement dit pour identifier les différentes liaisons établies entre ces atomes. Ainsi dans le paragraphe suivant, nous présenterons les spectres AR-XPS obtenus pour les échantillons qui sont présentés dans ces deux tableaux précédents et la stratégie de décomposition des pics As3d, Ga3d, N1s et O1s.

2.II. Etude phénoménologie de la nitruration

Après chaque nitruration réalisée dans la chambre de préparation, les échantillons sont transférés dans la chambre d'analyse où les mesures AR-XPS (Angle Resolved-X-ray Photoelectron Spectroscopy) sont effectuées. Nous rappelons que cette chambre est équipée d'une source de rayons X à double anode (Mg ou Al) et d'un analyseur hémisphérique (HSA) qui sont séparés par un angle de 55° . Pour nos mesures nous utilisons une énergie d'excitation de 1253.6 eV ($MgK\alpha$) afin d'éviter les pics Auger du Ga surtout celui de L2M45M45 ayant presque la même position en énergie de liaison que le pic N1s. Ajoutons que la constante d'énergie de passage de notre analyseur est fixée à 20 eV assurant une résolution spectrale de 0.5 eV.

En général, en utilisant la technique XPS de manière non-destructive, le profil en profondeur d'un matériau est obtenu par deux méthodes différentes permettant toutes les deux la modification de la profondeur d'analyse. La première consiste à faire varier l'énergie des rayons X envoyés à la surface de l'échantillon ce qui est possible seulement grâce au faisceau produit par un accélérateur synchrotron. Par contre, la deuxième méthode conserve la même énergie des rayons X en changeant l'angle d'extraction des électrons (angle entre l'axe de l'analyseur et la normale à la surface). Dans notre cas, c'est cette dernière configuration que l'on utilise pour établir une étude en profondeur de nos hétérostructures. En effet, nos mesures AR-XPS sont obtenues en variant l'angle θ entre l'axe de l'analyseur et la normale de l'échantillon par pas de 15° de 0° à 60° .

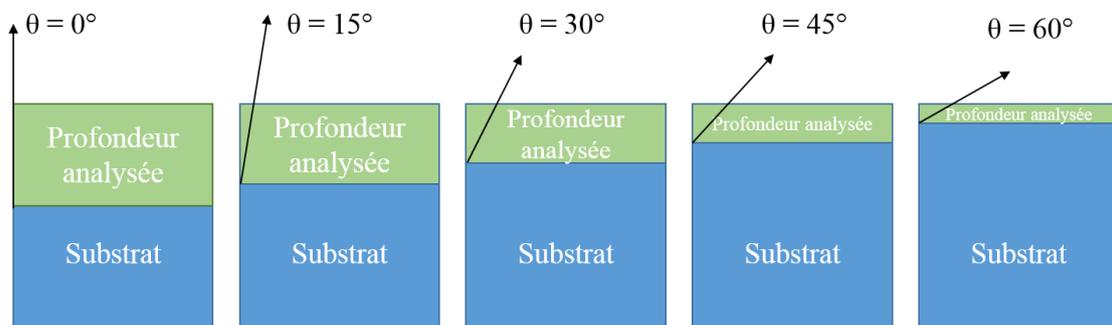


Figure 2.6 Schématisation de la profondeur analysée en fonction de l'angle θ . La flèche indique les photoélectrons collectés par l'analyseur.

Dans la figure 2.6, nous schématisons la variation de la profondeur analysée du substrat en fonction de l'angle θ . Nous indiquons par une flèche la direction des photoélectrons collectés par l'analyseur. La profondeur d'analyse correspondante à chaque angle θ est égale à $3.\lambda.\cos\theta$. Cette expression montre que la profondeur d'analyse diminue en augmentant l'angle θ .

2.II.1 Analyses par AR-XPS

2.II.1.1 Décomposition des spectres AR-XPS

Nous avons choisis d'étudier les pics As3d et Ga3d car les électrons de la couche 3d sont les plus influencés par l'environnement chimique. Ainsi, les niveaux de cœur As3d, Ga3d, N1s et O1s sont enregistrés avant et après chaque nitruration. Notons que le couplage spin-orbite des doublets Ga3d_{3/2}-3d_{5/2} et As3d_{3/2}-3d_{5/2} est de 0.45[11] et 0.71eV[12] respectivement. La soustraction du niveau de fond pour ces niveaux de cœur est effectuée par une fonction de type Shirley. Les pics sont ensuite décomposés par une ou plusieurs composantes (Lorentzien-Gaussien) selon les environnements chimiques présents sur la surface. La première étape sera de décomposer les pics avant nitruration pour déterminer la position en énergie des liaisons Ga-As, position qui sera conservée lors de la décomposition des pics après nitruration.

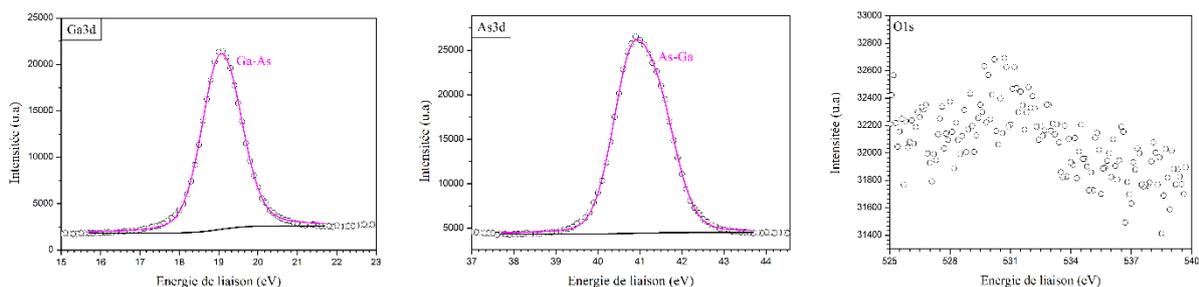


Figure 2.7 Pics Ga3d, As3d et O1s décomposés après nettoyage de la surface GaAs(100).

En effet, après le nettoyage de la surface du GaAs, les pics Ga3d et As3d sont fittés par une seule composante correspondante aux liaisons Ga-As et As-Ga du substrat comme le montre la figure 2.7. Elle est positionnée à une énergie de 19.0 et 41.0 eV avec une largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width Half Maximum) de 1.02 et 1.06 eV dans les spectres Ga3d et As3d respectivement. L'absence du signal O1s de l'oxygène montre encore une fois que la surface du GaAs est bien nettoyée.

La décomposition de ces deux pics après la nitruration est présentée sur la figure 2.8 pour les échantillons E1, E1a, E2, E3 et E4 dont les paramètres expérimentaux d'élaboration sont résumés dans le tableau 2.1. Nous rappelons que le paramètre étudié dans cette partie est la température de nitruration, gardant à chaque nitruration le même flux d'azote radicalaire arrivant à la surface provenant de la source ECR. Ajoutons aussi que nous avons choisi de présenter les spectres pris avec un angle θ de 60° pour montrer les différentes composantes intégrées dans les pics As3d révélant la composition de de l'extrême surface des échantillons analysés.

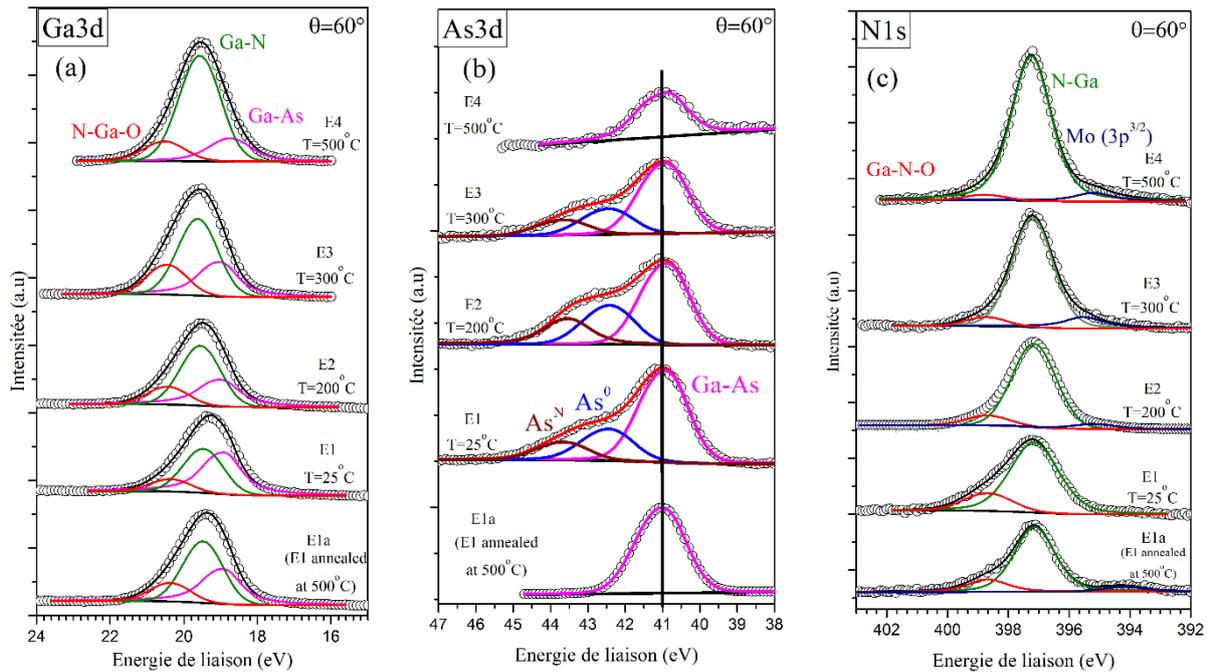


Figure 2.8 Décomposition des pics (a) Ga3d, (b) As3d et (c) N1s obtenus avec $\theta=60^\circ$ pour les échantillons nitrurés à différentes températures de nitruration présentés dans le tableau 2.1.

Le pic Ga3d présenté dans la figure 2.8(a) est décomposé en trois composantes quelle que soit la température de nitruration. La première est celle déjà trouvée avant nitruration à 19.0 eV liés aux liaisons Ga-As présents dans le substrat. La deuxième détectée à 19.6 eV est attribuée aux liaisons Ga-N pures formées après la nitruration. La dernière est positionnée à 20.4 eV correspondant à des liaisons Ga_2O_3 et une phase mixte N-Ga-O. Cette phase est obtenue lorsque les atomes d'oxygène remplacent quelques atomes d'azote induisant un décalage en énergie (1.40 eV) important de la composante correspondante par rapport à celui obtenu (0.60 eV) pour la composante attribuée aux liaisons Ga-N pure.

Le pic N1s présenté dans la figure 2.8(c) comporte une autre phase mixte Ga-N-O avec un écart de 1.54 eV de la composante positionnée à 397 eV correspondante aux liaisons N-Ga. Cette phase peut être expliquée par un remplacement de quelques atomes de gallium par des atomes d'oxygène. La présence d'oxygène est due à une pollution provenant de la source ECR elle-même. Après plusieurs processus de purification, le pourcentage d'oxygène dans les couches de nitrure est réduit de 15 à 6% mais malheureusement ce pourcentage n'atteint pas zéro.

Notons que la composante à 394 eV est liée aux photoélectrons émis de la couche $3p^{3/2}$ du porte échantillon qui est constitué de molybdène (figure 2.8(c)).

Pour les échantillons nitrurés à $T \leq 300^\circ\text{C}$, le pic As3d est décomposé par trois composantes présentées dans la figure 2.8(b). La composante située à 41.0 eV est attribuée aux liaisons Ga-As. Une autre composante décalée de cette dernière de 1.5 eV est reliée aux arsenics libres notée As^0 . Une troisième composante est détectée à 43.70 eV. Nous avons cherché une explication de la présence de cette composante dans la littérature. Certains auteurs trouvent que cette composante est liée à la présence de liaisons As-N[11][13] et d'autres expliquent que la liaison entre atomes d'arsenic et d'azote est impossible puisque l'azote est un remplaçant isoélectrique de l'arsenic[14]. Ajoutons que l'azote et l'arsenic appartiennent à la

même colonne du tableau de Mendeleïev. Ainsi, la probabilité de formation des liaisons As-N est très faible et même improbable. C'est pourquoi nous avons attribué la troisième composante positionnée à 43.7 eV à des atomes d'arsenic libres placés dans un environnement riche en azote que nous noterons par As^N . Ce décalage en énergie important par rapport aux liaisons As-Ga peut être expliqué par l'électronégativité de l'atome d'azote 3.04 supérieur à celle de l'arsenic de 2.18.

La figure 2.8(a), (c) montre clairement que le changement de la température de nitruration de 25 à 500°C ne change pas les environnements chimiques du Ga et du N puisque les mêmes composantes dans les pics Ga3d et N1s sont toujours présentes. À l'inverse, les deux composantes notés As^0 et As^N dans le pic d'As3d disparaissent lorsque la température de nitruration atteint la valeur de 500°C (figure 2.8(b), échantillon E4). Cette observation est aussi valable lorsque les couches nitrurées à 25°C sont recuites à 500°C pendant 60 min (figure 2.8(b), échantillon E1a). Ainsi, nous pouvons en conclure qu'un changement environnemental chimique se produit à cette température (500°C).

La température de nitruration de 500°C ou le recuit à 500°C induit d'une part l'augmentation de la diffusion de l'arsenic libre dans la couche nitrurée vers la surface et d'autre part la désorption de ces espèces As^0 une fois arrivées en surface. Les travaux de Zhu *et al.*[15] montrent que la désorption des espèces d'arsenic de la surface est déclenché à partir d'une température de 330°C ce qui confirme notre hypothèse.

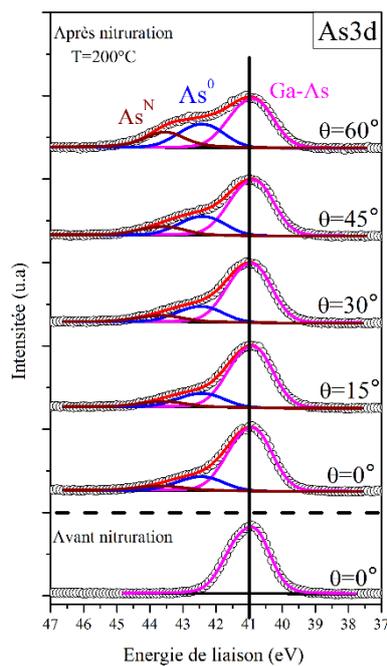


Figure 2.9 Évolution des composants du pic As3d de l'échantillon d'un échantillon GaAs(100) après nitruration à 200°C pendant 360 min par l'ECR en fonction de l'angle de détection θ .

L'étude de l'évolution des pics As3d en fonction de l'angle de détection θ (angle entre l'axe de l'analyseur et la normale à la surface de l'échantillon) permet de déterminer le profil en profondeur de ces atomes d'arsenic présents dans la couche GaN élaborée. Nous présentons dans la figure 2.9 l'évolution du pic As3d pour l'échantillon E2 où la température de nitruration utilisée est de 200°C en fonction de l'angle de détection variant entre 0° et 60° par

pas de 15°. En passant d'un angle de détection de 0° à 60°, nous remarquons que le rapport d'intensité I_{As^N}/I_{Ga-As} entre le pic As^N et le pic attribué aux liaisons Ga-As a augmenté d'un facteur 6. Dans le même temps, le rapport d'intensité I_{As^0}/I_{Ga-As} entre le pic As^0 et le pic attribué aux liaisons Ga-As a augmenté seulement d'un facteur 2. En se basant sur ces évolutions, nous pouvons en déduire que les atomes d'arsenic libre As^0 sont positionnés plus en profondeur que les atomes d'arsenic avec un environnement azoté As^N . Cette observation est en bonne accord avec le fait qu'en surface de l'échantillon, la quantité d'azote est plus importante due au processus de nitruration.

2.II.1.2 Schématisation de l'hétérostructure GaNO/GaAs

Dans ce paragraphe, nous allons schématiser l'hétérostructure GaNO/GaAs afin de calculer théoriquement les signaux AR-XPS. Par la suite, les intensités théoriques obtenues nous permettront de déterminer la composition et l'épaisseur de la couche du GaNO élaborée.

Cette schématisation est basée sur les informations obtenues lors de la décomposition des pics AR-XPS Ga3d, As3d, N1s et O1s pour plusieurs nitrurations à différentes températures dont les paramètres sont présentés dans le paragraphe précédent.

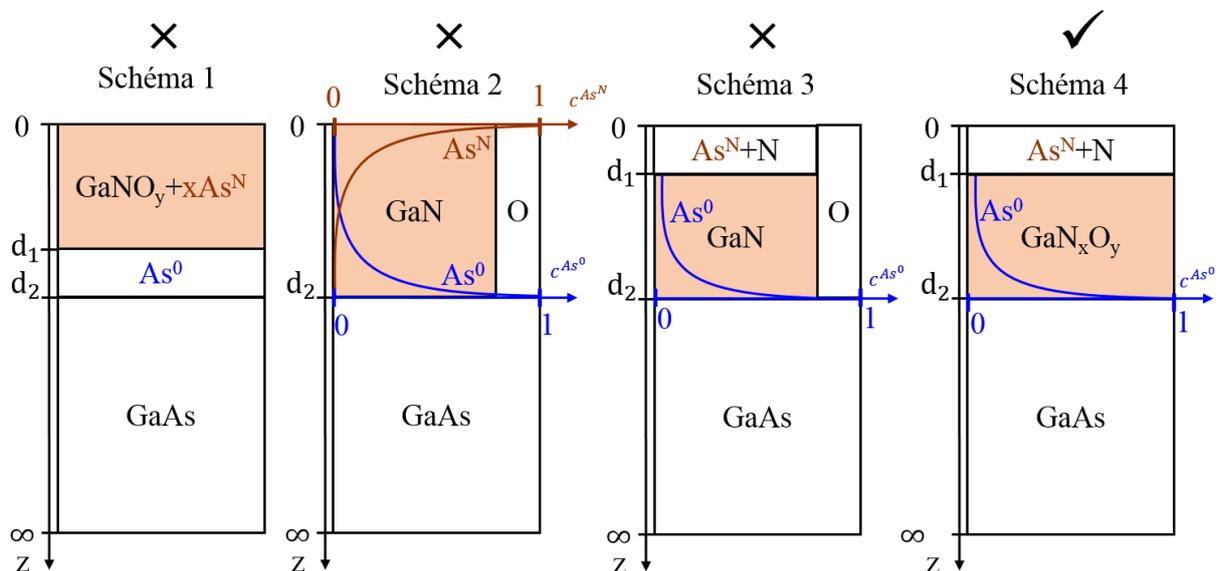


Figure 2.10 Plusieurs schématisations envisagées pour représenter les structures GaNO/GaAs élaborées.

Notre stratégie est de construire un schéma de l'hétérostructure GaNO/GaAs en accord avec les premières observations faites lors de la décomposition des pics. Ensuite, nous établissons les équations théoriques représentant l'intensité des signaux XPS des photoélectrons émis par les différents éléments Ga, As, N et O situés à des profondeurs variées. Puis, nous intégrons ces équations dans un fichier de calcul programmé en langage MATLAB dans lequel les rapports des signaux XPS tels que Ga3d/As3d, N1s/As3d, N1s/Ga3d, O1s/Ga3d, $As^0/As-Ga$ et $As^N/As-Ga$ sont calculés pour toutes les combinaisons possibles des paramètres théoriques correspondants au schéma tels que l'épaisseur de la couche et la stœchiométrie des éléments et ceci pour tous les angles de détection 0°, 15°, 30°, 45° et 60° utilisés. Les rapports d'intensité ainsi calculés sont comparés avec les rapports expérimentaux correspondants en tenant compte d'une incertitude inférieure à 20% (incertitude standard pour l'analyse quantitative en XPS). Si le calcul correspondant à un schéma ne donne aucun résultat, cela

signifie que le schéma choisi ne peut pas représenter l'hétérostructure GaNO/GaAs élaborée expérimentalement.

Nous avons construit 4 schématisations de l'hétérostructure GaNO/GaAs présentées sur la figure 2.10. Pour chaque schématisation, nous avons préparé ce fichier de calcul programmé comprenant les équations théoriques des signaux XPS et les rapports des signaux XPS correspondants. Pour la première schématisation, les rapports N1s/As3d, N1s/Ga3d et As⁰/As-Ga théoriques sont plus petits que les rapports expérimentaux mais le rapport As^N/As-Ga théorique est plus grand que la valeur expérimentale. Pour la deuxième schématisation, nous avons mis deux concentrations exponentielles d'As⁰ et d'As^N d'expression $\exp(-z/b)$ et $\exp(z-d_2)$ respectivement. Le rapport As⁰/As-Ga théorique converge vers la valeur expérimentale. Mais les rapports N1s/As3d, N1s/Ga3d théoriques restent inférieurs aux rapports expérimentaux et le rapport As^N/As-Ga théorique devient plus petit que la valeur expérimentale. En se basant sur ces résultats, dans la troisième schématisation, nous avons choisi d'ajouter une quantité d'azote en surface pour satisfaire notre hypothèse d'atomes d'As libre présents dans un environnement azoté (As^N). Nous avons remarqué que cette modification n'a pas augmenté suffisamment ces deux rapports théoriques pour qu'ils tendent vers les valeurs expérimentales. Plusieurs essais nous ont permis de converger vers la représentation donnée par le schéma 4.

Trois hypothèses ont été formulées :

- l'arsenic libre dans un environnement azoté As^N est accumulé en surface jusqu'à une profondeur d_1 .
- l'épaisseur de la couche GaN_xO_y est comprise entre d_1 et d_2 . Notons que x et y représentent respectivement la stœchiométrie en N et O dans la couche élaborée. La stœchiométrie en azote peut dépasser la valeur 1 car sinon les rapports théoriques N1s/Ga3d et N1s/As3d restent inférieurs aux rapports expérimentaux correspondants.
- la concentration en arsenic libre dans la couche GaN_xO_y suit une loi exponentielle donnée par l'Eq.(2.1) représentant le phénomène de diffusion atomique de l'arsenic pendant la nitruration.

$$c_{As^0} = \exp\left(\frac{z - d_2}{a}\right) \quad (2.1)$$

À l'aide du langage MATLAB, nous avons développé un code de calcul qui nous a permis d'étudier les différents paramètres définis ci-dessus : a , d_2 , d_1 , x et y . Les calculs numériques ont été obtenus en faisant varier les paramètres (a , d_2 , d_1 , x et y) par pas de 0.01 dans les intervalles 0-4, 0-50 Å, 0-10Å, 1-3 et 0-0.3 respectivement. Pour chaque combinaison de ces paramètres, les rapports théoriques sont comparés avec les rapports expérimentaux correspondants.

2.II.1.3 Modélisation des intensités des signaux XPS

Dans cette partie, nous allons détailler le calcul des signaux AR-XPS. Ces calculs sont basés sur la formule empirique décrivant l'intensité du pic de photoélectrons de l'élément A émis à une profondeur z . Cette formule est détaillée dans le paragraphe A2.1 de l'Annexe 2.

$$I_A = F_A \int_0^{\infty} N_A(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^A(E_c) \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz \quad (2.2)$$

avec

- F_A est le facteur de réponse lié à l'élément A,
- $N_A(z)$ est la densité surfacique en élément A à la profondeur z dans le matériau,
- $\exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^A(E_c) \cdot \cos \theta}\right)$ est le facteur d'atténuation des photoélectrons traversant l'épaisseur z du matériau i .
- θ est l'angle entre la normale à la surface du matériau et l'axe de détection des photoélectrons par l'analyseur
- $\lambda_i^A(E_c)$ est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons d'énergie cinétique E_c émis par l'élément A dans le matériau i obtenu par la méthode TPP2M[16].

En utilisant cette formule, nous pouvons exprimer les différentes intensités théoriques XPS pour l'hétérostructure GaNO/GaAs en se basant sur le schéma 4 de la figure 2.10.

Les intensités XPS calculées pour le Ga et l'As provenant du substrat GaAs sont :

$$\begin{aligned} I_{Ga}(GaAs) &= F_{Ga} \int_{d_2}^{\infty} N_{Ga1}(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{GaAs}^{Ga} \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz && \text{avec } N_{Ga1}(z) = 1 \\ &= F_{Ga} \cdot \lambda_{GaAs}^{Ga} \cdot \cos \theta \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{GaAs}^{Ga} \cdot \cos \theta}\right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} I_{As}(GaAs) &= F_{As} \int_{d_2}^{\infty} N_{As}(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{GaAs}^{As} \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz && \text{avec } N_{As1}(z) = 1 \\ &= F_{As} \cdot \lambda_{GaAs}^{As} \cdot \cos \theta \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{GaAs}^{As} \cdot \cos \theta}\right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Les différentes intensités XPS provenant de la couche GaN_xO_y élaborée sont :

$$\begin{aligned} I_{Ga}(GaN_xO_y) &= F_{Ga} \int_{d_1}^{d_2} N_{Ga2}(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{GaN_xO_y}^{Ga} \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz && \text{avec } N_{Ga2}(z) = 1 \\ &= F_{Ga} \cdot \lambda_{GaN_xO_y}^{Ga} \cdot \cos \theta \left[\exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{GaN_xO_y}^{Ga} \cdot \cos \theta}\right) - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{GaN_xO_y}^{Ga} \cdot \cos \theta}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} I_N(GaN_xO_y) &= F_N \int_{d_1}^{d_2} N_{N2}(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{GaN_xO_y}^N \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz && \text{avec } N_{N2}(z) = x \\ &= F_N \cdot \lambda_{GaN_xO_y}^N \cdot x \cdot \cos \theta \left[\exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{GaN_xO_y}^N \cdot \cos \theta}\right) - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{GaN_xO_y}^N \cdot \cos \theta}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

L'intensité XPS provenant des atomes d'arsenic libre présents dans la couche GaN_xO_y élaborée s'écrit :

$$\begin{aligned}
I_{As^0}(GaN_xO_y) &= F_{As} \int_{d_1}^{d_2} N_{As2}(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{GaN_xO_y}^{As} \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz \text{ avec } N_{As2}(z) = \exp\left(\frac{z-d_2}{a}\right) \\
&= \frac{F_{As} \cdot \lambda_{GaN_xO_y}^{As} \cdot a \cdot \cos \theta}{\lambda_{GaN_xO_y}^{As} \cdot \cos \theta - a} \left[\exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{GaN_xO_y}^{As} \cdot \cos \theta}\right) \right. \\
&\quad \left. - \exp\left(\frac{(d_1-d_2)}{a} - \frac{d_1}{\lambda_{GaN_xO_y}^{As} \cdot \cos \theta}\right) \right] \tag{2.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_O(GaN_xO_y) &= F_O \int_{d_1}^{d_2} N_{O2}(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{GaN_xO_y}^O \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz \text{ avec } N_{O2}(z) = y \\
&= F_O \lambda_{GaN_xO_y}^O \cdot y \cdot \cos \theta \left[\exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{GaN_xO_y}^O \cdot \cos \theta}\right) - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{GaN_xO_y}^O \cdot \cos \theta}\right) \right] \tag{2.8}
\end{aligned}$$

Les intensités XPS provenant des atomes d'arsenic libres dans un environnement azoté As^N et des atomes d'azote présents en surface sont:

$$\begin{aligned}
I_{As^N}(As^N + N) &= F_{As} \int_0^{d_1} N_{As3}(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{GaN_xO_y}^{As} \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz \text{ avec } N_{As3}(z) = 0.5 \\
&= F_{As} \cdot \lambda_{GaN_xO_y}^{As} \cdot 0.5 \cdot \cos \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{GaN_xO_y}^{As} \cdot \cos \theta}\right) \right] \tag{2.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_N(As^N + N) &= F_N \int_0^{d_1} N_{N3}(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{GaN_xO_y}^N \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz \text{ avec } N_{N3}(z) = 0.5 \\
&= F_N \lambda_{GaN_xO_y}^N \cdot 0.5 \cdot \cos \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{GaN_xO_y}^N \cdot \cos \theta}\right) \right] \tag{2.10}
\end{aligned}$$

Nous rappelons que ces intensités sont calculées pour cinq angles de détection notés θ : 0° , 15° , 30° , 45° et 60° . Le tableau 2.3 montre les valeurs des paramètres utilisés dans les calculs tels que le facteur de réponse de chaque élément, les libres parcours moyens des photoélectrons émis par les éléments Ga, As, N et O pour les différentes couches définies sur le schéma 4 de la figure 2.10 et la densité surfacique correspondant à chaque élément.

Couche	Elément	Facteur de réponse F_i	Libre parcours moyen $\lambda_i(\text{Å})$	Densité surfacique $N_i(z)$
GaAs	Ga	0.0144	26.4	1
	As	0.0241	26	1
GaN _x O _y +As ⁰	N	0.0269	17	x
	O	0.0481	15	y
	Ga	0.0144	22.5	1
	As ⁰	0.0241	22	$exp((z - d_2)/a)$
As ^N +N	As ^N	0.0241	22	0.5
	N	0.0269	17	0.5

Tableau 2.3 Valeurs des paramètres utilisés dans le fichier de calcul MATLAB.

Tous les rapports expérimentaux des signaux XPS enregistrés pour chaque échantillon pour les cinq angles de détection 0°, 15°, 30°, 45° et 60° sont également renseignés dans le même fichier. Un exemple de ces rapports expérimentaux est présenté dans le tableau 2.4 pour l'échantillon E2 nitruré à 10⁻² Pa, à une température de 200°C pendant 6 heures par l'ECR.

Angle de détection θ°	Rapports des signaux XPS					
	Ga3d /As3d	N1s /As3d	N1s /Ga3d	As ⁰ /As-Ga	As ^N /As-Ga	O1s /Ga3d
0	1.03	1.14	1.11	0.22	0.07	0.18
15	1.04	1.21	1.16	0.22	0.08	0.22
30	1.08	1.40	1.30	0.26	0.11	0.25
45	1.18	1.60	1.35	0.33	0.15	0.30
60	1.35	1.74	1.28	0.48	0.35	0.33

Tableau 2.4 Rapports des intensités des signaux XPS propres à l'échantillon E2 nitruré à 10⁻² Pa, à une température basse T= 200°C pendant 6 heures par l'ECR pour plusieurs angles de détection.

Il est également à noter que pour tous les échantillons, notre fichier de calcul MATLAB ne donne qu'une seule combinaison de paramètres (a , d_2 , d_1 , x et y) pour laquelle les rapports des signaux AR-XPS calculés satisfont les rapports expérimentaux. Nous présentons dans le tableau 2.5 les résultats de la combinaison des paramètres (a , d_2 , d_1 , x et y) obtenus pour la série d'échantillons E1, E1a, E2, E3 et E4 élaborés à basse pression (10⁻² Pa) en indiquant la température et le temps de nitruration propre à chaque échantillon. Nous remarquons que le temps de nitruration est assez long pour atteindre la quasi-saturation du processus de nitruration utilisé dans notre étude. Rappelons que la notation E1a représente l'échantillon E1 après un recuit à 500°C pendant une heure.

Echantillon	Température du substrat GaAs (°C)	Temps de nitruration (min)	x	y	a	d_2 (Å)	d_1 (Å)
E1	25	180	1.28	0.18	1.44	14.43	1.45
E2	200	360	1.36	0.16	1.76	15.88	1.66
E3	300	360	1.31	0.10	2.84	23.03	0.66
E4	500	480	1.05	0.13	0.02	39.55	0.06
E1a	Echantillon E1 recuit à 500°C pendant 1h		1	0.21	0.01	14.65	0.05

Tableau 2.5 Résultats de la combinaison des paramètres (a , d_2 , d_1 , x et y) obtenus pour la série d'échantillons E1, E1a, E2, E3 et E4 élaborés à $P=10^{-2}$ Pa, à différentes températures.

La comparaison des intensités théoriques et expérimentales nous ont permis de déterminer l'épaisseur de différentes couches nitrurées. Nous pouvons voir que l'épaisseur de la couche GaN_xO_y élaborée se situe entre 14 Å et 40 Å, tandis que la couche très fortement azotée possède une épaisseur très faible variant de 0 à 1.45 Å selon les conditions de nitruration.

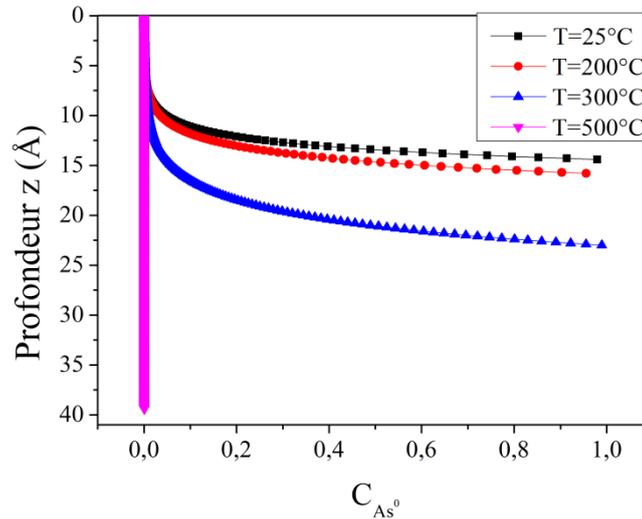


Figure 2.11 Variation de la concentration d'arsenic libre (C_{As^0}) par rapport à la profondeur z de la couche nitrurée GaN_xO_y

Dans la figure 2.11, nous montrons la variation de la concentration d'arsenic libre As^0 par rapport à la profondeur z de la couche nitrurée GaN_xO_y . Cette figure confirme que la concentration d' As^0 atteint sa saturation à l'interface plus rapidement en diminuant la température de nitruration.

2.II.1.4 Calcul du pourcentage de composition des couches nitrurées

À partir des résultats obtenus dans le tableau 2.5, nous pouvons calculer les pourcentages atomiques moyens de chaque élément présent dans la couche nitrurée en pondérant par l'épaisseur de la couche correspondante.

Notons que la quantité d'arsenic libre totale présente dans la couche de nitrure sera la somme de la quantité As^0 exprimée par l'Eq.(2.1) et la quantité As^N présente à la surface qui vaut 0.5. De même, la quantité d'azote présente dans la couche de nitrure sera la somme de la valeur obtenue x et la quantité d'azote présente à la surface qui vaut 0.5. Les pourcentages calculés pour chaque échantillon sont résumés dans le tableau 2.6.

Nous pouvons observer que le pourcentage d'oxygène est presque constant et vaut autour de 5% pour toutes les nitrurations (échantillons E1 à E5). Il y a peu de variations de la composition de la couche nitrurée en augmentant la température de nitruration de 25 à 200°C. La quantité d'arsenic libre est de l'ordre de 7%. Pourtant à une température de nitruration de 300°C, cette quantité diminue jusqu'à 5% puis s'annule pour une température de nitruration de 500°C. De plus, nous pouvons remarquer qu'il existe un excès d'azote par rapport à la quantité de Ga présente dans les couches nitrurées à une température inférieure à 500°C. Cet excès d'azote peut être expliqué par une énergie cinétique faible des atomes d'azote radicalaires induisant une accumulation d'azote dans la couche nitrurée. Pour une température de 500°C, les quantités de Ga et de N s'équilibrent, l'arsenic libre ayant disparu. Nous remarquons de plus, qu'après un recuit à 500°C de l'échantillon E1, un équilibre est établi entre la quantité d'azote et de gallium accompagné par la disparition de l'arsenic libre. Pour des températures de l'ordre de 500°C, les atomes d'azote ainsi que les atomes d'arsenic libre vont avoir tendance à diffuser dans la couche de nitrure puis se désorber de la surface, désorption possible grâce à cette température suffisante pour donner suffisamment d'énergie aux atomes.

Echantillon	Température du substrat GaAs (°C)	Temps de nitruration (min)	Pourcentage atomique moyen (%)			
			As	Ga	N	O
E1	25	180	7	37	49	7
E2	200	360	7	36	51	6
E3	300	360	5	39	51	5
E4	500	480	0	46	48	6
E1a	Echantillon E1 recuit à 500°C pour 1h		0	45	45	10

Tableau 2.6 Pourcentage atomique moyen de chaque élément pour les couches nitrurées.

Cependant des mesures synchrotrons permettraient d'avoir une résolution plus importante afin d'affiner notre modèle en localisant mieux l'arsenic libre dans la couche nitrurée et d'avoir plus d'information sur cet excès d'azote en déterminant mieux les environnements chimiques. Ces mesures seraient aussi utiles pour approfondir l'étude de l'interface entre la couche nitrurée et le GaAs. Une bonne qualité de cet interface c'est à dire une interface abrupte sans ou avec peu de défauts amènerait une amélioration des rendements électriques et optiques du GaAs nitrurés par rapport au GaAs non traité.

2.II.2 Etude des couches nitrurés par DFT

Avant de nous intéresser à la cinétique de croissance de ces couches nitrurées, nous proposons une étude théorique des couches nitrurées en faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie est une des méthodes les plus utilisées actuellement pour simuler les propriétés de la matière à l'échelle atomique. Elle permet une compréhension des phénomènes physiques à l'échelle atomique en traitant, à la fois, les atomes et les électrons, c'est à dire, en prenant en compte la chimie des liaisons électroniques.

Pour cela, il est nécessaire d'avoir recours aux méthodes quantiques, notamment pour le transfert électronique et l'étude d'éléments électronégatifs. Par ailleurs, pour les surfaces de semi-conducteurs, les niveaux d'énergie électronique peuvent aider à expliquer leur structure et propriétés. Parfois, il est possible de comparer directement ces grandeurs calculées avec les

mesures spectroscopiques. L'étude de systèmes à N électrons (avec N grand), comme les métaux ou les semi-conducteurs, présente un défi pour la physique théorique. Dans le contexte de la mécanique quantique, il est possible d'obtenir les niveaux d'énergie des électrons, ainsi que les propriétés qu'ils confèrent au système (conduction, structure de bandes, gap etc). Toutefois, un système macroscopique définissant le matériau contient un nombre d'électrons de l'ordre de la constante d'Avogadro $N_A=6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Chaque électron est identifié par quatre coordonnées, trois pour localiser l'électron dans l'espace et le dernier est liée au spin. Ce système repose sur un nombre de variables énorme (24×10^{23}). Ainsi, il sera impossible de résoudre l'équation de Schrödinger correspondant à ce système. Pour cela, les théoriciens ont développé une nouvelle méthode permettant de résoudre ce problème : la DFT (voir Annexe 3) qui permet de définir un système périodique diminuant ainsi le nombre d'électrons. L'idée principale de cette méthode est d'avoir la possibilité de décrire un système par sa densité électronique et plus précisément d'exprimer l'énergie du système par une fonctionnelle de la densité électronique : fonction d'une fonction, car la densité électronique est fonction de la position des électrons.

2.II.2.1 Pseudopotentiels utilisés

Pour le gallium ($4s^2 3d^{10} 4p^1$), nous avons utilisé deux pseudopotentiels «soft», le premier considère les dix électrons de la couche 3d comme des électrons de cœur et 3 électrons de valence, par contre, le deuxième pseudopotentiel tient compte de ces 10 électrons dans la couche de valence soit 13 électrons de valence. Cette augmentation du nombre d'électrons de valence de 3 à 13 représente une augmentation significative du coût de calcul. Cependant, nous avons constaté que le traitement explicite des électrons 3d améliore le calcul des énergies d'interaction[17][18] nous avons donc travaillé par la suite avec ce deuxième pseudopotentiel pour le gallium (voir tableau 2.8 p.54).

Pour chaque atome d'arsenic, seulement cinq électrons sont pris en compte dans la couche de valence. Dans le cas du Ga et de l'As, nous avons travaillé avec un générateur de pseudopotentiels «soft» selon l'approche de Troullier et Martins[19].

Concernant l'azote, nous avons eu besoin à la fois de connaître le pseudopotentiel de l'azote radicalaire (cas de la nitruration par ECR) et de l'azote ionique N^+ (cas de la nitruration par GDS). Nous avons utilisé le pseudopotentiel généré par l'approche proposé par Troullier et Martins[19] pour l'atome d'azote radicalaire N. Par contre, pour l'azote chargé N^+ , nous ne l'avons pas trouvé dans la littérature donc nous avons généré un pseudopotentiel, à l'aide du logiciel Opium, adapté à l'approximation GGA-PBE en retirant un électron de la couche de valence de l'azote et en réduisant les rayons des orbitales sphériques. Afin de vérifier ce potentiel, nous l'avons testé en calculant l'énergie de liaison d'une molécule NF_4^+ (70.3 kcal/mol, cf 73.2 kcal/mol[20] et en calculant la première énergie d'ionisation de l'azote (14.50 eV cf NIST 14.53 eV).

2.II.2.2 Méthode de construction des modèles périodiques

Nous avons utilisé la méthode des supercellules. Celle-ci compte parmi les méthodes les plus utilisées pour simuler les solides. Elle consiste à répéter une maille élémentaire dans l'espace direct, en tenant compte de la périodicité du réseau. Une supercellule est formée d'une succession de films minces (slab) et d'espace vide.

La première étape est la détermination des géométries initiales. Celles-ci consistent à définir les coordonnées des atomes du slab.

Nous avons construit un slab de GaAs(100) en prenant une taille de 2×2 mailles élémentaires de GaAs dans le plan (x, y) et 5 mailles élémentaires de GaAs suivant l'axe z de manière à avoir une épaisseur suffisante pour imiter le cristal semi-infini (soient 21 atomes figure 2.12(a)). Il faut s'assurer que la taille du vide est suffisante pour que l'interaction entre les slabs soit négligeable. Nous avons, pour cela, optimisé la largeur de l'espace vide entre ces derniers de $3 \times a$ à $6 \times a$ avec a le paramètre de maille du GaAs. La valeur optimale en regardant la convergence de l'énergie totale du système obtenue est de $3.5 \times a$, taille assez petite pour garder des temps de calcul raisonnables et nous assurant de retrouver des propriétés caractéristiques d'un système semi-infini.

Nous avons procédé de la même manière pour construire une supercellule de GaN, avec une valeur optimale de vide de $6 \times a$.

Nous avons également construit un slab de 2 mailles de GaN/GaAs(100) : l'interface comprenant une couche Ga liant 2 mailles élémentaires de GaN (9 atomes de Ga et N) sur 5 mailles élémentaires de GaAs (voir figure 2.12(b)) : (29 atomes). Les slabs sont espacés de $3.5 \times a$. Dans ce cas, en ce qui concerne l'interface, la première couche de N est influencée par le substrat de GaAs et la couche de GaN formée possède un paramètre de maille proche de celui du GaAs. Au bout de la 1^{ère} maille de GaN, le paramètre de maille est sensiblement réduit à 9 bohr pour atteindre finalement le paramètre de maille du GaN bulk au bout de la 2^{ème} maille[21].

