



HAL
open science

Ingénierie de surface maîtrisée à l'échelle nanométrique de films de type polyphosphazène comme support de passivation sur InP

Patie Cendra Rakotoarimanana

► **To cite this version:**

Patie Cendra Rakotoarimanana. Ingénierie de surface maîtrisée à l'échelle nanométrique de films de type polyphosphazène comme support de passivation sur InP. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPAST110 . tel-03666777

HAL Id: tel-03666777

<https://theses.hal.science/tel-03666777v1>

Submitted on 12 May 2022

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.

Ingénierie de surface maîtrisée à l'échelle
nanométrique de films de type
polyphosphazène comme support de
passivation sur le phosphore d'indium

*Nanoscale surface engineering of polyphosphazene
films as a passivation support on Indium Phosphide*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

Ecole doctorale n°573 : Interfaces : matériaux, systèmes, usages (Interfaces)

Spécialité de doctorat : Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, Institut Lavoisier de
Versailles, 78000, Versailles, France

Référent : Université de Versailles -Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse présentée et soutenue à Versailles,

Le 16/11/2021, par

Patie Cendra RAKOTOARIMANANA

Composition du Jury

Armelle Ringuedé

Présidente

DR(CNRS), École Nationale Supérieure de
Chimie de Paris, Chimie ParisTech, ENSCP

Christine Cachet-Vivier

Rapporteur & Examineur

Professeur, Université Paris-Est Créteil

Guillaume Herlem

Rapporteur & Examineur

MCF-HDR, Université de Franche-Comté Besançon

Direction de thèse :

Anne-Marie Gonçalves

Directrice de thèse

MCF-HDR Université Versailles Saint-Quentin
en Yvelines, Université Paris-Saclay

Hugues Girard

Invité

CEA, Université Paris Saclay

Résumé et Abstract

Titre : Ingénierie de surface maîtrisée à l'échelle nanométrique de films de type polyphosphazène comme support de passivation sur le phosphore d'indium.

Mots clés : couches minces, lasers semiconducteur, passivité (chimique), surfaces (technologie)-Analyse, spectroscopie des rayons-X, spectroscopie de luminescence, circuits intégrés-passivation.

Les dispositifs opto-microélectroniques basés sur InP (III-Vs) souffrent d'instabilités chimiques interfaciales ou superficielles en raison de l'oxydation spontanée de leur surface. Un simple contact avec l'air conduit à une formation incontrôlée d'oxydes de surface, corrélée à une dégradation du réseau de surface ainsi qu'à une perte des propriétés électriques. Au sein du groupe EPI ont été développées des techniques électrochimiques (voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie et chronoampérométrie) permettant de protéger InP par un film de type polyphosphazène. Le traitement électrochimique se fait dans l'ammoniac liquide à -55°C et sous pression atmosphérique. Les résultats obtenus après ces traitements électrochimiques sont systématiquement couplés à des analyses de surface (principalement de l'XPS) effectuées à l'ILV au centre CEFS2. La maîtrise de la passivation de l'interface InP/NH₃ liquide fait suite à de nombreux travaux dans le groupe EPI de l'ILV. De ces études ressort un modèle idéal de l'interface après passivation aussi bien d'un point de vue des données électrochimiques que par analyses spectroscopiques de surface. Ce modèle idéal de passivation a été essentiellement étudié sur n-InP 10^{18} (dopé soufre et de concentration 4.95×10^{18} atomes. cm^{-3}). Cependant, selon la technique de passivation utilisée, une disparité de la charge coulométrique est observée. Les signatures XPS, présentent aussi quelques fluctuations. Ainsi, une étude statistique est faite sur n-InP 10^{15} , p-InP 10^{17} et n-InP 10^{18} pour vérifier si la structure réelle du film est en accord avec le modèle idéal.

Des stratégies sont mises en place pour comprendre l'origine de ces disparités et afin d'étudier le mécanisme fondamental de la formation de ce film. Ceci permettra d'estimer la charge anodique nécessaire pour la formation d'un film couvrant et de déterminer son épaisseur.

Pour apporter une étude complète de la stabilité du film et de son caractère couvrant, différentes caractérisations qui sont complémentaires sont apportées dans cette thèse. Une caractérisation électrochimique (évolution de la droite de Mott-Schottky) corrélée à une caractérisation de l'extrême surface par XPS (suivi de stabilité du film à l'air).

Une caractérisation chimique en passant par la fonctionnalisation du groupement azoté à l'extrémité du film est réalisée. Cette caractérisation est en collaboration avec le groupe de chimie organique ECCO (Électrosynthèse Catalyse et Chimie Organique) de l'ICMPE (Institut de Chimie et de Matériaux Paris-Est).

Et enfin une caractérisation physique de surface (TRPL et MPL) qui propose une approche originale pour valider cette stabilité du film et vérifier ses caractéristiques optiques et électroniques. Cette étude est faite en collaboration avec l'Institut PhotoVoltaire d'Île de France (IPVF).

Résumé et Abstract

Title : Nanoscale surface engineering of polyphosphazene films as a passivation support on InP.

Keywords : Thin layers, semiconductor lasers, passivity (chemical), surfaces (technology)-Analysis, X-ray spectroscopy, luminescence spectroscopy, integrated circuits-passivation.

Opto and microelectronic devices based on III-V semiconductors and especially InP are prone to interfacial or superficial chemical instabilities due to spontaneous surface oxidation. Simple contact with air leads to uncontrolled formation of surface native oxides, correlated with degradation of crystal lattice and loss of electrical properties. Within the EPI group, electrochemical techniques such as cyclic voltammetry, chronopotentiometry and chronoamperometry have been developed to passivate InP with a polyphosphazene film. Electrochemical treatment is carried out in liquid ammonia at -55°C and under atmospheric pressure. The results obtained after anodic treatments are systematically coupled to surface analyses (mainly XPS) performed at CEFS2. This specific passivation of the InP/ NH_3 liquid interface is the result of previous works conducted in the team. These studies allowed us to establish, the specific signature ("perfect model") of the interface after passivation, both from the electrochemical and spectroscopic point of view. This ideal model of passivation was mainly studied on n-InP 10^{18} (doped with sulfur with a concentration of doping element equal to $4.95 \times 10^{18} \text{ atoms.cm}^{-3}$). However, depending on the passivation technique used, a disparity in the coulometric load is observed. XPS signatures also show some discrepancies. Thus, a statistical study is performed on n-InP 10^{15} , p-InP 10^{17} et n-InP 10^{18} to verify if the actual structure of the film is in agreement with our model.

Strategies are realized to understand the origin of these disparities and to study the fundamental mechanism of the formation of this film. This will make it possible to estimate the anode load necessary for the formation of a covering film and to determine its thickness.

To ensure a complete study of the stability of the film and its covering character, different complementary characterizations are provided in this thesis. An electrochemical characterization evolution of the Mott-Schottky plot correlated with a characterization of the extreme surface by XPS (monitoring of the stability of the film exposed to the air) does require.

A chemical characterization through the functionalization of the nitrogen group at the end of the film is accomplished. This characterization is performed in collaboration with the organic chemistry group ECCO (Electrosynthesis Catalysis and Organic Chemistry) of ICMPE (Institut de Chimie et de Matériaux Paris-Est).

And finally, a physical surface characterization (TRPL: Time-Resolved Photoluminescence and HF-MPL: High Frequency-Modulated Photoluminescence) which proposes an original approach to validate this stability of the film and check its optical and electronic characteristics. This study is carried out in collaboration with the Institut PhotoVoltaire d'Île de France (IPVF).

Remerciements :

Ces trois années de thèse, marquent pour moi l'apogée de mon aventure académique. Elles reflètent mon caractère déterminé et ambitieux.

Grâce à son intégration dans le projet « EPINAL » financé par le CNRS, cette thèse m'a offert une opportunité de travailler dans un environnement de haute technologie et pluridisciplinaire. Ce projet est une collaboration de quatre laboratoires de recherches spécialisés et renommés dans différentes expertises. L'électrochimie dans le groupe EPI de Versailles, la chimie de surface dans le groupe ECCO de Thiais ainsi que les caractérisations physiques à l'IPVF et C2N à Palaiseau.

Mon premier remerciement s'adresse au CNRS, pour avoir financé ce projet. Cela m'a permis de m'épanouir scientifiquement dans mes travaux de recherches.

Je tiens à remercier mon laboratoire d'accueil, l'institut Lavoisier de Versailles, le directeur du laboratoire Emmanuel Manier, le groupe EPI ainsi que chaque membre appartenant au laboratoire.

J'adresse aussi mes remerciements à ma directrice de thèse Anne-Marie Gonçalves, de m'avoir emprunté son projet de recherche au cours de ces trois années. Je lui en suis très reconnaissante pour ses conseils scientifiques, notamment pour ses conseils avisés en électrochimie.

J'adresse également mes remerciements à Arnaud Etcheberry, qui a beaucoup donné de son temps pour trouver des solutions exceptionnelles aux problématiques liés à cette thèse. J'ai énormément apprécié ses points de vue scientifique qui ont toujours permis à l'obtention des résultats version améliorée.

Je suis d'une grande reconnaissance envers mes collaborateurs, pour leur accueil chaleureux afin que je puisse m'intégrer facilement et aisément au sein de leur équipe.

À Baptiste Berenguier, je tiens à lui exprimer un remerciement particulier, notamment pour sa disponibilité et sa bienveillance. À Wei Zhao, j'adresse mes remerciements pour ces moments de collaborations intenses au cours des études expérimentales complexes. J'adresse aussi mes sincères remerciements au directeur de l'IPVF, Jean François Guillemoles pour son soutien tant scientifique que moral. Il a veillé particulièrement à mon intégration.

Je remercie mes encadrants de Thiais, à Stéphane Segmany pour ses aides précieuses, pour son humanité et ses contributions pour mener à bien cette thèse. À Erwan Legal, le chef d'équipe du groupe ECCO et à Léonel Eric, qui m'ont toujours apporté leurs soutiens scientifiques.

Je remercie aussi Jean-Luc Pelouard, et C2N de m'avoir donné les opportunités nécessaires pour toutes les formations qui m'ont permis de travailler dans les salles blanches.

J'adresse particulièrement mes remerciements à Mathieu Frégneaux, avec qui j'ai réalisé toutes les analyses XPS au cours de cette thèse. Je suis très reconnaissante pour sa disponibilité, pour ses bons conseils et pour

son soutien afin de mener à bien cette thèse. Je suis très reconnaissante pour son investissement infaillible pour ce projet.

Je remercie également Damien Aureau et Yoan Bourlier, que j'ai énormément sollicité. Merci pour vos aides inconditionnelles surtout dans les moments les plus difficiles. Je vous remercie spécialement d'avoir toujours fait de votre mieux pour me soutenir. J'en suis vraiment reconnaissante.

Un grand merci aussi à Solène Béchu et à Murielle Boutemy, pour leur soutien moral et leurs encouragements.

Je remercie spécifiquement mes jurys de thèses et mes rapporteurs/rapportrices : Cachier-Vivier Christine, Professeur des universités à Université Paris-Est Saclay ; Guillaume-Herlem Maître de Conférence-HDR à Université de Franche-Comté Besançon et Armelle Ringuedé, Directrice de Recherche (CNRS) à École nationale supérieure de chimie de Paris, Chimie ParisTech, ENSCP, ainsi que Hugues Girard, CEA.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Yves Dumont, le directeur de l'école doctorale Interfaces de Paris Saclay sans qui cette thèse n'aurait pas pu aboutir. En tant que membre de mon comité de thèse et mon médiateur, je le remercie pour sa présence, son soutien tout au long de ma thèse. Il a su apporter ses précieux conseils et ses encouragements aux bons moments, et durant les phases les plus délicates.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mohamed Haouas pour sa gentillesse et sa capacité à être à l'écoute. Je le remercie de m'avoir accueilli et de m'avoir donné un bureau, un espace de travail afin que je puisse travailler dans les meilleures conditions. Je remercie également tous mes collègues de l'ILV, plus spécialement Melvin, Clément, John, Jean-Claude, Amine (Lakhdari), Lucie, Amine (Yessad), Thibaut, Fa, Diana, Sa, Mai, Pia, Sandra, Lise. Et surtout mon meilleur ami, Arcadie Fuior qui a toujours répondu présent à tout moment.