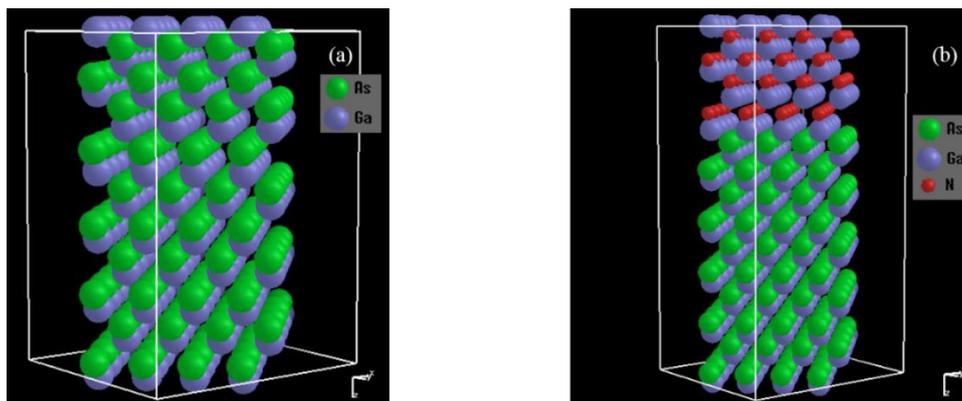


Figure 2.12 Représentation d'un slab constitué de (a) 5 mailles élémentaires de GaAs et (b) de 2 mailles élémentaires de GaN et 5 mailles élémentaires de GaAs suivant l'axe z.

2.II.2.3 Critères de convergence

La seconde étape concerne le choix des critères de convergence.

a) Critères de convergence liés au modèle :

Pour l'énergie de coupure des ondes planes, le test de convergence est assez lourd à effectuer étant donné que le plus petit système à simuler comprend huit atomes dans la maille élémentaire. Il est convenable de prendre comme énergie de coupure 150 hartrees, énergie importante due au choix des pseudopotentiels.

Concernant l'échantillonnage des points k dans la zone de Brillouin, nous avons utilisé la grille de Monkhorst-Pack[22]. Pour obtenir une densité d'électrons avec une bonne précision, une grille $16 \times 15 \times 1$ de points k , a été suffisante pour faire converger les calculs.

Notons qu'en peuplant les niveaux de vibration, nous pouvons obtenir des calculs à température ambiante de 300 K.

b) Critères de convergence pour l'optimisation de géométrie :

Nos calculs de relaxation structurale se présentent sous forme d'un certain nombre de cycles de Broyden. Chaque cycle de Broyden contient des itérations dont chacune d'elles détermine l'énergie totale et les fonctions propres du système en résolvant les équations de Kohn-Sham. Cette procédure s'effectue de façon auto-cohérente. En fait, les fonctions propres de la première itération serviront à construire un nouvel hamiltonien et ainsi de suite jusqu'à l'autocohérence. Cette dernière est atteinte lorsque la différence entre deux énergies totales successives devient inférieure à 10^{-10} hartrees (critère que l'on a fixé). Une fois l'autocohérence atteinte l'énergie totale du système est définie et il est désormais possible de calculer les forces agissant sur chaque atome de façon à minimiser l'énergie totale du système en relaxant les positions atomiques. Nous avons utilisé pour ce faire la méthode d'optimisation de Fletcher-Goldfarb-Shanno (FGS)[23]. La précision de nos calculs a été fixée à 10^{-10} hartrees/Bohrs.

2.II.2.4 Logiciel utilisé

Parmi les logiciels adaptés aux solides périodiques existants tels que VASP, Abinit, PWSCF de Quantum Espresso, nous avons choisi Abinit[24] pour les raisons suivantes: c'est un logiciel gratuit ayant une communauté de programmeurs très active. Ce code a la possibilité d'utiliser plusieurs milliers de cores (CPU), et donc sera également très rapide et, surtout, permettra de simuler des systèmes de grande taille. Par ailleurs, parmi les différentes suites DFT-périodiques, Abinit est l'un des codes proposant le plus grand choix de propriétés à calculer.

2.II.2.5 Les supercalculateurs

Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes seulement intéressés à la partie méthode (code) de calcul, mais si ces calculs sont possibles, c'est aussi grâce à la puissance des calculateurs utilisés. En effet, de manière à avoir un temps de calcul raisonnable pour chaque simulation, nous avons travaillé sur 2 supercalculateurs présents dans deux centres différents. Le premier centre de calcul est le Centre Régional de Ressources Informatiques (CRRI) situé sur notre campus à Clermont-Ferrand et le deuxième est l'Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS), où nous avons utilisé le calculateur Ada.

Le CRRI est un cluster qui est exploité à l'aide de l'ordonnanceur SLURM, disposant de 36 nœuds de calcul offrant au total 576 cœurs physiques et 4To de RAM. Le temps maximum de calcul est de 24h par défaut et peut être allongé à 7 jours. Le nombre de cœurs disponibles par utilisateur dépasse rarement 256. Un calcul DFT sur notre supercellule de 2 mailles GaN/ 5 de GaAs (29 atomes distinctes) prend 2h/cycle environs (compter 20 cycles).

Les caractéristiques d'Ada sont : 332 nœuds de calcul x3750-M4, nœud quadri-sockets composés de 4 processeurs Intel Sandy Bridge E5-4650 8-cœurs à 2,7 GHz, soit 32 cœurs par nœud. Ainsi, Ada dispose de 304 nœuds avec 128 Gio de mémoire (4 Gio/cœur), 28 nœuds avec 256 Gio de mémoire (8 Gio/cœur). Par conséquent, il est aisé d'obtenir 512 cœurs pour la simulation précédente et de terminer les 20 cycles en 18h environs (au lieu de 40h).

IDRIS contraint les calculs sur une base de temps de 20h maximum, d'où l'utilisation de la parallélisation en nœuds et points k, moins d'attente et plus de cœurs. Ces calculs ont été rendus possibles grâce à l'allocation DARI N° i2016087351.

Nous avons donc dans un premier temps réalisé un travail de parallélisation sur chacune de ces machines.

2.II.2.6 Evaluation des énergies de liaisons Ga-As et Ga-N

2.II.2.6.1 Calcul des énergies de liaisons Ga-As et Ga-N

Afin d'évaluer les énergies de liaison GaAs et GaN grâce à la DFT-PBE, nous construisons une maille de solide de GaAs et GaN séparément. L'énergie de chaque atome est calculée en isolant cet atome dans une boîte répétée périodiquement. Notons que nous avons utilisés les deux pseudopotentiels de l'atome Ga décrits dans le paragraphe 2.II.2.1.

Atome dans une boîte répétée périodiquement	Energie (eV)	Maille construite de deux atomes	Energie (eV)
N	-261.51	Ga (3e-) + As	-232.60
Ga (3e-)	-56.89	Ga (13e-) + As	-1991.63
Ga (13e-)	-1818.57	Ga (3e-) + N	-330.82
As	-167.37	Ga (13e-) + N	-2089.33

Tableau 2.7 Energies des atomes de Ga, As et N et les énergies de maille construite.

Ainsi, nous résumons dans le tableau 2.7, les énergies obtenus pour chaque atome et pour chaque maille construite. Les notations Ga (3e-) et Ga (13e-) dans ce tableau désignent les deux pseudopotentiels utilisés lorsque nous considérons 3 et 13 électrons dans la couche de valence de l'atome Ga respectivement. En utilisant les valeurs obtenues dans le tableau 2.7, nous avons calculé les énergies de liaison de Ga-As et Ga-N. Nous donnons ci-dessous un exemple de calcul de l'énergie de liaison Ga-As :

$$E_L(Ga - As) = E(\text{maille construite}) - E(Ga) - E(As)$$

Notre calcul		Expérience	
Liaison	Energie de liaison (eV)	Liaison	Energie de liaison (eV)
Ga (3e-) -As	-8.35	Ga-As	-6.5[25]
Ga (13e-) -As	-5.69		
Ga (3e-) -N	-12.42	Ga-N	-9.0[26]
Ga (13e-) -N	-9.25		

Tableau 2.8 Energies des liaisons Ga-As et Ga-N calculés et leurs valeurs obtenus par l'expérience d'après [25-26].

En se basant sur le tableau 2.8, nous comparons les valeurs des énergies de liaison de Ga-As et Ga-N déterminées par notre calcul avec leurs valeurs expérimentales obtenues [25-26]. Nous trouvons que les valeurs calculés sont surestimés par rapport aux valeurs expérimentales quand le pseudopotentiels Ga à 3 électrons de valence est utilisé. Par contre, en employant le pseudopotentiels du Ga à 13 électrons de valence, les valeurs calculées convergent bien vers les valeurs expérimentales.

2.II.2.6.2 Affaiblissement des liaisons Ga-As lors de l'incorporation de l'azote

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux liaisons Ga-As lors de l'incorporation de l'azote dans la matrice. Nous avons calculé l'énergie de liaison Ga-As lorsque tous les sites interstitiels tétraédriques de la première couche de surface sont occupés par des atomes d'azote dans la matrice GaAs (type zinc de blende) (voir figure 2.13). Ensuite nous avons comparé cette valeur avec celle obtenue pour une matrice de GaAs sans atome d'azote. Par conservation d'énergie, nous déduisons l'affaiblissement des liaisons GaAs.

Soit, par calcul DFT-PBE avec le pseudopotentiel Troullier-Martins (FHI avec Ga à 13 électrons de valence) :

Slab de 3 mailles de GaAs + 4 N: 0.2445 ua d'interaction GaN/0.33

Slab de 4 mailles de GaAs + 4 N: 0.2758

Slab de 5 mailles de GaAs + 4 N: 0.2878

Par calcul DFT-PBE avec le pseudopotentiel Troullier-Martins (ABINIT) avec Ga à 3 électrons de valence :

Slab de 3 mailles de GaAs + 4 N: 0.2360 ua d'interaction GaN/0.33

Slab de 4 mailles de GaAs + 4 N: 0.2672

Slab de 5 mailles de GaAs + 4 N: 0.2788

Par conséquent, on observe un affaiblissement d'environ 0.05 ua/0.246 et donc 20%.

La diffusion d'azote dans les interstices vacants de GaAs est ainsi établi en positionnant 4 azotes un par interstice vacant. Nous observons une interaction GaN se formant, mais de moindre stabilité que le GaN du solide bulk. En effet, les distances des liaisons Ga-N ainsi créées sont déterminées par la matrice de GaAs et sont de 25% plus longues que les liaisons Ga-N à l'équilibre. Il en découle que la diffusion d'azote vers l'intérieure d'une matrice de GaAs facilite la diffusion d'atomes d'As vers la surface. Ce comportement synergique est manifeste dans l'affaiblissement des liaisons GaAs dès l'intercalation d'atomes d'azote.

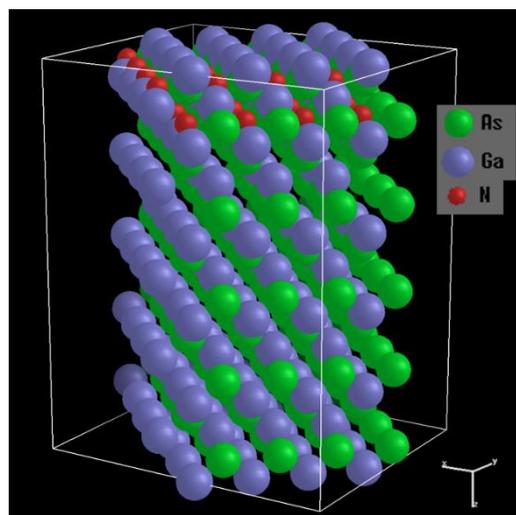


Figure 2.13 Représentation d'un slab de 5 mailles de GaAs dont les sites interstitiels vacants de la première couche sont remplis par des atomes d'azote.

2.II.2.7 Etude de la barrière de diffusion des atomes d'azote dans le GaN et d'arsenic dans le GaN/GaAs

Nous avons vu précédemment que les atomes d'azote ainsi que les atomes d'arsenic libre vont avoir tendance à diffuser dans la couche de nitrure puis à se désorber de la surface. Pour qu'un atome puisse se déplacer dans une matrice, il faut qu'il ait l'énergie suffisante pour écarter les atomes de leur position d'équilibre. Le phénomène de diffusion implique donc le passage d'une barrière d'énergie potentielle. (Ce processus est favorisé par une élévation de température et par une faible énergie de liaison)

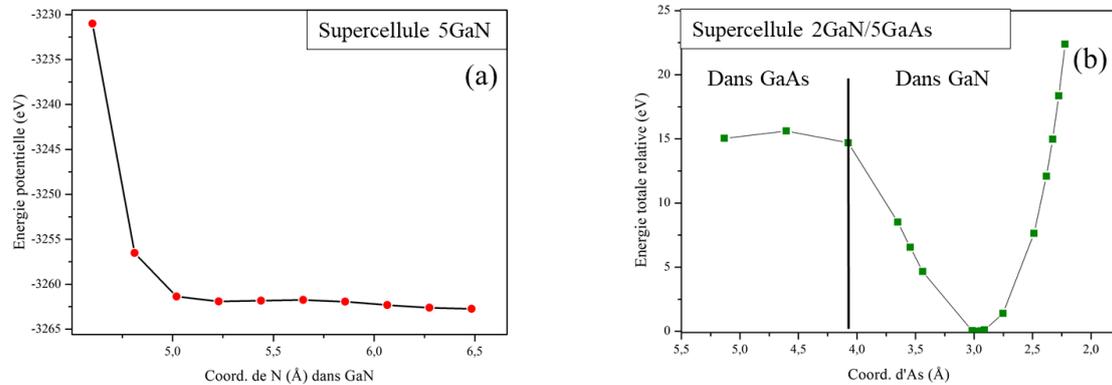


Figure 2.14 Courbe de l'énergie potentielle de (a) l'azote dans une supercellule de 5 mailles de GaN (b) l'arsenic dans une supercellule de 2 mailles de GaN et 5 mailles de GaAs.

Nous avons tout d'abord calculé la barrière de diffusion de l'azote traversant une matrice de GaN. Pour cela, nous avons positionné les atomes d'azote N successivement dans une matrice de GaN. À chaque position, nous avons calculé l'énergie potentielle du système (figure 2.14(a)). Cette figure montre que l'azote peut diffuser dans le GaN presque sans barrière de potentiel.

Nous avons réalisé le même type de calculs pour la diffusion des atomes d'arsenic traversant une hétérostructure définie par 2GaN/5GaAs (figure 2.14(b)). Notons que le minimum d'énergie potentielle obtenue à 3 Å est pris comme référence zéro pour les autres points. Les variations de l'énergie potentielle du système montre une barrière très importante au maximum 15 eV, ce qui implique que les atomes d'As devront franchir cette barrière afin de diffuser vers l'interface. En effet, les atomes d'As traversent difficilement la barrière de potentiel en quittant le GaAs (interstices larges) vers le GaN (interstices plus réduits). Cependant cette valeur de barrière est calculée sans considérer la diffusion de l'azote qui engendre la formation de liaisons GaN et de ce fait va diminuer cette barrière de potentiel.

Il est à noter que ces calculs ont été réalisés à température ambiante. Pour des températures supérieures, il faut employer une méthode de dynamique Car-Parrinello permettant aux noyaux de se déplacer.

Dans ce cadre, nous avons validé l'algorithme développé dans l'équipe pour un thermostat Nosé-Hoover[27], qui permet d'effectuer des simulations de dynamique Car Parrinello (CP) dans des conditions (PVT) de pression, volume et température constants. La validation s'effectue en définissant une rampe de température, pour des dynamiques successives à des températures de plus en plus élevés des solides, jusqu'à observation de suffisamment de mouvement des atomes de la matrice, surtout près des surfaces. Ainsi nous identifions la fusion et nous comparons avec la température de fusion observée.

Pour le GaAs, la température des expériences (500°C) est assez proche des conditions de fusion pour que des vibrations de grande amplitudes soient observées pendant les simulations par dynamique CP. Ainsi en poursuivant la montée en température, on observe une température de fusion du GaAs pur de 550°C environ[28]. Pour le GaN pur, la température de fusion est supérieure à 1300°C, c'est à dire, nous ne l'avons pas observé. Dans le cas d'une couche mince de GaN/GaAs, la température de fusion obtenue est de 670°C environ. Ces valeurs correspondent bien aux valeurs mesurées expérimentalement qui montre une décomposition partielle du substrat de GaAs nitruré au-delà de 650°C.

Concernant les produits de fusion de GaAs, on observe la formation d'As₂ près des surfaces GaAs (100) simulées. Ces surfaces sont limitées par le vide et ne tiennent pas compte d'un gradient de pression, tel que celui qui découle du pompage dans la cellule de mesure. Nous constatons que l'As₂ dans les simulations reste près de la surface.

Dans le cas d'une couche superficielle de GaN, nous n'avons pas observé d'AsN: les molécules binaires observés sont les homo-nucléaires, N₂ et As₂, ce qui s'explique par l'énergie de liaison E_L obtenue par un calcul DFT-PBE : E_L(As-N)=4.99 eV, E_L(N₂)=9.72 eV, E_L(As₂)=3.99 eV.

A ce stade, la dissipation de l'énergie cinétique de l'atome diffuseur de N est difficile à modéliser malgré une augmentation de la taille de la supercellule. Actuellement, nous sommes en train de développer cette dynamique pour obtenir des résultats probants concernant les diffuseurs.

2.II.2.8 Constante de diffusion de l'azote

Nous avons l'objectif de déterminer la constante de diffusion du N et N⁺ en utilisant la dynamique Car Parrinello (CP) qui nous aurait permis de suivre le trajet de l'azote dans les matrices GaAs et GaN séparément. À partir de plusieurs dizaines de trajectoires obtenus, nous avons pu constater que l'azote chargé N⁺ est attiré par la densité électronique de la matrice GaAs induisant un trajet plutôt rectiligne. Ainsi, après une analyse statistique, la constante de diffusion de N⁺ obtenu est de 2.10⁻⁸ m²/s.

Par contre, l'azote radicalaire N diffuse très lentement par rapport au N⁺ dans la matrice de GaAs. Cette diffusion lente engendre des temps de calcul très importants même en utilisant le supercalculateur Ada. En effet, une dynamique CP de trois pas sur la trajectoire dure 10h en utilisant 128 nœuds. Le calcul du coefficient de diffusion de l'azote nécessite plusieurs trajectoires dont chacune nécessite une vingtaine de pas CP. Pour cela, nous n'avons pas pu retirer une valeur pour la constante de diffusion de N. Cette étude exige une autre approche appelée «blue moon » bien connue dans le domaine de la dynamique moléculaire permettant l'étude d'événements rares.

2.II.3 Étapes de la nitruration

En se basant sur les résultats obtenus par AR-XPS et par simulations DFT nous pouvons constater que le processus de la nitruration s'effectue suivant trois étapes numérotées sur la figure 2.15.

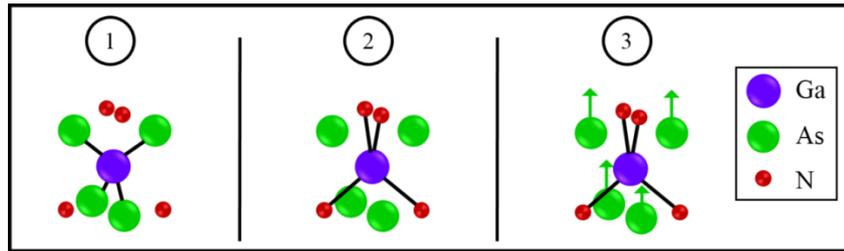


Figure 2.15 Représentations graphiques résumant les trois étapes principales du processus de nitruration.

Etape 1 : Les atomes d'azotes diffusent dans les sites interstitiels vacants tétraédriques qui vont affaiblir les liaisons Ga-As de 20% comme nous l'avons vu dans la partie 2.II.2.6.2. Ainsi, la dissociation de ces liaisons Ga-As est facilitée.

Etape 2 : Une fois que les liaisons GaAs sont dissociées, l'étape suivante sera la formation de liaisons Ga-N identifiées par les mesures AR-XPS. Notons que l'énergie de liaison Ga-N (96.8 kcal/mol) est deux fois plus grande que la liaison Ga-As (47.7 kcal/mol)[29] ce qui confirme qu'une fois les liaisons Ga-N formées, la réaction n'est pas réversible.

Etape 3 : Les atomes d'arsenic sont libérés dans la couche de GaN. Comme nous l'avons déjà vu sur la figure 2.14, l'azote va pouvoir diffuser petit à petit dans la couche de nitrure, tandis que l'arsenic doit franchir une barrière de potentiel d'environ 19 eV (au maximum) pour traverser la couche de GaN. Ceci explique que la concentration d'arsenic est plus importante à l'interface GaN/GaAs, comme nous l'avons observé en combinant les résultats AR-XPS et les modélisations (figure 2.10, schéma 4). Mais comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.II.1.1, un recuit à 500°C induit une augmentation de la diffusion de ces atomes d'arsenic libre et assurent leurs désorption. Par conséquent, la dernière étape du processus de nitruration est la diffusion et la désorption des atomes d'arsenic libre qui seront influencées par la température de nitruration ou par le recuit des couches nitrurées.

2.III. Etude cinétique

Cette étude cinétique a été développée dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Vladimir G. Dubrovskii, directeur du Laboratoire de physique des nanostructures de Saint-Petersbourg et professeur à l'université ITMO. En s'appuyant sur son expertise dans la modélisation de croissance de nanostructures en particulier le type III-V, nous avons construit notre propre modèle cinétique décrivant la croissance du GaN par interdiffusion de l'azote dans le GaAs en tenant compte des résultats expérimentaux et théoriques obtenus ci-dessus.

2.III.1 Description de quelques modèles existants dans la littérature

Nous avons tout d'abord recherché dans la littérature, des modèles cinétiques déjà existant mettant en jeu des phénomènes similaires. Dans la première partie de ce paragraphe, nous résumerons le modèle cinétique développé par Deal *et al.*[30] décrivant l'oxydation thermique du silicium. Ensuite, nous sommes intéressés au modèle cinétique de la nitruration thermique du silicium. Et nous soulignerons la différence entre ces deux modèles. La deuxième partie de ce paragraphe sera consacrée d'une part aux études de l'oxydation thermique du GaAs et d'autre part au seul modèle cinétique présent dans la littérature décrivant la nitruration thermique du GaAs.

Dans le cadre de l'étude de l'oxydation thermique du silicium, des études cinétiques[30][31] ont montré que l'évolution de l'oxydation en fonction du temps peut être décrite par une loi parabolique-linéaire Eq.(2.11) où x_0 représente l'épaisseur de l'oxyde de silicium. Deal *et al.*[30] expliquent que les constantes de vitesse de réaction sont très sensibles à la teneur en oxydant et que la loi linéaire est validée pour un temps d'oxydation «court». Cependant, pour un temps assez «long», une loi parabolique est nécessaire. Notons que le critère de temps court ou long dépend fortement des conditions initiales de l'oxydation du silicium. Les deux paramètres liés aux conditions expérimentales d'oxydation du silicium sont la température d'oxydation modifiant le coefficient de diffusion effective de l'oxygène D_{eff} et la concentration des oxydants à l'équilibre c^* .

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau), \quad \text{avec} \quad A = \frac{2D_{eff}}{\frac{1}{k} + \frac{1}{h}}, \quad B = \frac{2D_{eff}c^*}{N_1} \quad (2.11)$$

avec t le temps d'oxydation, k la constante de vitesse de réaction de l'oxygène à l'interface SiO_2/Si , h le coefficient de transport de la phase vapeur de l'oxygène, N_1 le nombre de molécules oxydantes incorporées dans un volume unitaire de la couche d'oxyde et τ le paramètre corrigeant la présence initiale d'une couche oxydée en surface du silicium à un temps $t = 0$.

Pour mieux comprendre l'intégration du paramètre de correction τ , nous présentons sur la figure 2.16 une comparaison obtenue par la Ref.[30] entre la croissance initiale de l'oxyde de silicium par deux techniques différentes: à 920°C à l'aide d'une solution humide (95°C H_2O) et à 920°C par des molécules O_2 sèches. Cette figure confirme que le modèle cinétique construit décrivant l'oxydation sèche du silicium nécessite une correction puisqu'à $t = 0$ une épaisseur d'oxyde de silicium de 210 Å est déjà présente en surface du Si avant que l'oxydation commence. Ainsi, la quantité τ correspond à un décalage dans le temps de l'oxydation qui corrige la présence initiale de cette couche d'oxyde de silicium.

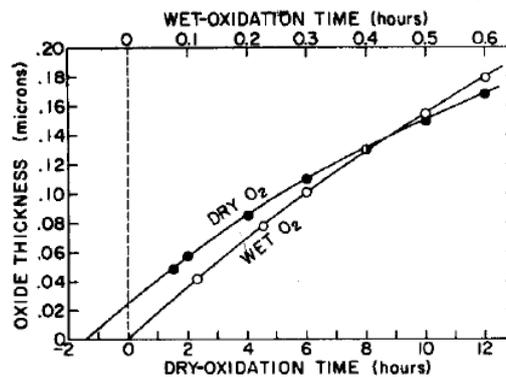


Figure 2.16 Comparaison entre la croissance de SiO_2 à 920°C par une solution humide (95°C H_2O) et par l'oxygène sèche[30].

Dans un deuxième temps, nous allons nous intéresser au modèle cinétique analytique correspondant à la nitruration thermique du silicium par des atomes d'azote radicalaire développé par Wu *et al.*[32]. Dans ce cas, les auteurs montrent que la nitruration du silicium suit une loi logarithmique décrite par l'Eq.(2.12):

$$x_0 = L_N \ln \left\{ \frac{2L_N^2 + Bt + \sqrt{(Bt)^2 + L_N^2 A^2 + 4L_N^2 Bt}}{2L_N^2 + AL_N} \right\} \quad (2.12)$$

avec A et B deux constantes liées au taux de croissance de nitrure de silicium, t et x_0 le temps de nitruration et l'épaisseur de nitrure de silicium respectivement. L_N représente la longueur de diffusion de l'azote radicalaire dans la couche de nitrure de silicium.

La figure 2.17 de la Ref.[32] montre que la vitesse de croissance est très faible lorsque le temps de nitruration est long. Les auteurs expliquent que cela est lié à la densité de structure élevée de la couche de nitrure de silicium Si_3N_4 induisant une longueur de diffusion des atomes d'azote très faible. Ainsi, les atomes d'azote radicalaires atteignent peu l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ ce qui explique la quasi-saturation rapide de l'épaisseur de la couche nitrurée de silicium. Les auteurs considèrent que ce processus possède une propriété auto-limitante.

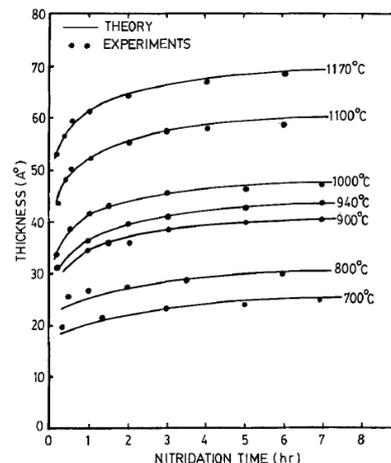


Figure 2.17 Comparaison entre les données expérimentales du taux de croissance des films de nitrures de silicium et le modèle cinétique théorique pour différente température[32].

En comparant ces deux modèles d'oxydation et de nitruration thermique du silicium, nous pouvons constater que la différence principale entre ces deux processus est le phénomène de quasi-saturation observé pour le Si_3N_4 et non présent pour le SiO_2 . Ce phénomène de saturation est lié à la densité de structure élevée du Si_3N_4 comparée à celle du SiO_2 réduisant la longueur de diffusion des atomes d'azote dans la couche nitrurée.

En se rapprochant encore un peu de notre travail, nous allons présenter deux études réalisées sur du GaAs : une étude d'oxydation et une étude de nitruration. Il faut souligner que le GaAs est constitué par deux éléments Ga et As contrairement au silicium ce qui engendre des changements durant les processus d'oxydation.

Lefebvre *et al.*[33] ont établi une comparaison entre l'oxydation thermique et l'oxydation par plasma du GaAs. L'oxydation thermique dans ce travail est effectuée en chauffant le GaAs à 420°C et sous un flux d'oxygène, et l'oxydation par plasma est réalisée à l'aide d'un plasma ECR de puissance 300W.

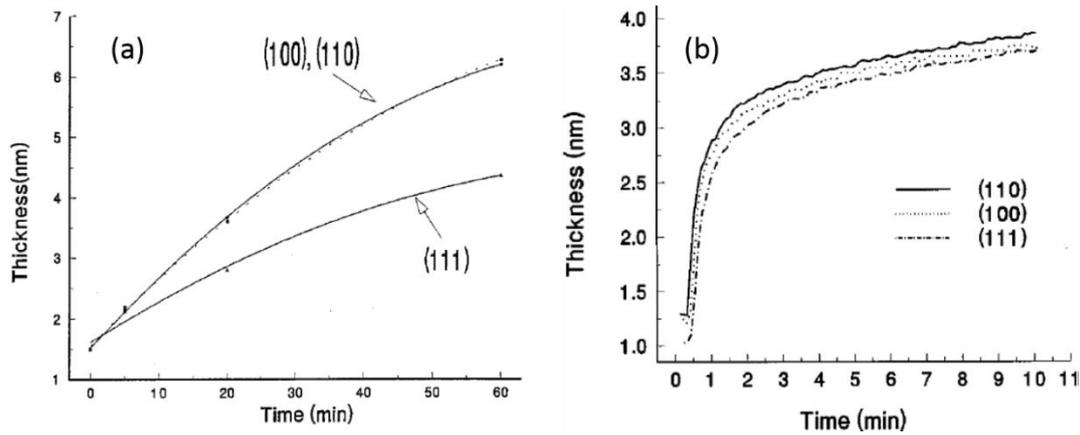


Figure 2.18 Comparaison des données cinétiques de l'oxydation du GaAs (a) thermiquement (b) par plasma ECR (Puissance=300W) obtenues par des mesures d'ellipsométrie[33].

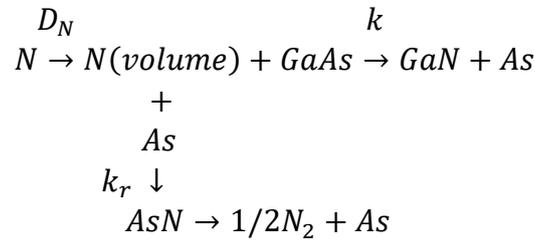
La figure 2.18 présente la cinétique d'oxydation du GaAs qui dépend de l'orientation du GaAs dans le cas de l'oxydation thermique contrairement à celle par plasma. L'oxydation thermique de l'orientation (111)A est beaucoup plus lente par rapport aux autres orientation comme le montre la figure 2.18(a). Les auteurs l'expliquent par le fait que la valence des atomes de Ga en surface est satisfaite en se liant avec trois As en dessous du plan de surface. Par contre, l'orientation du GaAs n'influence pas la cinétique de l'oxydation par plasma ECR. Ajoutons que dans ce travail, les différentes phases d'oxydation du Ga et de l'As tels que Ga_2O_3 , As_2O_3 et As_2O_5 ne sont pas séparées. La couche d'oxyde est modélisée par une seule phase non stœchiométrique avec plusieurs types de liaisons pour effectuer l'interprétation des mesures d'ellipsométrie. De plus, les auteurs montrent à travers des mesures XPS et AFM que la couche d'oxyde obtenue par plasma ECR est plus uniforme avec une quantité élevée d' As_2O_5 comparé à la composition de la couche obtenue par oxydation thermique. Une autre étude de l'oxydation thermique du GaAs faite par G. Hollinger *et al.*[34] clarifie les couples de réactions possibles lors de l'oxydation thermique : équations (2.13, 2.14), (2.15, 2.16) et (2.17, 2.18).



Ces nombreux états d'oxydation de l'arsenic et du gallium rendent la construction d'un modèle cinétique plus compliqué. Jusqu'à présent, il n'existe pas de modèle cinétique analytique décrivant l'oxydation du GaAs même si des travaux ont été faits pour mieux comprendre ce phénomène [35][36][37][38].

Après la présentation de ces quelques résultats obtenus sur l'oxydation du GaAs, nous présentons maintenant le modèle cinétique décrivant la nitruration du GaAs par plasma N_2 détaillée par Losurdo *et al.*[39]. Ce modèle explique que la formation du GaN nécessite

obligatoirement la libération d'atomes d'arsenic qui s'accumulent à l'interface GaN/GaAs et bloque une partie de la surface du GaAs. Cet effet diminue significativement la vitesse de nitruration du GaAs, et explique le phénomène de quasi-saturation. Mais, les auteurs ont introduit ce blocage de la surface du GaAs empiriquement dans leur modèle cinétique. Ainsi la nitruration est basée sur le modèle chimique simple suivant :



avec D_N le coefficient de diffusion de l'azote dans le GaAs, k la constante de réaction de formation du GaN à la surface du GaAs entraînant la libération d'un atome d'arsenic et k_r la constante de recombinaison d'un arsenic libéré et d'un azote à l'interface GaN/GaAs.

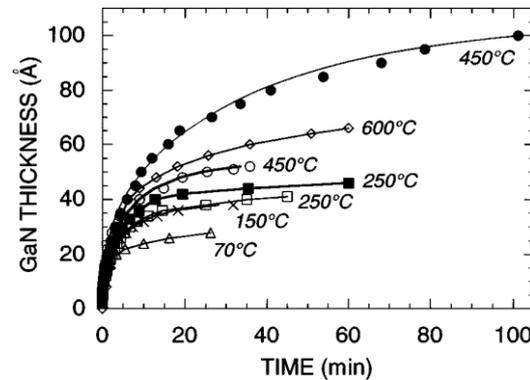


Figure 2.19 Profil de l'épaisseur du GaN créé par nitruration par plasma N_2 à différentes températures à 26 Pa (points ouvertes) et à 133 Pa (points pleines).

La relation entre l'épaisseur du GaN élaboré et le temps de nitruration est alors donnée par l'Eq.(2.19).

$$t = A \ln \frac{a}{a-x} - B \cdot x + C \cdot x^2 \quad \text{avec} \quad A = \frac{a(D_N + ak_r)}{kD_Nc_0}, B = \frac{ak_r}{kD_Nc_0}, C = \frac{1}{2D_Nc_0} \quad (2.19)$$

où a est l'épaisseur du GaN à saturation, c_0 est la densité des atomes d'azote en surface, D_N est le coefficient de diffusion de l'azote, k est la constante du taux de réaction, k_r est le taux de recombinaison entre As et N.

La figure 2.19 montre l'évolution de l'épaisseur du GaN en fonction du temps de nitruration à différentes températures pour deux pressions de 26 et 133 Pa. Sur cette figure, les points représentent l'épaisseur du GaN déterminée expérimentalement par ellipsométrie et les lignes représentent le fittage par l'Eq.(2.19). Par comparaison des résultats expérimentaux et théoriques, les auteurs concluent que la nitruration du GaAs est un processus auto-limitant due à la ségrégation de l'arsenic à l'interface GaN/GaAs et que la cinétique de la nitruration est bloquée par l'arsenic libre qui se recombine avec les atomes d'azote pour former de l'AsN.

Dans la littérature, le seul modèle cinétique décrivant la nitruration du GaAs par voie plasma développé par Losurdo *et al.*[39] a été présenté dans le paragraphe précédent. Ce modèle ne permet pas d'expliquer les variations que nous observons dans le cas de notre nitruration. En effet, outre la méthode de construction du modèle de Losurdo introduisant des paramètres empiriques, il existe des différences entre notre nitruration et celle de la Ref.[39]. Par exemple, la puissance des deux sources plasma N_2 de nitruration GDS et ECR utilisées dans notre travail sont 5 W et 45 W (valeur maximale atteinte par la source ECR) respectivement. Ces valeurs sont 20 et 4 fois moins élevée que celle utilisée par la Ref.[39]. De plus, notre nitruration se fait à une pression 650 fois plus petite ce qui réduit le flux d'azote arrivant à la surface du GaAs. Par conséquent, la vitesse de croissance du GaN sur GaAs correspondant à notre travail est très faible par rapport à celle de la Ref.[39]. Une autre différence est la recombinaison entre As et N que nous ne tiendrons pas en compte. D'où l'utilité de construire un nouveau modèle cinétique permettant de décrire le processus de nitruration.

2.III.2 Construction d'un nouveau modèle

Avant de décrire notre modèle, il est important de rappeler que l'azote et l'arsenic appartiennent à la même colonne du tableau de Mendeleïev donc l'azote est un remplaçant isoélectronique de l'arsenic[14]. Ainsi, la probabilité de formation des liaisons As-N est très faible et même improbable. Pour cela, nous ne tiendrons pas compte de ces liaisons lors de la construction de notre modèle cinétique développé dans le paragraphe suivant.

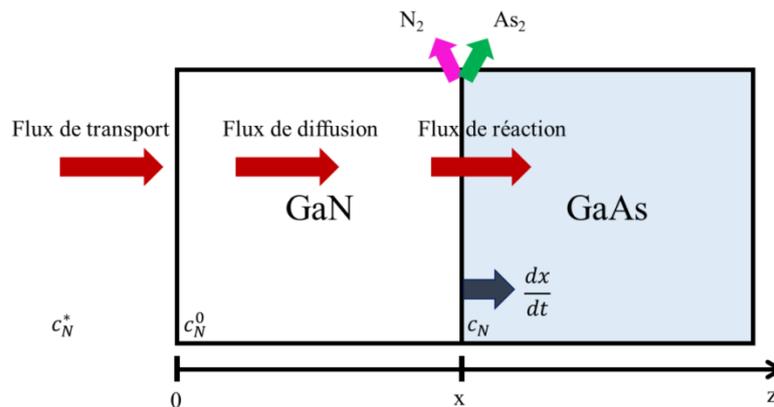


Figure 2.20 Représentation schématique du processus de nitruration basée sur les flux d'azote de transport, de diffusion et de réaction ainsi que les concentrations d'azote dans le flux d'azote transporté (c_N^*), à la surface du GaN (c_N^0) et à l'interface GaN/GaAs (c_N). Notons les recombinaisons possibles à l'interface As_2 et N_2 .

Nous avons ainsi développé un nouveau modèle cinétique raffiné afin de comprendre le processus de nitruration du GaAs regroupant les approches des deux références Ref.[30] et Ref.[39]. La figure 2.20 montre une représentation schématique de notre procédé dans laquelle les trois flux contribuent à la nitruration : le flux d'azote de transport correspondant au flux d'azote initial, le flux de diffusion lié à l'azote diffusant à l'intérieur du GaN créé et le flux de réaction correspondant au flux permettant la formation du GaN. Leurs expressions sont présentés dans les Eq.(2.20), Eq.(2.21) et Eq.(2.23). Nous avons considéré ici le cas où il n'y a pas de perte d'azote dans le volume du GaN. Ainsi, le flux qui diffuse à travers le GaN est conservé quelque soit la profondeur z du GaN. Donc les deux flux de transport et de diffusion sont égaux.

$$\text{Flux de transport : } F = h(c_N^* - c_N^0), \quad (2.20)$$

$$\text{Flux de diffusion: } F = D_N(c_N^0 - c_N(z))/z, \quad (2.21)$$

avec

- h est le coefficient de transport de la phase vapeur de l'azote
- c_N^* , c_N^0 , $c_N(z)$ sont les concentrations atomiques de l'azote respectivement dans le flux d'azote transporté à la surface du GaAs, sur la surface du GaN et à la profondeur z
- D_N est le coefficient de diffusion de l'azote dans le GaN

Comme nous l'avons expliqué au début du paragraphe, nous négligeons la recombinaison As-N dans le volume de GaN. En négligeant aussi la perte des atomes d'azote dans le volume, le flux d'azote est conservé à travers la couche de GaN quelque soit la profondeur traversée donc $c_N^0 \approx c_N(x) \approx c_N$. Ainsi, nous pouvons établir une égalité entre les trois flux mise en jeu (Eq.(2.22)) donnant l'expression de la concentration d'azote à l'interface GaN/GaAs où x est l'épaisseur de GaN créée.

$$c_N = c_N^0 - \frac{F \cdot x}{D_N} = c_N^* - \frac{F}{h} - \frac{F \cdot x}{D_N} \quad (2.22)$$

Quand les atomes d'azote atteignent l'interface, soit ils remplacent les atomes d'arsenic dans le substrat de GaAs pour former du GaN, soit ils se recombinent en $N_2(g)$ et sont désorbés. Notons que la possibilité de se recombinaison avec un atome d'arsenic est exclue comme nous l'avons expliqué dans l'introduction de ce paragraphe. Ainsi, les atomes d'azote peuvent se recombinaison seulement avec eux-mêmes en formant des molécules N_2 comme indiquer dans la figure 2.20. Dans ce cas, nous pourrions exprimer le flux d'azote à l'interface GaN/GaAs par:

$$F = kc_N(1 - c_{As}) + 2k_Nc_N^2, \quad (2.23)$$

avec

- k et k_N sont les constantes du taux de nitruration et de recombinaison d'azote respectivement
- c_{As} est la concentration d'arsenic à l'interface GaN/GaAs
- c_N est la concentration d'azote à l'interface GaN/GaAs

Cette expression du flux d'azote à l'interface GaN/GaAs décrit la nitruration par le premier terme. Clairement, la nitruration exige que les atomes d'azote peuvent réagir seulement avec la surface du GaAs exposée décrite par le facteur $1 - c_{As}$. Par contre, le second terme met en évidence la recombinaison de deux atomes d'azote à l'interface. Ainsi, le taux de nitruration qui représente la variation de l'épaisseur x du GaN en fonction du temps de nitruration t est donné par :

$$\frac{dx}{dt} = kc_N(1 - c_{As}). \quad (2.24)$$

En se basant sur les données de la Ref.[40] qui expliquent que le coefficient de diffusion de l'azote dans le GaAs est plus grand que celui de l'arsenic de quelques ordres de grandeur, nous pouvons négliger la diffusion de l'arsenic à l'interface GaN/GaAs. Ainsi, la concentration d'arsenic à cette interface peut être décrite par :

$$\frac{dc_{As}}{dt} = \frac{1}{\delta} [kc_N(1 - c_{As}) - 2k_{As}c_{As}^2], \quad (2.25)$$

avec

- k et k_{As} sont respectivement les constantes du taux de nitruration et de recombinaison d'arsenic
- c_{As} , c_N sont respectivement les concentrations d'arsenic et d'azote à l'interface GaN/GaAs
- t est le temps de nitruration.
- δ est égale à $(h \times (h/w))$ décrivant la largeur de la couche riche arsenic à l'interface GaN/GaAs par rapport à la hauteur h de GaN comme le montre la figure 2.21.

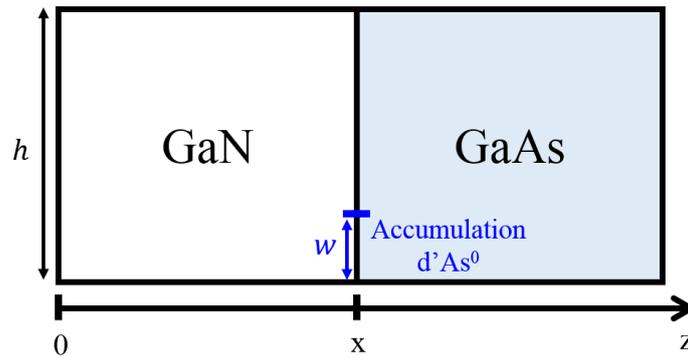


Figure 2.21 Schématisation de GaN/GaAs montrant la hauteur de GaN et la largeur de la couche riche arsenic à l'interface.

L'Eq.(2.25) montre qu'à chaque événement de nitruration un atome d'arsenic est libéré et peut diffuser puis être désorbé sous forme As_2 quand deux atomes d'arsenic se recombinent. Afin d'exprimer la variation de la concentration de l'arsenic en fonction de l'épaisseur x de GaN, nous divisons l'Eq. (2.25) par l'Eq. (2.24) ce qui donne la relation suivante :

$$\frac{dc_{As}}{dx} = \frac{1}{\delta} \left[1 - \frac{2k_{As}c_{As}^2}{kc_N(1 - c_{As})} \right] \quad (2.26)$$

Nos mesures AR-XPS montrent qu'il n'y a pas de liaisons As-As ni de liaisons N-N détectées dans le volume. Il existe de l'arsenic libre As^0 qui diffuse à l'extérieur de la couche de GaN et se désorbe sous forme d' As_2 à la surface. Cette désorption est totale pour une température supérieure à $330^\circ C$ comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.II.1.1. Ainsi, l'absence de ces liaisons dans le volume de GaN nous permet de poser deux approximations : les taux de recombinaison de l'arsenic k_{As} et de l'azote k_N sont significativement plus petits que le taux de nitruration k . Par conséquent, ces deux approximations induisent une tendance des deux rapports (k_{As}/k) et (k_N/k) vers 0. Dans ce cas l'Eq.(2.26) devient :

$$c_{As} = \frac{x}{\delta} \quad (2.27)$$

Après ces approximations le flux F se réduit à :

$$F = kc_N(1 - c_{As}) \quad (2.28)$$

En introduisant ces expressions de F et de c_{As} dans l'Eq.(2.22), nous retirons la concentration d'azote c_N à l'interface donné dans l'Eq.(2.29).

$$c_N = \frac{c_N^*}{\frac{1}{k} + \left(\frac{1}{h} + \frac{x}{D_N}\right)\left(1 - \frac{x}{\delta}\right)} \quad (2.29)$$

Ensuite, en remplaçant cette expression dans l'Eq.(2.24), nous obtenons une nouvelle expression du taux de nitruration sous la forme suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c_N^* \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)}{\frac{1}{k} + \left(\frac{1}{h} + \frac{x}{D_N}\right)\left(1 - \frac{x}{\delta}\right)} \quad (2.30)$$

En intégrant l'Eq.(2.30), nous arrivons finalement à la relation générale suivante permettant de relier l'épaisseur x de GaN créée au temps de nitruration t :

$$t = \frac{x}{hc_N^*} + \frac{x^2}{2D_Nc_N^*} - \frac{\delta}{kc_N^*} \ln\left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (2.31)$$

Notre modèle cinétique décrit à travers les deux premiers termes de l'Eq.(2.31) le début de la nitruration où l'arsenic est rapidement remplacé par l'azote. Tandis qu'après la formation de quelques monocouches de GaN l'arsenic s'accumule à l'interface GaN/GaAs engendrant un effet de blocage de la réaction de nitruration exprimé par le dernier terme de l'Eq.(2.31).

Dans le cas où (x/δ) est négligeable par rapport à 1, autrement dit l'effet de blocage à l'interface GaN/GaAs n'existe plus, nous retrouvons l'Eq.(2.32) qui est comparable à l'équation parabolique-linéaire de Deal and Grove[30] exprimée dans l'Eq.(2.11) dans le paragraphe 2.III.1 décrivant l'oxydation thermique du silicium qui est un cas plus simple.

$$t = \left(\frac{1}{kc_N^*} + \frac{1}{hc_N^*}\right) + \frac{x^2}{2D_Nc_N^*} \quad (2.32)$$

Dans notre configuration expérimentale, le flux d'azote arrive à la surface par une différence de pression entre la chambre de décharge où le plasma est créé et la chambre de préparation. Nous pouvons considérer que le transport de l'azote vers la surface est très rapide devant le transport de l'azote dans le substrat, c'est à dire que le coefficient de transport h tend vers l'infini. Ceci implique que la concentration atomique dans le flux de transport d'azote c_N^* est égale à celle à la surface du GaAs c_N^0 donc $c_N^* = c_N^0$.

L'Eq.(2.31) se réduit ainsi à l'Eq.(2.33) :

$$t = \beta x^2 - \frac{\delta}{K} \ln\left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (2.33)$$

avec

- $\beta = 1/(2D_Nc_N^0)$ un terme décrivant la diffusion de l'azote.
- $K = kc_N^0$, constante de réaction à l'interface GaN/GaAs.

Ainsi, l'Eq.(2.33) relie l'épaisseur du GaN créé au temps de nitruration à travers ces trois paramètres β , K et δ .

Nous allons maintenant utiliser notre modèle cinétique pour fitter l'évolution de l'épaisseur du GaN estimée par notre modèle XPS en fonction du temps de nitruration. Ce modèle doit pouvoir expliquer l'évolution de l'épaisseur de GaN créée en utilisant n'importe laquelle des deux sources de nitrurations ECR ou GDS.

2.III.3 Comparaison expérience/théorie, utilisation et interprétation

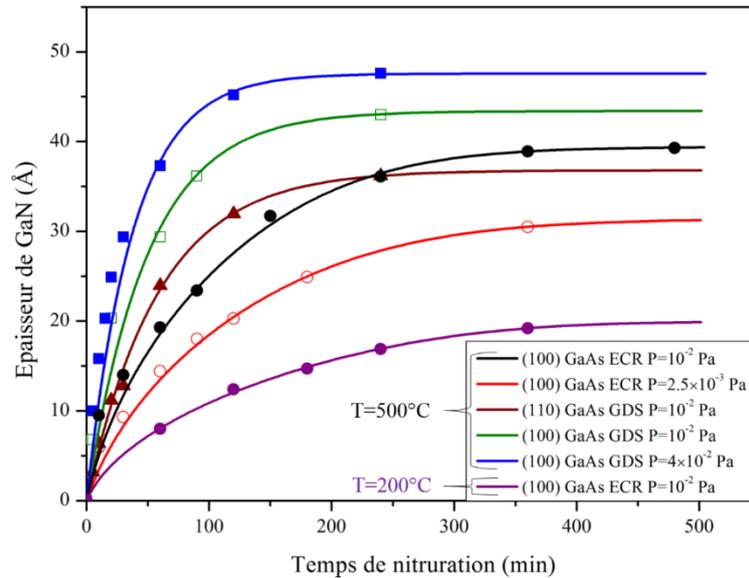


Figure 2.22 Dépendance temporelle de l'épaisseur de GaN créée sur une surface GaAs(100) avec la source ECR à $P=1 \times 10^{-2}$ Pa (cercle noir à 500°C, cercle violet à 200°C) et à $P=2.5 \times 10^{-3}$ Pa (cercle ouvert rouge à 500°C) et avec la source GDS à $P=4 \times 10^{-2}$ Pa (carré bleu à 500°C) et à $P=1 \times 10^{-2}$ Pa (carré ouvert vert à 500°C) et sur une surface GaAs(110) à $P=1 \times 10^{-2}$ Pa (triangle marron à 500°C). Les lignes pleines représentent le meilleur ajustement obtenu avec l'Eq.(2.33).

Sur la figure 2.22, nous présentons l'évolution de l'épaisseur de GaN estimée par notre modèle XPS (points) ainsi que les meilleurs ajustements réalisés grâce à notre modèle cinétique résumé par l'Eq.(2.33).

Nous pouvons constater que ce nouveau modèle permet de fitter avec une bonne précision les résultats expérimentaux obtenus à 500°C, pour plusieurs pressions d'azote (2.5×10^{-3} Pa, 4×10^{-2} Pa, 10^{-2} Pa), plusieurs sources plasma et plusieurs orientations du GaAs ainsi que les résultats expérimentaux obtenus à basse température 200°C en fonction du temps de la nitruration. Les valeurs des paramètres de fittage β , K et δ correspondants sont résumés dans le tableau 2.9.

Orientation GaAs	T°C	Source plasma	Pression (Pa)	δ	K	β	$K \cdot \beta = \frac{k}{2 \cdot D_N}$
(100)	500	ECR	10^{-2}	39.4	0.64	6×10^{-2}	3.8×10^{-2}
(100)	500	ECR	2.5×10^{-3}	31.4	0.41	9×10^{-2}	3.7×10^{-2}
(100)	200	ECR	10^{-2}	20.0	0.32	4×10^{-1}	1.2×10^{-1}
(100)	500	GDS	4×10^{-2}	47.6	1.27	5×10^{-4}	6.3×10^{-4}
(100)	500	GDS	10^{-2}	43.4	0.88	7×10^{-4}	6.1×10^{-4}
(110)	500	GDS	10^{-2}	36.8	0.63	9×10^{-4}	5.7×10^{-4}

Tableau 2.9 Valeurs des paramètres de fittage de l'évolution de l'épaisseur de GaN sous différentes conditions expérimentales.

Nous remarquons que l'augmentation de la pression de 2.5×10^{-3} à 10^{-2} Pa en utilisant la source ECR induit une diminution de β de 0.09 à 0.06 et une faible augmentation de la constante de réaction K de 0.41 à 0.64. Notons que le produit de ces deux paramètres $K \times \beta = k/2D_N$ est indépendant de la pression d'azote, autrement dit la concentration d'azote arrivant à la surface du GaAs. Ainsi, ce produit donne la valeur constante égale à 3.8×10^{-2} pour les deux pressions considérées. La nitruration par la source GDS induit un rapport constant donnant à $K \times \beta = 6.3 \times 10^{-4}$ pour les deux pressions 4×10^{-2} et 10^{-2} Pa. Ce résultat est en bon accord avec le fait que la constante de diffusion D_N et la constante de réaction k sont stables pour la même température de nitruration donnée. Les deux valeurs de $K \times \beta$ sont différentes pour les deux sources de plasma ce qui montre l'influence des atomes d'azotes radicalaires et ioniques lors de la nitruration. Grâce aux résultats préliminaires obtenus par simulations Car-Parrinello étudiant la dynamique de N^+ et N dans le GaN, nous pouvons confirmer que l'azote chargé N^+ pénètre plus rapidement que l'azote radicalaire N comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.II.2.8. De plus, les ions chargés N^+ ne sont pas affecté par l'orientation de la surface de départ (GaAs (100) ou GaAs (110)). Ces observations sont en bon accord avec les résultats du modèle cinétique concernant la valeur de $K \times \beta = 5.7 \times 10^{-4}$ pour le GaAs(110) très proche de celle obtenu pour le GaAs(100) en utilisant la source GDS.

À basse température 200°C, le paramètre β augmente d'un facteur 6.5 par rapport à la série élaborée à la même pression 10^{-2} Pa mais à 500°C. Notons que β est inversement proportionnel au coefficient de diffusion de l'azote et à la concentration de l'azote c_N^0 sur la surface du GaN comme le montre l'Eq.(2.33). En gardant la même pression, la concentration c_N^0 reste la même, ce qui implique que l'augmentation significative observée de β est liée uniquement à la diffusion de l'azote qui diminue lorsque la température de nitruration diminue.

Conclusion

Cette étude phénoménologie de la nitruration nous a permis d'identifier les trois étapes essentielles du processus de nitruration des surfaces de GaAs mettant en jeu plusieurs phénomènes physiques telles que l'adsorption, la diffusion et la désorption des atomes. Nous avons effectué des mesures AR-XPS en fonction de différents paramètres d'élaboration telle que la pression du gaz N_2 , la température du substrat GaAs au cours de la nitruration et nous avons pu accéder aux différents environnements chimiques des atomes Ga, As, N et O présents dans la couche de GaN créée. En se basant sur ces mesures expérimentales, une modélisation des couches créées GaN a été réalisée. En faisant converger les rapports des signaux théoriques XPS vers les rapports expérimentaux, cette modélisation nous a permis de calculer la composition et d'estimer l'épaisseur des couches de GaN élaborée. Nous avons pu

mettre en évidence, à basse température $T < 500^\circ\text{C}$, une quantité d'arsenic libre inférieure à 7% et un excès des atomes d'azote par rapport aux atomes de gallium. Par contre à 500°C , nous avons pu observer la disparition des atomes d'arsenic libre et un équilibrage des espèces Ga et N dans la couche créée. En se basant sur les observations faites en AR-XPS, nous avons construit un modèle cinétique raffiné décrivant la croissance de la couche nitrurée. Ce modèle décrivant bien l'évolution de l'épaisseur de cette couche nitrurée en fonction du temps de nitruration, nous a permis de déterminer des paramètres tels que la constante de réaction K et un terme propre à la diffusion de l'azote β . Ce modèle confirme que la vitesse de croissance du GaN en utilisant la source GDS (générant des ions N^+ et N_2^+) est plus élevée que celle de la source ECR (produisant des atomes d'azote radicalaire) mettant en valeur l'aspect de pénétration des ions. Ainsi, ces résultats ont permis de contrôler avec précision la composition et l'épaisseur de la couche de GaNO en modifiant les paramètres expérimentaux.

Références

- [1] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, and J. Maserjian, “Local atomic and electronic structure of oxide/GaAs and SiO₂/Si interfaces using high-resolution XPS,” *J. Vac. Sci. Tech.*, vol. 16, no. 5, pp. 1443, 1979.
- [2] G. F. Feng, R. Zallen, J. M. Epp, and J. G. Dillard, “Raman-scattering and optical studies of argon-etched GaAs surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 12, pp. 9678, 1991.
- [3] Y. Yuba, I. Tomohiro, G. Kenji, and N. Susumu, “Characterization of ion beam etching induced defects in GaAs,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 6, no. 1, pp. 253, 1988.
- [4] S. Ohkouchi, N. Ikoma, and I. Tanaka, “Scanning tunneling microscopy of argon-ion bombarded GaAs (001) surfaces,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 12, no. 3, pp. 2030, 1994.
- [5] O. E. Tereshchenko, S. I. Chikichev, and A. S. Terekhov, “Atomic structure and electronic properties of HCl-isopropanol treated and vacuum annealed GaAs(100) surfaces,” *J. Vacuum Sci. Technol. A.*, vol. 17, pp. 2655, 1999.
- [6] A. Guillen-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. Lopez-Lopez, E. Lopez-Luna, and I. Hernandez-Calderon, “GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum,” *Thin Solid Films*, vol. 373, pp. 159, 2000.
- [7] M. Ambrico, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, T. Ligonzo, and H. Haick, “Probing electrical properties of molecule-controlled or plasma-nitrided GaAs surfaces: Two different tools for modifying the electrical characteristics of metal/GaAs diodes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 21, pp. 7636, 2006.
- [8] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, and V. Capozzi, “N₂-H₂ remote plasma nitridation for GaAs surface passivation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 1, pp. 16, 2002.
- [9] V. Augelli, T. Ligonzo, A. Minafra, L. Schiavulli, V. Capozzi, G. Perna, M. Ambrico, and M. Losurdo, “Optical and electrical characterization of n-GaAs surfaces passivated by N₂-H₂ plasma,” *J. Lumin.*, vol. 102–103, pp. 519, 2003.
- [10] I. Aksenov, Y. Nakada, and H. Okumura, “Nitridation of GaAs(001) surface studied by Auger electron spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 4B, pp. 2510, 1999.
- [11] M. Sauvage-Simkin, Y. Garreau, A. Barski, R. Langer, D. Cvetko, L. Floreano, R. Gotter, A. Santaniello, and A. Verdini, “X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of the GaAs Nitridation Mechanism with an ECR Plasma Source,” *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 176, pp. 671, 1999.
- [12] J. Fraxedas, A. Stampfl, R. C. G. Leckey, J. D. Riley, and L. Ley, “Angle-resolved constant-initial-state spectroscopy of GaAs,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 14, pp. 8966, 1990.
- [13] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, and V. Capozzi, “N₂-H₂ remote plasma

- nitridation for GaAs surface passivation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 1, pp. 16, 2002.
- [14] P. Soukiassian, H. I. Starnberg, T. Kendelewicz, and Z. D. Hurych, “Room-temperature nitridation of gallium arsenide using alkali metal and molecular nitrogen,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 6, pp. 3769, 1990.
- [15] X. Y. Zhu, T. Huett, M. Wolf, and J. M. White, “Ultraviolet photochemical nitridation of GaAs Ultraviolet photochemical nitridation of GaAs,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 3175, pp. 127, 1992.
- [16] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, pp. 165, 1993.
- [17] C. Stampfl and C. G Van De Walle, “Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 8, pp. 5521, 1999.
- [18] M. Fuchs, J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer, and M. Scheffler, “Cohesive properties of group-III nitrides: A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 24, pp. 2452121, 2002.
- [19] N. Troullier and J. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, pp. 1991, 1991.
- [20] F. M. Bickelhaupt, R. L. DeKock, and E. J. Baerends, “The short N-F bonds in NF_2^+ and How Pauli Repulsion Influences Bond Lengths. Theoretical Study of N_2X^+ , NF_3X^+ , and NH_3X^+ ($\text{X} = \text{F}, \text{H}$),” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 7, pp. 1500, 2002.
- [21] R. Cao, Z. Zhang, C. Wang, H. Li, X. Xie, H. Dong, H. Liu, and W. Wang, “Interfacial bonding and electronic structure of GaN/GaAs interface: A first-principles study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 13, pp. 135302, 2015.
- [22] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188, 1976.
- [23] C. Grossmann, “Unconstrained Optimization. Practical Methods of Optimization,” *John Wiley Sons*, vol. 61, no. 8, pp. 408, 1980.
- [24] X. Gonze, J. -M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. -M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. -Y. Raty, and D. C. Allan, “First-principles computation of material properties: the ABINIT software project,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 25, pp. 478, 2002.
- [25] O. Madelung, *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol.17, Pt.a.* (Springer, Berlin), 1982.
- [26] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids.* New York, 1989.
- [27] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics

- methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 511, 1984.
- [28] L. Bideux, G. Monier, V. Matolin, C. Robert-Goumet, and B. Gruzza, “XPS study of the formation of ultrathin GaN film on GaAs(100),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 4150, 2008.
- [29] Y. Seki, H. Watanabe, and J. Matsui, “Impurity effect on grown-in dislocation density of InP and GaAs crystals impurity effect on grown-in dislocation density of InP and GaAs crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, pp. 822, 1978.
- [30] B. E. Deal and A. S. Grove, “General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 12, pp. 3770, 1965.
- [31] E. A. Irene, “Silicon oxidation studies: A revised model for thermal oxidation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 9, pp. 5416, 1983.
- [32] C. Wu, C. King, M. Lee, and C. Chen, “Growth Kinetics of Silicon Thermal Nitridation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 7, pp. 1559, 1982.
- [33] P. R. Lefebvre and E. A. Irene, “Comparison of Si and GaAs/interfaces resulting from thermal and plasma oxidation,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 15, pp. 1173, 1997.
- [34] G. Hollinger, R. Skheyta Kabbani, and M. Gendry, “Oxides on GaAs and InAs surfaces: An x-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 16, pp. 11159, 1994.
- [35] D. N. Butcher and B. J. Sealy, “The thermal oxidation of GaAs,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 11, pp. 1451, 1978.
- [36] Z. Lu, M. T. Schmidt, R. M. Osgood, W. M. Holber, and D. V. Podlesnik, “GaAs surface oxidation and deoxidation using electron cyclotron resonance oxygen and hydrogen plasmas,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 9, no. 3, pp. 1040, 1991.
- [37] H. H. Wang, D. W. Chou, J. Y. Wu, Y. H. Wang, and M. P. Houng, “Surface oxidation kinetics of GaAs oxide growth by liquid phase chemical-enhanced technique,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 7 B, pp. 4477, 2000.
- [38] B. K. Tanner, D. A. Allwood, and N. J. Mason, “Kinetics of native oxide film growth on epitaxially grown GaAs,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. B80, no. 1–3, pp. 99, 2001.
- [39] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, and E. A. Irene, “Chemistry and kinetics of the GaN formation by plasma nitridation of GaAs: An in situ real-time ellipsometric study,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 23, pp. 15878, 1998.
- [40] G. Boesker, N. A. Stolwijk, J. V. Thordson, U. Sodervall, and T. G. Andersson, “Diffusion of nitrogen from a buried doping layer in gallium arsenide revealing the prominent role of As interstitials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 16, pp. 3443, 1998.

Chapitre 3 Passivation du GaAs par une couche mince de GaN

Après cette étude phénoménologique de la nitruration par plasma N_2 dans laquelle les étapes de la nitruration, la cinétique de croissance, l'épaisseur et la composition de la couche GaN élaborée sont identifiées, nous commencerons ce 3ème chapitre par une étude à la fois structurale et optique des couches de GaN élaborées par les deux sources GDS et ECR après cristallisation. Nous déterminerons ainsi leurs structurations par diffraction des électrons lents (LEED) et nous examinerons la morphologie de la surface du GaN par microscopie électronique à balayage (MEB). Puis, nous caractériserons leurs propriétés optiques par micro-photoluminescence en distinguant les différentes transitions enregistrées. Ensuite, nous étudierons l'exposition à l'air des substrats GaAs nitrurés par des mesures AR-XPS. Une étude de la micro-photoluminescence du GaAs nous permettra de retirer un procédé de nitruration optimum pour chacune des deux sources GDS et ECR. Pour obtenir le diagramme de bandes des hétérojonctions GaN/GaAs, nous mesurerons la discontinuité des bandes de valence par XPS. Nous terminerons ce chapitre par des résultats préliminaires sur la fabrication des diodes à base de GaAs nitruré et leurs caractéristiques I(V).

3.1. Structurations des couches nitrurés

Généralement, la nature cristalline du GaN peut prendre soit la forme de la structure hexagonale wurtzite (*h*-GaN), soit la structure cubique zinc de blende (*c*-GaN). Parmi ces 2 structures, la structure hexagonale du GaN est la plus stable, c'est celle que l'on retrouve lors de la croissance de GaN sur des substrats tels que le saphir (Al_2O_3)[1], le carbure de silicium (6H-SiC)[2], l'arséniure de gallium (GaAs (111)A)[3], le silicium Si(111) en déposant une couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN)[4][5] ou d'oxyde de zinc (ZnO)[6].

Dans notre cas, après la nitruration de la surface du GaAs par les sources ECR ou GDS, processus largement étudiée dans le chapitre précédent, les échantillons sont transférés dans la chambre d'analyse dans laquelle un système LEED (Low Energy Electron Diffraction) est installé afin d'étudier la structure de la surface du GaN élaborée. Les résultats montrent qu'aucun cliché LEED n'est obtenu même en changeant l'énergie des électrons incidents sur un intervalle entre 20 et 300 eV. Alors, nous pouvons déduire que la surface du GaN obtenu n'a aucune structuration définie autrement dit la structure de la surface du GaN créé n'est pas cristalline mais plutôt amorphe. Cependant, suite aux travaux faits par notre équipe durant la thèse de Guillaume Monier[7], un recuit à une température de 620°C du GaN permet la cristallisation de la couche de GaN suivant une structure cubique en utilisant la source GDS.

Dans la partie suivante, nous présenterons ainsi la structuration par un recuit à 620°C des couches nitrurées élaborées sur GaAs par les deux sources plasma ECR et GDS sous différentes conditions expérimentales. Nous allons voir que deux différentes structures cristallines de la surface du GaN seront observées. Ce changement de structure de GaN est observé seulement lorsque la source de plasma est substituée par l'autre. Pour cela nous divisons cette partie en deux sections dont chacune est propre à une des sources plasma.

3.I.1 Nitruration par GDS

Dans cette partie, l'objectif est d'identifier en détail la structuration des couches GaN élaborés par la source GDS sur GaAs(100) après un recuit à 620°C pendant 1h.

La figure 3.1 présente les clichés LEED, après recuit, obtenus pour une surface de GaN, élaborée à 500°C pendant 5 min d'exposition au plasma GDS avec une pression d'azote de 10^{-2} Pa. Le faisceau d'électrons est en incidence normale à la surface et a pour énergie 57, 59 et 63 eV.

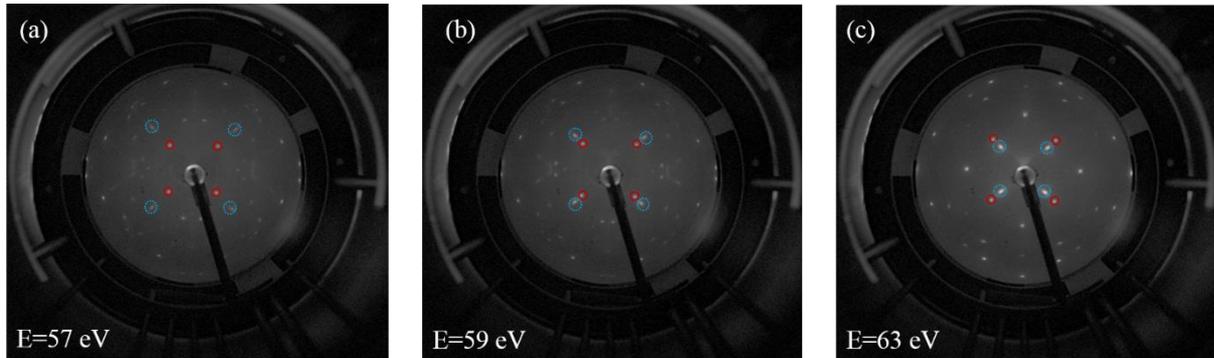


Figure 3.1 Clichés LEED obtenus avec des énergies d'électrons (a) 57eV (b) 59eV et (c) 63 eV montrant la structure de la surface du GaN élaboré par la GDS à 10^{-2} Pa à température 500°C pendant 5 min de nitruration après un recuit à 620°C pendant 1h.

Nous pouvons remarquer que la variation de l'énergie des électrons incidents induit une évolution dans les figures de diffraction ne possédant pas une symétrie centrique comme cela devrait être pour le cas d'une surface plane. Sur la figure 3.1, nous avons entouré certains points qui se déplacent de la même manière, c'est-à-dire dans la même direction lorsque l'énergie des électrons incidents augmente. En effet, les quatre points entourés par des cercles bleus bougent vers le centre tandis que les quatre points entourés par des cercles rouges se déplacent vers l'extérieur de l'écran du diffractomètre. De plus, le mouvement de ces points de diffraction est très important même en augmentant faiblement l'énergie de seulement quelques électronvolts. Ce type de variation n'est pas commun mais a déjà été observé par la communauté de la diffraction des électrons lents. Dans les travaux de Tucker[8], l'auteur explique que cette observation montre la formation d'objets 3D possédant des facettes où les indices $(00)_{\text{facettes}}$ sont considérablement déplacés du centre de l'écran correspondant au faisceau incident normale à la surface plane $(00)_{\text{normale}}$. Cet auteur donne une méthode pour déterminer l'orientation de la facette formée. Cependant elle est basée sur un cas particulier où des faisceaux diffractés passe par la position $(00)_{\text{normale}}$ correspondant au centre de l'écran. Dans notre travail, ce cas n'est présent que pour une seule énergie électronique de 71 eV et ainsi ne permettra pas une détermination précise des paramètres du réseau cristallin. Nous avons donc choisi d'utiliser une autre méthode développée par Yang *et al.*[9] qui prend en compte plusieurs clichés LEED à différentes énergies pour déterminer l'orientation des facettes formées.

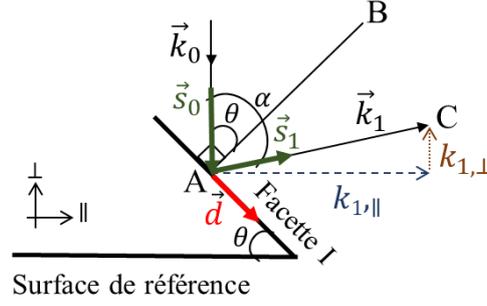


Figure 3.2 Schématisation d'une facette ayant un angle θ avec la surface de référence perpendiculaire au faisceau électronique incident. AB est la normale à la facette.

La figure 3.2 montre une schématisation d'une facette ayant un angle θ avec la surface de référence perpendiculaire au faisceau électronique incident. La direction AC représente une direction de diffraction de ce faisceau faisant un angle α avec le faisceau incident. La direction AB est la normale à la facette. Les conditions de diffraction de Laue sont présentée par l'Eq.(3.1).

$$\vec{d} \cdot \vec{s}_1 - \vec{d} \cdot \vec{s}_0 = n\lambda \quad (3.1)$$

avec n un entier définissant l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des électrons incidents, d la distance interréticulaire entre deux rangées atomiques de la facette, \vec{s}_0 et \vec{s}_1 les vecteurs unitaires du faisceau incident et du faisceau diffracté respectivement.

En se basant sur la schématisation présentée dans la figure 3.2, l'Eq.(3.1) devient:

$$d \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - (\alpha - \theta)\right) - d \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = n\lambda$$

$$d \cdot \sin(\alpha - \theta) - d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.2)$$

Le vecteur du moment de transfert est $\Delta\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$. Ces deux composantes parallèle $\Delta k_{||}$ et perpendiculaire Δk_{\perp} sont données par les équations ci-dessous :

$$\Delta k_{||} = k_1 \cdot \sin(\alpha) \quad (3.3)$$

$$\Delta k_{\perp} = k_1 \cdot \cos(\alpha) + k_1 \quad (3.4)$$

avec k_1 le vecteur d'onde des électrons diffractés égal à $2\pi/\lambda(E_1)$ où E_1 est l'énergie des électrons diffractés égale à celle des électrons incidents.

En utilisant les expressions du $\cos(\alpha)$ et $\sin(\alpha)$ obtenues par les équations Eq.(3.4) et Eq.(3.3) respectivement, l'Eq.(3.2) est exprimée par l'équation ci-dessous:

$$\Delta k_{||} = \Delta k_{\perp} \cdot \tan(\theta) + \frac{2\pi \cdot n}{d \cdot \cos(\theta)} \quad (3.5)$$

Ainsi, l'Eq.(3.5) montre que si nous traçons $\Delta k_{||}$ en fonction de Δk_{\perp} la pente de la droite donnera la tangente de l'angle θ .

Dans notre cas, la surface de référence est la surface du substrat GaAs(100) et la facette représente la cristallisation du GaN formé. Nous allons maintenant détailler les étapes suivies pour déterminer l'orientation de la facette du GaN formée sur GaAs(100). Notons que tous les

clichés LEED obtenus montrent une symétrie rotationnelle d'ordre 4 (symétrie C4), autrement dit les points de diffraction possèdent une symétrie suivant une rotation d'un angle de 90°. Nous allons traiter les clichés LEED obtenus en faisant varier l'énergie du faisceau électronique par pas de 1 eV de 57 à 66 eV.

En premier, nous calculons l'angle de diffraction α pour chaque point entouré par un cercle et pour chaque énergie en utilisant l'Eq.(3.6),

$$\sin(\alpha) = \frac{u}{L} \quad (3.6)$$

avec L la distance entre l'écran et l'échantillon égale à 7.7 cm et u la distance de la tache de diffraction à l'origine du repère (x, y) sur l'écran du diffractomètre en respectant le sens des axes x et y de la figure 3.3. Cette distance sur la figure 3.3 est rapportée à la distance réelle en considérant un diamètre d'écran de 11.5 cm.

Ensuite, pour chaque cliché LEED, nous calculons les composantes du moment de transfert parallèle Δk_{\parallel} et perpendiculaire Δk_{\perp} en utilisant les Eqs.(3.3) et (3.4) pour chaque point rouge et bleu présenté dans la figure 3.3. Puis, nous traçons la variation de la composante Δk_{\parallel} en fonction de Δk_{\perp} dans la figure 3.4. D'après l'expression de l'Eq.(3.5), nous pouvons alors obtenir l'angle θ entre la facette du GaN formée et le substrat GaAs(100). Pour cela les équations des droites ayant les meilleurs ajustements avec les points expérimentaux sont présentées dans la figure 3.4. Pour les deux couples de point $(a_1^*; b_1^*)$, $(a_2^*; b_2^*)$, $(a_3^*; b_3^*)$ et $(a_4^*; b_4^*)$, les valeurs des pentes obtenues sont autour de 1 ou -1 montrant la formation de facettes du GaN ayant des angles θ moyens de 44.5°, -44.8°, -134° et 134.7° respectivement par rapport au substrat GaAs(100).

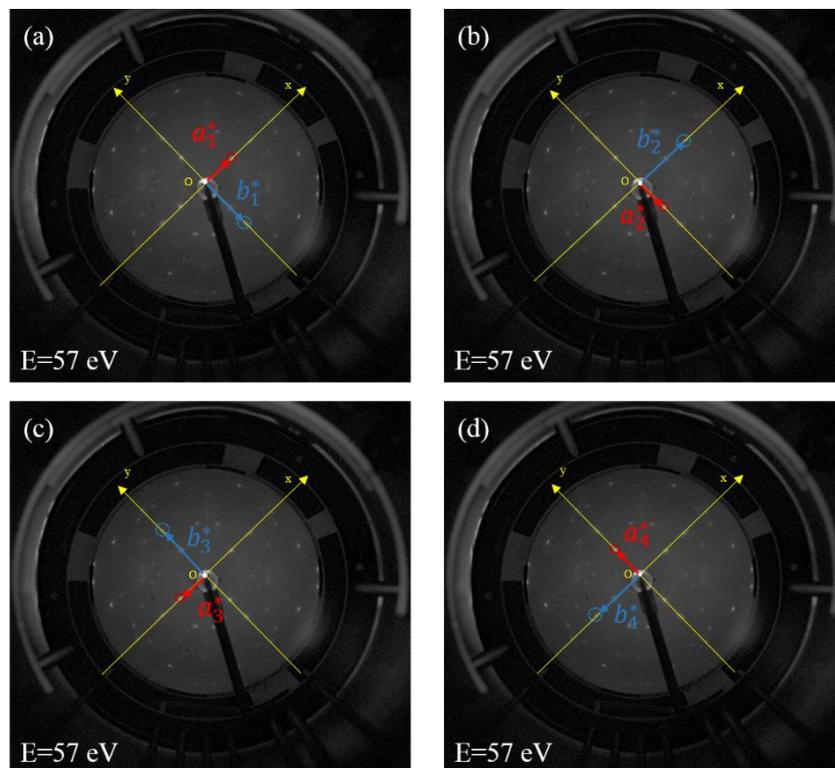


Figure 3.3 Cliché LEED traité pour déterminer les facettes de GaN formées sur GaAs(100).

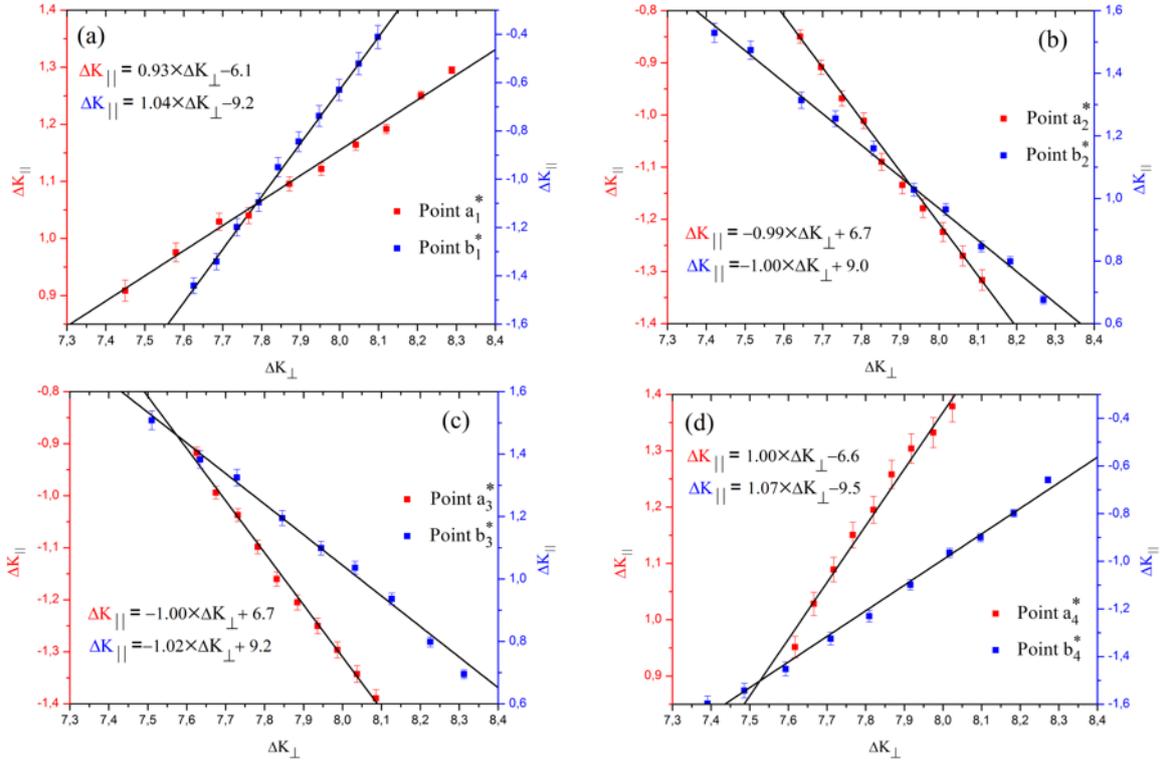


Figure 3.4 Variation de la composante $\Delta k_{||}$ en fonction de Δk_{\perp} pour chaque point rouge et bleu présenté dans la figure 3.3. Les équations des droites ajustant les points expérimentaux sont données dans chaque graphe.

À partir de l'Eq.(3.7), nous pouvons calculer l'angle formé entre la facette GaN d'orientation $(h k l)$ et le substrat GaAs (100).

$$\cos(\theta) = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}; \quad (3.7)$$

Seules les orientations (110), (-1-10), (1-10) et (-110) nous permettent d'obtenir des angles calculés de 45° , -135° , -45° et 135° respectivement. Ce qui correspond aux angles déterminés par les pentes en tenant compte d'une incertitude de 2° due à l'incertitude des mesures de la position des points de diffraction sur le cliché.

Pour confirmer la formation de facettes de GaN ayant une orientation (110) ou équivalente, nous avons calculé les paramètres de maille $(a_1; b_1)$, $(a_2; b_2)$, $(a_3; b_3)$ et $(a_4; b_4)$ liés aux points rouges et bleus en utilisant l'Eq.(3.5) et l'ordonnée à l'origine des droites $\Delta k_{||}(\Delta k_{\perp})$ ajustant respectivement les points expérimentaux propres aux couples $(a_1^*; b_1^*)$, $(a_2^*; b_2^*)$, $(a_3^*; b_3^*)$ et $(a_4^*; b_4^*)$ présentés dans la figures 3.4 et représentant le réseau réciproque. Notons que le centre O du cliché de diffraction n'est exactement au centre de l'écran du diffractomètre, ce qui indique un «tilt» (estimé autour de 5°) de la normale à la surface de l'échantillon par rapport à la direction du faisceau incident. En prenant en compte de ce «tilt», les valeurs des paramètres de maille sont reportés dans le tableau 3.1 en utilisant un ordre $n=3$ pour les couples $(a_1; b_1)$ et $(a_3; b_3)$ et $n=-3$ pour les couples $(a_2; b_2)$, et $(a_4; b_4)$. Le choix de cet ordre de diffraction est cohérent avec l'obtention de paramètres de maille correspondant au plan (110) du GaN. En effet les rapports a_i/b_i valant 1.43, 1.32, 1.35 et 1.44 pour

respectivement $i=1, 2, 3$ ou 4 sont comparables au rapport théorique $a_{th}/b_{th} = \sqrt{2} = 1.41$ pour le plan (110) du GaN cubique.

Couple	$\tan \theta$	θ°	Paramètre de maille ($a_i; b_i$) avec $i=1, 2, 3, 4$	Ordre n	Orientation
($a_1^*; b_1^*$)	(0.93; 1.04)	(42.9; 46.1)	(4.55 ; 3.18)	-3	(1 1 0)
($a_2^*; b_2^*$)	(-0.99; -1.00)	(-44.7; -45.0)	(4.37 ; 3.31)	3	(1 -1 0)
($a_3^*; b_3^*$)	(-1.00; -1.02)	(135; 134.4)	(4.37 ; 3.22)	-3	(-1 1 0)
($a_4^*; b_4^*$)	(1.00; 1.07)	(-135.0; -133.0)	(4.44 ; 3.08)	3	(-1 -1 0)

Tableau 3.1 Paramètres caractéristiques des facettes de GaN formées sur GaAs(100).

Notons que l'incertitude sur la détermination des paramètres de maille propres à ces facettes de GaN est plus importante que celle obtenue pour une surface plane. En effet, cela revient à additionner l'incertitude engendré par l'ajustement des droites $\Delta k_{\parallel}(\Delta k_{\perp})$. Nous avons ainsi estimé l'incertitude sur la mesure du paramètre de maille à 0.18 \AA . Ces valeurs des paramètres de maille déterminés, résumés dans le tableau 3.1, sont très proches des valeurs du paramètre de maille du GaN cubique totalement relaxé obtenu par diffraction des rayons X dans la littérature qui est de 4.50 \AA [10].

Pour finir, la présence de l'axe de symétrie C_4 sur les clichés LEED nous permet de reconstruire les cristallites de GaN formées en pyramides à 4 faces orientés (110) de structure cubique schématisé dans la figure 3.5.

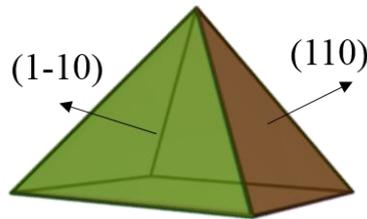


Figure 3.5 Schématisation des cristallites de GaN formées sur GaAs(100) en pyramides à 4 faces orientées (110).

Dans les figures 3.6(a) et 3.6(b), nous présentons des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface des échantillons GaAs(100) nitrurés à 500°C pendant 5 min et 1 h puis cristallisés à 620°C pendant 1h. Ces images montrent la formation de nanostructures en surface. Nous avons essayé de travailler avec des grossissements plus importants pour identifier la forme de ces nanostructures cependant nous atteignons ici la limite du microscope, ce qui ne nous a pas permis d'obtenir une image nette de ces nanostructures.