Je remercie infiniment mon cher époux pour son soutien quotidien indéfectible, pour son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux, et de m'avoir aidé à m'épanouir dans mes recherches scientifiques. Son Amour, sa présence et ses encouragements m'ont toujours permis d'aller en avant et d'affronter tous les obstacles pour aller jusqu'au bout de tout projet comme cette thèse.

Et enfin, j'adresse mes remerciements à mes parents et à mes frères. Aux appels quotidiens de mes parents qui sont à Madagascar, afin de remplir ma journée d'énergie positive, de l'amour et de l'affection. Leur éducation et leur Amour étaient le pilier fondateur de tout ce que j'entreprends et que j'entreprendrai dans l'avenir.

Glossaire

SC : semiconducteur.

n-InP 10^{18} : InP de type n, dopé soufre de concentration $4.95 \times 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$: fortement dopé.

p-InP 10^{17} : InP de type n, dopé zinc de concentration $5.79 \times 10^{17} \text{ atomes.cm}^{-3}$.

n-InP 10^{15} : InP de type n, dopé soufre de concentration $5 \times 10^{15} \text{ atomes.cm}^{-3}$: faiblement dopé.

μ_e : la mobilité électronique des trous (électrons) en $\text{cm}^2/\text{V/s}$.

e : la charge des électrons (trous) mobile, $1.67 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

$\tau_{e(h^+)}$: le temps de relaxation de l'électron (trou) entre deux collisions.

$m_{e(h^+)}^*$: masse effective de l'électron (trou) dépendante de la température selon la loi de Boltzmann.

\vec{F} : champ électrique de surface.

\vec{v} : la vitesse de dérive des électrons.

ν_{NH_3} : viscosité du milieu ammoniac est de 0.27 cp à -33°C .

ν_{H_2O} : viscosité de l'eau est de 1 cp à 25°C .

ϵ_{NH_3} : constante diélectrique de l'ammoniac liquide est de 22.

ϵ_{H_2O} : constante diélectrique de l'eau est de 80 à 25°C .

E_{BV} : énergie de la bande de valence.

E_{BC} : énergie de la bande de conduction.

$E_{F,SC}$: énergie de fermi du semiconducteur.

w : épaisseur de la zone de charge d'espace.

ϵ_0 : est la permittivité du vide, telle que : $\epsilon_0 = 8.80 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$.

ϵ : est la constante diélectrique d'InP, $\epsilon = \frac{12.5}{\epsilon_0}$, la charge $e = 1.67 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

N_D : est la concentration du dopant, nombre de porteurs d'électrons majoritaires en atomes.cm^{-3} .

ΔV_{CE} : différence de polarisation dans la ZCE; $\Delta V_{CE} = V_{app} - V_{bp}$.

V_{bp} : est le potentiel de bandes plates.

ZCE : zone de charge d'espace.

CEH : Couche externe d'Helmholtz.

CIH : Couche interne d'Helmholtz.

η : la polarisation sous forme de surtension entre le potentiel d'équilibre et le pseudo-potentiel de la solution.

V_{OCP} : potentiel de circuit ouvert en V.

V_{app} : potentiel appliqué en V.

$\frac{1}{\alpha}$: la profondeur de pénétration de la lumière en cm.

α : coefficient d'absorption des photons incidents par le SC.

L_p : la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (trous).

Φ_0 : le flux de photons incidents.

C_{ZCE} : capacité de la ZCE en F.

N_D : la concentration du nombre de dopants.

E_R : énergie de relaxation.

E_l : énergie de liaison.

$\Delta\epsilon_l$: déplacement chimique traduisant la modification du potentiel ressenti par l'électron lors de la création de la liaison chimique entre deux atomes.

ΔE_l : différence d'énergie de liaison entre deux électrons provenant d'un atome identique situé dans deux sites chimiques non équivalents.

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$: section efficace différentielle de photo-ionisation tenant compte de la détection des photoélectrons dans un angle solide $d\Omega$, Ω_0 : angle solide d'acceptation de l'analyseur.

T : facteur de transmission de l'analyseur pour une énergie de passage.

$e^{-\frac{z}{\lambda\cos\theta}}$: atténuation du signal dans la solide.

S_A et S_i : les facteurs de sensibilités.

$Q_{A\text{ totale}}$: charge totale en $mC.cm^{-2}$.

$Q_A^{Polyphosphazène}$: charge nécessaire pour former une monocouche de polyphosphazène en $mC.cm^{-2}$.

$Q_A^{réactions\ secondaire}$: charge attribuée aux réactions secondaires en $mC.cm^{-2}$.

N_{mc} : le nombre de monocouche d'InP dissoute.

$D_{S\text{InP}}$: la densité surfacique d'InP qui est de 5.80×10^{14} atomes cm^{-2} pour une orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$, sans recombinaison de surface.

N_a : le nombre d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes mol^{-1} .

N_{h^+} : le nombre de porteurs minoritaires.

F : la constante de Faraday $96\,500$ C mol^{-1} .

M_{InP} : la masse molaire du semiconducteur 147.80 g. mol^{-1} .

ρ_{InP} : la masse volumique d'InP 4.80 g. cm^{-3} .

S_{InP} : la surface d'InP 0.10 cm^2 .

C_{tot} : capacité totale.

C_H : capacité de la couche de Helmholtz.

$P(d)$: la probabilité que l'électron émis arrive en surface.

SRE : une « pseudo » électrode de référence formée par un fil d'argent recouvert de son oxyde.

ESM ou MSE : électrode au sulfate mercurieux.

ΔV_{ZCE} : différence entre le potentiel imposé et le potentiel de bandes plates dans la ZCE.

h : une constante de Planck 6.67×10^{-34} J. s.

c : célérité 3×10^6 m. s^{-1} .

E_{gap} : énergie de la bande interdite.

ΔV_i^{hv} : photopotential en V .

V_{OCP}^{dark} : potentiel de circuit ouvert à l'obscurité.

$V_{ocp}^{hv\,max}$: potentiel de circuit ouvert pour un maximum d'éclairement.

$\Delta V_{10^{15}}^{hv}$: photopotential du n-InP 10^{15} .

$\Delta V_{10^{18}}^{hv}$: photopotential du n-InP 10^{18} .

$V_i^{anodique}(Pt)$: le potentiel de démarrage du courant anodique du platine à l'obscurité.

$V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{18})$: le potentiel de démarrage du courant anodique sur n-InP 10^{18} sous éclairement.

$V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{15})$: le potentiel de démarrage du courant anodique sur n-InP 10^{15} sous éclairement.

V_{pic} : position centrée en potentiel du pic de la vague anodique.

ΔV_{OCP} : déplacement en V_{OCP} .

ΔV_{bp} : déplacement en V_{bp} .

j_{ph} : densité en photocourant en $A. cm^{-2}$.

$G(z)$: aux de génération $G(z)$ des porteurs en $cm^{-3}. s^{-1}$.

R_{SRH}^{volume} : le taux de recombinaison des porteurs en volume.

$R_{SRH}^{surface}$: taux de recombinaison des porteurs en surface.

Δn_{SRH}^{volume} : concentration de porteurs en excès.

p et n : densités totales des trous et des électrons.

n_1 et p_1 : densités des électrons et des trous à l'équilibre thermodynamiques pour une recombinaison SRH.

n_i^2 : la concentration des porteurs intrinsèques.

τ_{n0} et τ_{p0} : durées de vie des électrons et des trous respectivement.

n_s et p_s : concentrations des électrons et des trous proches de la surface (cm^{-3}).

S_p et p_s : vitesse de recombinaison surfacique des porteurs minoritaires (trous et électrons).

R_A : le taux total de la recombinaison Auger.

C_p et C_n : respectivement les coefficients de recombinaison Auger des trous et des électrons en $cm^3. s^{-1}$.

k_r : le coefficient de recombinaison radiative dépendant de la température.

n_0 et p_0 : densités des porteurs à l'équilibre pour une recombinaison radiative.

Δn et Δp : excès de paires électron-trou.

S_p : vitesse de recombinaison simplifié du continuum des niveaux de surface.

R_{rad} : taux de recombinaison de type radiative dépend de la concentration des électrons n et trous p libres.

R_{eff} : taux de recombinaison englobant le volume/surface.

$D_{n(p)}$: coefficient de diffusion des électrons (ou des trous).

I_{PL} : intensité de PL détectée ($photons s^{-1}$).

C : coefficient de collection de l'appareil de mesure.

B_r : coefficient de recombinaison radiative ($cm^{-3}. s^{-1}$).

θ : surface d'excitation en cm^2 .

z_i et z_f : limites respectives de la profondeur de la couche dont provient la photoluminescence (cm)

(0 à épaisseur du wafer).

N et P : concentrations de dopage type n et type p ($atomes. cm^{-3}$).

$\Delta n(z)$ et $\Delta p(z)$: concentrations des électrons et trous excédentaires.

R^{bulk} : recombinaison dans le volume.

$N_T(E)$: densité de piège par unité de surface et par unité d'énergie.

$n_T(E)$: densité d'électrons piégés par unité de surface.

$\sigma_{n(p)}$: sections efficaces de captures des défauts de surfaces respectivement des électrons et des trous.

$v_{n(p)}$: vitesses thermiques respectivement des électrons et les trous.

n^* et p^* : liés aux densités d'états équivalentes de N_c et N_v et de la bande interdite correspondant à E_c et E_v

V_b : vitesse de balayage.

λ : libre parcours moyen, profondeur d'échappement d'un photoélectron en cm^3 .

λ_x : longueur d'onde.