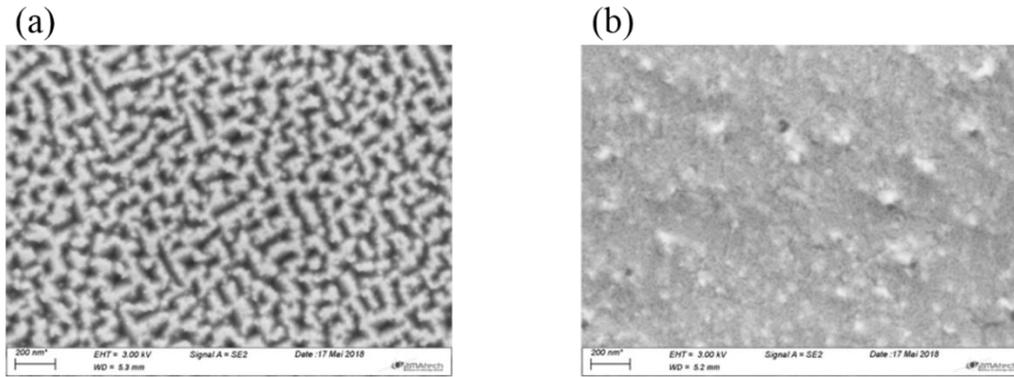


Figure 3.6 Images MEB obtenues sur des échantillons GaAs(100) nitrurés par GDS à 500°C pendant (a) 5 min et (b) 1 h et recuit à 620°C pendant 1h.

Nous avons également voulu savoir si la structuration de la couche de GaN élaborée après cristallisation dépend de l'épaisseur du GaN formé. Pour cela, nous avons choisi d'effectuer plusieurs nitrurations avec la source GDS en conservant les mêmes paramètres expérimentaux ($T_{\text{GaAs}}=500^\circ\text{C}$, $P=10^{-2}$ Pa) mais en changeant le temps de nitruration. Nous avons élaboré plusieurs épaisseurs de GaN : 1 nm, 1.5 nm et 2.9 nm pour des temps de nitruration de 5 min, 23 min et 60 min respectivement. La structuration cristalline de la surface de ces trois échantillons nitrurés et recuit pendant 1h à 620°C est observée sur les trois clichés LEED de la figure 3.7 obtenus avec une énergie d'électrons incidents de 107 eV.

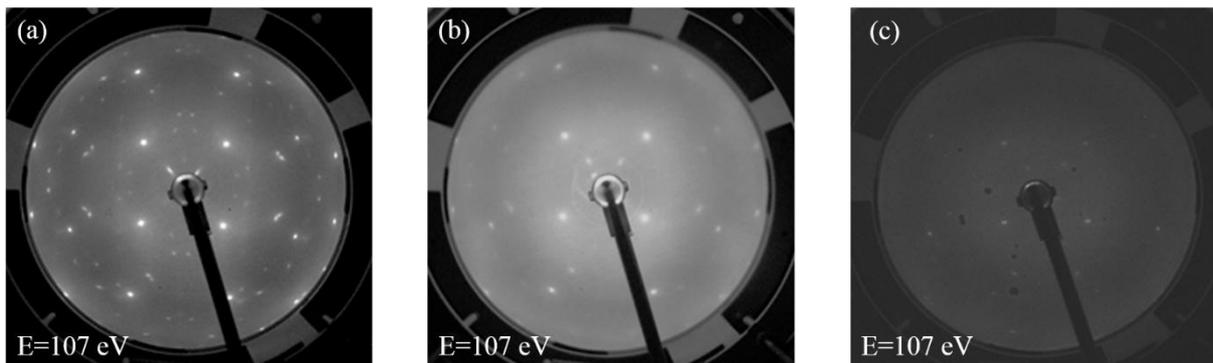


Figure 3.7 Clichés LEED obtenus avec une énergie d'électrons 107 eV montrant la structure de la surface du GaN élaboré par GDS à 10^{-2} Pa à température 500°C pour (a) 5 min (b) 23 min et (c) 60 min de nitruration après un recuit à 620°C pendant 1h.

D'après cette figure, nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur du GaN induit une augmentation du bruit de fond dans le cliché LEED. Le fond diffus augmente de sorte que le rapport signal sur bruit diminue très vite avec l'augmentation de l'épaisseur de GaN. Ce qui est intéressant est la présence des pyramides à quatre facettes de GaN pour ces trois échantillons. D'après les images MEB présentées par la figure 3.6, nous remarquons que les nanostructures du GaN sont bien définies pour l'échantillon nitruré pendant 5 min (figure 3.6(a)) induisant un cliché LEED net. À l'inverse, pour l'échantillon nitruré pendant 1h, les nanostructures de GaN ne sont pas bien définies sur l'image MEB amenant un cliché LEED plus diffus. L'épaisseur de GaN formée a donc une importance dans la cristallisation des structures pyramidales.

Par ailleurs, nous avons étudié la luminescence de ces structures de GaN cubique. Cette technique d'analyse est développée dans l'annexe 2 montrant en détail la configuration expérimentale utilisée. Nous avons utilisé un laser UV He-Cd (325 nm) avec une densité de puissance de 640 W/cm^2 . La figure 3.8 montre le spectre de micro-photoluminescence (μPL) obtenu pour l'échantillon nitruré pendant 23 min et cristallisé à 620°C . Ce spectre est localisé dans un intervalle d'énergie entre 3 et 3.3 eV dans lequel les transitions propres au GaN cubique sont identifiées dans la littérature[11][12][13][14][15]. Ce résultat confirme que le GaN formé cristallise sous forme cubique.

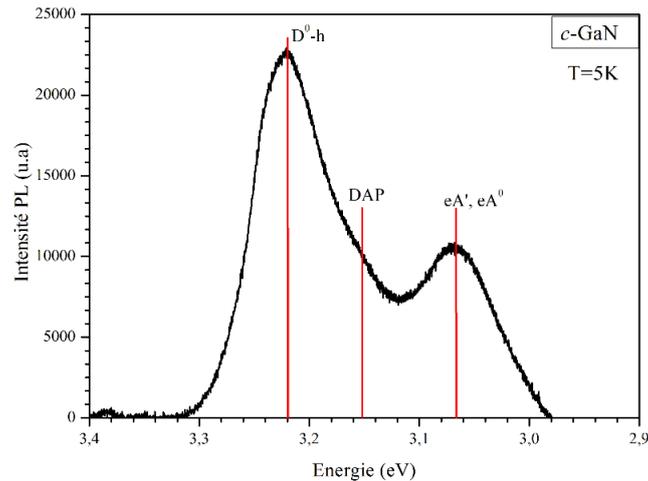


Figure 3.8 Spectre de micro-photoluminescence (μPL) obtenu à 5 K avec une densité d'excitation 640 W/cm^2 du *c*-GaN obtenu après une nitruration pendant 23 min et un recuit à 620°C .

Nous résumons dans le tableau 3.2, la position de différentes transitions identifiées dans le spectre PL ou cathodoluminescence (CL) en fonction de la température de mesure de PL ou CL lors de plusieurs études issues de la littérature mettant en jeu deux techniques de croissance, l'épitaxie par jets moléculaire (Molecular Beam Epitaxy: MBE) et l'épitaxie d'organométallique en phase vapeur (Metalorganic chemical vapor deposition: MOCVD).

Référence	T ($^\circ\text{K}$)	Transitions				
		FX	(D^0, h)	(D^0, A^0)	LO_{DA}	($\text{e-A}'$ or e-A^0)
Menniger <i>et al.</i> [11]	5	3.272	3.234	3.150	3.064	-
As <i>et al.</i> [12]	2	3.26	-	3.15	-	-
Strite <i>et al.</i> [13]	4	3.267	-	3.183	-	-
Wu <i>et al.</i> [14]	6	3.274	-	3.178	-	3.056
Xu <i>et al.</i> [15]	10	3.268	-	3.150	-	3.081

Tableau 3.2 Positions de différentes transitions dans le spectre PL ou CL obtenus à plusieurs températures pour un GaN cubique élaboré sur GaAs(100) dans plusieurs travaux.

Ces différents travaux nous ont permis d'identifier les différentes transitions obtenues sur nos structures. Ainsi, dans le spectre de μPL de la figure 3.8, la transition principale à 3.22 eV correspond à la transition donneur-bande (D^0, h). Cette transition optique a été identifiée seulement dans les travaux de Menniger *et al.*[11] à 3.23 eV où les auteurs observent que la couche de GaN cubique élaborée est totalement relaxée. Ainsi, à partir de ces mesures de μPL

nous pouvons constater que notre couche de GaN cubique est relaxée, ce qui est cohérent avec la valeur du paramètre de maille du GaN cubique obtenu par LEED correspondant au paramètre de maille d'une couche de GaN totalement relaxée. La deuxième transition est positionnée autour de 3.15 eV. Elle est attribuée à la transition donneur-accepteur DAP (Donor-acceptor pair). Cette dernière est identifiée par plusieurs travaux cités dans le tableau 3.2.

La dernière transition localisée à 3.06 eV est plus difficile à identifier. Nous avons exclu que cette transition soit une réplique phonon (LO_{DA}) de la transition DAP puisque l'intensité de cette transition est plus grande que celle de la transition DAP. Dans les travaux cités dans le tableau 3.2, Wu *et al.*[14] attribuent l'émission à 3.056 eV à une transition d'électron à un accepteur supplémentaire A'. De plus, Xu *et al.*[15] confirment que l'émission à 3.081 eV est propre à la transition d'un électron et un accepteur neutre (eA^0) en étudiant la dépendance des énergies des transitions en fonction de la température de mesure PL.

Il est à noter que pour l'échantillon nitruré pendant 5 min nous n'avons pas réussi à avoir un spectre de luminescence, ce qui est certainement dû à la trop faible quantité de matière excitée. Également pour l'échantillon nitruré pendant 1h, la qualité cristalline est moins bonne comme nous l'avons vu par LEED, ce qui induit plus de recombinaisons non radiatives réduisant la possibilité de récupérer du signal de luminescence.

3.I.2 Nitruration par ECR

Plusieurs échantillons de GaAs (100) sont nitrurés en utilisant la source ECR pour trois différentes températures 25, 400 et 500°C, à une pression de 2.5×10^{-3} Pa. Afin d'avoir une couche de GaN ayant une épaisseur assez grande, nous avons réalisé trois échantillons, l'un à 25°C pendant 3h et les deux autres à 400 et à 500°C pendant 1h.

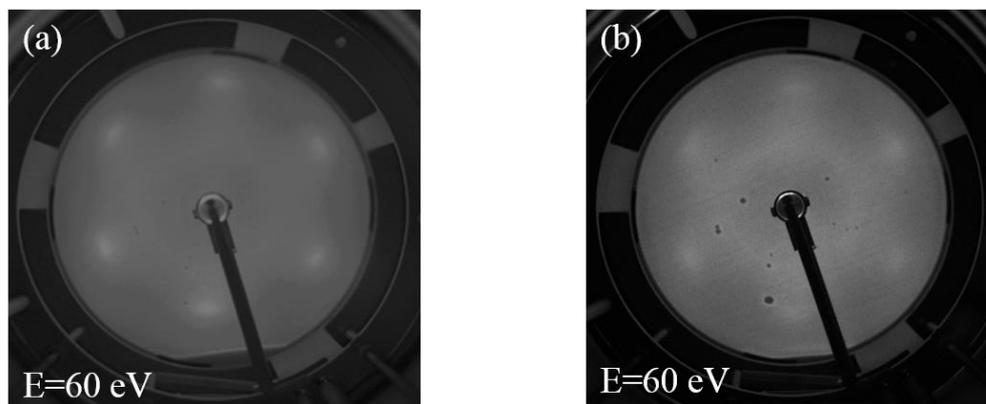


Figure 3.9 Clichés LEED montrant la structure hexagonale du GaN élaboré par l'ECR à 2.5×10^{-3} Pa pour 1h de nitruration (a) à 500°C et (b) à 400°C après un recuit à 620°C pendant 1h.

Un premier essai de cristallisation de la couche GaN élaborée à 500°C pour 1h de nitruration par un recuit à 620°C pendant 10 min ne permet pas l'obtention d'un cliché de diffraction. Nous avons augmenté le temps de recuit à 30 min mais encore une fois la cristallisation du GaN n'est pas visible. C'est seulement après un recuit de 1h qu'une structure hexagonale de la surface du GaN est détectée comme le montre le cliché LEED présenté dans la figure 3.9(a). Ce cliché a été obtenu avec des électrons incidents suivant la normale à la surface ayant une énergie de 60 eV. Il est à noter qu'en déplaçant l'échantillon cette structure

hexagonale est conservée sur toute la surface nitrurée. Nous pouvons remarquer que si l'énergie des électrons change, le mouvement des points de diffraction correspond à une surface plane contrairement à ce que l'on a pu voir dans le paragraphe précédent. D'après la figure 3.9, nous remarquons que le cliché LEED obtenu pour l'échantillon nitruré à 400°C engendre un bruit de fond plus important qui peut être lié à une qualité de GaN wurtzite moins bonne que celle trouvée pour l'échantillon nitruré à 500°C. À ce stade de notre étude, nous ne pouvons pas expliquer cette différence. L'échantillon nitruré à température ambiante (25°C) ne montre aucune structuration du GaN. Ainsi, la température de nitruration est un paramètre expérimental fondamental pour obtenir une couche de GaN d'une structure wurtzite de bonne qualité.

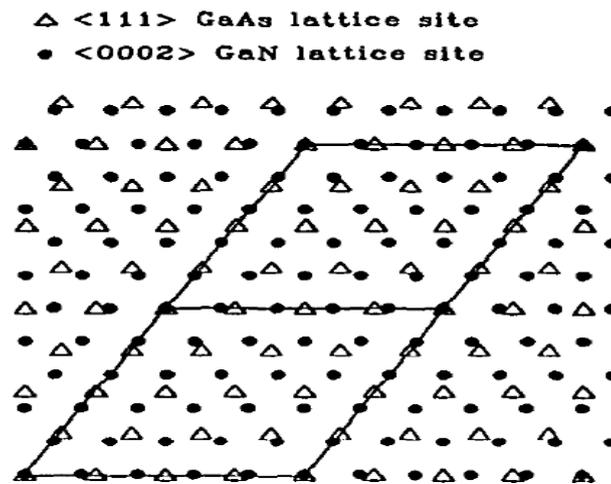


Figure 3.10 Chevauchement des deux plans GaAs(111) et GaN(0002). La cellule unitaire représente un désaccord de maille de 4% [17].

Nous ne nous attendions pas à obtenir cette structure hexagonale du GaN (*h*-GaN) puisque le substrat GaAs possède une structure cubique. Cependant en cherchant dans la littérature, nous avons trouvé que plusieurs groupes de recherche ont obtenu un cristal de GaN de structure wurtzite sur GaAs(111)[16][17][18] et GaAs(100)[19][20][21] sous certaines conditions de croissance. Ross *et al.*[17] font croître des couches de GaN sur GaAs(111) en utilisant la pulvérisation cathodique par magnétron réactif. Une cible de Ga pure et un rapport de gaz de N₂:Ar de (7:3) sont utilisés. Une pression partielle d'azote de 3.3 Pa est nécessaire pour cristalliser le GaN élaboré. Les auteurs pensent que la raison pour laquelle la croissance du GaN wurtzite est obtenue sur GaAs(111) est que la plus grande cellule unitaire présente un désaccord de maille de moins de 4% entre les plans GaN(0002) et GaAs(111) comme le montre la figure 3.10. La seule différence entre les deux structures wurtzite et zinc blende dans les deux directions [0002] et [111] est l'ordre d'empilement des couches. Ils confirment que la probabilité d'épitaxie augmente avec le nombre de sites coïncidents. De plus, Okumura *et al.*[18] font la croissance de GaN par épitaxie par jet moléculaire sur GaAs(111) en utilisant une cible de Ga et un gaz de diméthylhydrazine comme sources de Ga et de N respectivement. Les auteurs expliquent que les plans (0002) du réseau hexagonal et les plans (111) du réseau cubique ont la même distance interréticulaire. Ainsi, il est difficile de distinguer ces deux structures par les résultats de diffraction XRD, en effet la position du pic à $2\theta = 34.3^\circ$ correspondant à l'orientation (111) du substrat GaAs qui est très proche de celle reportée dans la littérature pour le GaN(0002) égal à $2\theta = 34.4^\circ$ [22].

Cheng *et al.*[21] ont fait une étude de la croissance du GaN sur du GaP(100) et du GaAs(100) par MBE (Molecular Beam Epitaxy) en utilisant une cible de Ga et un plasma constitué majoritairement d'azote radicalaire. Cette étude est basée sur des mesures XRD pour montrer qu'il est possible de sélectionner la croissance du GaN wurtzite, zinc blende ou les deux ensemble en contrôlant le flux gazeux de suppression d'arsenic As_2 appliqué durant la croissance. Les auteurs expliquent qu'en absence du flux d' As_2 le GaN se croît préférentiellement dans sa phase stable de wurtzite pour réduire l'énergie libre de la surface. Par contre, lorsque le flux d' As_2 est appliqué pendant la croissance de GaN, le GaN adopte la structure zinc blende du substrat GaAs(100). Ainsi, en augmentant le flux d' As_2 la proportion de la phase *c*-GaN augmente en même temps que la phase *h*-GaN diminue. Cependant, suite à la remarque faite par Okumura *et al.* à propos de la difficulté de distinguer les pics de diffraction propres à GaN(0002) et GaAs(111) dans le spectre XRD, il sera difficile de savoir si le GaN wurtzite est élaboré directement sur GaAs(100) ou bien si une structuration préalable de la surface du substrat GaAs(100) est réalisée en formant des faces d'orientation (111) sur laquelle le GaN wurtzite peut se former.

En effet, Huang *et al.*[19] ont fait croître du GaN wurtzite sur GaAs(100) par dépôt de couche atomique (Atomic Layer Deposition: ALD) en utilisant le triméthylgallium et l'ammoniac. Ils expliquent que l'augmentation de la température de croissance de 500 à 650°C améliore la qualité cristalline de GaN wurtzite formé. Ils montrent à travers des images de microscopie électronique à transmission (TEM) la formation de facettes (111) à la surface du GaAs(100). Ces auteurs expliquent que cette nano-structuration induit la nucléation d'une phase hexagonale à la place d'une phase cubique. Ajoutons que Kikuchi *et al.*[23] ont élaboré des couches de GaN par MBE en utilisant une cible Ga et une source d'azote radicalaire. Les auteurs ont observé la structure *c*-GaN sur un substrat GaAs(100). Par contre, en utilisant un substrat GaAs(100) nitruré pendant un temps $t \geq 120s$, une structure *h*-GaN est obtenue. Ils ont expliqué ce changement de structure cristalline du GaN par le fait que la structure zinc blende du substrat de GaAs est influencée par la haute réactivité des atomes d'azote radicalaire au cours du dépôt du GaN.

Une autre étude faite par Amimer *et al.*[24] développe la croissance du GaN par MBE en utilisant une cible Ga et un plasma d'azote sur des substrats vicinaux de GaAs(100) désorientées de 2° par rapport à la direction [100]. Les auteurs expliquent que le rapport R des flux N/Ga est un paramètre critique permettant de contrôler la structure du GaN créée. Dans le cas où la valeur de R est stœchiométrique, une couche de *c*-GaN est obtenue. Cependant, si R est supérieur à 1, autrement dit lors d'une croissance avec des conditions riches en azote, cela favorise toujours la croissance de *h*-GaN. Ajoutons que les travaux faits par Tsuchiya *et al.*[25] sur la croissance de couches de GaN sur GaAs(100) par épitaxie HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) en utilisant deux précurseurs de gaz GaCl et NH_3 montrent aussi que l'augmentation du rapport V/III induit une augmentation de la phase hexagonale de GaN. En transposant ce résultat sur notre processus de nitruration, nous pouvons remarquer que dans le cas de l'utilisation de la source ECR un excès d'azote est présent dans la couche de GaN comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre 2. À l'inverse, quand nous utilisons la source GDS un équilibre est établi entre la quantité des atomes N et les atomes Ga dans la couche de GaN élaborée.

En se basant sur ces différentes observations, nous pouvons constater qu'il y a plusieurs explications pour la formation du *h*-GaN. La première explication est la formation de facettes

GaAs(111) durant la croissance du GaN. La deuxième explication est l'absence de l'utilisation d'un flux gazeux de suppression d'arsenic As_2 . Et la dernière est la croissance du GaN dans des conditions riches azote.

Pour le moment, nous ne pouvons pas choisir une explication parmi ces trois. Une possibilité pour y répondre serait de réaliser des images TEM à haute résolution de l'interface h -GaN/GaAs(100) pour vérifier si des facettes GaAs(111) sont formées.

À partir des deux clichés LEED présentés par la figure 3.9, nous avons déterminés les paramètres de maille du GaN hexagonal pour les échantillons nitrurés à $500^\circ C$ et $400^\circ C$. Les valeurs obtenues sont respectivement $3.28 \pm 0.06 \text{ \AA}$ et de $3.15 \pm 0.06 \text{ \AA}$. En comparant ces deux valeurs avec celles obtenues dans les Refs.[26] et [27] à 3.190 \AA et 3.189 \AA respectivement, nous obtenons un bon accord. Cependant, nous constatons que le paramètre de maille du GaN hexagonal obtenu pour l'échantillon nitruré à $500^\circ C$ est plus grand. Dans ces deux références, la couche de GaN élaborée possède une épaisseur de l'ordre du micromètre ce qui permet une relaxation du cristal. Dans notre cas, cette épaisseur est beaucoup plus faible ($d_{GaN}=2\text{nm}$), ce qui peut induire des contraintes.

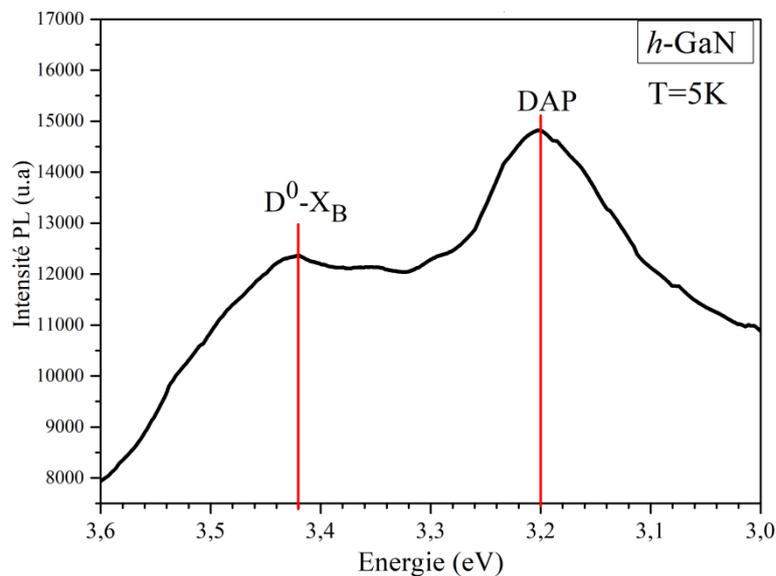


Figure 3.11 Spectre de micro-photoluminescence (μ PL) obtenu à 5 K avec une densité de puissance 640 W/cm^2 d'une couche de GaN hexagonal élaborée à $500^\circ C$ pendant 1h et après recuit à $620^\circ C$.

Ainsi nous avons réalisé des spectres de micro-photoluminescence (μ PL) pour obtenir d'autres informations sur la qualité cristalline de la surface du GaN élaborée en excitant avec un laser UV He-Cd (325 nm) avec une densité de puissance de 640 W/cm^2 . Pour l'échantillon nitruré à $400^\circ C$, nous n'avons pas obtenu assez de signal pour identifier et positionner les différentes transitions. Ceci est à relier avec la faible brillance des spots lumineux dans le cliché LEED ce qui montre la mauvaise structuration de la couche de GaN créée. Pour l'échantillon nitruré à $25^\circ C$, nous n'avons pas enregistré un signal de photoluminescence, ce qui est là-encore cohérent avec l'absence de motif dans les clichés LEED. Le spectre présenté dans la figure 3.11 a été enregistré après l'excitation d'une couche h -GaN élaborée à $500^\circ C$ et après un recuit à $620^\circ C$. Dans ce spectre, deux pics sont détectés à 3.420 eV et à 3.200 eV .

Pour identifier ces deux composantes nous avons fait une étude bibliographique concernant la position en énergie des transitions possibles dans le GaN hexagonal. Dans le cas d'une couche de *h*-GaN non contrainte, la recombinaison excitonique $E(X_A)$ est positionnée à 3.478 eV et la transition donneur neutre-exciton (D^0 -X) est localisée à une énergie inférieure de 6 meV de $E(X_A)$ donc à 3.472 eV[28][11]. La transition de pair donneur-accepteur (DAP) est détectée à 3.263 eV[29]. Cependant les travaux de Thillosen *et al.*[30] montre que la région entre 3.40 et 3.46 eV du spectre de μ PL est caractéristique de la transition (D^0 -X) pour une couche de GaN soumise à une contrainte de tension. Ainsi nous pouvons attribuer au pic à 3.420 eV la transition du donneur neutre-exciton (D^0 - X_B) et au pic à 3.200 eV la transition des paires donneur-accepteur (DAP). Ce décalage en position de l'énergie de la transition (D^0 - X_B) dans le spectre de μ PL de la figure 3.11 vers les basses énergies 3.42 eV par rapport à une couche *h*-GaN non contrainte (3.472eV) confirme la présence d'une contrainte en tension. Ainsi, en ajoutant 6 meV à la valeur de la transition (D^0 - X_B) nous obtenons l'énergie de l'exciton B ($E(X_B) = 3.426$ eV).

Nous avons dans la suite calculée cette contrainte de tension. Pour cela, quelques hypothèses sont nécessaires pour exprimer la nouvelle énergie de la transition excitonique $E_{X_B}(\epsilon)$ en fonction de cette contrainte :

- Si un semi-conducteur de structure wurtzite est soumis à une contrainte, l'expression de l'énergie au point Γ du maximum B de la bande de valence évolue de la manière suivante :

$$E_B(\epsilon) = -\frac{\Delta_1 + 3\Delta_2}{2} + D_1\epsilon_{zz} + D_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + \frac{D_3\epsilon_{zz} + D_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{[\Delta_1 - \Delta_2 + D_3\epsilon_{zz} + D_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})]^2 + 8\Delta_3^2} \quad (3.8)$$

avec ϵ_{ij} les composants du tenseur des contraintes, D_i les potentiels de déformations et $\Delta_1 = \Delta_{cr}$ et $\Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_{so}/3$, (Δ_{cr} et Δ_{so} sont respectivement le dédoublement champ cristallin et le dédoublement spin orbite).

- Le fait que le substrat GaAs est en désaccord de maille avec le *h*-GaN élaboré, soumet ce dernier à une contrainte biaxiale induisant l'égalité suivante :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -\frac{C_{33}}{2C_{13}}\epsilon_{zz}, \quad (3.9)$$

avec C_{ij} les composantes du module d'élasticité.

- Le minimum de la bande de conduction suit la relation ci-dessous :

$$E_{BC}(\epsilon) = E_g + E_D\epsilon_{zz}, \quad (3.10)$$

avec E_g l'énergie entre le maximum de bande de conduction et le minimum de la bande de valence sans contrainte et E_D la composante de dilatation du potentiel de déformation de la bande de conduction. Ainsi, la nouvelle énergie de la transition excitonique est donnée par :

$$E_{X_B}(\epsilon) = E_{BC}(\epsilon) - E_B(\epsilon) - E_{iX_B} \quad (3.11)$$

avec E_{iX_B} l'énergie d'ionisation de l'exciton B.

Grâce à l'Eq.(3.11) et en utilisant les valeurs des paramètres résumés dans le tableau 3.3, nous pouvons extraire la composante du tenseur de la contrainte ϵ_{zz} et nous pouvons aussi calculer sa valeur. Et à partir de l'Eq.(3.9), nous pouvons calculer les tenseurs suivant x et y . Nous avons obtenu les valeurs de -0.25% et 0.42% pour ϵ_{zz} et, ϵ_{xx} et ϵ_{yy} respectivement. Ainsi, les signes de ces tenseurs confirment que la couche de h -GaN élaboré est en forte contrainte en tension.

Ce résultat est en bon accord avec les observations et le calcul du paramètre de maille de la structure wurtzite faits à partir des clichés LEED.

Energie de transition excitonique $E_{X_B}(\epsilon)$ (eV)		3.426
Bande interdite sans contrainte E_g (eV)		3.502
Dédoublment champ cristallin Δ_{cr} (eV)		0.021
Dédoublment spin-orbite Δ_{so} (eV)		0.016
Énergie d'ionisation de l'exciton B E_{iX_B} (eV)		0.024
Composante de dilatation du potentiel de déformation de la bande de conduction E_D (eV)		66.35
Module d'élasticité (dyn/cm ²)	C_{13}	114
	C_{33}	381
Potentiels de déformation (eV)	D_1	-20
	D_2	-14.2
	D_3	8.82
	D_4	-4.41

Tableau 3.3 Valeurs des paramètres utilisés pour calculer les composants ϵ_{zz} , ϵ_{xx} et ϵ_{yy} du tenseur des contraintes.

3.I.3 Conclusion

Nous pouvons conclure que la structuration de la couche de GaN élaborées par les deux sources ECR et GDS n'est pas identique après cristallisation par un recuit à 620°C. La couche de GaN créée avec la source GDS se cristallise en formant des cristallites pyramidales à 4 faces orientées (110) de structure cubique. La formation de ces cristallites est indépendante de la température de nitruration. L'épaisseur de GaN créée a montré une importance dans la formation de ces cristallites. En effet, en augmentant l'épaisseur de GaN, ces cristallites sont moins définies. Par contre, la cristallisation de la couche de GaN obtenue par la source ECR montre une structuration hexagonale contrainte en tension. En diminuant la température de nitruration, la qualité cristalline de h -GaN obtenue est moins bonne et à température ambiante aucune structuration n'est obtenue. Ainsi, dans ce cas la température du substrat au cours de la nitruration a une influence significative sur la cristallisation de la couche de GaN contrairement au cas de l'utilisation de la source GDS. Cette différence de structuration peut être expliquée par la nature des espèces azote produites par les deux sources.

3.II. Etude de l'exposition à l'air des couches nitrurées par AR-XPS

Avant de présenter les résultats concernant l'oxydation à l'air des substrats GaAs nitrurés, nous rappelons qu'il est déjà connu que le GaAs s'oxyde rapidement à l'air en formant une couche d'oxyde natif en surface. Cette couche induit une forte densité d'états à l'interface oxyde/GaAs ancrant le niveau de Fermi de la surface du GaAs au milieu du gap. Ainsi, la formation de cette couche à la surface du GaAs affecte les propriétés optoélectroniques des dispositifs à base de GaAs. Par exemple pour des applications MOS (Metal oxide semiconductor), Lefebvre *et al.*[31] estiment que la quantité d'arsenic libre As^0 à l'interface oxyde/GaAs est responsable de l'affaiblissement des propriétés électriques du GaAs. C'est une des raisons pour laquelle la technologie MISFET (Metal insulator semiconductor field effect transistor) à base de Si est largement développée contrairement à celle à base de GaAs. De plus, Alekseev *et al.*[32] ont réalisé récemment des mesures I-V sur des nanofils verticaux de GaAs ayant une couche d'oxyde natif en surface en utilisant un microscope à force atomique en mode conducteur C-AFM (Conductive atomic force microscopy). Ils ont obtenu des courbes d'hystérésis caractérisées par un temps d'enregistrement de l'ordre de la seconde. Ce phénomène est expliqué par le piégeage de la majorité des porteurs de charge dans cette couche d'oxyde natif en surface de ces nanofils. Ajoutons que c'est en particulier les états d'oxydation tels que GaO_x , AsO_x et la quantité d' As^0 présents dans cette couche qui captent ces porteurs réduisant la conductivité de ces nanofils. Encore, Han *et al.*[33] ont expliqué que la couche d'oxyde natif sur leurs nanofils de GaAs induit des défauts à l'interface qui piège les électrons affectant ainsi fortement leur transport dans ces nanofils. Contrairement, ce phénomène n'a pas été observé pour les nanofils GaAs passivés[34]. En effet, Yang *et al.*[35] passivent des nanofils GaAs intégrés dans des transistors à effet de champ FET (Field effect transistor) par des chalcogènes (Sulfure S, Sélénium Se, Tellure Te). Cette passivation a montré que l'effet de déplétion des porteurs de charge dans la couche d'oxyde natif correspondant au transport des électrons est affaibli grâce à la formation de liaisons covalentes entre les atomes de surface et les chalcogènes. Ainsi, il est indispensable dans un premier temps d'étudier l'effet de l'exposition à l'air du substrat de GaAs(100) pour ensuite évaluer l'efficacité de la passivation par nitruration et ceci en optimisant les conditions de traitement.

3.II.1 GaAs(100) exposé à l'air

Nous avons ainsi analysé un substrat de GaAs(100) exposé à l'air par AR-XPS. Nous montrons dans la figure 3.12(a) et 3.12(b) la décomposition des pics As3d et Ga3d en fonction de l'angle de détection (angle entre la normale à la surface et l'axe de l'analyseur) allant de 0° jusqu'à 60° par pas de 15° . Les pics des spectres AR-XPS sont normalisés en énergie par rapport à la composante à 41 eV[36] dans le pic As3d liée aux liaisons As-Ga pour négliger la charge électrique produit à la surface de l'échantillon. Deux autres composantes sont présentes dans ce pic As3d : la première située à 44.3 eV[36][37][38] est attribuée aux liaisons As_2O_3 , la seconde est détectée à 45.7 eV[37][38] et correspond aux liaisons As_2O_5 . Ces deux composantes sont liées à la couche d'oxyde natif formée en surface du GaAs. Quant au pic de Ga3d, il est décomposé par deux pics. La composante principale observée à 19 eV est attribuée aux liaisons Ga-As. La deuxième composante est positionné à 20.4 eV[36][39] propre aux liaisons Ga_2O_3 . Notons que la largeur à mi-hauteur (Full width at half maximum FWHM) des composantes liées au volume du GaAs est de 1.05 eV tandis que celle propre aux oxydes est plus grande ayant une valeur de 1.2 eV.

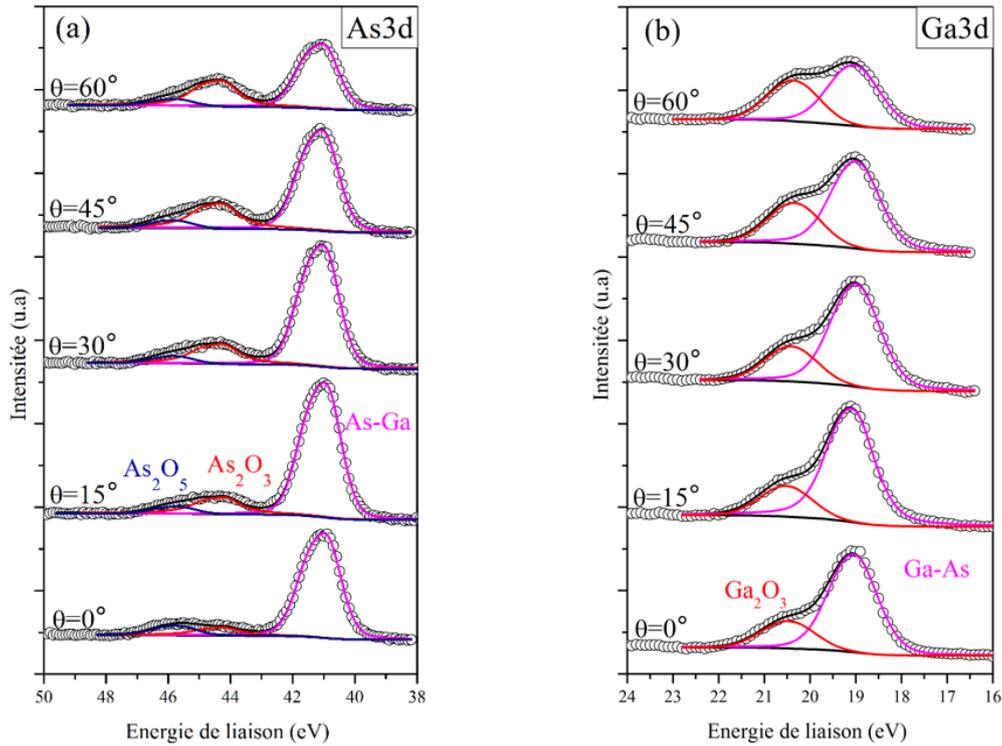


Figure 3.12 Evolution des pics (a) As3d et (b) Ga3d décomposés en fonction de l'angle de détection pour une surface de GaAs oxydé à l'air (non nitruré).

En augmentant l'angle θ de 0° à 60° , le rapport des pics O1s/Ga3d augmente d'un facteur 1.4 montrant la localisation des oxydes (As_2O_3 , As_2O_5 , Ga_2O_3) en surface ce qui est un résultat attendu comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2. De plus, dans le même temps, le rapport Ga3d/As3d est invariant par rapport à l'angle de détection gardant une valeur autour de 0.8. Cela nous permet de déduire que les oxydes d'As et de Ga sont répartis de manière homogène dans la couche d'oxyde natif formée en surface. Les deux rapports $\text{As}_2\text{O}_3/\text{As3d}$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga3d}$ augmentent d'une manière remarquable avec l'angle de détection. Ainsi, nous pouvons constater que ces états d'oxydation sont localisés en surface. La faible quantité d' As_2O_5 détecté confirme l'incorporation importante de l'oxygène dans le substrat GaAs non nettoyé.

Nous avons fait une estimation de l'épaisseur d de cette couche d'oxyde formée en surface du GaAs en utilisant l'Eq.(3.12). Dans cette équation, I_{Ga3d} est la mesure du signal du pic Ga3d obtenu pour un échantillon GaAs nettoyé suivant la méthode décrite dans le paragraphe 2.I.1.3 du chapitre 2 (pas d'oxyde en surface) et $I_{\text{Ga3d}}^{\text{Oxyde}}$ est le signal provenant des liaisons GaAs dans le pic Ga3d pour un échantillon oxydé. Ce dernier signal représente donc le signal émis par le substrat GaAs atténué par la couche d'oxyde formée à la surface. Ce calcul est valide si le flux de rayons X est constant pour les deux mesures XPS, ceci est vérifié en mesurant l'intensité du pic Au4f d'un échantillon d'or positionné en permanence dans la chambre de mesure.

$$d = -\lambda_{\text{Ga}} \cdot \ln \left(\frac{I_{\text{Ga3d}}^{\text{Oxyde}}}{I_{\text{Ga3d}}} \right) \quad (3.12)$$

avec λ_{Ga} le libre parcours moyen des photoélectrons Ga3d dans la phase d'oxyde. La valeur de 23.33 Å prise dans ce calcul est une valeur moyenne pour les oxydes d'As₂O₃, As₂O₅ et Ga₂O₃ obtenue par le logiciel Quases-IMFP TPP2M[40].

L'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue par l'Eq.(3.12) est de 11 Å. En utilisant la même méthode mais en prenant les signaux provenant du pic As3d au lieu du pic Ga3d et en utilisant un libre parcours moyen de 23.0 Å, nous obtenons une épaisseur de 13 Å. Ces épaisseurs sont cohérentes avec les valeurs de 11 et 12 Å obtenues par Ensling *et al.*[41] en utilisant des radiations synchrotrons d'énergie de photons de 130 et 645 respectivement.

3.II.2 GaAs(100) nitruré par l'ECR

Nous allons maintenant étudier l'oxydation de quatre couches nitrurés à plusieurs températures 200, 300, 400 et 500°C par la source ECR dont les paramètres expérimentaux de nitruration sont résumés dans le tableau 3.4. Ces échantillons ont été exposés à l'air pendant 40 jours.

Source ECR Pression=10 ⁻² Pa Substrat GaAs(100)	Echantillons	Température (°C)	Temps de nitruration (h)
	P1	200	6
	P2	300	3
	P3	400	3
	P4	500	6

Tableau 3.4 Paramètres expérimentaux de nitruration de quatre échantillons nitrurés.

Des mesures XPS résolues en angles parallèles (pAR-XPS) ont été effectuées par Aymen Mahjoub au Laboratoire des technologies de la Microélectronique (LTM) à Grenoble avec l'aide de Bernard Pelissier en utilisant une source X Al-K α . L'avantage de cette technique est que l'échantillon n'est pas incliné lors de la mesure ce qui permet de conserver la même zone d'analyse en faisant varier l'angle de détection contrairement aux mesures AR-XPS conventionnelles. Elle permet aussi de travailler avec une meilleure résolution. Pour une mesure pAR-XPS, l'acquisition a lieu simultanément sur plusieurs angles de détection (angle entre la normale à l'échantillon et l'axe de l'analyseur) tels que 23°, 31°, 38°, 46°, 53°, 61°, 68° et permet l'obtention d'un profil chimique.

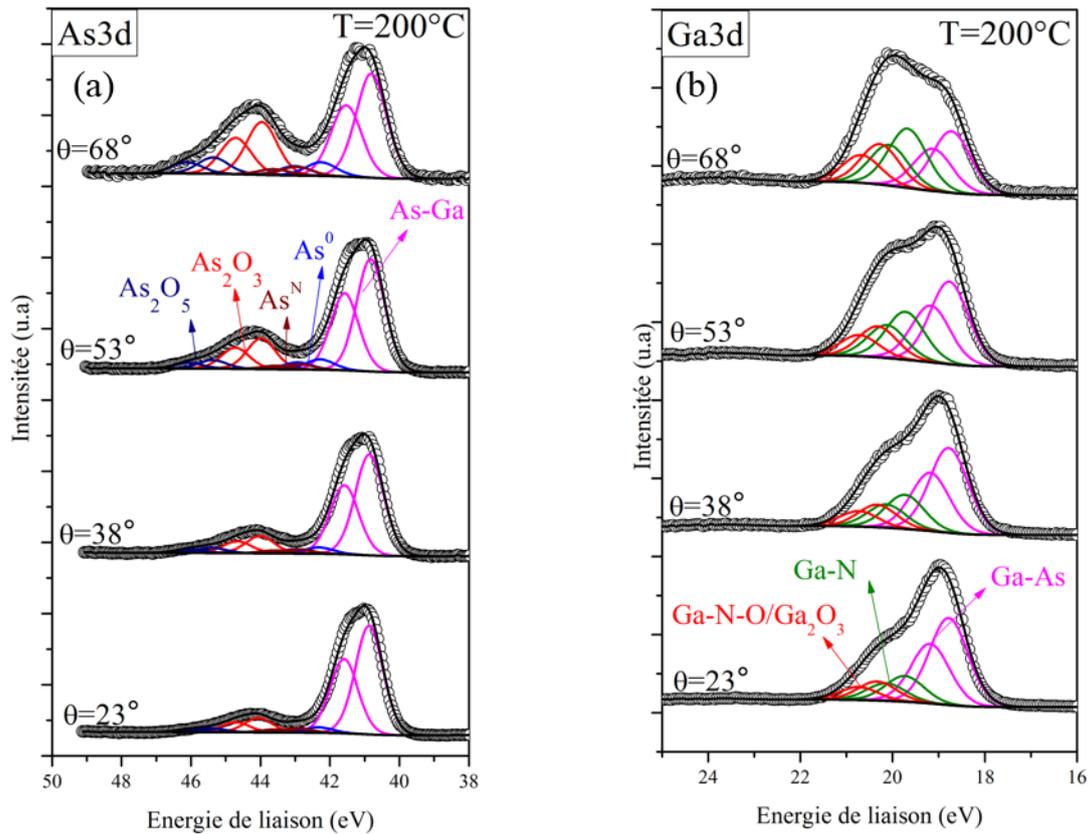


Figure 3.13 Evolution des pics (a) As3d et (b) Ga3d en fonction de l'angle de détection pour le GaAs nitruré par la source ECR à 200°C pendant 6h exposé à l'air pendant 40 jours.