Remerciements :	5
Glossaire.....	8
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	9
I. Généralités sur InP.....	11
I.1. Structure cristalline d'InP.....	11
I.2. Structure de bande d'énergie d'InP.....	12
I.3. Propriétés d'InP.....	13
II. Aspect fondamental de la jonction semiconducteur/Electrolyte.....	16
II.1. Propriétés de l'ammoniac liquide comparées à l'eau.....	16
II.2. Etude et caractérisation de la jonction InP/électrolyte.....	18
II.2.1. Niveaux d'énergie et formation de la jonction.....	18
II.2.2. Comportement d'un SC dans l'électrolyte sous polarisation.....	21
II.2.3. Capacité interfaciale et relation de Mott-schottky.....	23
III. Etude de la modification de l'interface InP/ ammoniac liquide.....	24
III.1. Procédés de passivation.....	24
III.1.1. Sulfuration.....	24
III.1.2. Oxydation.....	25
III.1.3. Nitruration.....	26
III.2. Procédé par voie électrochimique.....	26
III.2.1. Comportement de n-InP 10^{18} à l'obscurité dans l'eau.....	26
III.2.2. Oxydation d'InP par voie électrochimie et technique de désoxydation.....	27
III.2.2.1. Oxydation d'InP par voie électrochimique.....	27
III.2.2.2. Désoxydation de l'oxyde de InPO_4	28
III.2.2.3. Alternative de la passivation d'InP au sein du groupe EPI.....	29
Chapitre 2 : Caractérisations électrochimiques et XPS.....	39
I. Comportement d'InP dans H_2SO_4 et dans l'ammoniac liquide lors d'une anodisation.....	44
I.1. Comportement d'InP dans H_2SO_4	44
I.1.1. Etude du photocourant.....	44
I.1.2. Etude de la capacité interfaciale semiconducteur/solvant.....	49
I.1.3. Etude du photopotential.....	54
I.2. Comportement d'InP dans l'ammoniac liquide.....	61
I.2.1. Modification électrochimique par voltamétrie cyclique.....	61
I.2.2. Modification électrochimique par galvanométrie dans l'ammoniac liquide.....	78
I.2.3. Photopotential à flux constant dans l'ammoniac liquide.....	87
II. Reproductibilité des signatures électrochimiques.....	94
II.1. Reproductibilité des signatures électrochimiques sur voltamétrie cyclique sous éclaircissement.....	95
II.1.1. Comparaison de la réponse électrochimique sur n-InP 10^{15} sous $h\nu$	95
II.1.2. Impact de la variation du flux sur le palier du photocourant.....	99

II.2. Reproductibilité des signatures électrochimiques en galvanométrie	101
II.2.1. Comparaison des signatures électrochimiques sur n-InP 10 ¹⁵ / p-InP 10 ¹⁷	102
II.2.2. Comparaison des signatures électrochimiques pour un même dopage : n-InP 10 ¹⁵	104
II.2.3. Influence de O ₂	105
II.3. Discussion sur la charge anodique	107
II.3.1 Estimation du nombre de monocouche d'InP impactée et de son épaisseur	107
III. Etude XPS du substrat d'InP avant et après une anodisation dans l'ammoniac liquide	111
III.1. Caractérisations XPS d'InP avant et après traitement anodique.	111
III.1.1. Etude du survey	111
III.1.2. Identification des signatures du substrat servant de référence.....	113
III.1.3. Signatures d'un cas idéal d'InP modifié dans l'ammoniac liquide.....	117
III.1.3. Estimation de l'épaisseur de la couche passivante en XPS	124
IV. Reproductibilité des signatures XPS	125
IV.1. Reproductibilités des signatures XPS n-InP 10 ¹⁵ par voltamétrie cyclique.....	125
IV.2. Reproductibilité des signatures XPS de n-InP 10 ¹⁵ en galvanométrie.....	128
IV.3. Comparaison de la signatures XPS d'InP de type n et p obtenue par galvanométrie.....	131
IV.3.1. Comparaison de la position en énergie de liaison des niveaux de cœur d'InP type n et p avant traitement anodique	131
IV.3.2. Comparaison de la position en énergie de liaison des niveaux cœur d'InP de type n et p avant et après anodisation	133
IV.3.3. Etude de reproductibilité des signatures XPS de p-InP 10 ¹⁷ et n-InP 10 ¹⁸	135
Chapitre 3 : Discussion sur « l'écart à l'idéalité » en XPS.....	143
I. Etude approfondie des écarts en rapports atomiques avec ceux du modèle idéal.....	145
I.1. Signatures XPS de l'oxyde natif de type InPO ₄	147
I.1.1. Comparaison des signatures XPS de l'oxyde natif/et du modèle idéal	151
I.1.2. Décapage d'un échantillon anodisé.....	154
II. Augmentation du taux de couverture : auto-réparation du film et suivie XPS.....	156
Chapitre IV : Caractérisations <i>ex-situ</i>	163
I. Fonctionnalisation : nouvelle sonde <i>ex-situ</i>	166
I.1. Etude de la stabilité du film dans différents solvants.....	166
I.2. Faisabilité de la fonctionnalisation	167
I.2.1. Technique de fonctionnalisation	167
I.2.2. Etude de la sélectivité de la fonction azotée.....	168
I.2.3. Choix d'étude parmi les métaux de transitions.....	170
I.3. Discussion sur les résultats	178
II. Caractérisation opto-électronique : nouvelle sonde <i>ex-situ</i>	182
II.1.1. Résultats et Discussions	182
Conclusion Générale	198
Annexes	207

I.	Mesures électrochimiques: quantification de l'oxygène	208
II.	Caractérisation chimique de surface en XPS	210
II.1.	Principe de fonctionnement de la spectrométrie de photoélectrons X.....	210
II.1.1.	Définition d'une surface	210
II.1.2.	Photoémission des rayons X	210
II.1.3.	Energie de liaison	212
II.1.4.	Instrumentation	213
II.2.	Description des spectres	214
II.2.1.	Indexation des photopiques sur un « survey »	215
II.2.2.	X-AES (spectroscopie d'électron Auger)	215
II.2.3.	Déplacement chimique.....	216
II.2.4.	Reconstruction des spectres	217
II.3.	Quantification	219
III.	Méthodologies appliquées pour la simulation utilisée en TRPL/ HF-MPL	221
III.1.	Les physiques du semiconducteur	221
III.1.1.	Caractérisation fondamentale du semiconducteur.....	221
III.1.2.	Montages expérimentaux.....	226
III.2.	Etudes et analyses expérimentales.....	229
III.2.1.	Généralités et description des échantillons.....	229
III.2.2.	Procédures de simulations.....	230
	Additional figures.....	234

Introduction générale

Les semiconducteurs III-Vs se démarquent par leurs propriétés électroniques remarquables. Ils ont une mobilité électronique (InP : 4600 cm²/V/s) et une conductivité thermique (InP : 0.70 W/cm/K) supérieure à celles du silicium (1200 cm²/V/s ; 0.15 W/cm/K), l'élément le plus utilisé actuellement dans le secteur des dispositifs microélectroniques. À température ambiante, la majorité des III-Vs a une bande interdite plus large (pour InP 1.35 eV) que le silicium (1.11 eV).

Cependant, les dispositifs basés sur les III-Vs souffrent d'instabilités chimiques interfaciales ou superficielles en raison de l'oxydation spontanée de leur surface. Un simple contact avec l'air conduit à une formation incontrôlée d'oxydes, corrélée à une dégradation du réseau matriciel et à la perte des propriétés électriques. Pour pouvoir intégrer InP dans des dispositifs optoélectroniques et dans le domaine microélectronique, sa surface doit être protégée contre l'oxydation [4].

L'équipe Électrochimie et Physicochimie aux Interfaces (EPI) de l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV) a acquis une grande expertise dans ce domaine, ce qui lui a valu d'avoir son projet intitulé EPINAL « Passivation Efficace d'InP (phosphore d'indium) dans l'Ammoniac Liquide » sélectionné à l'issue du processus d'évaluation de l'appel à projet générique 2017 de l'ANR (projet 2017-2022). Mes travaux de thèse s'inscrivent dans ce programme de recherche.

EPINAL offre également à ces concepts fondamentaux une nouvelle dimension en physique des interfaces, basée sur les propriétés photo-physiques des III-Vs qui sont particulièrement intéressantes pour l'émission et la détection de la lumière. Ils ont une transition de bande interdite directe, ce qui leur confère de très bonne sensibilité à la lumière et leur autorise à un taux d'émission de photons par recombinaison radiative élevée. Ainsi, des analyses complémentaires en collaboration avec l'Institut PhotoVoltaire d'Île de France (IPVF) (PhotoLuminescence Résolue en Temps TRPL, PhotoLuminescence modulée à Haute Fréquence HF- MPL) sont incluses dans ce projet. Une ouverture pour effectuer une fonctionnalisation de surface dont le partenaire associé est le groupe de chimie organique ECCO (Électrosynthèse Catalyse et Chimie Organique) de l'ICMPE (Institut de Chimie et de Matériaux Paris-Est) confirme ainsi la faisabilité de la modification du groupement amine à l'extrémité du film. Cette fonctionnalisation permet d'accéder à l'épaississement du film avec des éléments métalliques dont l'objectif est d'intégrer InP dans une nano-diode ou un nano-résonateur, une ingénierie chimique nouvelle dédiée à la microélectronique rapide et à l'optoélectronique III-V en collaboration avec C2N (Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies).

Mes travaux de thèse visent à contrôler la passivation d'InP dans l'ammoniac liquide à la pression atmosphérique et à une température de -55°C. Le contrôle de la modification de l'interface s'opère par voie électrochimique en utilisant deux techniques : la voltamétrie cyclique et la galvanométrie. Les résultats obtenus après ces traitements électrochimiques sont systématiquement couplés à des analyses de surface (principalement de l'XPS). Cette maîtrise de la passivation de l'interface InP/NH₃ liquide fait suite à de nombreux travaux dans le groupe EPI de l'ILV [exemples : 1 ; 2]. De ces études ressortent un **modèle idéal**

de l'interface après passivation aussi bien d'un point de vue des données électrochimiques que par analyses spectroscopiques de surface. Ce modèle idéal de passivation a été essentiellement étudié sur n-InP 10^{18} (dopé soufre de concentration $4.95 \times 10^{18} \text{ atomes. cm}^{-3}$).

Les signatures électrochimiques relatives à la passivation de n-InP 10^{18} sont identiques quelle que soit la technique utilisée (voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie, chronoampérométrie). Elles révèlent un gain en potentiel d'environ 1 V, un déplacement du potentiel de bandes plates et du potentiel de circuit ouvert d'environ 500 mV. Un aplatissement de la droite de Mott-Schottky est systématiquement observé. Ces signatures électrochimiques sont caractéristiques de la passivation et répondent ainsi au **modèle idéal** de la transformation de l'interface. Cependant, sur n-InP 10^{18} une très forte disparité de la charge anodique est observée en fonction de la technique électrochimique utilisée. En effet, par voltamétrie cyclique, cette charge anodique est comprise entre 8 et 10 mC. cm^{-2} , tandis que par galvanométrie elle est de l'ordre de 0.70 mC. cm^{-2} . Elle atteint une valeur de 4 mC. cm^{-2} , par chronoampérométrie. La valeur de la charge anodique est cruciale pour la détermination du mécanisme fondamental de la formation du film (nombre de h^+ par unité d'InP) et de son épaisseur.

Pour compléter les observations électrochimiques, des analyses de chimie de surface par XPS sur n-InP 10^{18} après un traitement anodique dans l'ammoniac liquide sont effectuées. Les analyses XPS suggèrent l'existence d'un polymère de type polyphosphazène présentant en surface d'InP des liaisons $N - P = N$ et $P - NH_2$ de structure :

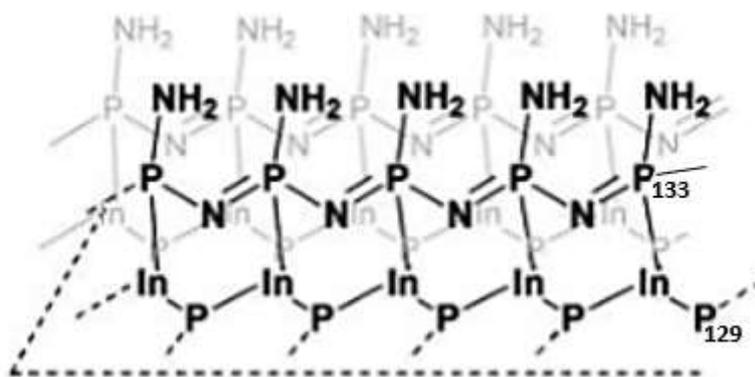


Figure 1 : structure développée du polyphosphazène [6]

Les rapports atomiques caractéristiques du polyphosphazène sont les suivants : $\text{In/P} = 1$, $\text{N/P}_{133} = 2$, $\text{P}_{133}/\text{P}_{129} = 1$ et $(\text{N} + \text{P}_{133})/(\text{In}/\text{P}_{129}) = 2$. Selon la thèse de Christian Njel, ces rapports atomiques sont définis comme étant ceux du **modèle idéal** en XPS. Cependant, ces rapports atomiques présentaient aussi quelques divergences. Ainsi, le modèle idéal établi en 2015 [2] ne parvient pas à répondre à la disparité de la charge anodique et aux fluctuations observées sur les rapports atomiques de surface. L'adéquation entre la structure réelle du film passivant et le modèle idéal est donc la question qui se pose.