Dans la figure 3.13, nous présentons l'évolution des pics As3d et Ga3d pour l'échantillon nitruré avec la source ECR à 200°C pendant 6h, puis exposé à l'air pendant 40 jours en fonction des angles de détection 23°, 38°, 53° et 68°. La décomposition des pics As3d et Ga3d montrée dans cette figure fait apparaître de la même couleur les sous couches 3d_{5/2} et 3d_{3/2} dues au couplage spin-orbite valant respectivement 0.71 et 0.45 eV. Cinq composantes sont détectées dans le pic As3d. La composante principale est liée aux liaisons Ga-As. Les deux composantes liées aux atomes d'arsenic libre As⁰ et As^N décalés respectivement de 1.5 et 2.1 eV vers les hautes énergies par rapport aux liaisons As-Ga (comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 pour les nitrurations avec T≤300°C) sont détectées mais avec un signal très faible. Et deux autres composantes attribués aux états d'oxyde d'arsenic As₂O₃ et As₂O₅ sont décalés respectivement de 3.2 et 4.6 eV vers les hautes énergies par rapport aux liaisons As-Ga. Ces états d'oxydation d'arsenic sont les mêmes états identifiés pour l'échantillon de GaAs non nitruré exposé à l'air étudié dans le paragraphe précédent. Dans le pic Ga3d, trois composantes sont détectées : la composante principale liée au substrat GaAs, la composante décalée de 1 eV liée aux liaisons Ga-N et la composante décalée de 1.6 eV représentant les états d'oxyde de gallium dû à l'exposition à l'air (Ga₂O₃) mais également aux liaisons Ga-O dans la phase GaNO obtenue suite à l'incorporation d'atomes d'oxygène pendant la nitruration comme déjà montré dans le chapitre 2. Ici la résolution de la mesure n'est pas suffisante pour permettre de différencier entre l'oxyde de gallium Ga₂O₃ et les liaisons Ga-O. Notons que la largeur à mi-hauteur de toutes les composantes déterminées dans les deux pics Ga3d et As3d est 1 eV.

Les mêmes composantes liées aux oxydes sont identifiées dans les pics Ga3d et As3d pour les autres échantillons nitrurés à des températures plus élevées. Pour l'échantillon nitruré à 300°C, ces composantes ont les mêmes proportions que pour l'échantillon à 200°C. Par contre pour l'échantillon nitruré à 400°C, la composante liée aux atomes d'arsenic libre dans l'environnement azoté As^N n'est plus présente. Et pour l'échantillon nitruré à 500°C, les deux composantes liées aux atomes d'arsenic libre As^0 et As^N ne sont pas présentes. Ces résultats sont cohérents avec les mesures XPS obtenues avant exposition à l'air comme nous l'avons exposé dans le chapitre 2.

En réalisant la décomposition pour chaque échantillon des pics As3d, Ga3d obtenus par pAR-XPS à plusieurs angles tels que 23°, 31°, 38°, 46°, 53°, 61°, 68°, des informations en profondeur permettent de réaliser des profils chimiques de manière non-destructive en utilisant la méthode de maximisation d'entropie couplée à la méthode des moindres carrés détaillée dans la Ref.[42]. Ces profils ont été réalisés en utilisant le logiciel Avantage développé par la société ThermoFisher Scientific et sont présentées dans la figure 3.14.

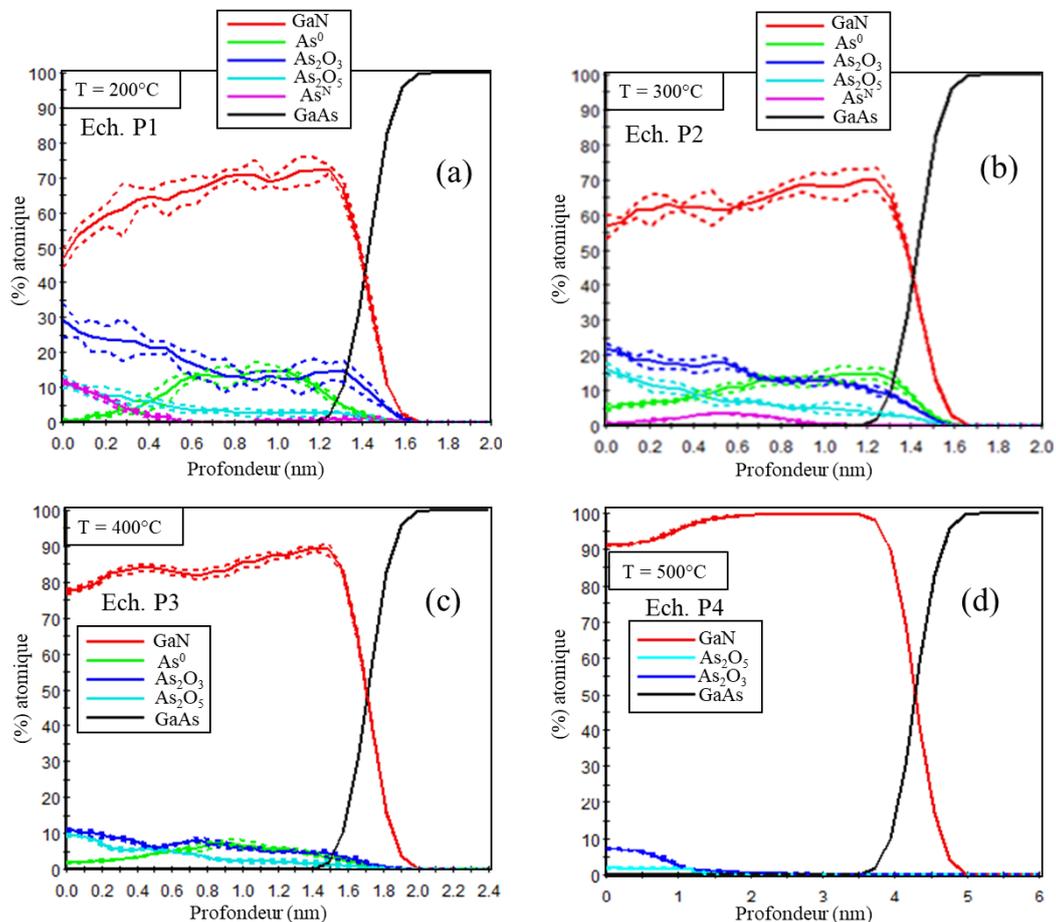


Figure 3.14 Profils chimiques obtenus par pAR-XPS pour des échantillons nitrurés par ECR à différentes températures.

Notons tout d'abord que le pourcentage atomique relatif noté GaN dans la figure 3.14 englobe à la fois l'oxyde de gallium Ga_2O_3 et les liaisons Ga-O dans la phase GaNO ainsi que les liaisons GaN pur. En effet, si nous séparons ces liaisons, de nouveaux paramètres sont ajoutés au logiciel induisant des reconstructions de profils chimiques incohérents entre nos échantillons.

D'après la figure 3.14, nous pouvons remarquer que le pourcentage atomique relatif d'As⁰ est distribué sur toute l'épaisseur de la couche de GaN pour les trois échantillons P1, P2 et P3. Par contre, le pourcentage atomique relatif d'arsenic libre As^N est localisé seulement en surface pour les échantillons P1 et P2. En augmentant la température de nitruration de 200 à 300°C, la quantité d'As^N a diminué de 10 à 5% pour ces deux échantillons respectivement. Pareillement, la quantité d'As⁰ a diminué de 15 à 7% en augmentant la température de nitruration de 200°C à 400°C. Ainsi, la température de nitruration modifie le pourcentage atomique relatif de ces atomes d'arsenic libre. Ce résultat est cohérent avec le profil en composition obtenu par notre modèle XPS construit dans le chapitre 2 pour les échantillons nitrurés avant exposition à l'air. Après l'exposition à l'air de ces échantillons, les atomes d'arsenic libre sont partiellement oxydés produisant les états d'oxydes As₂O₃ et As₂O₅. Les pourcentages atomiques relatifs d'As₂O₃ et d'As₂O₅ diminuent en surface en augmentant la température de nitruration du GaAs. Ces pourcentages ont également une tendance de diminution en fonction de la profondeur pour tous les échantillons. Ces oxydes se retrouvent dans les couches jusqu'à une profondeur maximale de 1.8 nm en atteignant l'interface GaN/GaAs dans le cas des échantillons P1, P2, P3. Dans le logiciel nous sommes obligé de définir un substrat de GaAs pur alors que les profils obtenus tendent à nous montrer que l'oxydation s'étend probablement au-delà de l'interface. Par contre pour l'échantillon P4, pour lequel l'épaisseur de GaN créée est plus importante ($d_{GaN} = 3.9\text{nm}$), nous pouvons remarquer que les oxydes restent toujours dans la couche nitrurée jusqu'à une profondeur maximale d'environ 1.2 nm. Ces oxydes n'arrivent donc pas à l'interface GaN/GaAs.

3.II.3 GaAs(100) nitruré par l'ECR et la GDS et cristallisé

Pour approfondir notre étude, nous avons étudié l'effet de la cristallisation de deux couches de GaN élaborées par GDS et ECR sur l'oxydation par exposition à l'air pendant 40 jours. Deux substrats GaAs (100) sont nitrurés à 500°C par la source ECR et par la source GDS produisant une épaisseur de GaN proche de 1.5 nm. Ces deux échantillons sont ensuite cristallisés par un recuit à 620°C pendant 1h et analysés après mise à l'air par AR-XPS dans notre bâti UHV pour identifier les états d'oxydation en surface par décomposition des pics As3d, Ga3d, N1s et O1s. Notons que les pics XPS sont ici aussi normalisés par rapport à la composante à 41 eV dans le pic As3d liée aux liaisons As-Ga pour supprimer l'effet de la charge électrique à la surface. De plus, les paramètres de décomposition tels que les largeurs à mi-hauteur et la position en énergie des composantes liées aux liaisons Ga-As et celles liés aux oxydes As₂O₃, Ga₂O₃ dans les spectres As3d et Ga3d sont conservés pour ces deux échantillons.

3.II.3.1 Identification des états d'oxydes obtenus

Les spectres As3d et Ga3d de l'échantillon nitruré par la source GDS sont décomposés en fonction de l'angle de détection dans les figures 3.15(a) et 3.15(b) respectivement. Dans les pics As3d, nous observons une composante décalée de 2 eV par rapport aux liaisons As-Ga qui n'était pas présente avant exposition à l'air et qui est liée à un état d'oxyde d'arsenic. Cette composante à 43 eV est attribuée aux liaisons As₂O[41][43] avec une largeur à mi-hauteur de 1.2 eV. Nous détectons aussi les liaisons As₂O₃ déjà observés pour l'échantillon de référence. Concernant les pics Ga3d, la composante liée à la formation des liaisons Ga-N décalée de 0.7 eV par rapport aux liaisons Ga-As ainsi que la composante à 20.4 eV est attribuée aux liaisons Ga-O dans la matrice N-Ga-O mais aussi aux liaisons Ga-O liées à l'oxydation de surface sous forme Ga₂O₃ sont observées comme nous l'avons vu dans la partie

précédente. Notons que là encore la résolution en énergie des spectres XPS n'est pas assez fine pour que nous puissions séparer les deux types de liaison N-Ga-O et Ga_2O_3 .

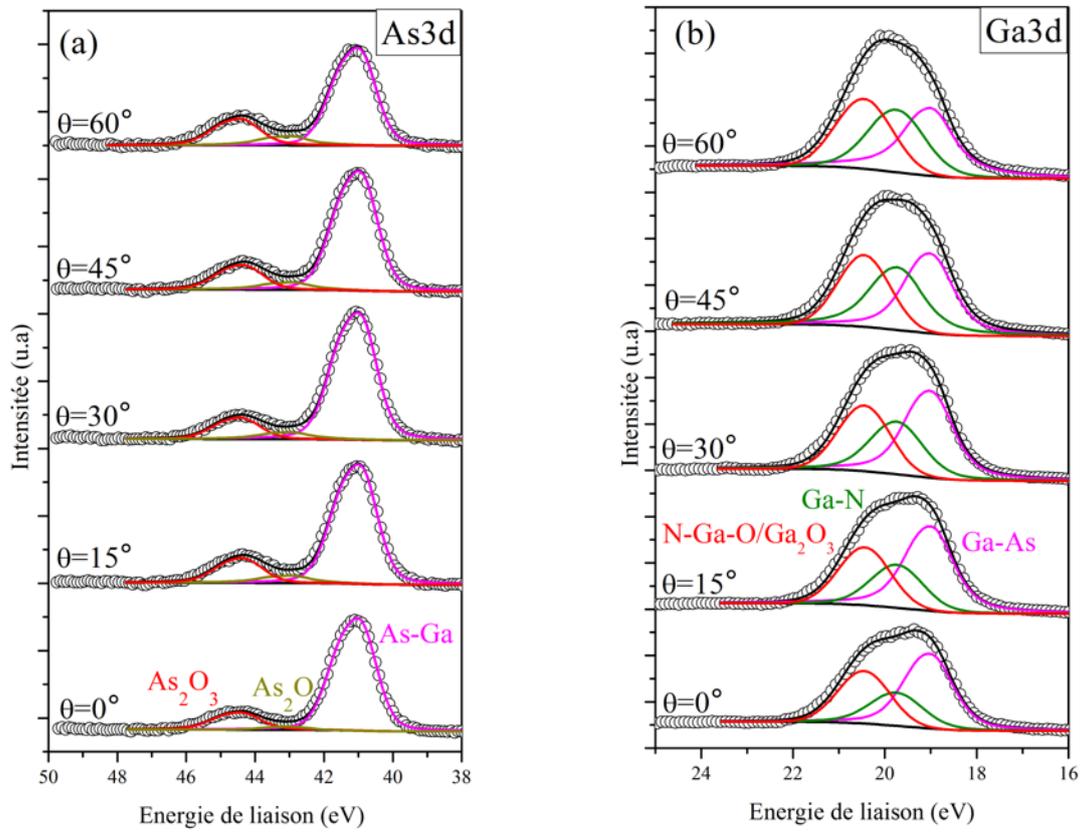


Figure 3.15 Décomposition des spectres (a) As3d et (b) Ga3d en fonction de l'angle de détection pour une surface de GaAs nitrurée par la source GDS et après exposition à l'air pendant 40 jours.

Les spectres As3d et Ga3d de l'échantillon nitruré par l'ECR sont présentés sur les figures 3.16(a) et 3.16(b) respectivement. Comme le montre la figure 3.16(a), le seul état d'oxydation identifié de l'arsenic As_2O_3 est en très faible quantité. Remarquons ici que les liaisons As_2O détectées pour l'échantillon nitruré par la source GDS ne sont pas présentes pour l'échantillon nitruré par l'ECR. Inversement, le pic Ga3d est décomposé de la même manière que pour l'échantillon nitruré par la GDS présentée dans la figure 3.15(b).

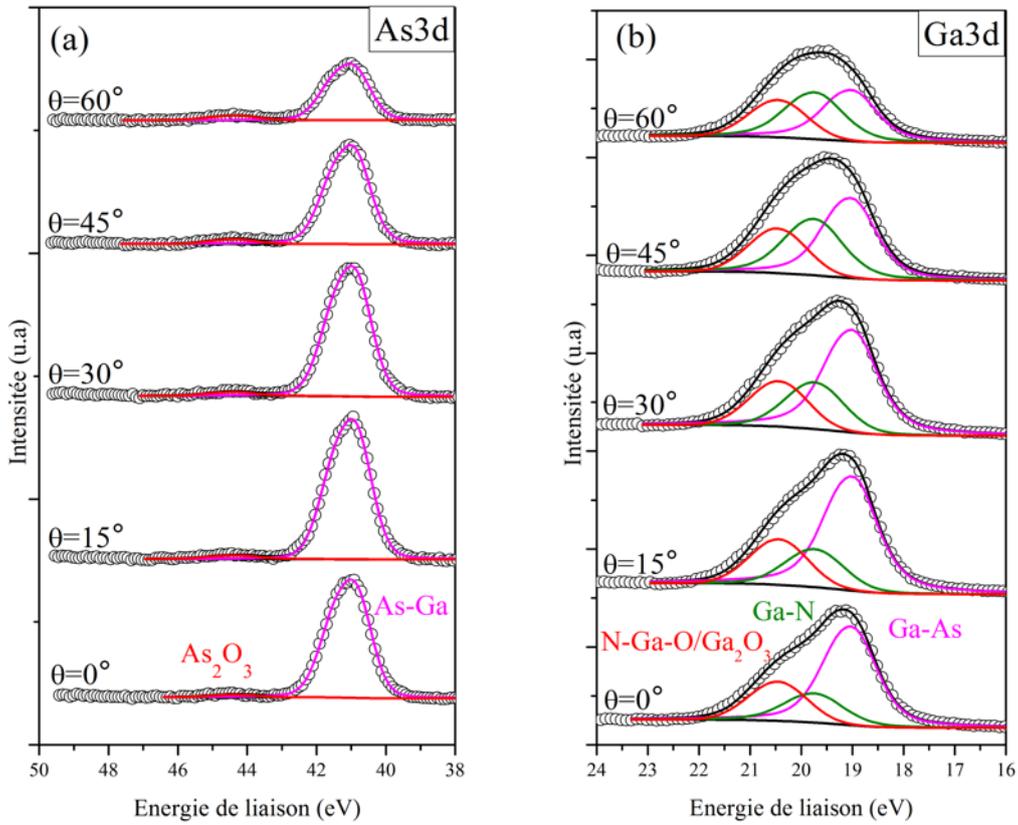


Figure 3.16 Décomposition des spectres (a) As3d et (b) Ga3d en fonction de l'angle de détection pour une surface de GaAs nitrurée par la source ECR et après exposition à l'air pendant 40 jours.

3.II.3.2 Localisation des états d'oxydes produits

Nous avons tracé l'évolution des rapports des différentes composantes identifiées dans les pics As3d, Ga3d et N1s en fonction de l'angle de détection pour ces deux échantillons dans les figures 3.17(a), 3.17(b) respectivement.

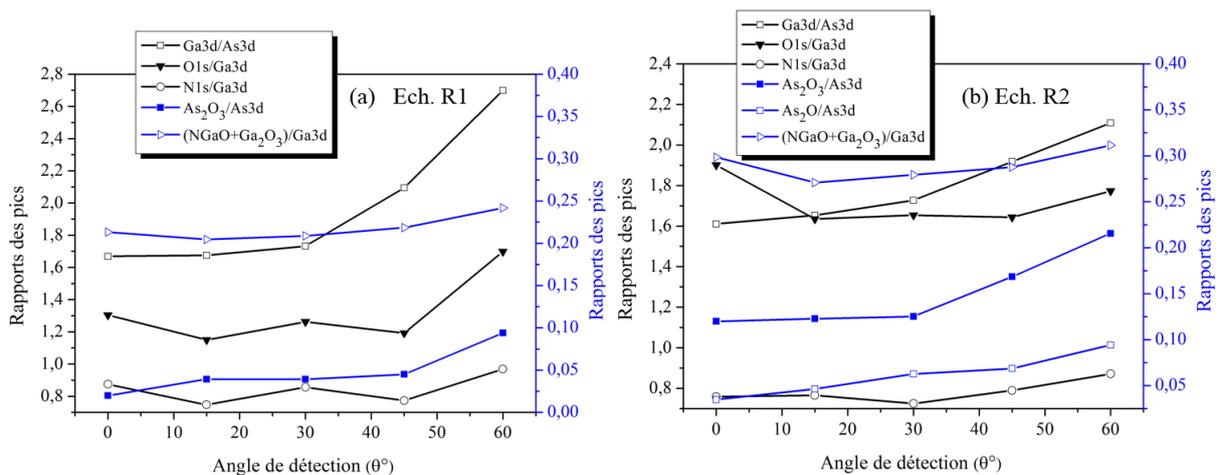


Figure 3.17 Rapports des pics XPS et des composantes d'oxyde propres aux échantillons (a) nitruré par l'ECR (échantillon R1) (b) nitruré par la GDS en fonction de l'angle de détection (échantillon R2).

Pour l'échantillon R1, le rapport O1s/Ga3d est compris entre 1.30 à 0° et 1.65 à 60°. Par contre pour l'échantillon R2, ce rapport est situé entre 1.90 à 0° et 1.77 à 60°. Ainsi, l'incorporation de l'oxygène dans l'échantillon R2 est plus grande que celle dans l'échantillon R1. Le rapport Ga3d/As3d n'augmente pas pareille pour les deux échantillons. Ce rapport augmente de 1.6 à 0° jusqu'à 2.1 à 60° pour l'échantillon R2, ce qui est essentiellement dû à l'atténuation des photoélectrons émis par l'arsenic du substrat par la couche de GaN élaborée. Par contre, pour R1 ce rapport augmente brutalement entre 1.66 et 1.73 pour les angles 0° et 30° et 2 et 2.6 pour les angles 45° et 60°. Cela montre que l'interface entre GaN et GaAs pour l'échantillon R1 n'est pas organisée de la même manière que l'échantillon R2. En augmentant l'angle de détection nous approchons de plus en plus de l'interface. Ainsi, cette augmentation brutale peut être expliquée par une interface pour R1 plus abrupte que celle pour R2. Ce résultat peut être lié à la formation des cristallites pyramidales de GaN créée par la GDS comme nous l'avons déjà vu dans le paragraphe 3.I.1.

En comparant l'évolution des deux rapports As_2O_3/As_{3d} et $(NGaO+Ga_2O_3)/Ga_{3d}$ pour ces deux échantillons, nous déduisons que ces rapports sont toujours inférieurs pour l'échantillon R1 quelque soit l'angle de détection. Ainsi, la couche de GaN élaboré par la source ECR et cristallisée montre une passivation chimique plus importante de la surface du GaAs contre l'oxydation par exposition à l'air que celle obtenue par la source GDS et cristallisé.

3.II.4 Conclusion

Nous pouvons déduire de cette étude que les couches de GaN élaborée à une température inférieure à 500°C n'ont pas montrée une passivation chimique efficace de la surface du GaAs puisqu'une quantité importante d'oxyde atteint l'interface GaN/GaAs. Ainsi, il faut avoir une couche de GaN d'épaisseur suffisante pour empêcher la formation des oxydes d'arsenic à l'interface GaN/GaAs. La cristallisation des couches de GaN élaborées par les deux sources GDS et ECR a montré une efficacité pour réduire les états d'oxydes formés en surface du GaAs. Ainsi, la cristallisation est une étape essentielle pour la protection chimique de la surface de GaN. Ajoutons que la meilleure passivation chimique du GaAs est obtenue par la couche de GaN cristallisée, créée par la source ECR.

3.III. Microphotoluminescence (μ PL) du GaAs nitruré et oxydé à l'air

Dans ce paragraphe, nous allons évaluer le rendement optique du GaAs passivé par ces couches minces de GaN en effectuant des mesures micro-photoluminescence (μ PL). Tous les substrats GaAs(100) étudiés dans cette partie sont excités par la ligne 514 nm d'un laser d'argon (Ar^+) à une température de 5 K avec une densité de puissance de 14 W/cm^2 . Nous avons pris un substrat GaAs sans le nitrurer, considéré comme un échantillon de référence pour évaluer l'effet de la couche fine du GaN déposée en surface du GaAs. Tous les substrats GaAs nitrurés ont montré une amélioration de l'intensité de photoluminescence émis par rapport à l'échantillon de référence. Cependant, cette augmentation n'est pas identique pour l'ensemble des substrats nitrurés. Elle dépend de la source plasma utilisée, de la température de nitruration ainsi que de la qualité cristalline du GaN élaboré.

3.III.1 Etude du GaAs nitruré par GDS

Nous résumons dans le tableau 3.5, les trois échantillons G1, G3 et G5 qui sont des substrats de GaAs(100) nitrurés par la source GDS à une pression de 10^{-2} Pa pour plusieurs températures 25°C, 400°C et 500°C et différents temps de nitruration 60 min, 20 min et 90 min respectivement. Pour évaluer l'effet de la cristallisation de la couche de GaN sur la

photoluminescence du GaAs, trois autres échantillons G2, G4, G6 de GaAs (100) sont nitrurés en conservant les mêmes paramètres d'élaboration que les échantillons précédents mais en rajoutant l'étape de cristallisation de la couche de GaN par un recuit à 620°C pendant 1h comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.I.1. Nous présentons aussi dans ce tableau les épaisseurs de couches de GaN créée, estimées à l'aide de notre modèle XPS présenté dans le paragraphe 2.II.1.2 du chapitre 2. Notons que la cristallisation ne change pas l'épaisseur de la couche de GaN créée.

Echantillons	Température de nitruration (°C)	Temps t (min)	Epaisseur de GaN (nm)	Cristallisation
G1	25	60	1.5	-
G2	25	60		recuit à 620°C
G3	400	20	1.5	-
G4	400	20		recuit à 620°C
G5	500	90	3.6	-
G6	500	90		recuit à 620°C

Tableau 3.5 Paramètres expérimentaux pour six échantillons nitrurés par la source GDS à une pression de 10^{-2} Pa pour plusieurs températures et différents temps de nitruration.

Les spectres de μ PL correspondants aux échantillons listés dans le tableau 3.5 sont présentés dans la figure 3.18. Nous pouvons remarquer que deux pics dominants sont positionnés à 1.490 et 1.495 eV correspondant respectivement à la transition donneur neutre vers un accepteur neutre (D^0-A^0) et à la transition de la bande de conduction vers un accepteur neutre ($e-A^0$). Ces deux émissions sont souvent observées dans les spectres de μ PL du GaAs comme indiqué dans la littérature[44][45][46][47]. Une faible émission est observée autour de 1.450 eV. Elle est liée aux deux répliques phonons optiques longitudinaux d'ordre 1 des transitions ($e-A^0$) et (D^0-A^0)[47]. La dernière émission se trouve dans l'intervalle d'énergie de 1.500 à 1.520 eV propre aux émissions excitoniques, sa position en énergie est autour 1.513 eV. Cette émission est attribuée aux deux transitions donneur neutre vers la bande de valence (D^0-h) et donneur ionisé vers un exciton (D^+-X)[46].

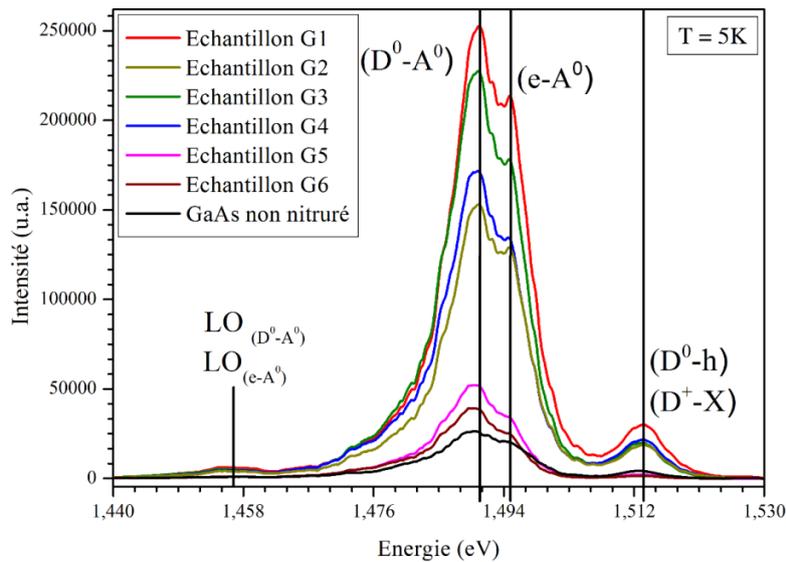


Figure 3.18 Spectres de micro-photoluminescence de substrats de GaAs(100) nitrurés par la source GDS à 5 K pour plusieurs températures et différents temps de nitruration. Les paramètres expérimentaux de nitruration des échantillons sont détaillés dans le tableau 3.5.

Tous les spectres de μ PL pour les échantillons nitrurés montrent une amélioration par rapport à l'échantillon GaAs de référence (GaAs non nitruré). Pour G1, les deux pics (D^0-A^0) et ($e-A^0$) augmente d'un facteur 10 par rapport à l'échantillon de référence. Ce facteur diminue à 9 et 2 pour les deux échantillons G3 et G5 respectivement. Ainsi, la couche de GaN créée à basse température 25°C induit le meilleur rendement de la photoluminescence de GaAs nitruré par rapport aux deux autres échantillons nitrurés à 400°C et 500°C (échantillon G3 et G5).

Notons que nous n'avons pas obtenu de différence de la photoluminescence lorsque nous avons augmenté l'épaisseur de GaN créées (non présenté ici). De ce fait, nous pouvons constater que seule la température de nitruration joue un rôle essentiel sur le rendement de photoluminescence du GaAs nitruré.

En comparant les spectres de μ PL des couples (G1, G2), (G3, G4) et (G5, G6) correspondant aux échantillons avant et après recuit à 620°C , nous pouvons remarquer que la cristallisation de la couche de GaN diminue le rendement de photoluminescence du GaAs nitruré. Ce rendement reste quand même supérieur à l'échantillon de référence d'un facteur 6, 7 et 1.5 pour les échantillons G2, G4 et G6 respectivement.

Pour mieux comprendre ces différences de rendement, nous avons réalisé des images MEB de la surface des échantillons G5 et G6 présentées dans les figures 3.19(a) et 3.19(b) respectivement. En comparant ces deux images MEB, nous pouvons en déduire que la cristallisation de la couche de GaN change la morphologie de la surface de GaN. En effet, durant le recuit de la couche de GaN amorphe obtenue après nitruration se structurant en cristallites comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.I.1 de ce chapitre, un découvrement de la surface de GaAs est obtenu. Ce découvrement peut expliquer la diminution de la photoluminescence du GaAs nitruré après cristallisation de la couche de GaN.

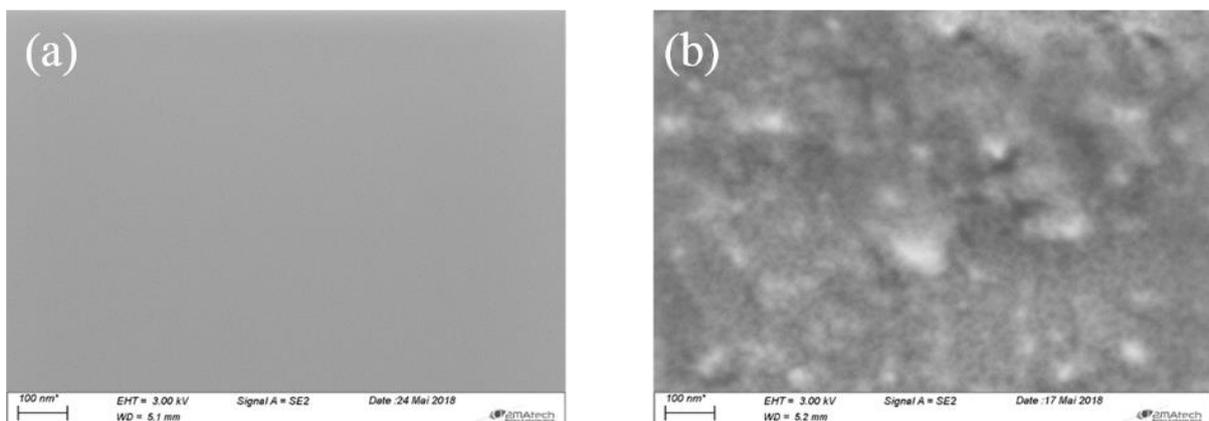


Figure 3.19 Images MEB obtenues sur les échantillons nitrurés (a) G5 et (b) G6.

D'après ces mesures de μ PL, nous pouvons confirmer que le processus de nitruration par la source GDS permettant une amélioration maximale de la photoluminescence du GaAs est celui de la nitruration à température ambiante sans cristallisation de la couche de GaN créée.

3.III.2 Etude du GaAs nitruré par ECR

Nous présentons dans le tableau 3.6 cinq échantillons E1, E2, E3, E4 et E5 qui sont des substrats de GaAs(100) nitrurés par la source ECR à une pression $P=10^{-2}$ Pa pour plusieurs températures 25°C , 400°C et 500°C et pour deux temps de nitruration différents 180 min et 60

min, avec et sans recuit à 620°C. Nous avons pris un temps de nitruration plus important pour la nitruration à 25°C car, d'après les résultats obtenus dans le chapitre 2, nous savons que la vitesse de croissance à cette température est faible par rapport aux nitrurations à des températures plus élevées. En effet les calculs d'épaisseurs montrent une valeur de 1.1 nm pour la nitruration à température ambiante et des valeurs similaires de 2.0 et 2.1 pour les nitrurations à 400 et 500°C.

Echantillons	Température de nitruration (°C)	Temps t (min)	Epaisseur de GaN (nm)	Cristallisation
E1	25	180	1.1	-
E2	25	180		recuit à 620°C
E3	400	60	2.0	-
E4	400	60		recuit à 620°C
E5	500	60	2.1	recuit à 620°C

Tableau 3.6 Paramètres expérimentaux pour cinq échantillons nitrurés par la source ECR à une pression de 10^{-2} Pa pour plusieurs températures et différents temps de nitruration, avec et sans recuit à 620°C.

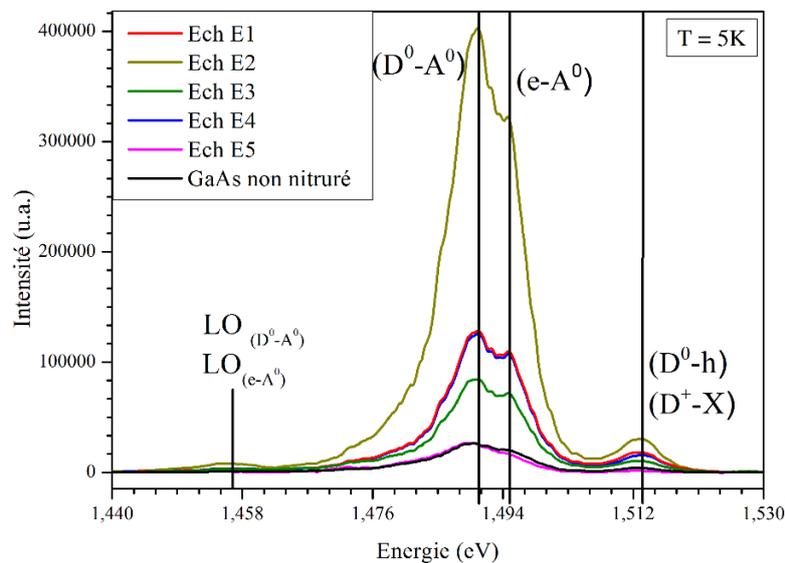


Figure 3.20 Spectres de micro-photoluminescence de substrats GaAs(100) nitrurés par la source ECR à 5 K pour plusieurs températures et différents temps de nitruration avec et sans recuit à 620°C. Les paramètres expérimentaux de nitruration des échantillons sont détaillés dans le tableau 3.6.

Les spectres de μ PL pour les échantillons exposés dans le tableau 3.6 sont présentés sur la figure 3.20. Les pics identifiés dans ces spectres de μ PL sont identiques à ceux détectés pour les échantillons nitrurés par la GDS. Les échantillons E1, E2, E3 et E4 nitrurés montrent une augmentation d'un facteur 5, 15, 3 et 5 de la photoluminescence du GaAs respectivement par rapport à l'échantillon de référence (c'est le même que pour l'étude avec la GDS).

En comparant les spectres de μ PL correspondants aux deux couples (E1, E2) et (E3, E4) nous pouvons étudier l'effet de la cristallisation de la couche de GaN. Nous constatons que dans le cas de l'utilisation de la source ECR, la cristallisation de la couche de GaN induit une augmentation de la photoluminescence contrairement à ce que nous avons constaté dans la partie précédente en utilisant la source GDS. Ainsi l'effet de la cristallisation de la couche de

GaN sur le rendement de photoluminescence du GaAs n'est pas le même pour les deux types de sources ECR et GDS. Cette différence peut être reliée à la différence de structuration de la couche de GaN obtenue par ces deux sources comme nous l'avons montré dans le paragraphe 3.I.

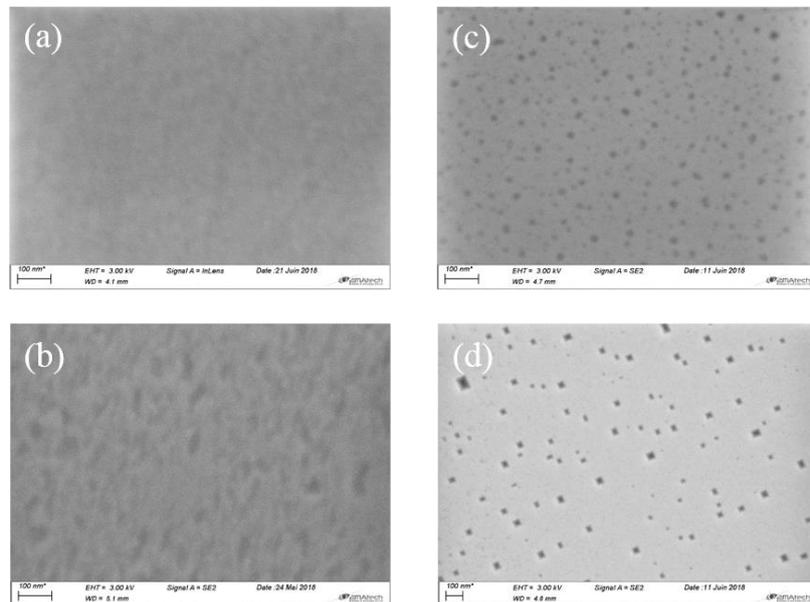


Figure 3.21 Images MEB obtenues sur les échantillons nitrurés (a) E1 et (b) E2 (c) E3 et (d) E4.

Nous avons donc réalisé des images MEB sur les couples d'échantillons nitrurés (E1, E2) et (E3, E4) présentées sur la figure 3.21 afin de mieux comprendre l'effet de cette cristallisation de la couche GaN. Les images propres aux échantillons E1 et E2 montrent que la surface de GaN est plus rugueuse après cristallisation. Par contre sur les échantillons E3 et E4, nous observons des «pits» (trous) en majorité de forme pyramidale à base carrée qui sont formés à la surface. Notons que le recuit ne semble pas influencer ces pits. Des «pits» similaires ont été observé par Tricker *et al.*[48] en expliquant l'origine de ces «pits» par la diffusion et la désorption des atomes d'arsenic sous forme As_2 contrairement aux atomes de gallium. Cependant, la formation de ces «pits» peut probablement être liée à des relaxations de la forte contrainte en tension du *h*-GaN créée que nous avons calculée dans le paragraphe 3.I.2.

Ainsi, la cristallisation de la couche de GaN ne modifie pas la morphologie de la surface dans le cas de l'utilisation de la source ECR. L'image MEB sur l'échantillon E5 nitruré à 500°C et recuit (figure 3.22) confirment aussi la formation de «pits» mais de taille plus grande (200 à 300 nm) que ceux observés sur l'échantillon E4 de tailles de 40 à 100 nm. Ainsi, nous constatons que la taille des «pits» est donc influencée par la température de nitruration.

Après ces différentes observations, nous pensons que ces «pits» peuvent être des centres de recombinaisons non radiatives qui, de ce fait, induisent une diminution du rendement de photoluminescence du GaAs. La taille importante de ces «pits» formés à la surface de l'échantillon E5 provoque une augmentation des recombinaisons non radiatives qui empêche l'amélioration de la photoluminescence du GaAs, comme nous l'avons observé dans la figure 3.20.

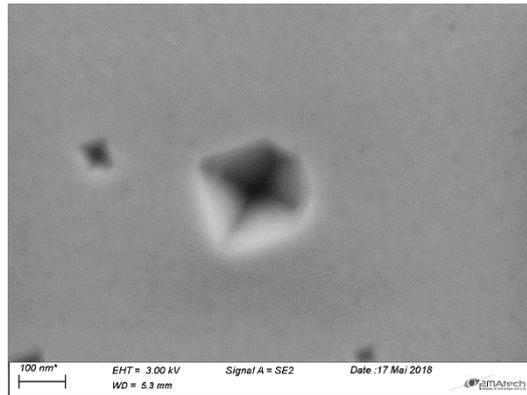


Figure 3.22 Image MEB obtenue sur l'échantillon E5 nitruré à 500°C et recuit à 620°C.

Par conséquent, nous pouvons en déduire que le processus de nitruration du GaAs optimum utilisant la source ECR est la nitruration à température ambiante suivie de la cristallisation de la couche de GaN par un recuit à 620°C pendant 1h.

3.III.3 Conclusion

Les mesures de μ PL réalisées sur les différents échantillons nitrurés en utilisant les deux sources ECR et GDS montrent une amélioration de la photoluminescence du GaAs. Pour les deux types de sources, l'augmentation de la température de nitruration diminue l'intensité de photoluminescence du GaAs nitruré.

Dans le cas de la source GDS, la cristallisation de la couche de GaN diminue le rendement de photoluminescence du GaAs nitruré. Ainsi, le processus optimum identifié de la nitruration par la source GDS est la nitruration à température ambiante sans cristallisation de la couche de GaN.

Dans le cas de la source ECR, la cristallisation de la couche de GaN créée induit une augmentation considérable de la photoluminescence du GaAs. Cependant, avec la formation de «pits» en surface possédant des tailles dépendantes de la température de nitruration, nous avons obtenu une diminution de la photoluminescence du GaAs lorsque la température de nitruration augmente puisqu'ils sont des centres de recombinaisons non radiatives. Le processus de nitruration optimum trouvé en utilisant la source ECR est donc la nitruration à température ambiante suivie de la cristallisation de la couche de GaN.

En comparant les processus optimisés pour ces deux sources, nous constatons que la source ECR est plus efficace que la source GDS pour créer une couche de GaN induisant une amélioration de la photoluminescence du GaAs. Pour approfondir cette étude, des mesures PL résolue en temps sont nécessaires pour évaluer la durée de vie des porteurs de charge dans les échantillons GaAs nitrurés. Une étude des défauts présents dans les couches de GaN créées pourraient également nous donner des justifications supplémentaires sur l'augmentation ou la diminution de la photoluminescence du GaAs nitruré.

3.IV. Offsets de bandes

Une hétérojonction à base de semi-conducteur peut être réalisée lorsque deux ou plusieurs semi-conducteurs de type différent sont en contact. En effet, l'utilisation de ces hétérojonctions dans la conception et la fabrication des dispositifs optoélectroniques a montré une amélioration importante de leurs performances. Cela peut être expliqué par la possibilité de contrôler des paramètres fondamentaux du semi-conducteur comme la mobilité des porteurs de charge, l'énergie de gap, les masses effectives des électrons et des trous.

La qualité d'une hétérojonction est définie par deux paramètres physiques importants : l'offset des maxima des bandes de valence ΔE_v et l'offset des minima des bandes de conduction ΔE_c et par la courbure de bandes qui peut modifier les masses effectives des électrons et des trous. Ces deux paramètres ΔE_v et ΔE_c représentent la discontinuité énergétique entre les maxima de la bande de valence (VBM) et entre les minima de la bande de conduction (CBM) à l'interface des deux semi-conducteurs. Notamment, le transport et le confinement quantique des électrons à l'interface des hétérojonctions sont dépendants du paramètre ΔE_v . Nous présentons dans la figure 3.23 les trois types possibles d'alignement des bandes à l'interface d'une hétérojonction constituée de deux semi-conducteurs différents.

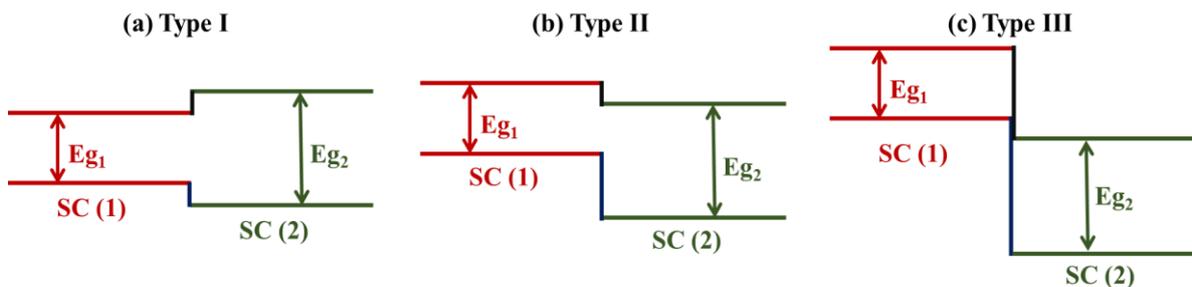


Figure 3.23 Différents types possibles d'alignement des bandes à l'interface de deux semi-conducteurs différents SC(1) et SC(2) possédant une énergie de gap E_{g1} et E_{g2} respectivement.

L'alignement des bandes de type I présenté sur la figure 3.23(a) est établi lorsqu'un semi-conducteur SC(1) de gap E_{g1} est mis en contact avec un semi-conducteur SC(2) de gap E_{g2} supérieur à E_{g1} de telle sorte que le maximum de la bande de valence de SC(1) soit supérieur à celui de SC(2) et que le minimum de la bande de conduction de SC(1) soit inférieur à celui de SC(2). Dans ce cas les électrons et les trous sont localisés dans le SC(1) puisque les offsets agissent comme des barrières de potentiel empêchant ces derniers de passer dans le SC(2).

Par contre, dans le cas de l'alignement de type II donnée sur la figure 3.23(b), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction de l'hétérojonction n'appartiennent pas au même semi-conducteur comme dans le cas de l'alignement de type I. Le SC(1) possède le maximum de la bande de valence et le SC(2) possède le minimum de la bande de conduction. Dans ce cas, les trous et les électrons s'accumulent respectivement dans les semi-conducteurs SC(1) et SC(2).

Le dernier alignement de type III exposé dans la figure 3.23(c) est un cas particulier du type II propre aux hétérojonctions à gap brisé puisqu'il n'y a plus de chevauchement des bandes interdites. Dans ce cas, la bande de conduction de SC(2) est inférieure à la bande de valence

de SC(1). Nous rappelons que pour ces deux types d'alignement II et III, les électrons et les trous sont toujours séparés dans l'espace.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé la spectroscopie XPS pour déterminer le type d'alignement des bandes de l'hétérojonction GaN/GaAs élaborée. Nous avons appliqué la méthode décrite par Waldrop *et al.*[49] pour mesurer la discontinuité des bandes de valence à l'interface d'une hétérojonction grâce à l'offset des maximums des bandes de valence ΔE_v mesurés.

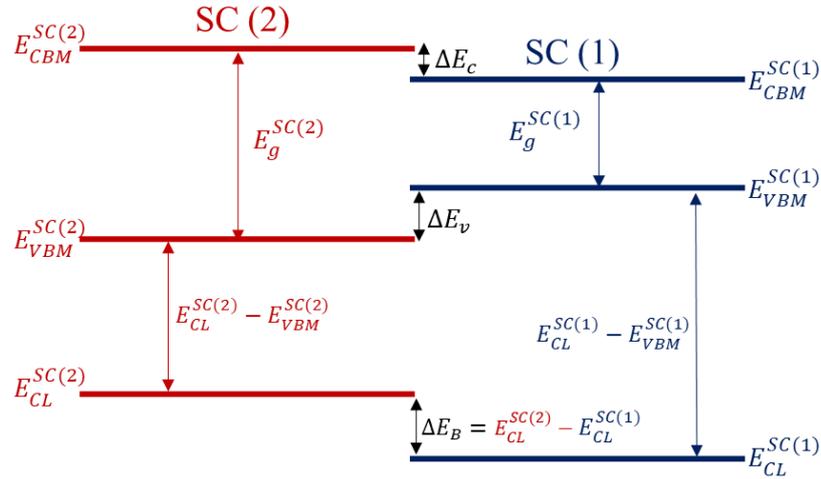


Figure 3.24 Schématisation du diagramme d'alignement des bandes énergétiques d'une hétérojonction de deux semi-conducteurs notés SC(1) et SC(2).

Afin de mieux comprendre cette méthode, nous montrons dans la figure 3.24 un diagramme d'alignement des bandes énergétiques d'une hétérojonction de deux semi-conducteurs grâce aux mesures XPS. En se basant sur cette figure, nous pouvons déterminer l'offset des maxima des bandes de valence ΔE_v à l'interface de l'hétérojonction grâce à l'Eq.(3.13).

$$\Delta E_v = \left(E_{VBM}^{SC(2)} - E_{CL}^{SC(2)} \right) - \left(E_{VBM}^{SC(1)} - E_{CL}^{SC(1)} \right) - \Delta E_B \quad (3.13)$$

avec $E_{CL}^{SC(1)}$ et $E_{CL}^{SC(2)}$ les énergies de liaison d'un niveau de cœur choisi et $E_{VBM}^{SC(1)}$ et $E_{VBM}^{SC(2)}$ le maximum de la bande de valence de chacun des deux semi-conducteurs SC(2) et SC(1) respectivement, et $\Delta E_B = E_{CL}^{SC(2)} - E_{CL}^{SC(1)}$. Notons que pour calculer ΔE_B , il faut que les deux niveaux de cœur soit détectés dans le même spectre XPS. Cette condition est satisfaite pour une épaisseur de l'hétérojonction SC(1)/SC(2) qui ne dépasse pas la profondeur d'analyse XPS (~10 nm) dans le cas où les radiations Al K α (1486.6 eV) ou Mg K α (1253.6 eV) sont utilisées.

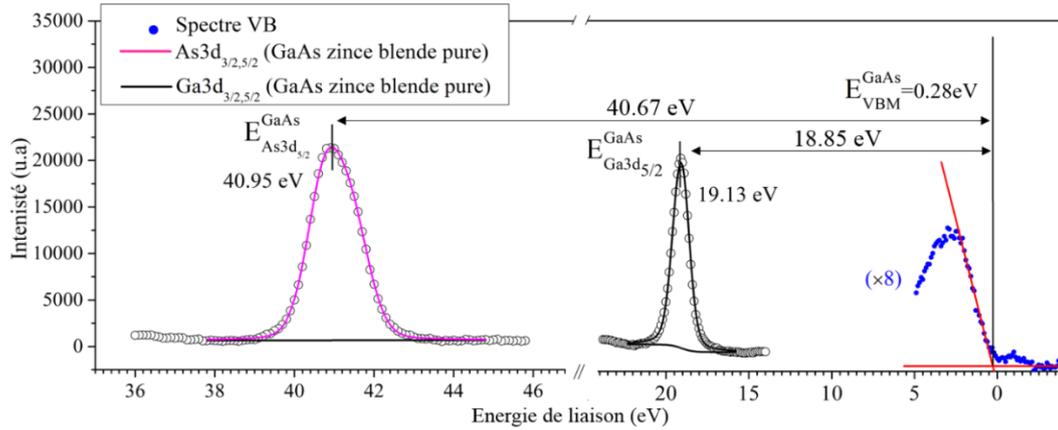


Figure 3.25 Niveaux de cœur Ga3d et As3d et le VBM d'un substrat GaAs nettoyé.

Nous appliquons cette méthode aux deux hétérojonctions *h*-GaN/GaAs et *c*-GaN/GaAs obtenues en utilisant respectivement les deux sources ECR et GDS. Ces deux nitrurations ont été faites à une température de 500°C et les couches de GaN ont été recuites à 620°C pendant 1h. Les deux épaisseurs de *h*-GaN et de *c*-GaN sont similaires et ont été estimés à 1.5 nm. En considérant que les deux semi-conducteurs SC(1) et SC(2) sont respectivement le substrat GaAs et la couche de GaN, l'Eq.(3.13) devient :

$$\Delta E_v = (E_{VBM}^{GaAs} - E_{As3d}^{GaAs}) - (E_{VBM}^{GaN} - E_{Ga3d}^{GaN}) - \Delta E_B (E_{Ga3d}^{GaN/GaAs} - E_{As3d}^{GaN/GaAs}) \quad (3.14)$$

Pour déterminer les différents paramètres de l'Eq.(3.14), nous avons réalisé des mesures XPS sur quatre échantillons : sur un échantillon de GaAs pur nettoyé avec le processus de nettoyage décrit dans le paragraphe 2.1.1.2 du chapitre 2, sur un échantillon de GaN commercialisé de structure wurtzite et sur deux hétérojonctions *h*-GaN/GaAs et *c*-GaN/GaAs. Notons qu'il est nécessaire de réaliser une calibration du spectromètre en mesurant le niveau de Fermi (maximum de la bande de valence) d'un échantillon d'or positionné en permanence dans la chambre d'analyse.

Nous présentons dans la figure 3.25 la position du maximum des bandes de valence (VBM) déterminée par une extrapolation linéaire du spectre de valence (VB) donnant une valeur de 0.28 eV pour le GaAs nettoyé. Cette valeur est proche de la valeur obtenue par Jiang *et al.*[50] de 0.35 eV. Dans cette figure, nous déterminons aussi les deux niveaux d'énergie de cœur Ga3d et As3d par rapport à la position VBM à respectivement 18.85 ± 0.1 eV et 40.67 ± 0.10 eV. Pour calculer ΔE_v , nous avons choisi le niveau d'énergie de cœur As3d comme référence pour le substrat GaAs. Ainsi, la valeur de $(E_{VBM}^{GaAs} - E_{As3d}^{GaAs})$ présente dans l'Eq.(3.14) est de 40.67 ± 0.10 eV. En tenant compte de l'incertitude de la mesure de 0.1 eV, cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par Ding *et al.*[51] qui est de 40.80 ± 0.07 eV.

Nous rappelons que l'épaisseur de la couche de GaN élaborée par notre processus de nitruration atteint une saturation à 4.8 nm (comme le montre la figure 2.22 dans le chapitre 2), des couches massives de GaN ayant des structures hexagonale ou cubique ne peuvent pas être élaborées par notre procédé de nitruration. Ainsi, la valeur de $(E_{VBM}^{GaN} - E_{Ga3d}^{GaN})$ ne peut pas être déterminée à partir de nos couches *h*-GaN et *c*-GaN. Pour cette raison, nous avons donc analysé en XPS un substrat commercial de GaN avec une structure wurtzite élaboré par MBE pour mesurer les niveaux de cœur Ga3d et N1s et le VBM comme le montre la figure 3.26. Les valeurs déterminées sont de 2.1 ± 0.1 eV pour le VBM et de 19.80 et 397.33 eV

respectivement pour les niveaux de cœur Ga3d et N1s. Pour ce substrat, nous avons choisi le niveau de cœur Ga3d comme référence. Ainsi, la valeur de $(E_{VBM}^{GaN} - E_{Ga3d}^{GaN})$ propre au substrat GaN wurtzite est égale à 17.70 eV. Cette valeur est très proche de celle reportée dans la littérature de 17.76 eV[52][53]. Pour le GaN cubique massif, nous avons pris de la littérature, la valeur de $(E_{VBM}^{GaN} - E_{Ga3d}^{GaN})$ déterminé par Ding *et al.*[51] de 17.66 eV car nous n'avions pas d'échantillon disponible pour l'analyser.

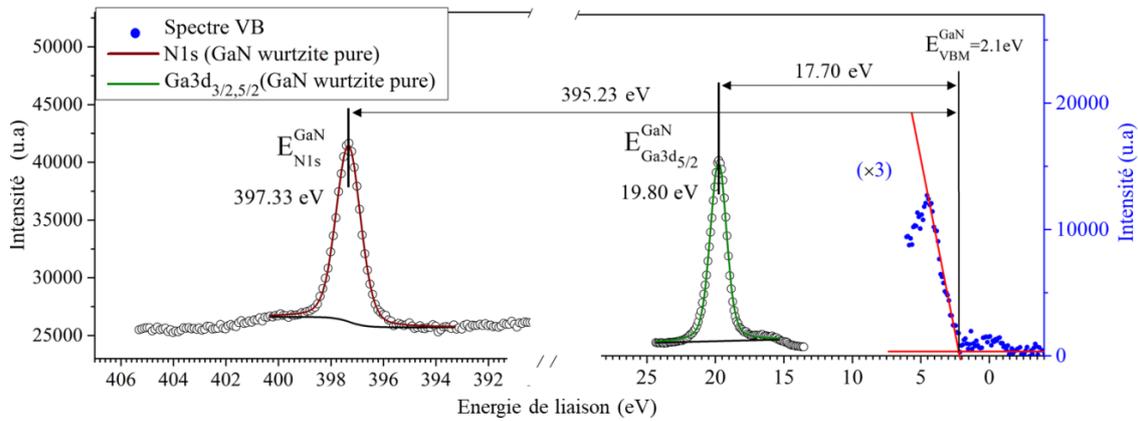


Figure 3.26 Niveaux de cœur Ga3d et N1s et le VBM du substrat GaN commercial (wurtzite).

Ensuite, grâce à nos mesures XPS réalisées sur les deux hétérojonctions *h*-GaN/GaAs et *c*-GaN/GaAs, nous avons déterminé la valeur de $\Delta E_B(E_{Ga3d}^{GaN/GaAs} - E_{As3d}^{GaN/GaAs})$ propre à chaque hétérojonction puis nous avons calculé ΔE_v en utilisant l'Eq.(3.14).

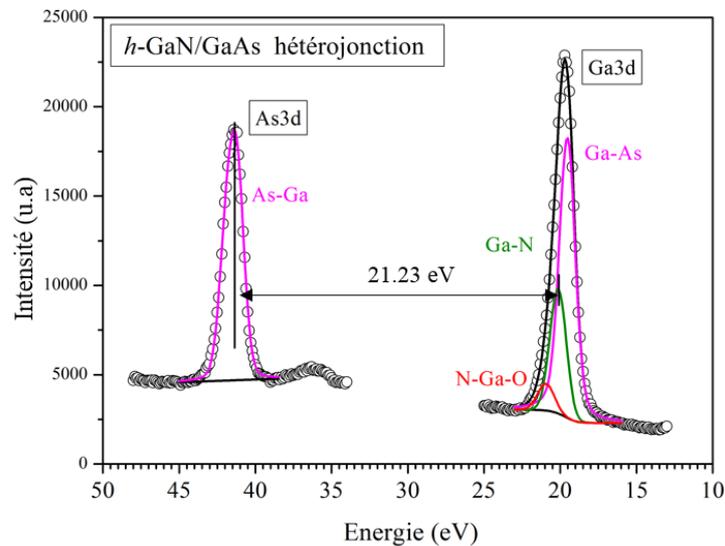


Figure 3.27 Niveaux de cœur Ga3d et As3d de l'hétérojonction *h*-GaN/GaAs.

Nous montrons dans la figure 3.27 les niveaux de cœur Ga3d et As3d propres à l'hétérojonction *h*-GaN/GaAs. L'écart en énergie entre ces deux niveaux correspond à la valeur de $\Delta E_B(E_{Ga3d}^{h-GaN/GaAs} - E_{As3d}^{h-GaN/GaAs})$ qui est de 21.23 eV. De la même manière, nous avons obtenu une valeur de 21.27 eV pour $\Delta E_B(E_{Ga3d}^{c-GaN/GaAs} - E_{As3d}^{c-GaN/GaAs})$ correspondant à l'hétérojonction *c*-GaN/GaAs.

Après avoir obtenu ces différents paramètres, nous pouvons déterminer les offset des maxima des bandes de valence ΔE_v à l'interface des deux hétérojonctions. La valeur de ΔE_v obtenue est de 1.74 eV pour les deux hétérojonctions h -GaN/GaAs et c -GaN/GaAs avec une incertitude de 0.1. Pour calculer également les discontinuités des minima des bandes de conduction ΔE_c correspondantes aux deux hétérojonctions, nous avons besoin des valeurs des énergies de gap du h -GaN, du c -GaN et du GaAs à 300 K.

Pour cela, nous avons calculé les énergies de gap pour c -GaN, h -GaN et GaAs à 5 K en utilisant les spectres de photoluminescence obtenus à 5 K présentés sur les figures 3.8 (paragraphe 3.I.1), 3.11 (paragraphe 3.I.2) et 3.18 (paragraphe 3.III.1). Les valeurs sont résumées dans le tableau 3.7. À partir de ces valeurs et en utilisant l'équation empirique de Varshni[54], nous avons calculés les valeurs des énergies de gap correspondantes à 300 K. Ces valeurs sont aussi présentés aussi dans le tableau 3.7.

	Energie de gap (eV)		
Température	GaAs	h -GaN	c -GaN
5 K	1.51	3.45	3.30
300 K	1.41	3.38	3.23

Tableau 3.7 Energies de gap du GaAs, h -GaN et c -GaN obtenus à 5 et calculées à 300 K.

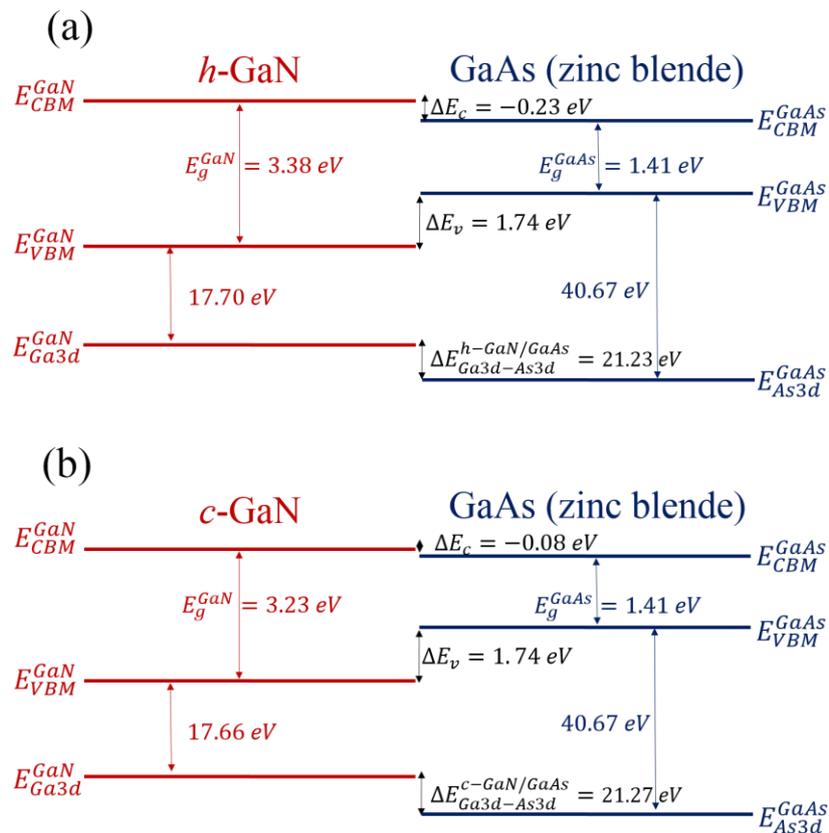


Figure 3.28 Représentation schématique des alignements de bande pour l'hétérojonction (a) h -GaN/GaAs et (b) c -GaN/GaAs.

Nous présentons dans les figures 3.28(a) et 3.28(b) la représentation schématique des alignements de bandes pour les deux hétérojonctions h -GaN/GaAs et c -GaN/GaAs

respectivement. Pour l'hétérojonction *c*-GaN/GaAs, la discontinuité ΔE_c est égale à -0.08 eV. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue par Ding *et al.*[51] de -0.03 eV confirmant l'alignement des minimums des bandes de conduction propres au substrat de GaAs et à la couche de *c*-GaN. Ainsi, les électrons dans cette hétérojonction traversent facilement l'interface *c*-GaN/GaAs. Par contre, la valeur de ΔE_c obtenue pour l'hétérojonction *h*-GaN/GaAs est de -0.23 eV. Dans ce cas, nous pouvons déduire que l'hétérojonction *h*-GaN/GaAs créée est de type I dans laquelle les électrons sont confinés dans le substrat de GaAs. Ce confinement peut être un des effets qui explique que le meilleur rendement de la photoluminescence du GaAs est obtenu en nitrurant avec la source ECR et en cristallisant la couche de GaN comme nous l'avons déjà vu dans le paragraphe 3.III.2.

3.V. Caractérisation courant-tension I(V) des diodes Schottky à base de GaAs nitruré

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats préliminaires de la fabrication de diodes Schottky à base de GaAs nitruré du type Au/GaN/GaAs/AuGe. Afin de mettre en évidence l'effet du processus de nitruration du GaAs sur le comportement électrique de ces diodes, nous avons réalisé des mesures courant-tension I(V). Pour cela, nous avons élaboré trois diodes Schottky D0, D1 et D2. Nous schématisons sur la figure 3.29 les diodes réalisées par trois vues différentes.

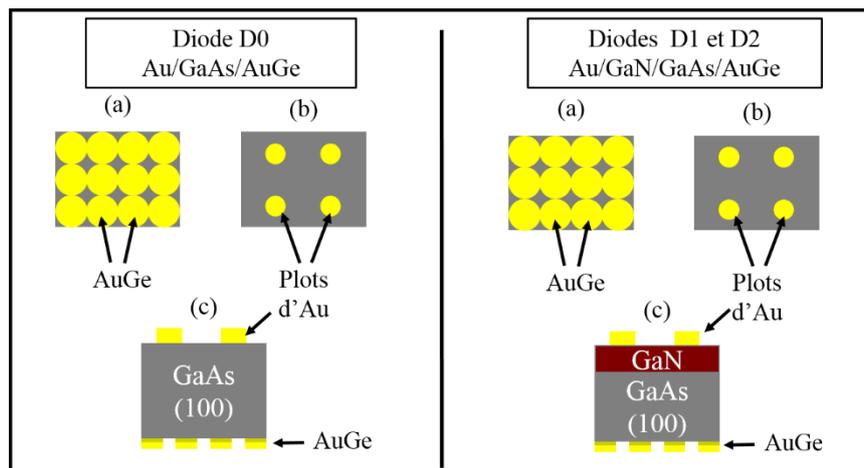


Figure 3.29 Schématisation des diodes réalisées sans et avec nitruration (a) vue face arrière, (b) vue face avant et (c) coupe transversale.

Un bon contact ohmique arrière est nécessaire afin de pouvoir caractériser la diode Schottky à base de GaAs comme nous pouvons le constater dans la littérature[55][56][57][58]. En effet, la structure de ces contacts ohmiques a évolué d'une configuration initiale comprenant un seul métal vers un empilement composé de plusieurs métallisations différentes. Les contacts réalisés dans ce travail ont été effectués par C. Varenne de l'équipe «Systèmes et Microsystèmes Capteurs Chimiques» de l'Institut Pascal, en se basant sur une procédure à plusieurs métallisations AuGe mise au point au laboratoire[59]. Cette étape consiste à déposer 100 Å d'au, puis 350 Å de Ge et finalement 1000 Å d'au à travers un cache en molybdène permettant la réalisation de plusieurs plots d'auGe sous une pression 10^{-4} Pa à l'aide d'un évaporateur sous vide. Après le dépôt, les substrats sont chauffés par paliers sous atmosphère réductrice H_2 à 200°C pendant 3 min, puis à 250°C et à 300°C pendant 1 min. En appliquant

une tension entre deux motifs, l'ohmicité du contact est vérifiée lorsque la courbe obtenue est une droite.

Diodes	Structures	Température de nitruration (°C)	Temps t (min)	Épaisseur de GaN (nm)
D0	Au/GaAs/AuGe	-	-	-
D1	Au/GaN/GaAs/AuGe	500	10	1.0
D2	Au/GaN/GaAs/AuGe	500	120	2.9

Tableau 3.8 Paramètres expérimentaux pour les deux nitrurations effectuées par la source ECR à une pression de 10^{-2} Pa pour deux temps de nitrurations différents pour D1 et D2.

Ensuite, nous avons nettoyé les substrats par le procédé chimique détaillé dans le paragraphe 2.1.1.2 du chapitre 2. Puis nous avons nitruré deux échantillons à l'aide de la source ECR dont les paramètres de nitruration sont donnés par le tableau 3.8. Finalement, en utilisant une source d'évaporation d'or disponible dans le bâti UHV, nous avons réalisé un contact métallique sur la face avant de la structure GaN/GaAs/AuGe en déposant 4 plots d'or à travers un cache en molybdène troué (diamètres de 0.6 mm). Ces plots ont des épaisseurs d'environ 100 nm. La vitesse de dépôt de ces plots d'or a été calibrée grâce à des mesures XPS. Pour les diodes Au/GaN/GaAs/AuGe, nous pouvons confirmer l'absence des contaminations aux deux interfaces GaN/GaAs et Au/GaN puisque les échantillons n'ont pas été exposés à l'air au cours du processus réalisé en face avant.

Nous résumons les étapes du processus de fabrication de ces diodes comme ci-dessous :

Ex-situ :

- Elaboration du contact ohmique AuGe sur la face arrière à l'aide d'un évaporateur et de recuits successifs
- Nettoyage chimique des substrats GaAs par le procédé détaillé dans le paragraphe 2.1.1.2 du chapitre 2

In-situ dans le bâti UHV :

- Nitruration de ces substrats par la source ECR à 500°C
- Dépôt des plots Au de diamètre 0.6 mm et d'épaisseur 100 nm

Dans la figure 3.30, nous présentons les caractéristiques I(V) en direct et en inverse pour les trois diodes D0, D1 et D2. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un banc de mesure «Keithley 2636». Le modèle thermoionique est, la plupart du temps, suffisant pour expliquer les caractéristiques des diodes Schottky. En utilisant ce modèle, nous avons pu extraire plusieurs paramètres électriques, tels que les valeurs de la hauteur de barrière ϕ_B , du coefficient d'idéalité n , de la résistance série R_s et du courant de saturation I_s .

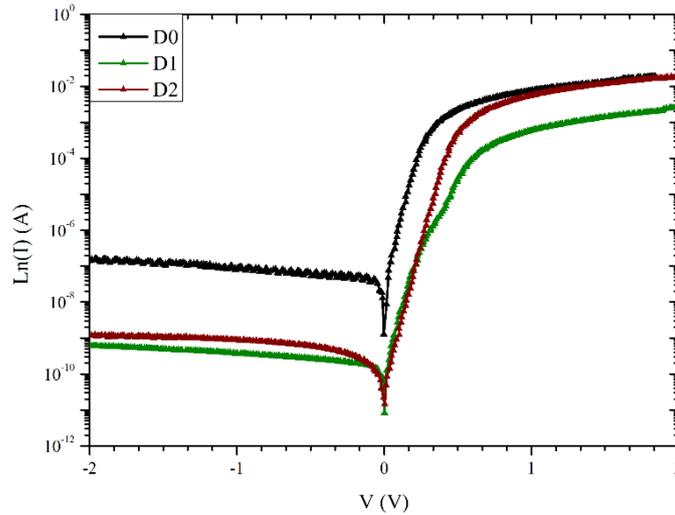


Figure 3.30 Caractéristiques I(V) des diodes D0, D1 et D2 à température ambiante.

	Diodes Schottky		
	D0	D1	D2
Facteur d'idéalité n	3.35	1.30	1.15
Courant de saturation I_s (A)	5.76×10^{-05}	2.21×10^{-10}	1.07×10^{-10}
Hauteur de barrière ϕ_b (eV)	0.45	0.78	0.80
Résistance série R_s (Ω)	2.81	136.01	85.34

Tableau 3.9 Paramètres électriques extraits à partir des caractéristiques I(V).

Dans le tableau 3.9, nous regroupons les valeurs des paramètres électriques extraits des caractéristiques I(V) pour chaque diode. Le facteur d'idéalité n qui traduit l'écart entre le comportement d'une structure réelle qui est perturbé par les états d'interface et une structure idéale (dans ce cas n vaut 1) a diminué de 3.35 pour la diode de référence D0 à 1.30 et 1.15 pour les deux diodes D1 et D2. Nous constatons donc une amélioration de ce paramètre lorsque le GaAs est nitruré. De plus, l'épaisseur de GaN semble jouer un rôle sur ce paramètre. En effet pour 2.9 nm de GaN, le coefficient d'idéalité n est plus faible que pour une épaisseur de 1 nm de GaN. Nous pouvons également remarquer une forte diminution du courant de saturation I_s de cinq ordres de grandeur et une amélioration de la hauteur de barrière de 0.45 à environ 0.80 après nitruration du GaAs. L'amélioration de ces différents paramètres électriques nous montre que l'interface GaN/GaAs réduit les états d'interface en comparaison d'une interface oxydée.

Cependant, la résistance série a augmenté de 2.81 Ω pour D0 à 136 et 85 Ω pour D1 et D2 respectivement. Cela peut être expliqué par le comportement semi-isolant de la couche non dopée de GaN créée puisque le gap de cette couche valant 3.23 eV est supérieur à celui du GaAs d'une valeur 1.41 eV.

Ces résultats montrent que notre processus de nitruration induit une amélioration des paramètres électriques des diodes Schottky à base de GaAs(100). Pour compléter les caractéristiques I(V) de ces diodes, il faudra faire varier les paramètres du processus de nitruration et identifier l'effet de la cristallisation de la couche de GaN comme nous l'avons déjà fait lors de notre étude en photoluminescence du GaAs. Également, des mesures C(V) seront essentielles pour pouvoir quantifier les densités d'états d'interface et de trouver le meilleur processus afin de les réduire.

Références

- [1] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Defect structure of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al₂O₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 6, pp. 3228, 1996.
- [2] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, A. Brown, T. H. Kim, C. Yi, D. N. Zakharov, and Z. Liliental-Weber, "Interfacial reactions during GaN and AlN epitaxy on 4H- and 6H-SiC(0001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 0219201, 2005.
- [3] Y. Kumagai, H. Murakami, A. Koukitu, K. Takemoto, and H. Seki, "Growth of Thick Hexagonal GaN Layer on GaAs(111)A Surfaces for Freestanding GaN by Metalorganic Hydrogen Chloride Vapor Phase Epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 7B, pp. L703, 2000.
- [4] B. H. Bairamov, O. Gürdal, A. Botchkarev, H. Morkoç, G. Irmer, and J. Monecke, "Direct evidence of tensile strain in wurtzite structure n-GaN layers grown on n-Si(111) using AlN buffer layers," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 24, pp. 16741, 1999.
- [5] M. H. Kim, Y. C. Bang, N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong, and S. J. Park, "Growth of high-quality GaN on Si(111) substrate by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 19, pp. 2858, 2001.
- [6] A. Ougazzaden, D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, T. Moudakir, S. Gautier, T. Aggerstam, S. Ould Saad, J. Martin, Z. Djebbour, O. Durand, G. Garry, A. Lusson, D. McGrouther, and J. N. Chapman, "Growth of GaN by metal organic vapor phase epitaxy on ZnO-buffered c-sapphire substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 5, pp. 944, 2008.
- [7] G. Monier, L. Bideux, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, M. Petit, J. L. Lábár, and M. Menyhárd, "Passivation of GaAs(001) surface by the growth of high quality c-GaN ultra-thin film using low power glow discharge nitrogen plasma source," *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 13–14, pp. 1093, 2012.
- [8] C. W. Tucker, "Low-energy electron diffraction from faceted surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 4, pp. 1988, 1967.
- [9] Y.-N. Yang and E. D. Williams, "The role of carbon in the faceting of silicon surfaces on the (111) to (001) azimuth," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 3, pp. 2481, 1990.
- [10] X. H. Zheng, Y. T. Wang, Z. H. Feng, H. Yang, H. Chen, J. M. Zhou, and J. W. Liang, "Method for measurement of lattice parameter of cubic GaN layers on GaAs(001)," *J. Cryst. Growth*, vol. 250, no. 3–4, pp. 345, 2003.
- [11] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog, "Identification of optical transitions in cubic and hexagonal GaN by spatially resolved cathodoluminescence," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, no. 4, pp. 1881, 1996.
- [12] D. J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schöttker, D. Schikora, and K. Lischka, "The near band edge photoluminescence of cubic GaN epilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 10, pp. 1311, 1997.
- [13] S. Strite, "An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom.*

- Struct.*, vol. 9, no. 4, pp. 1924, 1991.
- [14] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, and Y. Shiraki, "Photoluminescence properties of cubic GaN grown on GaAs(100) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 15, pp. 2067, 1997.
- [15] D. Xu, H. Yang, J. B. Li, D. G. Zhao, S. F. Li, S. M. Zhuang, R. H. Wu, Y. Chen, and G. H. Li, "Optical characterization of high-purity cubic GaN grown on GaAs(001) substrate by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, pp. 3025, 2000.
- [16] J. Ross, M. Rubin, and T. K. Gustafson, "Single crystal wurtzite GaN on (111) GaAs with AlN buffer layers grown by reactive magnetron sputter deposition," *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 10, pp. 2613, 1993.
- [17] J. Ross, M. Rubin, and T. K. Gustafson, "Crystalline growth of wurtzite GaN on (111) GaAs," *MRS Proc.*, vol. 242, pp. 457, 1992.
- [18] H. Okumura, S. Misawa, and S. Yoshida, "Epitaxial growth of cubic and hexagonal GaN on GaAs by gas-source molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 9, pp. 1058, 1991.
- [19] S.-C. Huang, H.-Y. Wang, C.-J. Hsu, J.-R. Gong, C.-I. Chiang, S.-L. Tu, and H. Chang, "Growth of Wurtzite GaN on (001)GaAs Substrates at Low Temperature by Atomic Layer Epitaxy," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, pp. 1281, 1998.
- [20] S. E. Hooper, C. T. Foxon, T. S. Cheng, L. C. Jenkins, D. E. Lacklison, J. W. Orton, T. Bestwick, A. Kean, M. Dawson, and G. Duggan, "Some aspects of GaN growth on GaAs (100) substrates using molecular beam epitaxy with an RF activated nitrogen-plasma source," *J. Cryst. Growth*, vol. 155, pp. 157, 1995.
- [21] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, and D. E. Lacklison, "Selective growth of zinc-blende, wurtzite, or a mixed phase of gallium nitride by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 12, pp. 1509, 1995.
- [22] H. X. Liu, Z. Z. Ye, H. X. Zhang, and B. H. Zhao, "Wurtzite GaN epitaxial growth on Si(111) using silicon nitride as an initial layer," *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, no. 11, pp. 1837, 2000.
- [23] A. Kikuchi, H. Hoshi, and K. Kishino, "Substrate Nitridation Effects on GaN Grown on GaAs Substrates by Molecular-Beam Epitaxy Using RF-Radical Nitrogen-Source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 1B, pp. 688, 1994.
- [24] K. Amimer, A. Georgakilas, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, D. Cengher, L. Toth, B. Pecz, and M. Calamiotou, "Single-crystal hexagonal and cubic GaN growth directly on vicinal (001)GaAs substrates by molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 18, pp. 2580, 2000.
- [25] H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, "Cubic dominant GaN growth on (001)GaAs substrates by hydride vapor phase epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Letters*, vol. 36, no. 1AB, pp. L1, 1997.
- [26] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, and T. S. Cheng, "Lattice parameters of gallium nitride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 1, pp. 73, 1996.

- [27] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, "The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 327, 1969.
- [28] B. Monemar, "Fundamental Energy Gap of *c*-GaN From Photoluminescence Excitation Spectra," vol. 10, no. 2, pp. 676, 1974.
- [29] O. Lagerstedt and B. Monemar, "Luminescence in epitaxial GaN: Cd," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 5, pp. 2266, 1974.
- [30] N. Thillosen, K. Sebald, H. Hardtdegen, R. Meijers, R. Calarco, S. Montanari, N. Kaluza, J. Gutowski, and H. Lüth, "The state of strain in single GaN nanocolumns as derived from micro-photoluminescence measurements," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 704, 2006.
- [31] P. R. Lefebvre, L. Lai, and E. A. Irene, "Comparison of the structure and electrical properties of thermal and plasma grown oxides on GaAs," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, no. 3, pp. 996, 1998.
- [32] P. A. Alekseev, P. Geydt, M. S. Dunaevskiy, E. Lähderanta, T. Haggrén, J. P. Kakko, and H. Lipsanen, "I-V curve hysteresis induced by gate-free charging of GaAs nanowires' surface oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 13, pp. 132104, 2017.
- [33] N. Han, F. Wang, J. J. Hou, F. Xiu, S. Yip, A. T. Hui, T. Hung, and J. C. Ho, "Controllable p-n switching behaviors of GaAs nanowires via an interface effect," *ACS Nano.*, vol. 6, pp. 4428, 2012.
- [34] P. Geydt, P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, T. Haggrén, J.-P. Kakko, E. Lähderanta, and H. Lipsanen, "Influence of surface passivation on electric properties of individual GaAs nanowires studied by current-voltage AFM measurements," *Lith. J. Phys.*, vol. 56, no. 2, pp. 92, 2016.
- [35] Z. X. Yang, Y. Yin, J. Sun, L. Bian, N. Han, Z. Zhou, L. Shu, F. Wang, Y. Chen, A. Song, and J. C. Ho, "Chalcogen passivation: An in-situ method to manipulate the morphology and electrical property of GaAs nanowires," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1, 2018.
- [36] Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani, and N. Shogo, "ESCA studies of Ga, As, GaAs, Ga₂O₃, As₂O₃ and As₂O₅," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 14, pp. 129, 1978.
- [37] M. A. Hoffbauer, J. B. Cross, and V. M. Bermudez, "Growth of oxide layers on gallium arsenide with a high kinetic-energy atomic oxygen Beam," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 21, pp. 2193, 1990.
- [38] Z. H. Lu, B. Bryskiewicz, J. McCaffrey, Z. Wasilewski, and M. J. Garham, "Ultraviolet-ozone oxidation of GaAs(100) and InP(100)," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 11, no. 6, pp. 2033, 1993.
- [39] V. M. Mikoushkin, V. V. Bryzgalov, E. A. Makarevskaya, A. P. Solonitsyna, and D. E. Marchenko, "Modification of the GaAs native oxide surface layer into the layer of the Ga₂O₃ dielectric by an Ar⁺ ion beam," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 344, pp. 149, 2018.
- [40] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Electron Inelastic Mean Free Paths.," *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, no. 3, pp. 165, 1994.

- [41] D. Ensling, R. Hunger, D. Kraft, T. Mayer, W. Jaegermann, M. Rodriguez-Girones, V. Ichizli, and H. L. Hartnagel, "Pulse plating of Pt on n-GaAs(100) wafer surfaces: Synchrotron induced photoelectron spectroscopy and XPS of wet fabrication processes," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 200, pp. 432, 2003.
- [42] G. C. Smith and A. K. Livesey, "Maximum entropy: A new approach to non-destructive deconvolution of depth profiles from angle-dependent XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 19, no. 1–12, pp. 175, 1992.
- [43] T. Ishikawa and H. Ikoma, "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of the Oxide of GaAs," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 3981, 1992.
- [44] B. J. Skromme, S. S. Bose, B. Lee, T. S. Low, T. R. Lepkowski, R. Y. DeJule, G. E. Stillman, and J. C. M. Hwang, "Characterization of high-purity Si-doped molecular beam epitaxial GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 12, pp. 4685, 1985.
- [45] J. Pastarnak, J. Oswald, M. Laznicka, A. Bosacchi, and A. Salokative, "The Photoluminescence Spectra of Thin Si-Doped GaAs Layers Grown by MBE," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 118, pp. 567, 1990.
- [46] I. Szafranek, M. A. Plano, M. J. McCollum, S. A. Stockman, S. L. Jackson, K. Y. Cheng, and G. E. Stillman, "Growth-induced shallow acceptor defect and related luminescence effects in molecular beam epitaxial GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 2, pp. 741, 1990.
- [47] K. Kudo, Y. Makita, I. Takayasu, T. Nomura, T. Kobayashi, T. Izumi, and T. Matsumori, "Photoluminescence spectra of undoped GaAs grown by molecular-beam epitaxy at very high and low substrate temperatures," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 888, 1986.
- [48] D. M. Tricker, P. D. Brown, T. S. Cheng, C. T. Foxon, and C. J. Humphreys, "A TEM study of substrate pitting during the MBE growth of GaN on GaAs and GaP substrates," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123–124, pp. 22, 1998.
- [49] J. R. Waldrop, R. W. Grant, S. P. Kowalczyk, and E. A. Kraut, "Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by X-ray photoemission spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 3, no. 3, pp. 835, 1985.
- [50] S. Jiang, G. He, M. Liu, L. Zhu, S. Liang, W. Li, Z. Sun, and M. Tian, "Interface Modulation and Optimization of Electrical Properties of HfGdO/GaAs Gate Stacks by ALD-Derived Al₂O₃ Passivation Layer and Forming Gas Annealing," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 1700543, 2018.
- [51] S. A. Ding, S. R. Barman, K. Horn, H. Yang, B. Yang, O. Brandt, and K. Ploog, "Valence band discontinuity at a cubic GaN/GaAs heterojunction measured by synchrotron-radiation photoemission spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 18, pp. 2407, 1997.
- [52] J. R. Waldrop and R. W. Grant, "Measurement of AlN/GaN(0001) heterojunction band offsets by X-ray photoemission spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 20, pp. 2879, 1996.
- [53] X. Zhang and S. Ptasinska, "Electronic and chemical structure of the H₂O/GaN(0001)

- interface under ambient conditions,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 24848, 2016.
- [54] Y. P. Varshni, “Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors,” *Physica*, vol. 34, pp. 149, 1967.
- [55] S. J. Pearton, C. S. Wu, M. Stavola, F. Ren, J. Lopata, W. C. Dautremont-Smith, S. M. Vernon, and V. E. Haven, “Hydrogenation of GaAs on Si: Effects on diode reverse leakage current,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 7, pp. 496, 1987.
- [56] D. Korucu, A. Turut, and A. Semsettin, “The origin of negative capacitance in Au/n-GaAs Schottky barrier diodes (SBDs) prepared by photolithography technique in the wide frequency range,” *Curr. Applied Phys.*, vol. 13, pp. 1101, 2013.
- [57] K. C. Hwang and S. S. Li, “A study of new surface passivation using $P_2S_5/(NH_4)_2S$ on GaAs Schottky barrier diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 4, pp. 2162, 1990.
- [58] M. Soylu and F. Yakuphanoglu, “Analysis of barrier height inhomogeneity in Au/n-GaAs Schottky barrier diodes by Tung model,” *J. Alloys Compd.*, vol. 506, no. 1, pp. 418, 2010.
- [59] C. Varenne, A. Ndiaye, J. Brunet, G. Monier, L. Spinelle, A. Pauly, L. Bideux, B. Lauron, and C. Robert-Goumet, “Comparison of InP Schottky diodes based on Au or Pd sensing electrodes for NO_2 and O_3 sensing,” *Solid. State. Electron.*, vol. 72, pp. 29, 2012.