L'objectif premier de cette thèse est d'établir dans un premier temps un bilan statistique de ces variations aussi bien par électrochimie que par XPS sur des n-InP 10^{15} et p-InP 10^{17} . Ces résultats expérimentaux sont systématiquement comparés à ceux obtenus sur n-InP 10^{18} . Une attention particulière est apportée à la reproductibilité de la charge anodique ainsi qu'à la stabilité de la chimie de surface par XPS. Dans un second temps, ces résultats sont confrontés au modèle idéal défini sur n-InP 10^{18} (taux de couverture du film, présence d'oxydes de surface...).

D'autre part, suite à ces études statistiques, des stratégies expérimentales (trempage chimique, HCl 3M) sont adoptées pour comprendre les écarts des résultats au modèle idéal. Afin de comprendre le pavage de la surface, des études complémentaires par fonctionnalisation chimique sont effectuées. L'ensemble de ces résultats expérimentaux sont couplés à des méthodes physiques de surface TRPL et HF-MPL, permettant de vérifier le taux de couverture du film et ses caractéristiques optiques ainsi qu'électroniques. C'est dans ces axes que ma thèse est orientée.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique associée aux propriétés physico-chimiques d'InP, à la mise en valeur des avantages apportés par le solvant (ammoniac liquide comparé à H_2SO_4) et aux différentes techniques de caractérisations nécessaires pour cette thèse.

Le deuxième chapitre est axé sur les études électrochimiques couplées à des analyses XPS. Pour mieux anticiper les comportements électrochimiques de n-InP 10^{15} , p-InP 10^{17} et n-InP 10^{18} , des études sont réalisées à la fois dans H_2SO_4 ainsi que dans l'ammoniac liquide. Ces études vont apporter des réponses significatives pour démarrer les études statistiques. De ces études, la première stratégie adoptée consiste à minimiser la charge accumulée à l'interface InP/ammoniac liquide pour des signatures électrochimiques et XPS identiques au modèle idéal. Les paramètres étudiés sont l'intensité du flux lumineux, le type et la concentration des éléments dopants d'InP. Ce chapitre justifiera le choix de n-InP 10^{15} comme matériau clé dans l'étude du mécanisme de formation du film et la minimisation de la charge. Une étude approfondie de la réponse de l'anodisation dans l'ammoniac liquide en fonction de l'intensité du flux lumineux sera conduite minutieusement. Pour apporter une confirmation sur les résultats obtenus, une étude de reproductibilité est réalisée. L'utilisation des deux techniques de traitement anodique (voltamétrie cyclique et galvanométrie) confirme l'obtention du film pour des quantités de charges très variées. Ce dont nous pouvons être certain est qu'une partie de cette charge contribue à une modification surfacique d'InP. Mais quelle est exactement la charge minimale pour qu'une monocouche du film recouvre complètement le semiconducteur ? La seconde partie de la charge représente-t-elle des réactions secondaires ? Ces réactions secondaires peuvent-elles être identifiées ?

De la même manière qu'en électrochimie, pour confirmer la modification surfacique de n-InP 10^{15} après anodisation, une étude de la reproductibilité des signatures XPS est mise en avant. Ainsi pourrions-nous démontrer que la charge minimale obtenue en électrochimie est suffisante pour obtenir un film totalement

couvrant possédant une stabilité chimique ? Nous avons réalisé des études statistiques pour déterminer la proportion d'échantillons présentant le film « modèle » et l'étendue des fluctuations observées sur les signatures XPS. Pour vérifier si ce comportement est propre à n-InP 10^{15} , une étude statistique est également effectuée sur n-InP 10^{18} et p-InP 10^{17} .

Dans le troisième chapitre, nous allons travailler sur l'origine de ces fluctuations des signatures XPS. Nous allons tenter de déterminer si ces fluctuations trouvent leur origine dans l'oxydation spontanée d'InP malgré le traitement anodique. Dans ce cas, une stratégie est mise en place pour réaliser une réparation du film. En outre, si le film est couvrant, d'autres opportunités d'analyses s'offrent à nous. Ces opportunités sont définies dans le quatrième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous allons apporter des études complémentaires, dites *ex-situ* par rapport à l'analyse électrochimique. Nous allons travailler sur les fonctions « NH₂ terminaux » à l'extrémité du film de type polyphosphazène comme point d'accroche. Des études de fonctionnalisations sont réalisées à l'aide de divers métaux de transition intégrés dans des complexes. Plusieurs paramètres seront optimisés pour améliorer la fonctionnalisation. Comment les complexes vont-ils interagir avec le film ? Et réciproquement, comment le film va réagir vis-à-vis du greffage des métaux de transition ? Le pavage métallique va-t-il être couvrant ? La matrice va-t-elle être influencée par ce nouveau film ou restera-t-elle stable ?

En parallèle des études de fonctionnalisation, des caractérisations physiques (TRPL et MPL) couplées à des modélisations de la dynamique et de la vitesse de recombinaison des porteurs de charges sont réalisées. Ces techniques permettront-elles d'ouvrir une nouvelle approche pour révéler la présence du film à la surface d'InP et les propriétés électroniques associées ? La stabilité chimique du film va-t-elle être confirmée ?

Références :

- [1] Seitz, O. (2004). *Comportement anodique des semiconducteur III-Vs dans l'ammoniac liquide*. Université Saint- Quentin en Yvelines: Institut Lavoisier de Versailles.
- [2] Njel, C. (2015). *Suivi de la formation d'un film de type polyphosphazène sur InP dans l'ammoniac liquide (-55°C) : couplage électrochimie/XPS*. Université Saint-Quentin en Yvelines: Institut Lavoisier de Versailles.
- [3] Gonçalves, A.-M. and al (2008). First evidence of stable P–N bonds after anodic treatment of InP in liquid ammonia: A new III–V material passivation route. *Electrochemistry Communications* , 10(2):225-228.
- [4] Gonçalves, A.-M. and al (1 July 2013). Phosphazene like film formation on InP in liquid ammonia (223 K). *Thin Solid Films*, Volume 538, Pages 21-24.
- [5] Gonçalves, A.-M. and al (2008). Growth and formation of hybrid structures on InP by alternated anodizations in aqueous media and liquid ammonia. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 11; Iss. 9 :1037-1042.
- [6] Gonçalves, A.-M. and al (2007). New porosification of n-InP and n-GaAs in acidic liquid ammonia at 223 K: Unusual morphologies associated to distinguished electrochemical behaviours. *Physica status solid*, 43(204):1286-1291.
- [7] Njel, C., Gonçalves, A.-M. and al (2013). Evidence of Phosphazene Steps Formation on InP by Cyclic Voltammetry Studies and XPS Analyses in Liquid Ammonia (-55 C). *Journal of the Chemical Society Transactions*, 53(6):93.
- [8] Gonçalves, A.-M. and al (2010). Fully Protective yet Functionalizable Monolayer on InP. *Chemistry of Materials*, 22(10).

Chapitre 1 : Etat de l'art

I. Généralités sur InP

Actuellement l'utilisation intensive des semiconducteurs III-Vs dans les domaines de l'optoélectronique, de l'électronique rapide, de la photo-électrochimie et de la photovoltaïque suscite de nombreuses études fondamentales et applicatives [49 ; 50 ; 51]. De ce fait, la maîtrise de leurs propriétés de surface et d'interface ainsi que leur stabilité dans le temps a une grande importance pour leurs intégrations dans les dispositifs électroniques (transistors, diode, nano-résonateur, laser ...). Le phosphure d'indium (InP) fait partie des semiconducteurs III-V.

Mes travaux de thèse sont ciblés sur l'étude interfaciale d'InP par rapport à un électrolyte (électrochimie) ou par rapport au vide (analyse de surface). Les études qui seront effectuées sur ces interfaces ont un apport notable aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

I.1. Structure cristalline d'InP

L'alliage des semiconducteurs de type III-Vs donne des composées binaires, tertiaires et bien plus. La majorité de ces matériaux cristallisent dans la structure sphalérite de type « Blende ». Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (CFC) interpénétrés. Ils sont décalés et non centrosymétriques due aux propriétés anisotropes des sites cristallographiques. Le décalage est d'un vecteur $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, où " a " est le paramètre de maille représentant la longueur de l'arête du cube élémentaire. La différence entre les structures de type « Blende » au type « diamant » provient du fait que l'un des deux sous-réseaux CFC est formé par les atomes d'éléments III (Indium) et que l'autre par les atomes d'éléments V (Phosphore).

La maille élémentaire permettant la reconstruction du cristal d'InP est modélisée de la manière suivante :

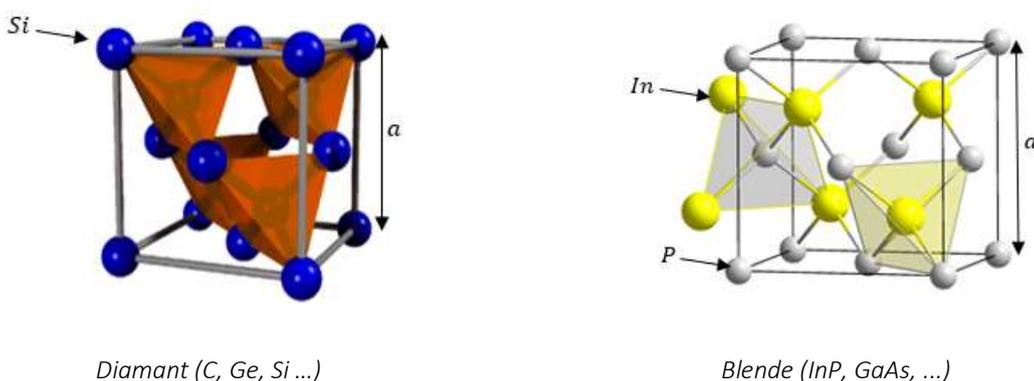


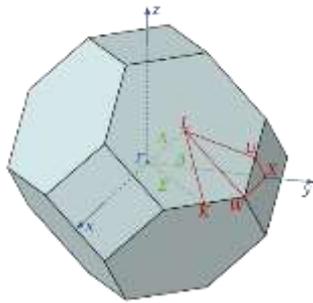
Figure 1 : Mailles cristallographiques des structures Diamant [59] et Blende [60]

Les liaisons atomiques de cette maille élémentaire d'InP ne sont pas simplement covalentes comme celles du silicium. Le cristal se construit avec les ions phosphore (P^{3-}) et indium (In^{3+}). Ces derniers ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement

covalent des liaisons (semiconducteurs polaires). Ces liaisons sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier.

I.2. Structure de bande d'énergie d'InP

La structure de bandes d'énergies du semiconducteur doit être représentée dans l'espace dit « réciproque ». Elle est munie d'un vecteur d'onde d'électron noté « k ». Le réseau réciproque associé à la structure de type blende est de cubique à faces centrées. Sa maille élémentaire correspondant à la première zone de Brillouin, a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (figures 1 et 2). De son réseau réciproque est déduite la direction cristallographique des échantillons que nous utilisons (figure 2).