Conclusion Générale

Malgré le grand nombre d'études réalisées sur l'arséniure de gallium GaAs depuis cinquante ans, la faible qualité électronique et optique de la surface oxydée du GaAs continue d'être un problème difficile à résoudre et freine l'avancement de la technologie du GaAs. En effet, la présence de cette couche d'oxyde natif induit des densités élevées d'états d'interface ce qui provoque un fort ancrage du niveau de Fermi au milieu du gap. Ces états générés peuvent se comporter comme des centres de recombinaison non radiative et les différents états d'oxyde formé en surface piègent la majorité des porteurs de charge menant à une réduction des performances des dispositifs à base de GaAs. Dans ce travail nous avons présenté une solution permettant de réduire ces effets indésirables en passivant la surface du GaAs par nitruration par plasma N_2 .

Dans un premier temps, nous avons ainsi étudié par AR-XPS les différentes étapes impliquées dans le processus de nitruration par plasma N_2 de la surface de GaAs(100) et nous avons montré que la température de nitruration est un paramètre important qui modifie la composition chimique des couches de GaN créées. En effet, à une faible température de nitruration $T < 500^\circ C$, un excès d'azote et une quantité d'arsenic libre ont été observée dans la couche de GaN élaborée. Par contre à $T = 500^\circ C$, une couche de GaN pure a été obtenue. Cette étude AR-XPS couplée à des simulations DFT a permis de montrer que ce processus est basé sur l'interdiffusion des atomes d'azote incidents et des atomes d'arsenic du substrat. Nous avons ainsi confirmé que ce processus est auto-limitant et que la vitesse de croissance du GaN créé en utilisant une source GDS (générant des ions N^+ et N_2^+) est plus grande que celle obtenue par une source ECR (produisant des atomes d'azote radicalaire) grâce à un nouveau modèle cinétique.

Nous avons montré que la structure des couches de GaN créée par les deux sources GDS et ECR n'est pas identique après sa cristallisation par un recuit à $620^\circ C$. En effet, dans le cas de l'utilisation de la source GDS, des cristallites de structure cubique de GaN ayant une forme pyramidale à 4 faces orientées suivant la direction (110) sont créés à la surface du GaAs(100). Par contre, en utilisant la source ECR, nous avons montré pour la première fois la formation d'une couche de GaN wurtzite sur GaAs(100) par exposition à un plasma d'azote radicalaire. Des mesures de photoluminescence ont révélé que cette couche de GaN wurtzite possède une forte contrainte en tension.

Afin d'évaluer l'effet de cette couche de GaN créée, nous avons réalisé une étude de l'exposition à l'air des substrats GaAs(100) nitrurés. Nous avons trouvé que pour limiter la diffusion des oxydes (As_2O_3 , As_2O_5 et Ga_2O_3) à l'interface GaN/GaAs, il fallait réaliser une couche mince de GaN à haute température ($> 400^\circ C$) avec une épaisseur supérieure à 1.5 nm environ. En effet, la meilleure passivation chimique du GaAs a été obtenue par la couche de GaN formée à $500^\circ C$ et cristallisée, créée par la source ECR.

Nous avons également montré une amélioration pour tous les échantillons du rendement de photoluminescence du GaAs(100) grâce à cette couche mince de GaN créée en surface. Nous avons identifié ainsi le processus optimum pour un rendement maximal de photoluminescence du GaAs(100) qui est la nitruration par la source ECR à température ambiante suivie de la cristallisation de la couche de GaN. Ce rendement est multiplié d'un facteur 15 par rapport à un échantillon oxydé.

L'étude des offsets de bande a révélé que les électrons et les trous sont confinés dans le GaAs(100) pour le cas d'une hétérojonction *h*-GaN/GaAs(100) de type I amenant une meilleure passivation du GaAs(100). Par contre pour une hétérojonction *c*-GaN/GaAs(100), les électrons pourront se déplacer vers la couche de GaN créée. Pour finir l'étude de la nitruration, nous avons montré que les propriétés électriques des diodes Schottky à base de GaAs sont améliorées grâce à cette couche mince de GaN créée en surface du GaAs entraînant un meilleur fonctionnement en comparaison des diodes non traités.

Par la suite, il sera intéressant de faire des mesures de photoluminescence résolue en temps (TRP) et des mesures micro-luminescence polarisée pour déterminer la durée de vie et la longueur de diffusion des porteurs de charge en surface du GaAs avant et après nitruration. De plus, des mesures de capacité-tension sur des diodes Schottky à base de GaAs nitruré et des simulations DFT sur des hétérostructures GaN/GaAs pourront donner des renseignements sur les densités d'états d'interface de GaN/GaAs.

Des mesures AR-XPS effectuées en utilisant des radiations synchrotrons amèneront plus de précision pour localiser les atomes d'arsenic libres et les états d'oxydes dans les substrats de GaAs nitrurés. Également, des mesures HR-TEM sont en cours de réalisation pour identifier la structure de l'interface GaN/GaAs qui pourra nous expliquer le passage d'un substrat GaAs cubique à une couche de GaN wurtzite.

Par ailleurs, les résultats de ce travail sont en cours de transposition à la passivation des nanofils GaAs élaborée par HVPE par l'équipe «3VAH» à l'Institut Pascal. Les premiers résultats de mesures de micro-photoluminescence résolues spatialement ont montré des records de longueurs de diffusion de charges et de spin de 7.2 et 7 μm respectivement. Ceci prouve une nouvelle fois l'efficacité de notre méthode de passivation de la surface du GaAs.

Annexe 1 Dispositifs expérimentaux

A1.1 Description du bâti ultra vide	119
A1.1.1 Chambre d'introduction	119
A1.1.2 Chambre de préparation	119
A1.1.2.1 Cellules de nitruration	119
A1.1.2.1.a Source de type plasma à décharge (GDS source)	119
A1.1.2.1.b Source de type résonance cyclotron électronique	120
A1.1.2.2 Porte échantillon chauffant	121
A1.1.3 Chambre d'analyse	122
A1.1.3.1 Source de rayons X	122
A1.1.3.2 Analyseur hémisphérique (HSA)	122
A1.1.3.2.a Les lentilles électrostatiques d'entrée.....	123
A1.1.3.2.b Hémisphères concentriques.....	124
A1.1.3.2.c Système d'amplification.....	125
A1.2 Système de pompage et contrôle de vide	126
A1.2.1 Pompes à palettes	126
A1.2.2 Pompes à spirales	127
A1.2.3 Pompes turbo-moléculaires	127
A1.2.4 Pompe ionique.....	127
A1.2.5 Mesure de vide	127

Annexe 2 Techniques d'analyses utilisées

A2.1 Spectroscopies de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	129
A2.2 Diffraction des électrons lents (LEED)	132
A2.3 Spectroscopie de photoluminescence (PL)	135

Annexe 3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

A3.1 Théorie de Thomas-Fermi	137
A3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	137
A3.3 Equations de Kohn-Sham.....	138
A3.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	139
A3.5 Résolution des équations Kohn Sham.....	139

A3.6 Principe variationnel.....	140
A3.7 Base des ondes planes	141
A3.8 Pseudopotentiels	142

Annexe 1 Dispositifs expérimentaux

Nous allons décrire dans cette annexe, les différents éléments formant le dispositif expérimental utilisé durant ce travail. Nous détaillerons les trois chambres formant le bâti et le système de pompage permettant d'atteindre l'ultra vide nécessaire pour étudier les surfaces des matériaux dans un environnement propre et contrôlé.

A1.1 Description du bâti ultra vide

Le bâti est formé de trois chambres : la chambre d'introduction, de préparation et d'analyse et d'une canne de transfert permettant de positionner l'échantillon dans l'une ou l'autre des chambres. Ces dernières sont séparées par des vannes.

A1.1.1 Chambre d'introduction

La chambre d'introduction est placée entre la canne de transfert et la chambre de préparation. Elle sert d'une part à introduire l'échantillon rapidement et d'autre part d'éviter de mettre à l'air les deux autres chambres. Elle est reliée à deux pompes : une pompe primaire et une autre turbomoléculaire. Elle possède, de plus, un volume plus petit que les deux autres afin procéder à une introduction rapide des échantillons. Ainsi, l'échantillon se trouve dans un vide poussé quelques dizaines de minutes après son nettoyage chimique.

A1.1.2 Chambre de préparation

Cette chambre est mise en place pour nettoyer et structurer la surface des échantillons. Suite à un bombardement ionique d'argon, nous pouvons ôter les contaminations de surface dues à l'exposition des échantillons à l'air. Cette exposition entraîne la formation de couches physisorbées de type oxydes de carbone et un phénomène d'oxydation qui fait apparaître des liaisons covalentes plus stables. Les ions Ar^+ utilisés possèdent une énergie leur permettant de rentrer en collision avec la surface contaminée. Le carbone et l'oxygène présents à la surface sont ainsi éliminés. De plus, cette chambre est équipée de deux cellules de nitruration, de trois cellules d'évaporation (gallium, or et nickel) et d'un porte échantillon chauffant (25-700°C). Ces équipements seront utilisés pour la structuration de la surface des échantillons selon l'étude envisagée. Le fonctionnement de ces équipements est détaillé par la suite.

A1.1.2.1 Cellules de nitruration

Pour notre étude, nous avons utilisé deux cellules de nitruration : une source de type plasma à décharge nommée GDS (Glow Discharge Source) produisant principalement des ions N_2^+ , N^+ et une autre source de type MPS-ECR (Mini-Plasma-Source Electron Cyclotron Resonance) capable de réduire les espèces ioniques émises à l'aide d'une plaque en nitrure de bore placée en sortie de la source. L'utilisation de ces deux sources, nous a permis de comparer la qualité des couches nitrurées par des ions azote d'une part et des atomes azote radicalaires d'autre part.

A1.1.2.1.a Source de type plasma à décharge (GDS source)

Le principe de cette source comme son nom l'indique est de créer un plasma en se basant sur une décharge électrique. Dans ce cas, une haute tension de 2.5 kV est appliquée entre une anode constituée par un cylindre en acier inoxydable et une cathode liée à l'enceinte sous ultra-vide placée à la masse pour assurer cette décharge. Les électrons quittant l'anode entrent

en collision avec les molécules de diazotes N_2 introduites par une micro-fuite. Les liaisons N-N sont par ce biais cassées et des ions azote chargés positivement N_2^+ , N^+ sont créés (figure A1.1). Les ions s'échappent de la source à l'aide d'une différence de pression entre la source et l'enceinte pompée par une pompe turbo-moléculaire et se dirigent vers l'échantillon.

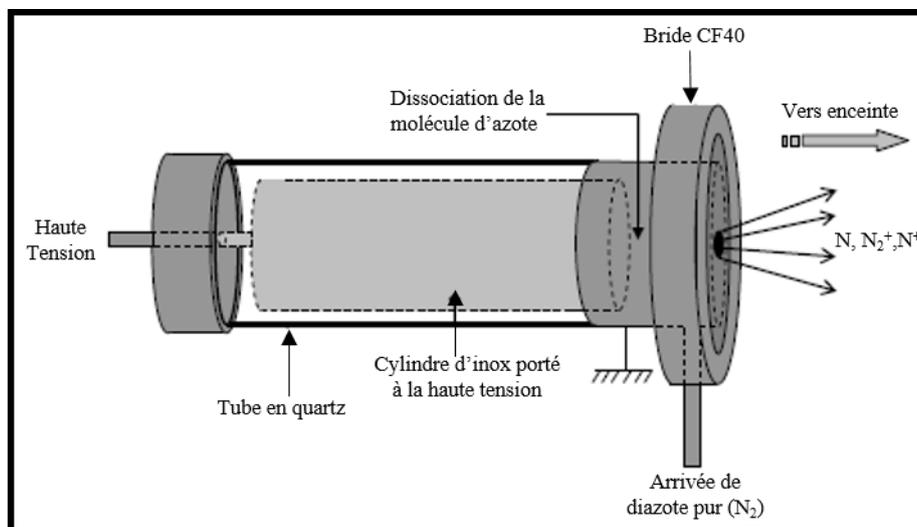


Figure A1.1 Schématisation de la source de type plasma à décharge (GDS).

A1.1.2.1.b Source de type résonance cyclotron électronique

La source de type ECR utilisée au cours de ce travail est nommée MPS-ECR (Mini-Plasma-Source Electron Cyclotron Resonance) et est de marque SPECS. Ces différentes composantes sont présentées sur la figure A1.2.

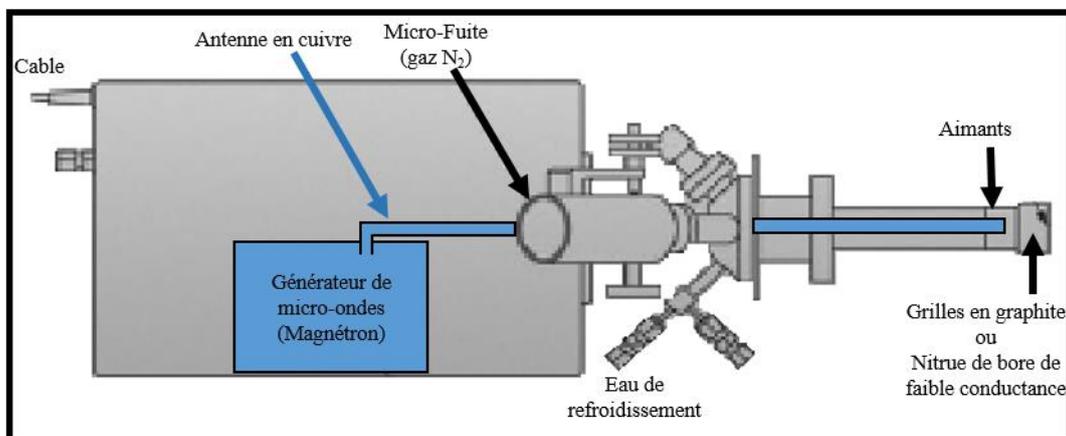


Figure A1.2 Schématisation de la source MPS-ECR de marque SPECS.

Un magnétron produit des micro-ondes de fréquence 2.45 GHz. Ces dernières sont guidées par une antenne de cuivre refroidie par un écoulement d'eau vers une chambre à décharge qui est entourée par un quadripôle magnétique créant un champ magnétique comme le montre la figure A1.3. Ce champ est capable de transférer la puissance radiofréquence aux électrons à travers un mécanisme appelé résonance cyclotron électronique. Ces électrons suivent un mouvement en spirale permettant d'augmenter la probabilité de collision avec les molécules de N_2 introduites par une micro-fuite. Ainsi le confinement de ces électrons implique la brisure des molécules de diazote en produisant des atomes d'azote radicalaire et des ions azote

chargés positivement localisés dans un plasma. Cette source peut fonctionner suivant trois modes :

- mode à faisceau d'ions : deux grilles extractrices sont utilisées. La première en contact avec le plasma est la grille d'anode où une tension positive est appliquée. L'autre grille extérieure représente l'extracteur soumis à une tension négative.
- mode hybride : pour une extraction maximale du courant ionique à faibles énergies, deux grilles de molybdène et une plaque diélectrique trouée sont disponibles. La plaque diélectrique est placée le plus près possible du plasma et est en contact direct avec la première grille (grille anode). La deuxième grille (extractrice) est espacée de 1 mm par rapport à la première grille. L'espacement rapproché limite l'énergie ionique maximale. Ceci est cohérent avec l'objectif d'avoir des grilles hybrides permettant la commutation entre les modes atomiques purs et les modes atomiques avec certains ions ajoutés.
- mode à faisceau d'atomes : les grilles sont remplacées par un tube de nitrure de bore de faible conductance. Les ions sont largement empêchés de sortir de la source et le courant résiduel est très faible. Une tension en sortie de la source est appliquée pour piéger les ions.

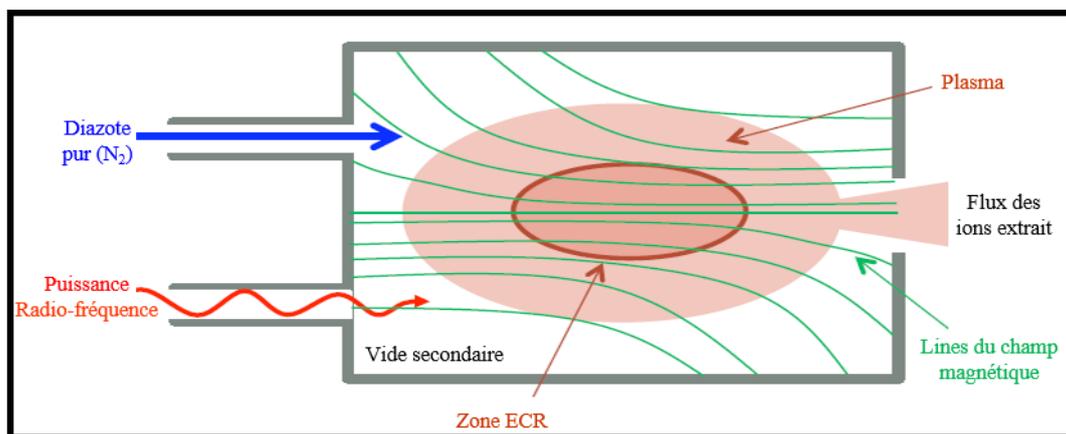


Figure A1.3 Schématisation d'une chambre plasma à micro-ondes.

A1.1.2.2 Porte échantillon chauffant

Le processus de nitruration étudié lors de ce travail nécessite de travailler à des températures d'échantillon comprises entre 25°C et 600°C. Le porte échantillon utilisé est constitué d'un système de chauffage permettant d'atteindre une température de 650°C. Il est composé de deux parties. La première est en forme rectangulaire de hauteur 25 mm et de largeur 15 mm en molybdène sur laquelle l'échantillon à étudier est fixé. L'espace dans lequel l'échantillon est fixé mesure 15×10mm². Ce porte-échantillon vient s'insérer dans une glissière en acier inoxydable amagnétique fixée sur un bloc en céramique dans lequel serpente un filament de tantale. En faisant circuler un courant dans le filament, le porte-échantillon ainsi que l'échantillon sont chauffés par rayonnement. Ce système est fixé au bout de la tige d'un manipulateur permettant les déplacements en x, y, et z et la rotation suivant l'axe de la tige.

Pour contrôler la température, un thermocouple de type K est placé sur la glissière le plus près possible de l'échantillon. Une étape de calibration de la température a été nécessaire. Celle-ci a été réalisée à l'aide d'un pyromètre optique (plage de mesure 50 à 450°C). En relevant simultanément les températures mesurées par le thermocouple K et le pyromètre pointé sur

l'échantillon, cette calibration a permis d'établir une relation entre la température mesurée par le thermocouple K et la température réelle de l'échantillon:

$$T_{\text{échantillon}} = 1.5 \times T_{\text{mesurée}} \quad (1.3)$$

A1.1.3 Chambre d'analyse

A1.1.3.1 Source de rayons X

Les rayons X peuvent être obtenus soit par rayonnement synchrotron d'énergie variable comprise entre 40 et 10000 eV, soit par une source à rayons X d'énergie fixe. Notre bâti est équipé d'une source X à double anodes, l'une en aluminium ($h\nu=1486.6$ eV) et l'autre en magnésium ($h\nu=1253.6$ eV) de modèle DAR 400 Omicron (figure A1.4).

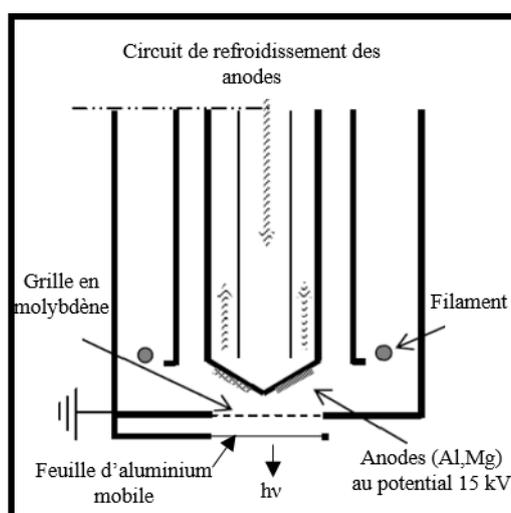


Figure A1.4 Schématisation d'une source à rayons X à double anodes.

Le principe repose sur l'émission des électrons par un filament incandescent. Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel de 15 kV entre le filament et l'anode. Ils ionisent les atomes de l'anode qui émettent un rayonnement X caractéristique du matériau qui la constitue (Al ou Mg). De plus, lorsque les électrons pénètrent la surface de l'anode, ils sont fortement ralentis. Ce ralentissement implique également un dégagement d'énergie sous forme d'émission d'un rayonnement X appelé Bremsstrahlung (rayonnement de freinage = rayonnement parasite) qui constitue le niveau de fond. Ce rayonnement est en partie filtré par une feuille mince d'aluminium. Pour notre analyse, nous utilisons l'anode de magnésium car les raies d'émission sont fines ce qui engendre une meilleure résolution des spectres XPS obtenus. Cette anode Mg délivre une raie d'émission principale $K\alpha$ à une énergie égale à 1253.6 eV. De manière à refroidir la source X, le système est constitué d'un circuit refroidi d'eau dé-ionisée, très peu conductrice (résistance de l'ordre de $10^8 \Omega$) évitant ainsi les pertes de courant.

A1.1.3.2 Analyseur hémisphérique (HSA)

Différents types d'analyseurs tels que l'analyseur à champ retardateur (RFA), l'analyseur à miroirs cylindriques (CMA) et l'analyseur hémisphérique (HSA) sont capables de collecter les électrons émis par une surface d'un matériau bombardée par des rayons X. L'analyseur utilisé dans notre bâti est un analyseur hémisphérique électrostatique de rayon 125 mm de marque Omicron connu sous le nom EA125. La figure A1.5 représente les principales composantes de

cet analyseur telles que les lentilles d'entrée électrostatiques, les deux hémisphères concentriques, les channeltrons et un système de comptage situé en sortie de l'analyseur. Il peut être utilisé en deux modes, le premier à facteur retardateur constant (CRR) et l'autre à une énergie de passage constante (CAE). Un système informatique lié à l'analyseur permet le passage d'un mode à un autre :

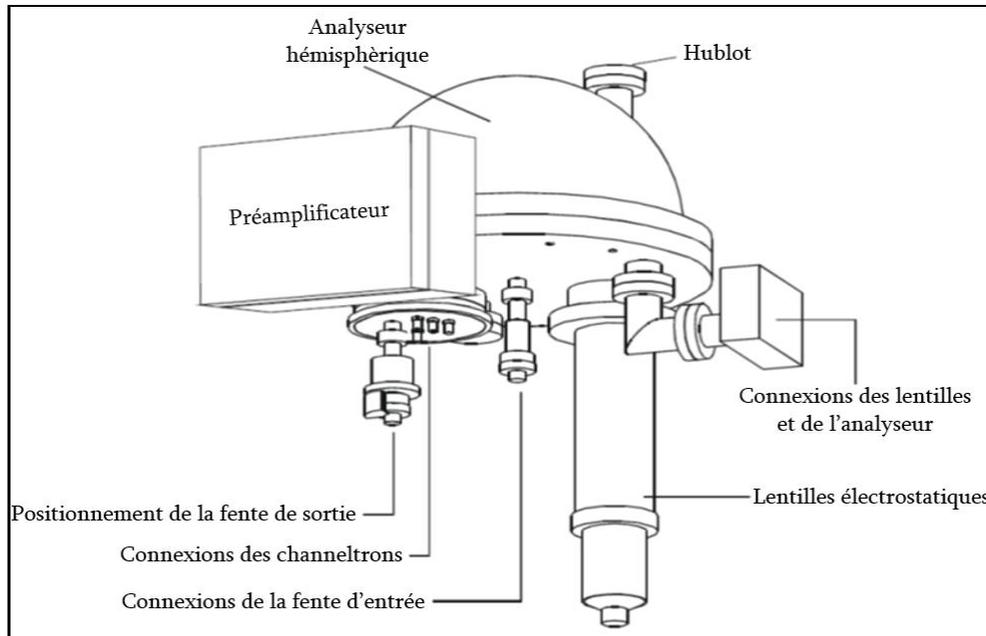


Figure A1.5 Schématisation d'un analyseur hémisphérique HSA

Mode à facteur retardateur constant (Constant Retard Ratio CRR)

- En utilisant ce mode, les électrons émis de l'échantillon et collectés par l'analyseur sont ralentis à son entrée par les lentilles électrostatiques d'un rapport constant entre l'énergie cinétique des électrons et l'énergie de passage dans l'analyseur. Afin de maintenir ce rapport constant, l'énergie de passage de l'analyseur varie d'une manière continue durant l'analyse.

Mode à énergie de passage constante (Constant Analyser Energy CAE)

- Le principe de ce mode consiste à maintenir l'énergie de passage constante dans l'analyseur. Cela est possible en modifiant le potentiel appliqué aux systèmes de lentilles d'entrée. Par conséquent, l'énergie cinétique des électrons détectés change. Le choix de cette valeur affecte la qualité du spectre enregistré car la résolution dépend de l'énergie de passage. Par exemple, une valeur basse de cette énergie de passage entre 10 eV et 20 eV induit une résolution importante mais un signal plus faible par rapport à une énergie de passage élevée proche de 50 eV.

A1.1.3.2.a Les lentilles électrostatiques d'entrée

Dans l'analyseur EA125, une lentille électrostatique d'entrée permet la collection et la focalisation des électrons émis par une surface après excitation par des rayons X. Généralement une lentille électrostatique est composée par une succession de plusieurs électrodes. Dans le cas de notre analyseur, il y a trois électrodes de formes cylindriques placées en respectant un petit écart entre elles. En appliquant différents potentiels sur ces

cylindres, des champs électrostatiques sont générés agissant sur la trajectoire des particules chargées. De ce fait, ces électrodes focalisent les particules à l'entrée des deux hémisphères comme le montre la figure A1.6.

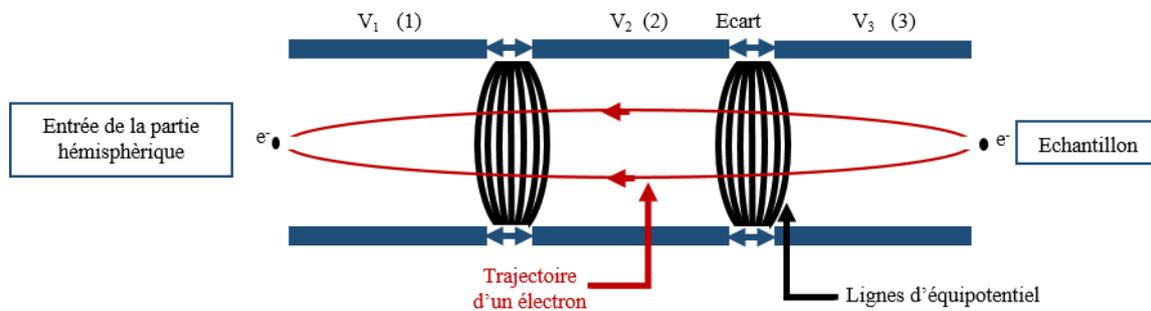


Figure A1.6 Trajectoire d'un électron émis par une surface dans une lentille à trois électrodes.

Ainsi, la trajectoire des particules dépend de ces différentes tensions. Cependant, l'électrode centrée (2) possède un rôle très important pour ajuster la trajectoire de l'électron et l'amener à l'entrée de la partie hémisphérique. Pour cela, le potentiel V_2 appliquée à cette électrode est réglée en fonction des valeurs des potentiels V_1 et V_3 . Deux fonctions différentes sont alors possibles :

- Pour le cas où les deux potentiels V_1 et V_3 sont égaux. En faisant varier le potentiel V_2 , le faisceau d'électrons sera focalisé à l'entrée de la partie hémisphérique. Le système sera une lentille à trois éléments symétriques qui focalise les électrons en conservant leurs énergies. Il est connu sous le nom de lentille d'Einzel[1].
- Si les deux potentiels V_1 et V_3 sont différents, le potentiel V_2 est choisi d'une part pour accélérer l'électron qui ne possède pas assez d'énergie pour atteindre l'entrée des hémisphères et d'autre part pour décélérer l'électron possédant un excès d'énergie.

A1.1.3.2.b Hémisphères concentriques

Les deux hémisphères présents dans notre analyseur sont fabriqués en acier inoxydable amagnétique usiné avec une grande précision. Ils sont placés d'une manière concentrique. La figure A1.7 montre le positionnement concentrique des deux hémisphères (h_1) et (h_2) ayant comme rayon interne et externe R_1 et R_2 respectivement.

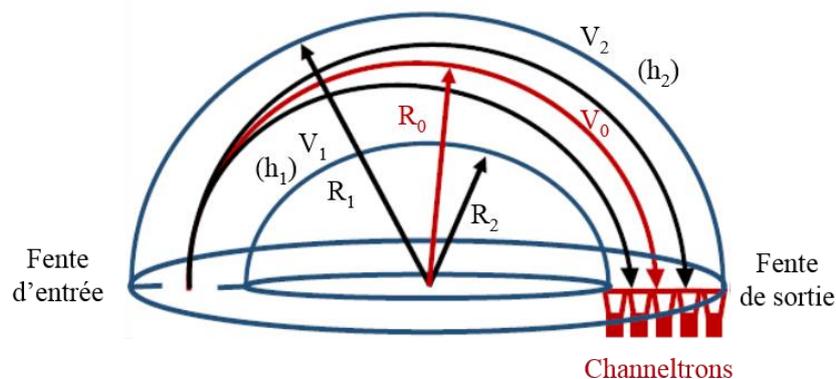


Figure A1.7 Schématisation de la partie hémisphérique de l'analyseur HSA EA125.

Deux potentiels V_1 et V_2 sont appliqués aux deux hémisphères (h_1) et (h_2) respectivement. Le potentiel V_1 est positif et V_2 est négatif par rapport à V_0 qui est la médiane équipotentielle entre les deux hémisphères. Ainsi le potentiel appliqué entre (h_1) et (h_2) est négatif. Pour que l'électron prenne une trajectoire convenable pour passer entre ces deux hémisphères et arrive aux channeltrons, une relation entre l'énergie de passage E_p et les potentiels V_1 et V_2 est établie par l'équation (1.1), il en résulte l'équation (1.2) donnant le potentiel médian V_0 :

$$V_i = E_p \left(2 \frac{R_0}{R_i} - 1 \right) \quad \text{avec } i = 1, 2 \quad (1.1)$$

$$eV_0 = e(V_2 - V_1) = E_p \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad \text{avec } R_0 = (R_1 + R_2)/2 \quad (1.2)$$

Plusieurs fentes de différentes formes et de différentes tailles sont disponibles à l'entrée et à la sortie de cette partie hémisphérique. La figure A1.8 schématise les cinq fentes d'entrée et les trois fentes de sortie qui peuvent être sélectionnées. Ainsi, le tableau A1.1 présente les dimensions de toutes ces fentes en donnant leur largeur dans la direction de dispersion énergétique. Le passage d'une fente à une autre se fait mécaniquement.



Figure A1.8 Fentes disponibles à l'entrée et à la sortie de l'analyseur HSA EA125.

Fente d'entrée	Dimensions (mm)	Largeur dans la direction de dispersion énergétique (W1)
FE 1	6×12	6 mm
FE 2	Diamètre 6	6 mm
FE 3	Diamètre 2	2 mm
FE 4	Diamètre 1	1 mm
FE 5	1×12	1 mm
Fente de sortie	Dimensions (mm)	Largeur dans la direction de dispersion énergétique (W1)
FS 1	1×10	1 mm
FS 2	2×10	2 mm
FS 3	5×10	5 mm

Tableau A1.1 Dimensions des fentes disponibles à l'entrée et à la sortie de l'analyseur HSA EA125[2].

A1.1.3.2.c Système d'amplification

Le nombre d'électrons transmis par l'analyseur est très faible. Ainsi le signal obtenu est difficile à détecter. Il est alors nécessaire de choisir un système d'amplification pour résoudre ce problème. Ce dernier est constitué de cinq photomultiplicateurs d'électrons (channeltrons)

positionnés dans le plan de sortie de l'analyseur. Et chaque channeltron est associé à une fente de sortie.

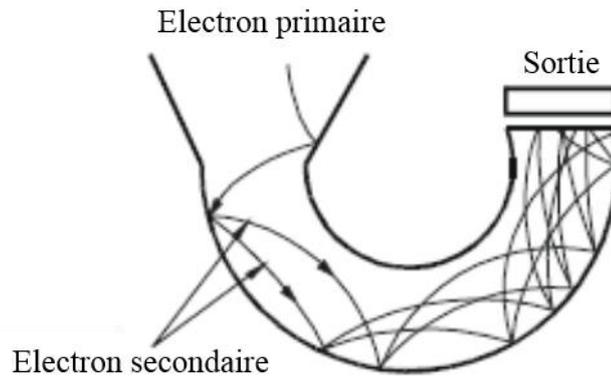


Figure A1.9 Schématisation montrant le principe d'amplification par un channeltron[2].

Chaque électron sortant de la partie hémisphérique de l'analyseur entre dans un channeltron et génère des électrons secondaires qui à leur tour produisent d'autres électrons comme le montre la figure A1.9. Ces électrons sont accélérés par une tension positive allant de 2 kV à 3 kV vers la sortie. Cela permet d'avoir une cascade d'électrons à la sortie donnant une impulsion de courant faible. Cette dernière est dirigée vers un préamplificateur puis vers un compteur qui permet la construction du spectre.

A1.2 Système de pompage et contrôle de vide

Le vide très poussé, appelé ultra-vide est obtenu en utilisant différents types de pompes. La figure A1.10 résume les plages d'utilisation des différentes pompes.

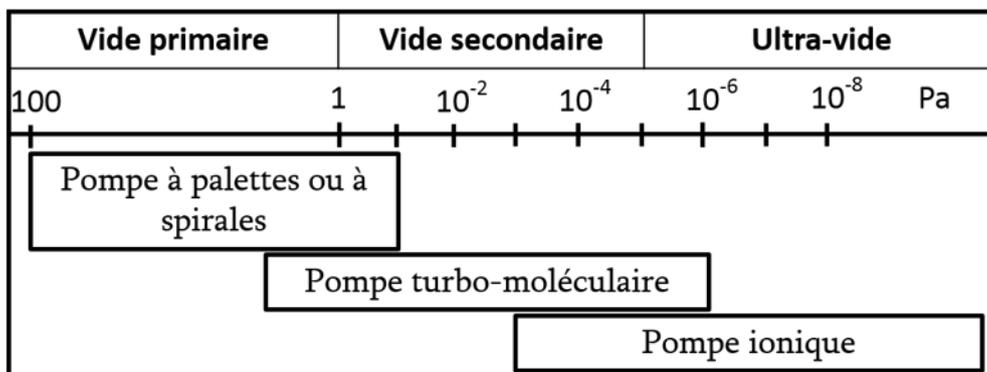


Figure A1.10 Plages d'utilisation des différentes pompes ainsi que les différents domaines de vide correspondant.

A1.2.1 Pompes à palettes

Ce type de pompes emprisonne le gaz à expulser dans une chambre appelée stator. Un rotor cylindrique, muni de palettes, tournant de manière décentrée dans la chambre stator comprime les particules de gaz puis les évacue vers l'extérieur. La pompe à palettes utilisée dans ce travail est équipée d'un filtre à zéolithes placé entre la pompe et l'enceinte de façon à prévenir toutes remontées d'huile dans l'enceinte. Cette pompe permet de passer de la pression atmosphérique à une pression de 10^{-1} Pa.

A1.2.2 Pompes à spirales

Le principe de fonctionnement de ces pompes est basé sur deux spirales identiques. L'une est fixe et l'autre possède un mouvement elliptique. Les gaz sont aspirés aux abords de la spirale puis sont comprimés entre les deux spirales avant d'être acheminés vers le centre pour être enfin évacués. Ces pompes à spirales assurent un pompage primaire de la pression atmosphérique jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-1} Pa.

A1.2.3 Pompes turbo-moléculaires

Des pompes turbo-moléculaires sont couplées à la chambre d'introduction et à la chambre de préparation. Elles sont constituées d'une turbine composée d'un empilement de rotors et stators à ailettes, tournant à très grande vitesse (pouvant aller jusqu'à 10.000 tr/min). Les pompes turbo-moléculaires ne fonctionnent qu'avec une pression faible en sortie d'environ 10^{-1} Pa. Ainsi, l'utilisation d'une pompe à vide turbo-moléculaire nécessite d'être couplée à une pompe à palettes.

Durant le pompage secondaire, l'enceinte est étuvée par des rubans chauffants et une lampe UV amenant une température de 100°C . Afin d'homogénéiser ce chauffage, du papier aluminium recouvre l'ensemble de l'enceinte. Cela permet la désorption des particules des parois de l'enceinte ce qui permet d'atteindre un vide secondaire allant jusqu'à 10^{-7} Pa.

A1.2.4 Pompe ionique

Une pompe dite pompe ionique est reliée à la chambre d'analyse. Cette pompe combine deux phénomènes. Au départ, le gaz restant est ionisé par une tension de quelques kV entre une anode multicellulaire formée par de petits cylindres en acier inoxydable et d'une double cathode constituée de deux plaques planes en titane. Le tout est placé dans un champ magnétique qui dirige les molécules gazeuses ionisées sur les plaques de titane dans lesquelles elles sont adsorbées. L'ultra-vide $P=10^{-8}$ Pa est ainsi atteint.

A1.2.5 Mesure de vide

Afin de mesurer la pression et de contrôler le vide dans les trois chambres, plusieurs types de jauges sont utilisées :

- La jauge d'ionisation Bayard-Alpert : cette jauge est formée d'un filament incandescent, d'une grille et d'un collecteur d'ions représentés sur la figure A1.11. Le principe de fonctionnement de cette jauge est basé sur l'ionisation des atomes dans la chambre à travers un flux d'électrons constant émis par le filament. Ces électrons sont accélérés par une tension positive (180 V) appliquée à la grille. Ensuite, ils entrent en collision avec les molécules résiduelles dans l'espace grille-collecteur produisant des ions positifs. Ces derniers sont captés par le collecteur placé dans l'axe de la grille. Le courant est mesuré à une intensité proportionnelle au nombre de molécules ionisées, donc à la pression. Son domaine d'utilisation est de 10^2 à 10^{-8} Pa.

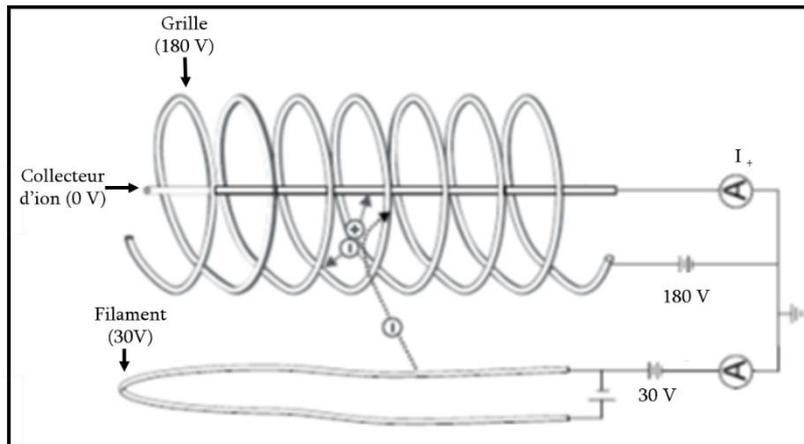


Figure A1.11 Schéma d'une jauge d'ionisation Bayard-Alpert.

- Jauge Penning ou jauge à cathode froide : elle est utilisée pour mesurer la pression dans la chambre d'introduction. Elle mesure un vide secondaire entre 10^{-1} et 10^{-5} Pa. Elle est constituée d'une anode située entre deux cathodes et un aimant permanent. Les électrons émis par les cathodes par l'intermédiaire d'une haute tension ionisent les particules gazeuses présentes dans la chambre. Elles sont ensuite déviées par le champ magnétique créé par l'aimant. Ces électrons sont collectés par l'anode. La mesure du vide se fait de manière indirecte.

Annexe 2 Techniques d'analyse utilisées

Dans cette annexe, nous développerons différentes techniques d'analyse. La première est appelée spectroscopie de photoélectrons X (XPS), basée sur la collection des électrons émis par un échantillon soumis à une excitation X. Les électrons émis sont rétrodiffusés par la surface après des interactions élastiques c'est-à-dire sans perte d'énergie et des interactions inélastiques avec les atomes constituant le substrat. La deuxième technique utilisée est la diffraction des électrons lents (LEED). Ces deux techniques sont très sensibles aux premières couches atomiques. La dernière technique d'analyse est la photoluminescence (PL).