Chaque point « critique » de cet octaèdre révèle les axes de hautes symétries du réseau réciproque, comme suit :

- Point X de coordonnées $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$
- Point L de coordonnées $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ sur les axes $\langle 111 \rangle$
- Point K de coordonnées $(0, \frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a})$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

Figure 2 : Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende [61].

La direction cristallographique d'InP peut s'orienter selon ces axes $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$. Mais tous nos échantillons sont orientés suivant la direction cristallographique $\langle 100 \rangle$.

Dans cet espace réciproque, la périodicité du cristal mène à une distribution des états électroniques disponibles sous forme de bandes d'énergies et en fonction de leurs vecteurs d'onde. Ces bandes d'énergies se décomposent en plusieurs bandes de valence et de bandes de conduction dans les directions de très hautes symétries de la première zone de Brillouin.

Les propriétés de transports électroniques dépendent principalement du positionnement de la BC la plus basse et de BV la plus élevée délimitant la bande interdite (BI). Si l'énergie minimale (Γ_1) de la BC et l'énergie maximale (Γ_2) de la BV sont localisées au centre de la zone de Brillouin ($k = 0$), le transfert de l'électron peut se faire directement d'une bande à une autre. La bande interdite est dite de transition directe. L'étude des propriétés de plusieurs SC, en particulier de leur structure de bandes montre que les éléments lourds (In, Ga, etc...) ont tendance à former des composés de structure à bande directe. Ils ont énormément d'intérêt pour l'électronique rapide [1] qui demande des semiconducteurs à forte mobilité électronique. Dans le domaine de l'optoélectronique, ce type de transition de bande est nécessaire pour s'assurer de l'efficacité des transitions optiques.

La disposition des bandes énergétiques du phosphore d'indium comparée au silicium (comparaison d'une bande directe à une bande indirecte) au niveau de la zone de Brillouin est représentée sur la figure 3. On note sur cette figure 3, la présence des vallées latérales X, L sur la bande de conduction aux bordures de la zone

de Brillouin. Ces vallées correspondent aux minima secondaires dans les directions qui sont $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Dans le cas d'une bande indirecte (figure 3), l'énergie minimale de la bande de conduction ne se coïncide pas à l'énergie maximale de la bande de valence. Par conséquent, la recombinaison des porteurs se fait plus difficilement.

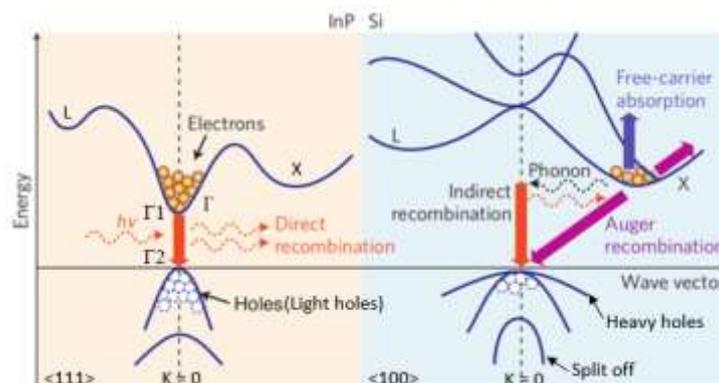


Figure 3 : Comparaison de la transition de bande directe (InP) et indirecte (Si) [62].

I.3. Propriétés d'InP

Les composants électroniques à base de silicium ont toujours eu une place très prépondérante dans l'industrie technologique. Cela est rendu possible grâce à la maîtrise de leurs procédés de fabrication avec ou sans leurs défauts de surface, à leurs remarquables propriétés intrinsèques et à la stabilité de leur structure cristallographique. Actuellement, la performance de ce semiconducteur rencontre des limites, notamment en matière de rapidité des circuits et de fonctionnalité optoélectronique [49 ; 50 ; 51].

Des recherches élargies sur les composés III-Vs, en particulier le phosphore d'indium, présentent de nombreux avantages. Sur le tableau 1 est présenté une comparaison de quelques propriétés électroniques du silicium avec le phosphore d'indium [3].

Paramètres	Si	InP
Mobilité des électrons (non dopé) en $cm^2/V/s$	1350	4600
Mobilité des trous (non dopé) en $cm^2/V/s$	475	150
Bande interdite en eV		
à 300 K	1.12	1.35
à 4 K	1.14	1.42
Structure de bande	Indirecte	Directe
Structure de cristal	Diamant	Zinc Blende
Température de fonctionnement ($^{\circ}C$)	100	250
Conductivité thermique à 300K ($W/cm^2/K$)	1.45	0.70
Masse effective dans les vallées : (Γ) à 300 K	1.08	0.08

Tableau 1 : comparaison des propriétés électroniques du Si et d'InP [3].

Parmi ces propriétés, on constate que :

- **La mobilité des électrons d'InP est trois fois plus élevée que celle du silicium** (tableau 1).

La mobilité électronique est une déterminante pour la performance des SC. Elle est inversement proportionnelle à la masse effective. Elle dépend des collisions des électrons-électrons, des électrons avec des impuretés ou avec des défauts dans le cristal [53]. Soit :

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec μ_e : est la mobilité électronique des trous (électrons) en $\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$ (tableau 1),

e : est la charge des électrons (trous) mobile,

$\tau_{e(h^+)}$: est le temps de relaxation de l'électron (trou) entre deux collisions,

$m_{e(h^+)}^*$: est masse effective de l'électron (trou) dépendante de la température selon la loi de Boltzmann.

La mobilité est d'autant plus importante que la masse effective est faible (Si : 1.08 ; InP 0.08), c'est-à-dire, quand les électrons sont au voisinage du minimum de la BC (vallée Γ). Pour les III-Vs, le minimum de BC présente une courbure généralement très accentuée. Selon la relation de la dispersion d'un électron, la masse effective des électrons est inversement proportionnelle à la courbure des bandes. Par contre, les vallées X et L sont caractérisées par une courbure faible. Ils sont, par conséquent, occupés par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité. Cette mobilité électronique est également une constante qui relie directement le champ électrique (\vec{F}) et la vitesse de dérive des électrons (\vec{v}) à la mobilité électronique μ_e à faible champ. Telle que :

$$\vec{v} = \mu_e \cdot \vec{F} \quad \text{Eq. 2}$$

- **Une structure de bande à transition directe.**

La distinction entre matériaux semiconducteurs à gap direct ou indirect est importante. La transition d'énergie minimale interbande entre BC et BV peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semiconducteurs à gap direct (caractère isotrope). La transition est le plus souvent radiative, ce qui permet l'absorption et l'émission de la lumière de façon plus efficace que dans les matériaux à gap indirect (impliquant les phonons). Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

- **Une vitesse de saturation des électrons plus grande pour InP.**

Pour InP à gap direct, les minima des vallées satellites (X, L) et le minima de la vallée centrale (Γ) sont séparés par une énergie de quelques dixièmes d'électronvolts. La présence d'un champ électrique peut entraîner un transfert d'un électron de la vallée centrale vers les satellites. Dans les satellites, la masse

effective de l'électron augmente, ce qui ralentit brusquement la vitesse de transport des électrons tout en favorisant la saturation.

- **Une possibilité d'obtenir facilement un substrat semi-isolant. Cela permet l'isolation naturelle des circuits, et diminue les effets capacitifs parasites ainsi que les courants de fuites.**

La largeur de la bande interdite est modifiable selon l'élément atomique substitutif apporté à l'alliage étudié. Cette substitution entraîne une modification des paramètres de mailles. Cette modification qui est illustré par la figure 4 ci-dessous présente une interdépendance de la bande interdite et les paramètres de maille.

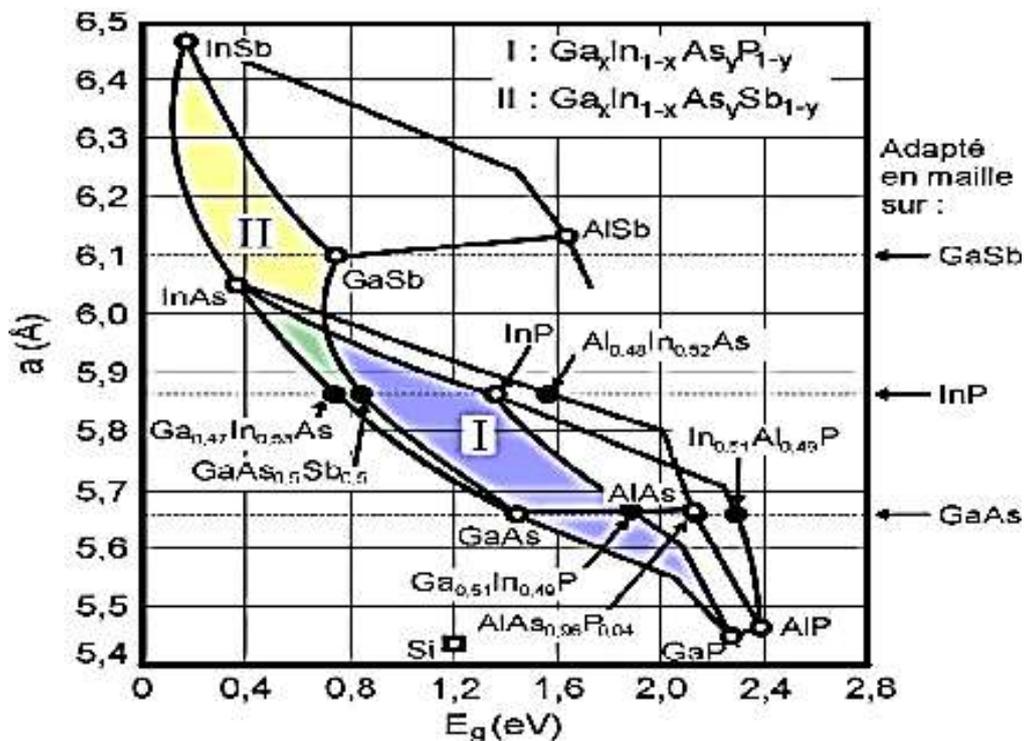


Figure 4 : Évolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V [14].

À partir des composées binaires comme GaSb, InP, GaAs peuvent se former des composées quaternaires comme $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ (I) et $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ (II). La conséquence de cette substitution d'éléments atomiques implique un composé (I) qui est plus conducteur que le composé (II). En effet, plus la maille est grande, plus le semiconducteur a tendance à se comporter comme un isolant [14].

- **Une tension de claquage très élevée par rapport au silicium.**

Si le silicium a la particularité de posséder des propriétés physiques adaptées dans les domaines des applications de forte puissance, de haute fréquence et de haute température, les semiconducteurs III-Vs le devancent par ses propriétés électriques. Le champ et la tension électrique de claquage des III-Vs sont plus importants que ceux du silicium. Ceux-ci permettent de réaliser des composants pouvant être utilisés à très hautes tensions. Sa température de fonctionnement l'autorise également à fonctionner dans des conditions de températures extrêmes.

II. Aspect fondamental de la jonction semiconducteur/Electrolyte

II.1. Propriétés de l'ammoniac liquide comparées à l'eau

Les propriétés chimiques de NH_3 liquide sont exceptionnelles. C'est un composé fortement basique, protique, polaire et peu acide. L'ammoniac liquide présente aussi quelques similitudes avec l'eau. Une élaboration d'une chimie acido-basique de l'ammoniac liquide extrapolée sur celle de l'eau est tout à fait réalisable. Les équations de réactions associées à ces deux mécanismes sont définies ci-dessous.



Le tableau 2 ci-dessous présente les diverses propriétés physico-chimiques de l'ammoniac liquide et de l'eau :

<i>Paramètres</i>	<i>Ammoniac liquide</i>	<i>Eau</i>
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	17	18
<i>Densité (g/cm³)</i>	0.61 à 25°C 0.69 à -40°C	1 à 4°C
<i>Point de fusion (°C)</i>	-77	0
<i>Point d'ébullition (°C) à 1.01 bar</i>	-33.40	100
<i>Coefficient de viscosité (cp)</i>	0.27 à -33°C	1 à 25°C
<i>Tolérance en air (mg/m³)</i>	18	0

Tableau 2 : comparaison des propriétés de l'eau et de l'ammoniac liquide [3].

- Meilleure mobilité et conductivité électronique.

L'ammoniac ne se liquéfie pas et n'est stable qu'à très basse température inférieure à -33.40 °C (tableau 2). Par ailleurs, à pression atmosphérique, cette basse température lui confère une diminution de la viscosité de son milieu ($v_{NH_3} = \frac{1}{4} v_{H_2O}$). Cela favorise également l'augmentation de la vitesse de réaction des espèces chargées (ioniques et cationiques) qui seront mises en jeu. Par conséquent, leur mobilité et conductivité électrique sont optimisées.

- Stabilisation des cations dans l'ammoniac liquide.

Grâce à sa constante diélectrique élevée ($\epsilon_{NH_3} = 22$), l'ammoniac liquide constitue un solvant ionisant pour les électrolytes. Cependant, elle est moins ionisante que l'eau ($\epsilon_{H_2O} = 80$). Or, plus la constante diélectrique est élevée, plus le solvant est dissociant. Ainsi, étant donné que le rapport des constantes diélectriques est :

$$\varepsilon_{NH_3} = \frac{1}{4} \varepsilon_{H_2O} \quad \text{Eq. 5}$$

Par conséquent, comme $\varepsilon_{NH_3} < \varepsilon_{H_2O}$, cela indique que l'ammoniac liquide est moyennement dissociant. Ce qui a tendance à stabiliser les cations (figure 5).

Sur la figure 5, prenons l'exemple du cation Cu^{2+} . Pour divers solvants électrochimiques (eau, méthanol, acétonitrile, acide formique et ammoniac liquide), on constate une chute du potentiel standard dans l'ammoniac liquide du couple Cu^{2+}/Cu . Le cation Cu^{2+} est moins oxydant dans l'ammoniac liquide.

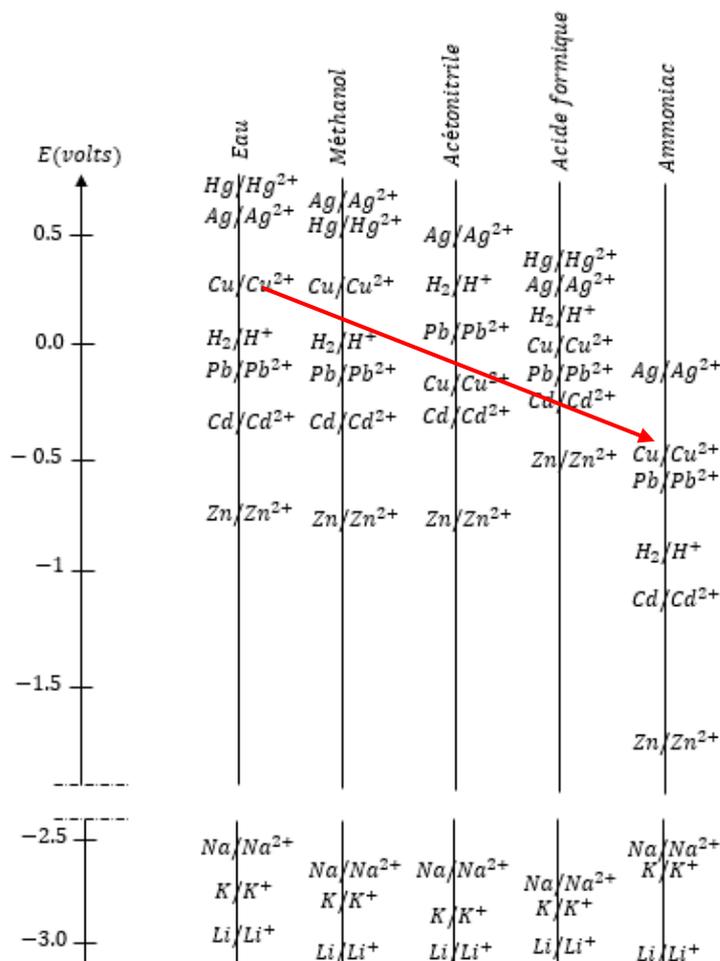
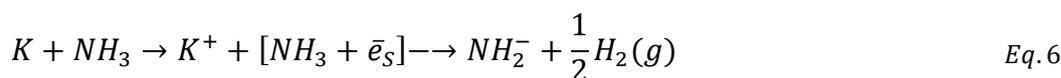


Figure 5 : Comparaison des échelles de potentiels normaux dans divers solvants. [11]

Dans l'ammoniac liquide, on a également une forte stabilité de l'électron solvaté (\bar{e}_S). Une apparition de coloration bleu pourpre caractéristique d'un électron solvaté est observée selon le mécanisme réactionnel suivant [54] :



- **Domaine pratique du potentiel-pH très vaste : solvant protique, très basique et peu acide.**

Malgré la réactivité et l'électroactivité de l'ammoniac liquide théoriquement restreint de l'ordre de 45 mV, son domaine pratique du potentiel-pH est très vaste, correspondant à 33 unités en pH (figures 6). Ceci est

démonstré en utilisant une électrode de platine en présence de KBr comme sel de fond dans l'ammoniac liquide (-55°C) qui fait apparaître un domaine d'électroactivité du platine de l'ordre de 3 V. L'étendue en échelle d'acidité a été également déterminée par Herlem et Thiébaud [10] (figure 7) en utilisant quelques couples acido-basiques et des métaux alcalins (non dissociables dans l'eau). Cette étude a rendu accessible l'usage de plusieurs sels de fond solubles comme le bromure de potassium et l'iodure d'argent.

L'ammoniac liquide est donc un solvant protique (NH_4^+) comme l'eau (H_3O^+) mais très basique, soit 10^{11} fois supérieure à l'eau. Elle très faiblement acide, soit 10^{22} plus faible que l'eau.

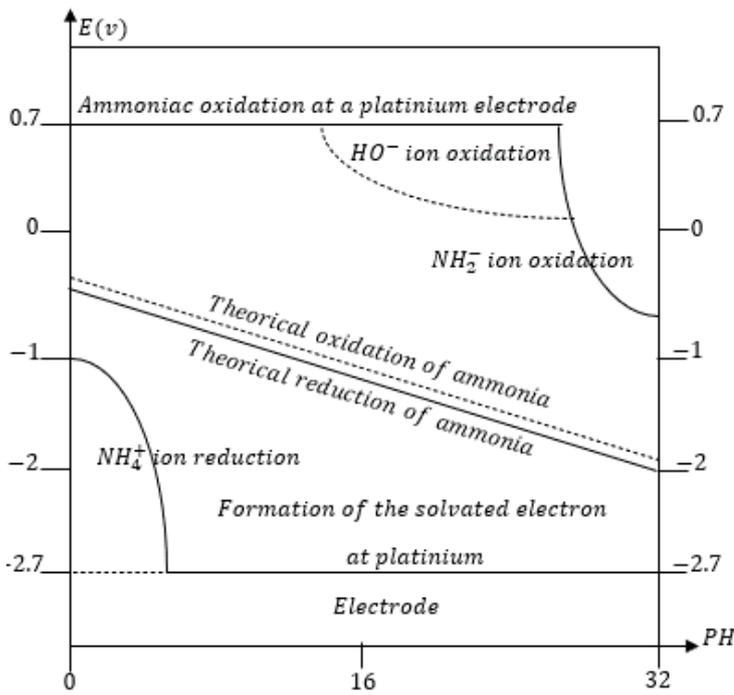


Figure 6 : Domaine théorique et domaine pratique de stabilité des solutions de l'ammoniac liquide en fonction du pH. [10]

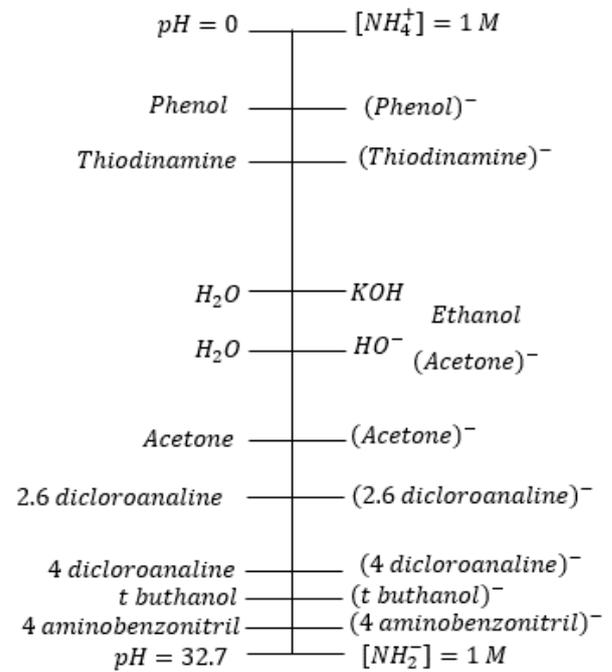


Figure 7 : Echelle d'acidité dans l'ammoniac liquide à 60°C, KI = 10^{-1} M. [12]

II.2. Etude et caractérisation de la jonction InP/électrolyte

II.2.1. Niveaux d'énergie et formation de la jonction

Nous définissons énergétiquement l'électrolyte par un potentiel redox auquel on associe un pseudo-potentiel redox de Fermi E_F^{redox} . Le semiconducteur est défini par ses niveaux de bandes d'énergies (de bande valence BV : E_{BV} , de bande conduction BC : E_{BC} et de l'énergie de Fermi $E_{F,SC}$) pour interpréter les échanges électroniques aux interfaces semiconducteur/électrolyte. On suppose initialement que la surface du SC est parfaite, c'est-à-dire sans courbure de bande.

Avant l'immersion du SC dans l'électrolyte, le système est formé de deux phases (solide et liquide). Chacune des phases a son propre équilibre énergétique, montrant deux niveaux de Fermi différents (figure 8). Lors de l'immersion du SC dans l'électrolyte, le système a tendance à évoluer vers un état d'équilibre thermodynamique. Le SC et l'électrolyte ne peuvent pas rester dans leur état énergétique initial, mais une

jonction SC/électrolyte tente de s'établir. Dès leur contact, les deux niveaux de Fermi des deux phases s'égalisent. Cette égalisation est dû à un déplacement des porteurs de charge du SC (une énergie de fermi le plus élevée) vers l'électrolyte (énergie de Fermi la plus basse). L'échange des porteurs s'arrête dès que les niveaux de Fermis s'égalisent. Le potentiel de repos est mesurable à partir d'un potentiostat [7]. Le potentiel appliqué (V_{app}) est référé à celui du potentiel de repos au cours d'une mesure électrochimique. La relation entre l'énergie de Fermi du SC et le potentiel appliqué est démontrée par l'équation 7 suivante.

$$E_{F,SC} = -eV_{app} + E_{ESH} \quad Eq.7$$

$E_{F,SC}$: est l'énergie de Fermi exprimé en eV et $E_{ESH} = 0$ (Convention dans l'électrolyte) et $E_{ESH} = -4.50 \text{ eV/vide}$ (dans le semiconducteur).

La figure 8, résume le comportement du SC et de l'électrolyte avant et après leur mis en contact.