A2.1 Spectroscopies de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X a été développée dans les années 1960 par Kai Siegbahn, un physicien suédois prix Nobel en 1981[3]. Cette spectroscopie appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) aussi connue sous le nom ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) consiste à exciter la surface d'un matériau par des rayons X d'énergie fixe et connue. Généralement, l'énergie des photons X utilisée est de 1253.6 eV correspondant à la raie $K\alpha$ d'une anode Mg et de 1486.6 eV pour celle de l'Al. Ces photons X sont absorbés induisant l'ionisation des atomes constituant le matériau et ainsi l'émission d'électrons appelés photoélectrons, provenant des niveaux de cœur (figure A2.1). En mesurant l'énergie cinétique de ces photoélectrons provenant de la surface du matériau, il est possible de déterminer l'énergie de liaison de chaque photoélectron par l'équation 2.1.

$$E_L = h\nu - E_0 - W \quad (2.1)$$

avec $h\nu$ l'énergie des photons X incidents, E_L l'énergie de liaison du photoélectron sur son niveau de cœur, E_0 l'énergie cinétique du photoélectron émis par le matériau et W le travail de sortie de l'analyseur (qui a été calibré à 4.5 eV dans notre cas).

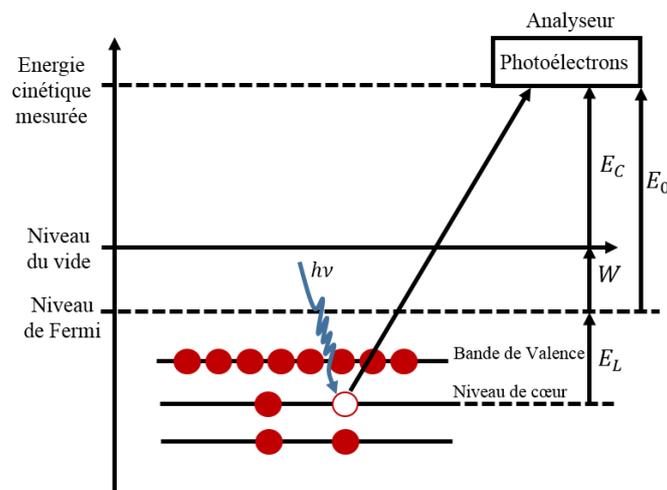


Figure A2.1 Diagramme énergétique du processus de photoémission.

L'énergie de liaison de ces photoélectrons recueillis est caractéristique des atomes émetteurs. Notons que les énergies de liaison des photoélectrons émis par chaque élément du tableau périodique de Mendeleïev sont résumés dans un livre appelé Handbook[4] et dans une base de données du NIST(National Institute of Standard and Technology)[5]. Il est ainsi possible à partir du spectre des énergies de liaisons des photoélectrons de déterminer :

- les éléments chimiques présents à la surface,
- l'environnement chimique de ces éléments, puisque l'énergie de liaison d'un électron est modifiée selon son environnement. En effet, l'électron de cœur est soumis à une force d'interaction électrique appelée force Coulombienne exercée par les charges de l'atome voisin. Si ce dernier est remplacé par un autre élément cette force varie en entraînant une redistribution spatiale des charges électroniques de valence et un nouveau potentiel vu par l'électron considéré. Ainsi, son énergie de liaison est modifiée. D'une façon pratique, un changement d'environnement chimique des électrons de cœur est traduit par un déplacement ("shift") du pic dans le spectre enregistré,
- la quantité des éléments présents sur la surface puisque l'intensité du pic de photoélectrons enregistré, correspondant à un élément donné est indirectement proportionnelle à la concentration de cet élément.

Afin de réaliser une étude quantitative poussée par XPS, il est essentiel de connaître les fondements de cette technique d'analyse. Avant d'appliquer l'approximation d'homogénéité de la surface qui nous permettra de calculer la composition en élément donné A présent à la surface du matériau analysé, rappelons que l'intensité du pic de photoélectrons[6][7] provenant d'un élément A peut s'écrire de façon empirique :

$$I_A = \Phi \cdot \sigma_A(E_0) \cdot L_A \cdot T(E_c) \cdot A(E_c) \int_0^{\infty} N_A(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^A(E_c) \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz \quad (2.2)$$

avec

- Φ représente le flux de rayons X incidents,
- $N_A(z)$ est la densité surfacique en élément A à la profondeur z,
- $\sigma_A(E_0)$ est la section efficace d'ionisation de l'atome A, qui représente la probabilité qu'un photon incident d'énergie E_0 transmette son énergie à un électron provoquant ainsi sa photoémission,
- $\lambda_i^A(E_c)$ est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons d'énergie cinétique E_c émis par l'élément A dans le matériau,
- $\exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^A(E_c) \cdot \cos \theta}\right)$ est le terme qui tient compte de l'atténuation des photoélectrons émis à la profondeur z dans un matériau,
- θ est l'angle entre la normale à la surface du matériau et l'axe de détection des photoélectrons (axe de collection des photoélectrons de l'analyseur),
- $T(E_c) \cdot A(E_c)$ sont respectivement la fonction de transmission de notre analyseur hémisphérique et l'aire de la surface de l'échantillon analysée. Ces deux paramètres ont été considérés comme une seule constante par des nombreux auteurs. L'équipe Surfaces et Interfaces de l'Institut Pascal a déterminé ces deux paramètres séparément pour la première fois à partir d'une nouvelle méthode basée sur des images d'électrons élastiques[8]. Ces paramètres sont en effet fonction de l'énergie cinétique des

photoélectrons $T(E_c) = E_c^{0.59}$ et $A(E_c) = E_c^{-1.21}$ et leur détermination est primordiale pour l'étude quantitative,

- et L_A est le facteur de symétrie des orbitales tel que

$$L_A = 1 + \frac{\beta_A \cdot \left(\frac{3 \cdot \sin^2(\gamma)}{2} - 1 \right)}{2} \quad (2.3)$$

où β_A est une constante dépendante du niveau électronique mis en jeu, γ est l'angle entre la source de rayons X et l'analyseur qui est égale à 54.7° dans notre configuration expérimentale, ce qui amène $L_A = 1$.

Notons que les sections efficaces de photoionisation associées aux différentes sous couches pour tous les éléments du tableau de Mendeleïev sont déterminées par J. H. Scofield[9] en utilisant des sources de rayons X d'énergie 1254 et 1487 eV.

Ajoutons que le libre parcours moyen inélastique dépend fortement de l'énergie cinétique et du matériau dans lequel les électrons se déplacent. Ce paramètre désigne la distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions inélastiques successives. Mais il se peut qu'entre ces deux collisions, l'électron subisse des collisions élastiques. Ainsi, la trajectoire de l'électron n'est pas toujours rectiligne. Nous avons choisi le logiciel Quases IMFP-TPP2M développé par Touggard qui utilise l'algorithme basée sur une méthode définie par Tanuma *et al.*[10] pour avoir les valeurs du $\lambda_i(E_c)$ pour chaque élément donné.

Remarquons qu'il est possible de faire varier la profondeur d'analyse en modifiant l'angle de détection, ce qui est réalisé dans la technique AR-XPS. Pour cela nous calculons le coefficient d'atténuation $\exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^A(E_c) \cdot \cos \theta}\right)$. Pour une analyse classique utilisant un angle de détection normal, la profondeur d'analyse se situe au maximum à 3 ou 4 λ_i^A . En faisant varier l'angle de détection à 60° , la profondeur d'analyse varie comme le montre la figure A2.2. En effet, pour cet angle, la profondeur d'analyse n'est plus que de 1 λ_i^A .

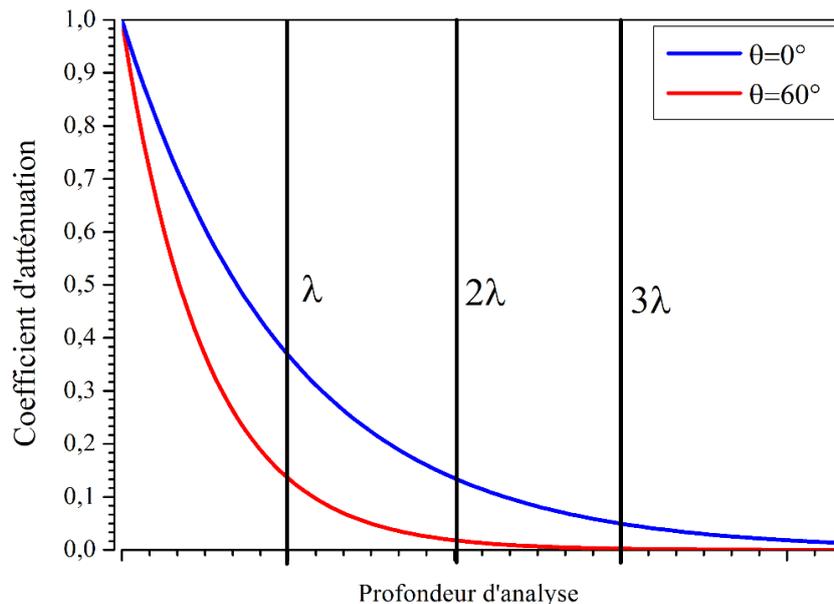


Figure A2.2 Coefficient d'atténuation en fonction de la profondeur d'émission en fonction de de deux angles de détection θ .

Dans notre cas, en tournant l'échantillon à l'aide du manipulateur par pas de 15° , nous enregistrons pour chaque angle le spectre XPS, ce qui nous permet d'obtenir des informations précises en profondeur sur l'échantillon analysé de manière non destructive. Il est à noter qu'une méthode similaire permet également d'obtenir des informations en profondeur en variant l'énergie d'excitation grâce au rayonnement d'un synchrotron. Cette énergie peut varier entre l'infrarouge (quelques centaines de μeV) et les rayons X durs (10 keV).

D'autre part, en utilisant l'approximation de l'homogénéité du volume analysé, la composition du matériau peut être obtenue. Pour cela nous intégrons l'équation 2.2 pour obtenir l'équation réduite (2.4) suivante :

$$I_A = \Phi \cdot \sigma_A(E_0) \cdot L_A \cdot T(E_c) \cdot A(E_c) \cdot N_A \cdot \lambda_i^A(E_c) \cdot \cos \theta \quad (2.4)$$

Puis, à partir de l'équation 2.4, nous pouvons calculer la composition de la surface analysée en élément A en (%) grâce à l'équation 2.5:

$$C_A(\%) = \frac{\left(\frac{I_A}{F_A \cdot \lambda_i^A(E_c) \cdot \cos \theta} \right)}{\left(\sum_j \frac{I_j}{F_j \cdot \lambda_i^j(E_c) \cdot \cos \theta} \right)} \times 100 \quad (2.5)$$

avec I_j , F_j la surface du pic de photoélectrons et le facteur de réponse respectivement associés à l'élément j qui apparaît dans le spectre XPS.

A2.2 Diffraction des électrons lents (LEED)

La diffraction d'électrons lents est connue par la technique appelée LEED (Low Electron energy Diffraction). En 1927, C.J. Davisson et Lester Germer ont découvert que les électrons interagissent avec un cristal en produisant un diagramme de diffraction lors de leurs travaux sur la réflexion des électrons sur un cristal de nickel[11][12]. A partir de ce moment, la technique LEED est devenue une méthode largement utilisée pour analyser les structures de la surface d'un cristal.

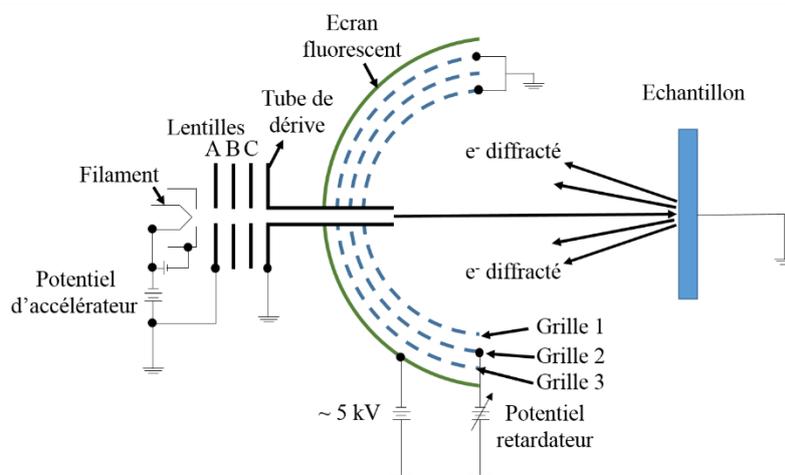


Figure A2.3 Schématisation du dispositif expérimental LEED

Le principe de cette technique repose sur le bombardement de la surface à analyser par un faisceau d'électrons lents d'énergie cinétique entre 20 et 200 eV possédant une direction normale à la surface puis la détection des électrons diffractés par les plans atomiques de la surface cristalline. Les libres parcours moyens inélastiques correspondant aux énergies des électrons primaires utilisés sont de l'ordre de l'épaisseur d'une couche atomique. Ainsi, cette technique permet une analyse de la première couche atomique de la surface. La figure de diffraction est observée sur un écran et la position des spots donne des informations sur la symétrie de la structure atomique en surface. En présence d'éléments adsorbés de façon périodique sur le réseau, l'analyse qualitative peut révéler des informations sur la taille et la position des adsorbats par comparaison avec la figure du cristal pur.

La figure A2.3 présente un schéma du système qui permet de faire cette analyse. Il est composé d'un canon à électrons et d'un système de détection. D'une part, le canon à électrons utilisé est constitué de plusieurs composants tels qu'un filament, un système d'extraction, un système de focalisation constitué de 3 lentilles et un tube de dérive. D'autre part, le système de détection des électrons diffractés est formé de trois grilles et d'un écran fluorescent. Ces grilles constituent un filtre passe-haut supprimant les électrons secondaires qui ne doivent pas contribuer à l'analyse. L'écran est polarisé positivement à une haute tension entre 3 et 6 kV pour accélérer les électrons diffractés et leur permettre d'exciter l'écran révélant les spots lumineux. Une image de ces spots est enregistrée à l'aide d'une caméra CDD (Charge Coupled Device) qui assure la conversion de ces spots lumineux en un signal électrique en donnant accès aux profils en énergie des spots de diffraction.

Pour traiter le cliché obtenu, nous détaillerons dans cette partie la théorie de diffraction des électrons basée sur l'hypothèse de De Broglie qui affirme que chaque particule peut être représentée par une onde. La relation entre la masse d'un électron et sa longueur d'onde est donnée par l'Eq.(2.6) :

$$\lambda_e [nm] = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E [eV]}} \approx \frac{1.22261}{\sqrt{E [eV]}}; \quad (2.6)$$

avec $\lambda_e, m_e, E, p_e, h$ représentant respectivement la longueur d'onde, la masse, l'énergie, la quantité de mouvement d'un électron et la constante de Planck. Cette hypothèse permet de définir la loi de Bragg pour la diffraction des électrons.

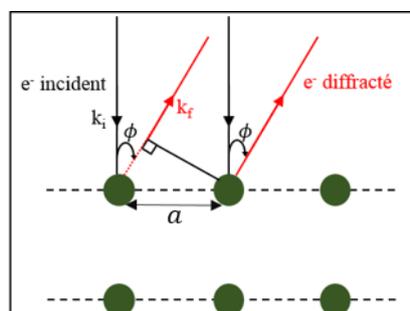


Figure A2.4 Schéma de diffraction de deux électrons arrivant perpendiculaire à la surface.

La figure A2.4 montre la diffraction de deux électrons par deux centres diffracteurs qui sont deux atomes d'un même plan atomique. La différence de chemin parcouru par ces deux électrons diffractés est égale à $a \cdot \sin \phi$. Par analogie avec la loi de Bragg concernant la diffraction de rayons X, cette distance doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde

de l'électron incident pour obtenir des interférences constructives, comme le montre l'Eq. (2.7) :

$$n\lambda_e = a \cdot \sin \phi \quad (2.7)$$

avec a la distance interatomique, ϕ l'angle de diffraction de l'électron, et n un nombre entier.

De manière équivalente, les conditions de Van de Laue pour une surface présentées dans l'Eq. (2.8) doivent être vérifiées pour obtenir une interférence constructive. Cette condition de diffraction est vérifiée lorsque le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque d'une direction cristalline de la surface.

$$a \cdot (k_i - k_f) = a \cdot G = h \cdot \lambda \quad (2.8)$$

$$b \cdot (k_i - k_f) = b \cdot G = l \cdot \lambda$$

avec a et b les paramètres du maille du plan cristallin analysé, k_i, k_f les vecteurs d'ondes de l'électron incident et réfractés respectivement, G le vecteur de diffusion et les entiers h et l sont les indices de Miller pour un système 2D.

La figure A2.5 montre le principe de la diffraction des électrons lents liés à la sphère d'Ewald qui relie les vecteurs d'ondes \vec{k}_i et \vec{k}_f , l'angle de diffraction 2θ et le réseau réciproque du plan cristallin. Par construction, pour qu'il y ait diffraction sur une famille de rangées atomiques (hk) , il faut que le nœud de la rangée réciproque $[hk]^*$ se trouve sur la sphère d'Ewald. Puisque les électrons incidents ont tous la même énergie et les électrons diffractés analysés sont ceux qui ont subi des chocs élastiques à la surface, les deux vecteurs k_i et k_f ont la même norme. Le rayon de la sphère d'Ewald est alors égal à k_i ou k_f . D'une manière géométrique, la diffraction est produite lorsque le cercle de rayon $k_i = 2\pi/\lambda_i$ intercepte un point de l'espace réciproque.

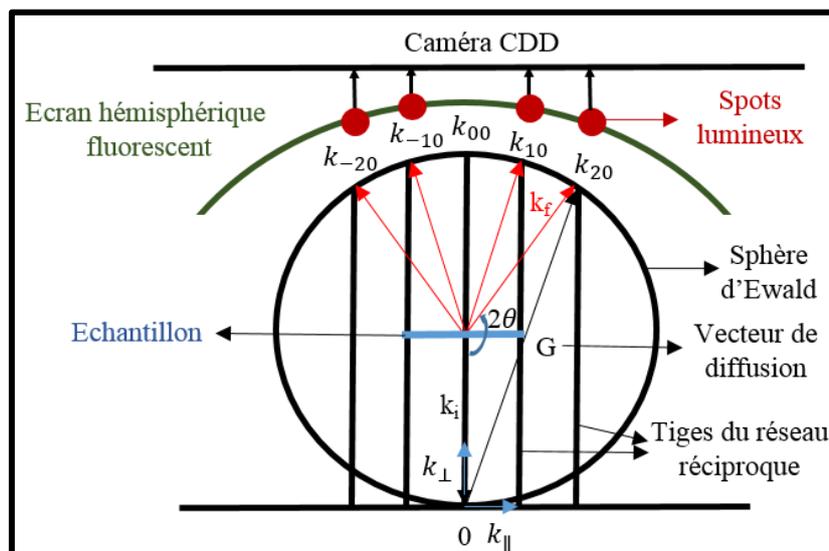


Figure A2.5 Principe de la diffraction des électrons lents liés au réseau réciproque.

A2.3 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

En science des matériaux, la photoluminescence est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants, en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau (l'énergie de bande interdite, la composition du matériau dans des alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes.

Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe de la photoluminescence est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Les paires électrons-trous ainsi créés se recombinent avec émission de photons. La mesure de l'énergie de ces photons indique la nature de la recombinaison.

La mise en œuvre de cette technique est représenté figure A2.6 montrant le dispositif expérimental de l'équipe Spectroscopie optique des solides de l'Institut Pascal avec qui nous avons effectué les mesures PL en mode continu à basse température. Ce dispositif nous permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuel défauts à sa surface.

L'échantillon à analyser est fixé sur un support immergé dans un cryostat mis sous vide secondaire dans de l'hélium liquide. La dépression appliquée au-dessus du niveau de l'hélium liquide possédant une propriété importante telle que la superfluidité permette d'atteindre une basse température de 5 K.

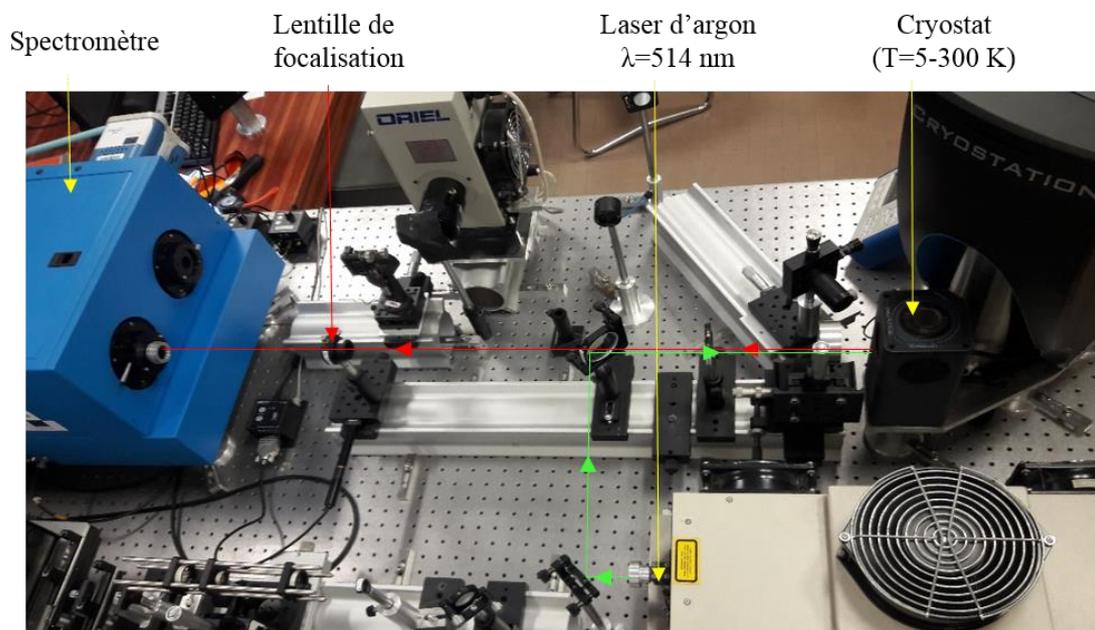


Figure A2.6 Dispositif expérimental permettant de réaliser des mesures PL.

Le laser (source d'excitation) envoie un faisceau lumineux focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille. Notons que deux sources excitatrices : un laser d'argon ayant un spot de diamètre $30 \mu\text{m}$ émettant à 514 nm à une puissance $100 \mu\text{W}$ et un laser d'hélium-cadmium (He-Cd) possédant un spot de diamètre de $20 \mu\text{m}$ émettant à 325 nm à une puissance 2 mW ont été utilisés afin d'étudier la photoluminescence du GaAs et des couches minces de GaN

respectivement. Après l'excitation de l'échantillon par une de ces deux sources, la luminescence émise par l'échantillon est collectée et focalisée par un système de lentilles sur la fente d'entrée d'un spectromètre. Dans ce dernier, la lumière collectée est dispersée par un réseau blazé. Deux réseaux sont à notre disposition : un réseau blazé à 750 nm pour l'étude du GaAs ou un autre à 330 nm pour l'étude du GaN.

Annexe 3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

A3.1 Théorie de Thomas-Fermi

Historiquement, E. Fermi[13] et L. H. Thomas[14] étaient les premiers à exprimer l'énergie du système en fonction de la densité des électrons dans leur modèle en 1927. Ces deux théoriciens ont traités les interactions électroniques classiquement, l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle ne tient pas en compte du terme d'échange entre les électrons. Nous présentons la répulsion de Coulomb classique entre les électrons dans l'expression de l'Eq.(3.1) présente dans l'électrostatique.

$$J[\psi_i(\vec{r}), \psi_j(\vec{r}')] = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.1)$$

Ce modèle ne tient pas en compte du terme d'échange entre les mêmes électrons donné par l'expression dans l'Eq.(3.2). Notons que ce terme est quantique, non nul seulement pour les électrons de même spin et la densité n'est pas simple à définir.

$$K[\psi_i(\vec{r}), \psi_j(\vec{r}')] = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.2)$$

En 1930, P.A.M. Dirac a amélioré ce modèle en introduisant un terme d'échange, mais qui ne permet pas d'expliquer la stabilité des molécules par rapport à des dissociations. Par la suite, J.C. Slater a ajouté un potentiel local dans son modèle. Pour comprendre mieux cette succession de modèle, nous présentons dans l'Eq.(3.3) les fonctionnelles des composants de l'énergie totale E_{TFD} d'un gaz d'électron homogène obtenues par la théorie de Thomas-Fermi-Dirac. Cette théorie n'a pas donné des résultats exacts pour la plupart des applications.

$$E_{TFD}[n(r)] = T_e[n(r)] + E_{eN}[n(r)] + E_{ee}[n(r)] + E_x[n(r)] \quad (3.3)$$

A3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Ainsi, nous devons attendre les travaux de P. Hohenberg et W. Kohn[15] en 1964 formulant deux théorèmes fondamentaux constituant le cœur de la DFT présentés ci-dessous traitant un système inhomogène d'électrons interagissant entre eux.

Théorème 1: Quelque soit le système de particules interagissant dans un potentiel extérieur $v_{ext}(r)$, l'état fondamental de l'énergie totale est une fonctionnelle unique de la densité électronique.

L'idée est qu'une fois que l'état fondamental de la densité $n_0(r)$ est obtenu, le potentiel extérieur unique $v_{ext}(r)$ ainsi que l'Hamiltonien du système sont déterminés. Ainsi, toutes les propriétés électroniques du système sont connues. Mais la question évidente qui se pose est : Comment pouvons-nous être sûrs que cette densité est celle de l'état fondamental recherché ? La réponse à cette question est présente dans le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.

Théorème 2: Quelque soit le système de particules interagissant dans un potentiel extérieur $v_{ext}(r)$, il existe une fonctionnelle universelle de densité pour l'énergie totale $E_{tot}[n(r)]$. La valeur minimale de cette énergie totale correspondant à l'état fondamental exact de la densité $n_0(r)$ c'est à dire $E_0 = E_{tot}[n_0(r)]$.

Ainsi la fonctionnelle de l'énergie totale d'Hohenberg-Kohn est donné par l'expression ci-dessous.

$$\begin{aligned} E_{tot}^{HK}[n(r)] &= T_e[n(r)] + E_{ee}[n(r)] + E_{eN}[n(r)] \\ &= T_e[n(r)] + E_{ee}[n(r)] + \int v_{ext}(r)n(r)dr \end{aligned} \quad (3.4)$$

Notons que dans cette expression, $v_{ext}(r)$ est le potentiel extérieur du noyau mais la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T_e[n(r)]$ et celle de l'énergie d'interaction $E_{ee}[n(r)]$ sont malheureusement inconnues. Mais nous pouvons extraire la partie classique de cette dernière comme le montre l'Eq.(3.5),

$$E_{ee}[n(r)] = J[n(r)] + E_{Ncl}[n(r)] \quad (3.5)$$

avec $J[n(r)]$ est la partie classique et $E_{Ncl}[n(r)]$ est le terme contenant tous les effets quantiques (non classique) de l'interaction électronique qui sont la corrélation d'échange de Coulomb et la self-interaction autrement dit l'interaction des électrons avec eux-mêmes. Ainsi, nous ne pourrions pas résoudre l'équation de Schrödinger analytiquement. Cette théorie est une reformulation de l'équation de Schrödinger qui permet d'avoir des résultats exacts des propriétés électroniques en utilisant l'approche de cycle de champ auto-cohérent (self-consistent field cycle (SCF cycle) décrit par la suite.

A3.3 Equations de Kohn-Sham

W. Kohn et L.J. Sham[16] ont proposés une approche très intéressante. Il s'agit de considérer l'état fondamental d'un système de particules interagissant dans un potentiel extérieur $v_{ext}(r)$ comme équivalent à l'état fondamental d'un système de quasi-particules $\psi_i^\sigma(r)$ d'énergie ε_i^σ non-interagissant dans un potentiel Kohn-Sham effective $v_{KS}^\sigma(r)$. Dans la figure A3.1, nous présentons une schématisation de cette approche.

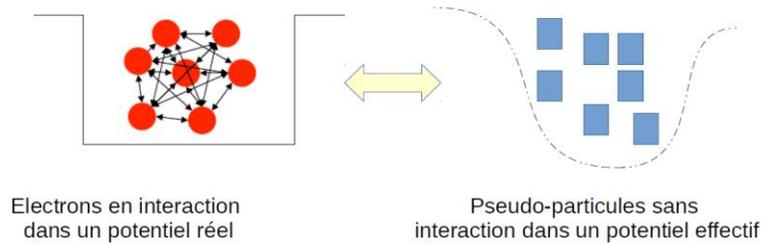


Figure A3.1 Schématisation de l'approche de Kohn-Sham.

Ainsi, nous présentons dans l'Eq.(3.6) l'ensemble des équations de Kohn-Sham.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^\sigma(r) \right) \psi_i^\sigma(r) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r) \quad (3.6)$$

Notant que le potentiel effective $v_{KS}^\sigma(r)$ est donné par l'expression ci-dessous,

$$v_{KS}^\sigma(r) = v_{ext}(r) + v_{XC}^\sigma(r) + v_{Hartree}(r) \quad (3.7)$$

avec $v_{ext}(r)$, $v_{XC}^\sigma(r)$ et $v_{Hartree}(r)$ les potentiels, extérieur du noyau, d'échange-corrélation et d'interaction de la densité électronique avec eux-mêmes respectivement. Ajoutons que les expressions des deux derniers potentiels sont données par l'Eq.(3.8).

$$v_{Hartree}(r) = \frac{\delta E_{Hartree}[n(r)]}{\delta n(r, \sigma)}; \quad v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r, \sigma)]}{\delta n(r, \sigma)} \quad (3.8)$$

En effet, l'énergie Hartree qui décrit l'interaction de la densité électronique avec elle-même est donné par l'Eq.(3.9),

$$E_{Hartree}[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.9)$$

avec $n(r)$ et $n(r')$ sont les densités électroniques pour deux coordonnées spatiales différentes. Notons aussi que les solutions des équations de Kohn-Sham permettent de décrire l'état fondamental de la densité électronique en utilisant l'Eq.(3.10) constituant la base des calculs DFT.

$$n(r) = \sum_{\sigma} \sum_i^N \psi_i^\sigma(r) \psi_i^{\sigma*}(r) \quad (3.10)$$

avec N le nombre d'électrons et σ indiquant le spin-up et le spin-down. Cette idée brillante de Kohn-Sham de séparer tous les effets d'échange et de corrélation dans une fonctionnelle $E_{XC}[n(r)]$ sans avoir une forme analytique pour laquelle nous pouvons faire des approximations raisonnables présentés dans le paragraphe suivante permettant de traiter un système inhomogène avec des électrons interagissant. Ainsi, à ce stade tous les termes présents dans les équations de Kohn-Sham peuvent être obtenus, excepté le terme d'échange-corrélation.

A3.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Les équations de Kohn-Sham présentés dans le paragraphe précédents montrent que la fonctionnelle d'échange-corrélation est une quantité essentielle dans la DFT. Ainsi, pour pouvoir faire un calcul DFT c'est-à-dire résoudre les équations de Kohn-Sham, une approximation pour le terme d'échange-corrélation est requise. Notons que la DFT prend en compte une approximation fondamentale connue : l'approximation de Born-Oppenheimer constituant la base de la plupart des calculs en physique de la matière. Cette approximation est fondée sur la séparation de la dynamique du noyau et celle des électrons dans l'atome. Puisque la masse du noyau est plus grande d'un facteur environ 1836 par rapport à celle de l'électron, nous pouvons considérer que le noyau est fixe par rapport à l'électron autrement dit l'électron évolue dans un potentiel extérieur créé par le noyau fixe. Nous citons ci-dessous quelques approximations des fonctionnelles d'échange-corrélation.

A3.5 Résolution des équations Kohn Sham

L'un des problèmes principaux dans de la résolution des équations de Kohn-Sham est celui de la représentation de l'énergie d'échange et de corrélation. En effet, il n'existe aucune expression analytique exacte de cette fonctionnelle de la densité. Pour cette raison, de

nombreuses voies ont été explorées afin de mettre au point des approches pouvant représenter ce potentiel.

Approximation de la densité de spin locale (LDA):

L'approximation LDA (Local density approximation) est la première et la plus simple utilisée et introduite par Kohn et Sham considérant que les effets d'échange et de corrélation sont purement locaux et peuvent être décrits par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz électronique en interaction avec une densité spécifique homogène $n(r, \sigma)$ comme dans le cas des métaux.

$$E_{XC}^{LDA}[n(r, \sigma)] = \int n(r, \sigma) \varepsilon_{XC}^{LDA}[n(r, \sigma)] dr \quad (3.11)$$

Ici, $\varepsilon_{XC}^{LSDA}[n(r, \sigma)]$ et $E_{XC}^{LDA}[n(r, \sigma)]$ sont respectivement l'énergie d'échange-corrélation pour un électron et la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation pour tout le système. Cette approximation est souvent utilisée pour l'étude de métaux, elle favorise en effet des densités homogènes mais possède certains désavantages, comme une sous-estimation des paramètres de maille (pouvant aller jusqu'à 3%) et de l'énergie de cohésion des solides (pouvant aller jusqu'à 10-20% par rapport à l'expérience) et une surestimation de l'énergie de liaison. Cette approximation ne marche pas pour des systèmes corrélés type fermions lourds (orbitales d ou f) par exemple systèmes magnétiques, isolantes, supraconductrices.

$$E_{XC}^{GGA}[n(r, \sigma)] = \int n(r, \sigma) \varepsilon_{XC}^{GGA}[n(r, \sigma), \nabla n(r, \sigma)] dr \quad (3.12)$$

La fonctionnelle semi-locale de l'énergie d'échange corrélation exprimée par l'Eq.(3.12) montre que la densité électronique est connue non seulement en un point précis de l'espace mais encore dans la région infinitésimal autour de ce point. Notons que cette approximation induit des résultats qui sont en bonne accord avec l'expérience en traitant des systèmes hétérogènes. Même si dans certains cas les résultats des énergies de liaisons, des paramètres de maille obtenus par cette approximation GGA sont meilleurs que celles obtenus par la LDA, la supériorité de la GGA sur la LDA n'est pas prouvée pour tous les systèmes.

Approximation du gradient généralisé (GGA-PBE):

La fonctionnelle de J. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof (PBE)[17] est largement utilisée et recommandée pour les calculs DFT puisque cette approximation ne contient aucune constante empirique et permet d'avoir une valeur précise du paramètre de maille avec une erreur inférieur à 1%. Donc nous avons fait le choix de cette fonctionnelle GGA-PBE comme fonctionnelle pour nos différents calculs que nous allons développer dans la suite.

A3.6 Principe variationnel

Nous avons besoin de la densité $n(r)$ pour obtenir le potentiel effectif $v_{KS}^\sigma(r)$ de l'Eq.(3.6) mais pour avoir la densité, il faut résoudre les équations de Kohn-Sham. De plus, les approximations des fonctionnelles d'échange-corrélation ne sont pas suffisantes pour résoudre ces équations. Ainsi, une approche d'itération basée sur le principe variationnel est nécessaire pour les résoudre. Cette approche est connue sous le nom SCF, et elle est basée sur des cycles d'autocohérence (self consistent field cycle : SCF cycle) dont l'organigramme d'une itération est présentée sur la figure A3.2.

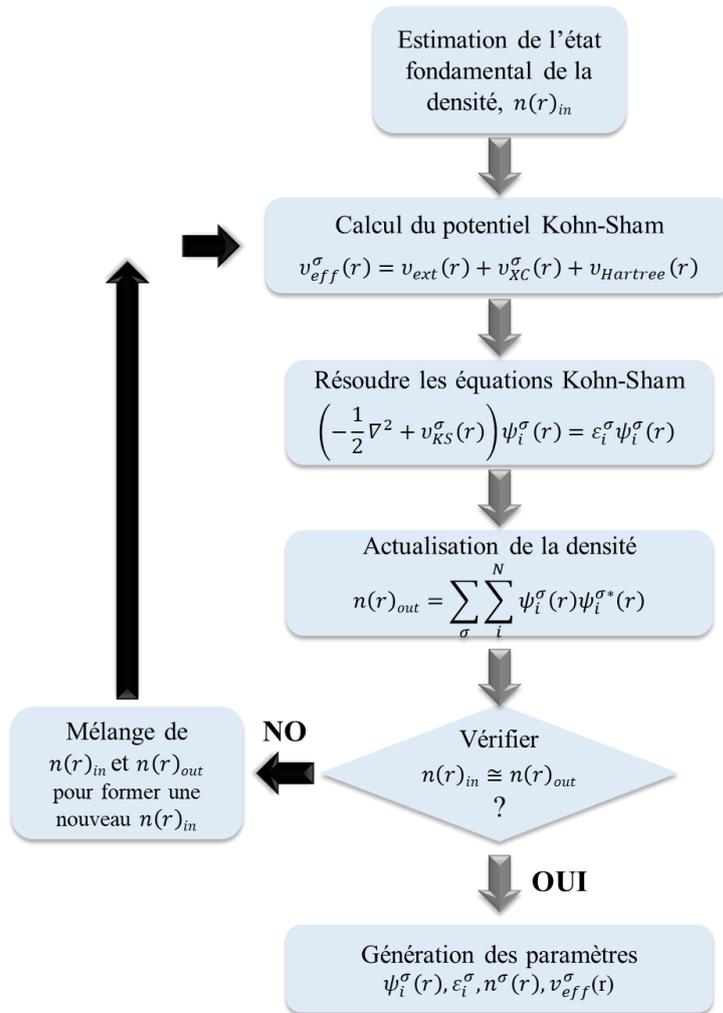


Figure A3.2 Organigramme d'une autocohérence pour une itération dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Ainsi, pour la première itération le cycle autocohérent commence par une densité d'essai $n_{in}(r)$. Nous utilisons généralement une superposition des densités atomiques. Ensuite, un maillage dans l'espace pour calculer point par point la densité et le potentiel d'échange-corrélation. Cela permet de résoudre les équations de Kohn-Sham et de calculer la nouvelle densité $n_{out}(r)$. Deux cas se présentent alors : si la convergence est atteinte c'est-à-dire si la densité ou l'énergie totale du système a largement changé alors le calcul est terminé et nous pouvons obtenir les paramètres liés aux propriétés du système, sinon le calcul est répété dès le début avec une nouvelle densité qui est formée par un mélange entre la densité de sortie $n_{out}(r)$ et celle de départ $n_{in}(r)$.

A3.7 Base des ondes planes

Le choix de la base pour résoudre les équations de Kohn-Sham est une approximation fondamentale dans le domaine de la DFT. Pour nos calculs DFT, nous avons choisi les ondes planes associées à des conditions aux limites périodiques. Ces fonctions d'ondes sont dépendantes d'un potentiel ayant la périodicité du réseau et sont très utiles pour étudier les solides, dans notre cas le semi-conducteur GaAs et l'hétérostructure GaN/GaAs puisqu'elles satisfont le théorème de Bloch. Ce dernier montre que pour un hamiltonien sous la forme

$H = (-1/2)\nabla^2 + V(r)$ (c'est le cas de l'équation de Kohn-Sham), nous pouvons exprimer la fonction d'onde ψ_i présentée dans l'Eq.(3.13) comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction décrivant la périodicité du système et elle peut être décomposée en série de Fourier $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$.

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}-\vec{g}} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}} \right) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}-\vec{g}} e^{i(\vec{k}-\vec{g})\cdot\vec{r}} \quad (3.13)$$

avec \vec{g} représente un vecteur du réseau réciproque et \vec{k} un vecteur de la zone de Brillouin.

Kohn Sham sur une grille numérique

Ainsi, la résolution des équations Kohn-Sham s'effectue sur une grille de points k définie pour des systèmes périodiques dans le réseau réciproque. L'utilisateur intègre le nombre de points k et l'algorithme Monkhorst-Pack[18] génère la grille d'une façon à décrire le mieux possible les éléments de matrice Kohn-Sham dans la zone de Brillouin.

A3.8 Pseudopotentiels

En utilisant une fonctionnelle de la densité pour résoudre les équations de Kohn-Sham, tous les électrons de chaque atome constituant le système interviennent dans le calcul. Cela induit un temps de calcul énorme qui n'est pas pratique pour l'avancement et le progrès des études scientifiques. L'idée repose sur la séparation des électrons de cœur qui sont localisés aux niveaux intérieurs de l'atome près du noyau et les électrons de valence qui sont à l'extérieur du cœur. Notons que les électrons de cœur ne sont pas affectés par le champ moyen engendré par les noyaux voisins autrement dit par un changement environnemental chimique et donc seuls les électrons de valence seront influencés. En se basant sur cette observation, une approximation connue sous le nom de cœur gelé peut être appliqué. Cette dernière consiste à regrouper les électrons de cœur et les noyaux dans un ion de cœur. Ici le concept de pseudopotentiel apparaît. Il est défini comme un potentiel effectif qui prend en compte les effets des électrons de cœur et des noyaux. Ainsi, ce potentiel doit tenir en compte l'interaction du noyau avec les électrons du cœur, l'interaction de l'électron de cœur avec la densité des électrons de cœur prise en compte par le potentiel Hartree et la composante d'échange corrélation due à l'interaction entre les électrons de cœur et de valence. Pour résumer, le nombre d'électrons est réduit en effectuant une séparation des électrons de cœur et de valence pour chaque atome. Les électrons de cœur ne sont pas traités individuellement mais remplacés par une fonction appelée pseudopotentiel.

Références

- [1] O. Sise, M. Ulu, and M. Dogan, “Multi-element cylindrical electrostatic lens systems for focusing and controlling charged particles,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect.*, vol. 554, no. 1–3, pp. 114, 2005.
- [2] U. Guide, “EA 125 Energy Analyser,” vol. 49, no. 0, pp. 1, 2002.
- [3] K. A. I. Siegbahn, “Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter,” *Nobel Lect.*, 1981.
- [4] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.” Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.
- [5] A. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. Gaarenstroom, and C. Powell, “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.” The U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved, 2012.
- [6] C. S. Fadley, “Instrumentation for surface studies: XPS Angular Distributions,” *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 5, pp. 725, 1974.
- [7] F. P. J. M. Kerkhof and J. A. Moulijn, “Quantitative analysis of XPS intensities for Supported Catalysts,” *J. Phys. Chem.*, vol. 83, no. 12, pp. 1612, 1979.
- [8] M. A. Mahjoub, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Bideux, and B. Gruzza, “New method for the determination of the correction function of a hemispherical electron analyser based on elastic electron images,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 197, pp. 80, 2014.
- [9] J. H. Scofield, “Hartree-Slater subshell photoionization cross-section at 1254 and 1487 eV,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 8, pp. 129, 1976.
- [10] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Electron Inelastic Mean Free Paths,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, no. 3, pp. 165–176, 1994.
- [11] C. Davisson and L. H. Germer, “Diffraction of electrons by a cristal of Nickel,” *Phys. Rev.*, vol. 30, p. 705, 1927.
- [12] C. Davisson and L. H. Germer, “The scattering of electrons by a single crystal of Nickel,” *Nature*, vol. 119, pp. 558, 1927.
- [13] E. Fermi, “Statistical method to determine some properties of atoms,” *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. December, pp. 602, 1927.
- [14] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, pp. 542, 1927.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3 B, pp. B864–B871, 1964.
- [16] W. Kohn and J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133, 1965.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865, 1996.
- [18] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone intergrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188, 1976.