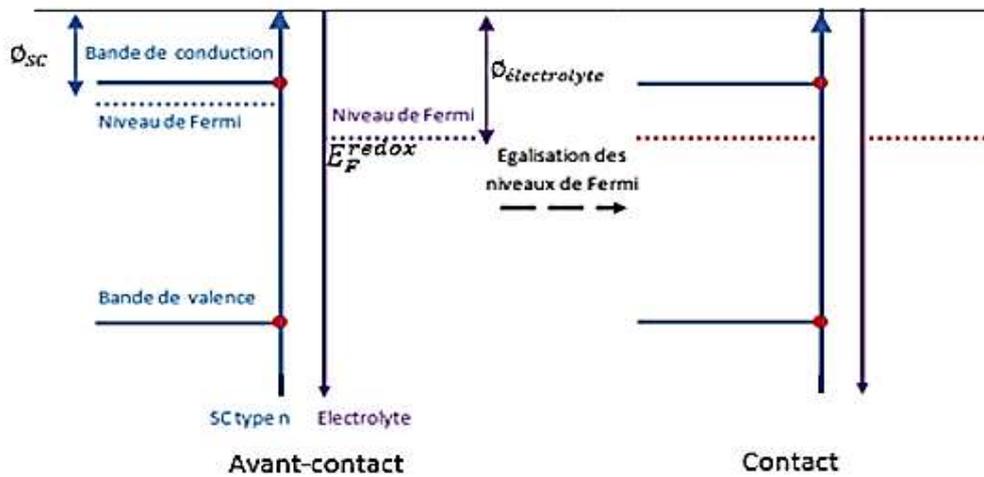


Figure 8 : représentation des bandes d'énergie avant et après contact semiconducteur/électrolyte

Dans le SC, la migration des porteurs a créé une zone d'appauvrissement en ces porteurs, dit zone de charge d'espace (noté ZCE). Son épaisseur est de l'ordre du nanomètre pour un SC fortement dopé, et peut aller jusqu'à quelques micromètres pour un SC faiblement dopé (figure 9). Cette épaisseur se calcule selon [7] :

$$w = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon}{eN_D} \right)^{1/2} \left(|\Delta V_{CE}|C - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad Eq.8$$

ε_0 : est la permittivité du vide, telle que : $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$,

ε : est la constante diélectrique d'InP, $\varepsilon = \frac{12.50}{\varepsilon_0}$, la charge $e = 1.67 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,

N_D : la concentration du dopant, nombre de porteurs d'électrons majoritaires en atomes. cm^{-3} ,

ΔV_{CE} : la différence de polarisation dans la ZCE; $\Delta V_{CE} = V_{app} - V_{bp}$,

V_{bp} : le potentiel de bandes plates.

La simulation théorique suivante justifie ces écarts:

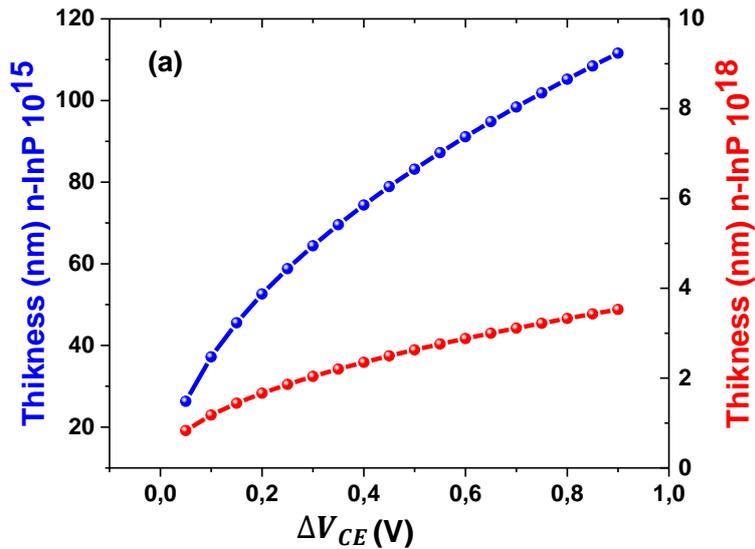


Figure 9 : Simulation théorique de l'évolution de l'épaisseur de la ZCE en fonction de la variation du potentiel sur n-InP 10^{15} (faiblement dopé) et n-InP 10^{18} (fortement dopé) en négligeant kT/e .

Du côté de l'électrolyte, la condition de neutralité électrique du système implique l'existence de la formation d'une couche constituée d'ions de charges mobiles opposées à celles de la ZCE [6] et par des impuretés ionisées fixes. Une transposition de ces structures à une électrode métallique en contact d'un électrolyte confirme qu'il s'agit de la double couche formée par celle de Helmholtz et celle de Gouy-Chapman ayant des propriétés différentes. Sur la figure 10 est présentée la jonction SC/électrolyte.

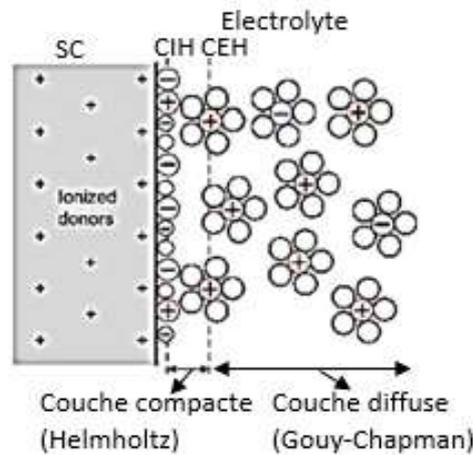


Figure 10 : Jonction semiconducteur/électrolyte [17]

La zone Gouy-Chapman est chargée par un excès d'ions de la solution, ce qui assure son électroneutralité. Mais les charges mobiles sont concentrées du côté de la couche de Helmholtz. Elle est située à quelques Angstrom de la surface du SC. La zone de Helmholtz sépare la surface du SC et la couche d'ions solvatés les plus proches (Couche externe de Helmholtz CEH). Sa spécificité réside sur le fait qu'en présence d'adsorption, à l'intérieur de cette zone se définit une nouvelle limite (Couche interne de Helmholtz CIH) déterminée par des ions non solvatés, mais adsorbés en surface. Il existe alors une accumulation de charges

à la surface du SC. Ces charges s'orientent par rapport à celles de la ZCE. Cette accumulation de charge est à l'origine d'une densité de charge beaucoup plus importante du côté électrolyte que SC. Par conséquent, l'épaisseur de la couche de Helmholtz est inférieure à celle de la ZCE (Eq. 8).

II.2.2. Comportement d'un SC dans l'électrolyte sous polarisation

Lorsqu'un potentiel est appliqué entre le SC et l'électrode de référence, le niveau de Fermi du SC se déplace par rapport à celui de l'électrode de référence. Ainsi une surtension apparaît entre le potentiel d'équilibre qui est le pseudo-potentiel redox de la solution. La polarisation (η) représente la différence du potentiel appliquée (V_{app}) et le potentiel au repos (V_{OCP}) du SC. Cette polarisation contrôle la courbure des bandes (BC et BV) [4]. Elle est représentée par :

$$\eta = V_{app} - V_{OCP} \quad Eq. 9$$

L'épaisseur de la ZCE influence également la forme de la courbure des bandes. Plus l'épaisseur est importante, moins les bandes sont courbées et le gradient de champ électrique est faible, ce qui est le cas pour un semiconducteur faiblement dopé (n-InP 10^{15} par exemple).

Au cours de cette thèse, les traitements anodiques sont toujours réalisés sous polarisation positive $\eta > 0$. Une comparaison de l'épaisseur de la ZCE est montrée sur la figure 11.

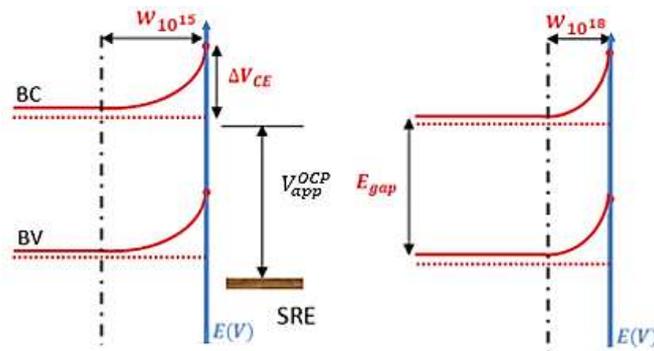


Figure 11 : comparaison de l'épaisseur de la zone de charges d'espace W de n-InP 10^{15} et n-InP 10^{18} .

Il existe 4 régimes de courbures selon la polarisation électrique (figure 12) : régime de bandes plates, de déplétion, d'accumulation et d'inversion [8].

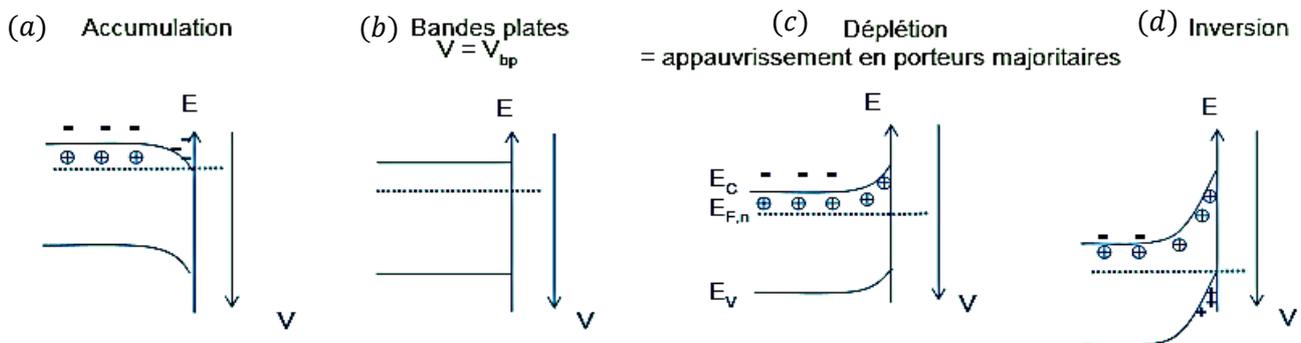


Figure 12 : Courbure des bandes pour un SC de type n en fonction du potentiel appliqué [18].

Le régime d'accumulation (figure 12(a)) correspond à un enrichissement en porteurs de charge majoritaires de la surface du SC. Les bandes sont courbées vers le haut ($V_{app} \ll V_{ocp}$) pour un type n et inversement pour un type p. Le niveau de Fermi du SC traverse la bande des porteurs majoritaires. Cette bande partiellement remplie est très proche de la surface.

Le régime de bandes plates (figure 12(b)) correspond à une situation théorique (idéale) pour laquelle les bandes du SC de type n ou p ne sont pas courbées, et où le potentiel est dit de bandes plates.

Le régime de déplétion (figure 12(c)) est un régime d'appauvrissement en porteurs de charge majoritaires, se caractérisant donc en électrochimie par une zone sans courant en absence d'espèce électroactive dans l'électrolyte. Les porteurs majoritaires (les électrons pour un type n et les trous pour un type p) migrent vers le cœur du SC, tandis que la surface s'enrichit en porteurs minoritaires. Ce régime est mis en évidence quand les bandes du SC sont courbées vers le potentiel croissant (vers le bas) pour un type n et inversement (vers le haut) pour un type p.

Le régime d'inversion (figure 12(d)) correspond à un enrichissement en porteurs de charge minoritaires. Ces porteurs sont minoritaires au sein du matériau et majoritaires en surface. La surface est dite dégénérée. Lorsque la quantité de porteurs majoritaires en surface diminue fortement, ces porteurs deviennent minoritaires. C'est sur la bande de ces derniers que traverse l'énergie de Fermi. En effet, le nombre de porteurs majoritaires en surface va être inférieur au nombre de porteurs intrinsèques. Cette situation intervient lors d'une forte polarisation, lors d'un effet tunnel, d'un phénomène d'avalanche ou d'une injection de charge dans l'électrolyte.

Une perturbation par une source excitatrice de longueur d'onde donnée permet d'accéder au comportement des porteurs de charge minoritaires. Si le SC est de type n, sous l'effet du champ électrique, la ZCE génère en surface d'InP une apparition d'un excès de courant de type anodique à $\eta > 0$. Il s'agit du photocourant de densité de la forme suivante selon la relation de Gartner [5] :

$$J_{ph} = e \Phi_0 \left[1 - \frac{e^{-\alpha w}}{1 + \alpha L_p} \right] \quad Eq. 10$$

Avec $\frac{1}{\alpha}$: la **profondeur** de pénétration de la lumière en cm,

α : coefficient d'absorption des photons incidents par le SC,

e : charge élémentaire, w : épaisseur de la zone de charge d'espace,

L_p : la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (trous),

Φ_0 : le flux de photons incidents.

En supposant [1] que nous avons $L_p \gg \frac{1}{\alpha}$, on a $L_p \gg w$ alors : $J_{ph} = e\Phi$, le photocourant est directement proportionnel au flux de photons incidents.

II.2.3. Capacité interfaciale et relation de Mott-schottky

La ZCE et la double couche de Helmholtz appartenant à l'interface SC/électrolyte se comportent toutes les deux comme des condensateurs auxquels il est possible d'attribuer une capacité. De manière théorique, la capacité différentielle de la ZCE se définit selon l'équation :

$$C_{CE} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon e N_D}{2}\right)^{1/2} \left(|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{e}\right)^{-1/2} \text{ Valable pour } |\Delta V_{CE}| > \frac{3kT}{e} \quad \text{Eq. 11}$$

De manière expérimentale, les mesures des capacités du système électrochimique font appel à une excitation de type alternatif (sinusoïdal). Elle est d'amplitude 20 mV, et dépendante de la fréquence du signal alternatif d'excitation ($f = \frac{\omega}{2\pi}$). La fréquence choisie pour toutes les manipulations est de 1030 Hz. On définit la relation de Mott-Schottky (MS), qui est l'inverse au carré de la capacité par unité de surface :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon e N_D} \left(|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{e}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

À température ambiante ($T=298K$), $\frac{kT}{e} \approx 25 \text{ mV}$, est négligeable devant les autres valeurs du potentiel.

Une mesure correspondant à cette relation de MS sera effectuée à chaque enregistrement des signatures électrochimiques. Cette relation permet de caractériser le comportement interfacial du SC/électrolyte.

Une simulation théorique de cette relation de MS dans la ZCE $\frac{1}{C^2} = f(|\Delta V_{CE}|)$ et $C = f(|\Delta V_{CE}|)$ est tracée sur la figure 13. Ces mesures sont réalisées dans la zone sans courant pour qu'elles soient limitées à du courant capacitif et non faradique.

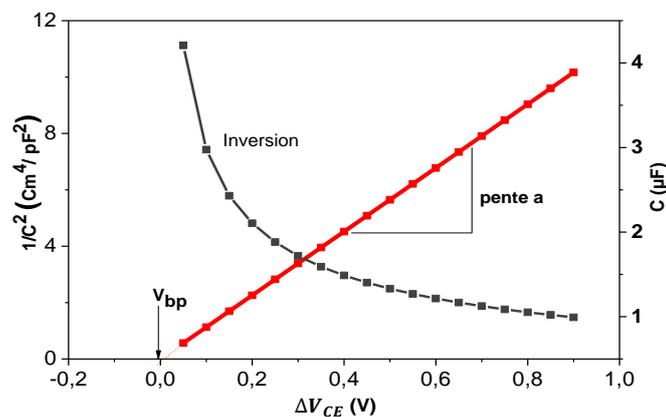


Figure 13 : Simulation théorique de pour un $n - InP 10^{18}$ de $C^{-2} = f(V)$ et $C = f(V)$.

$$\frac{1}{C^2} = a \times \Delta V_{CE} \quad \text{Eq. 13}$$

Avec $a = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon e N_D}$ donnant directement accès à la concentration du nombre de dopants N_D . Une extrapolation à l'origine de cette droite permet de déterminer la valeur du potentiel de bandes plates. Pour un semiconducteur « parfait », la relation de MS est une fonction linéaire.

III. Etude de la modification de l'interface InP/ ammoniac liquide

III.1. Procédés de passivation

Grâce à ses propriétés intrinsèques définies précédemment, un semiconducteur III-V offre un large champ d'application dans des domaines très divers. Cependant, l'obstacle principal à la réalisation de composants exploitables sur les III-Vs réside dans la difficulté à contrôler de manière performante et reproductible leurs propriétés électroniques de surface. En effet, à l'inverse du silicium reconnu pour ses excellentes propriétés interfaciales et sa stabilité thermique, les oxydes natifs des composés III-V ne semblent pas posséder naturellement des qualités convenables. Ces oxydes induisent des défauts interfaciaux indésirables en raison de leur instabilité et agissent comme des centres de recombinaison non-radiatifs pouvant influencer la position du niveau de Fermi [19 ; 20]. La passivation de la surface des SC est nécessaire pour assurer leur stabilité dans le temps. Il existe diverses techniques de passivation aux interfaces SC/air ou SC/vide ou SC/électrolyte. Pour InP, ces méthodes de passivation sont essentiellement concentrées sur la sulfuration du SC, son oxydation et sa nitruration. Elle s'effectue soit par voie chimique, soit par voie thermique, soit par plasma et enfin soit par voie électrochimique.

II.1.1. Sulfuration

La formation de couches superficielles de sulfures sur InP a montré des résultats prometteurs pour le développement de circuits intégrés de type MIS/MOS (Metal-Insulator-Semiconductor/Metal-Oxide-Semiconductor) [1]. Sur le tableau 3 sont présentés ces techniques de sulfuration.

Procédés	Expérimentations	Résultats et Caractérisations
Par Voie chimique [16 ; 18]	Traitement <i>ex-situ</i> dans une solution de 20% à base de soufre ((NH ₄) ₂ S _x) ou par <i>in-situ</i> par dans un mélange de type H ₂ S/H ₂ : Trempage 15 <i>min</i> à 65°C + rinçage dans NH ₄ S (20%) à température ambiante + séchage à argon + recuit sous UHV à 350°C (5 – 10 <i>min</i>).	Couche passivante de type In ₂ S ₃ [17] Caractérisation par LEED : Changement de la structuration d'InP en fonction de la T°C de recuit (350 – 500°C). Structuration du film dépendante de la T°C de recuit (350 – 500°C). Par photoluminescence : variation du signal en fonction de la durée de trempage (NH ₄) ₂ S _x .
Par Voie thermique [20 ; 21]	Scellage à basse pression (2 × 10 ¹⁴ Pa) d'InP et du soufre solide dans un four à gradient de T°C (sulfuration à 350°C) à temps donné.	Croissance d'une double couche Couche interne de type In ₂ S ₃ InPS ₄ et à l'interface de type In ₂ S ₃ . Inconvénients : présence de vapeur d'eau et oxydation d'InP en donnant InPO _x S _{4-x} .
Par plasma [22]	Sulfuration de la surface d'InP dans un plasma de H ₂ S en mode direct ou indirect. Intérêt : sulfuration à basse T°C à 220°C et inférieur à 315°C.	Croissance d'un film de mélange In ₂ S ₃ (majorité) et InPS ₄ (minorité), d'épaisseur dépendant de la durée d'exposition au plasma et de la T°C du substrat. Température critique entre 280°C – 315°C : film formé totalement de In ₂ S ₃ .

Tableau 3 : Différentes techniques de procédés de passivation par sulfuration

Le procédé de sulfuration est une méthode efficace pour modifier l'extrême surface d'InP. Des couches passivantes de très bonne qualité sont formées. L'épaisseur de la couche sulfurée dépend du temps d'immersion, de la température par voie chimique. Elle dépend du temps d'exposition par voie plasma.

III.1.2. Oxydation

Pour maîtriser la formation de l'oxyde natif d'InP, de type InP_xO_y [15], une étude d'oxydation de surface a été réalisée. Sur le tableau 4 sont reportés les différentes techniques d'oxydations et les résultats obtenus.

Procédés	Expérimentations	Résultats et Caractérisations
Par chimie [29 ; 30]	Solution fortement oxydante (HNO_3 à 65 %) ou H_2O_2 sous éclaircissement (type n).	Formation d'un seul type d'oxyde : $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ dépendant de la $T^\circ\text{C}$ et la durée d'oxydation. Baisse de propriétés électriques à une épaisseur inférieure à 15 – 20 nm.
	Solution $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ (25 – 30 %) à température ambiante.	Film : meilleur comportement de la diode Schottky. Caractérisations : ellipsométrie. Film de 2–6 nm contrôlé par la durée d'oxydation et la concentration en Br_2 .
Par thermique [25 ; 26 ; 27]	3 techniques : - sèche : en présence de O_2 - humide : O_2 et vapeur H_2O - vapeur : vapeur H_2O	Caractérisations : XPS et ellipsométrie $T^\circ\text{C} < 600^\circ\text{C}$: Formation d'un film bicouche de structure extérieure : In_2O_3 et InPO_4 et intérieur que du InPO_4 . $T^\circ\text{C} > 600^\circ\text{C}$: InPO_4 formé de structure topographique différente, diélectrique et défectueuse due à la décomposition partielle d'InP et/ou InPO_4 .
Par plasma [31]	Plasma Gazeux (O_2 , CO_2 ...) en Radio Fréquence (RF) à 13.56 MHz, 10W et à température ambiante.	Caractérisations : XPS Formation de film de type InPO_4 de 2 – 5 nm.
Par UV/Ozone [28]	Exposition d'InP à une faible ou forte pression de O_2 + éclaircissement UV.	Caractérisation : XPS Croissance de fine couche d'oxyde régie par diffusion des espèces de composition variante d' $\text{InP}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ à $\text{InP}_{0.8}\text{O}_{3.75}$ inhomogène en croissance linéaire et homogène en parabolique de Å en nm.

Tableau 4 : Différentes techniques de procédés de passivation par oxydation

Le procédé de passivation par oxydation est tout à fait maîtrisé. Il permet d'élaborer une couche d'épaisseur de 2 à 20 nm. Cette couche se révèle stable dans le temps. Mais, elle est non-homogène et impacte particulièrement les propriétés électroniques, qui ont tendance à se dégrader.

III.1.3. Nitruration

La nitruration est un procédé physique pour la passivation d'InP intégré dans des dispositifs MISFET (Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effet-Transistor) [39]. Différentes méthodes sont utilisées pour aboutir à cette nitruration :

Procédés	Expérimentations	Résultats
Par plasma [44 ; 48]	Source d'azote radiofréquence alimentée par un plasma N ₂ sur substrat (100), à une pression de 10 ⁻⁴ Pa, à différentes températures : 150°C, 200°C, 270°C et 350°C.	Elimination d'oxyde résiduel et des cristallites d'indium permettant de précurseurs. Caractérisations : XPS-Auger Spectres Auger : présence In-In, In-N. Croissance du film InN entre 200°C – 270°C et disparition d'indium métallique.
Par faisceau d'ions d'azote [40 ; 42 ; 43]	Par XPS avec une utilisation d'angle incidences du faisceau et énergie d'ions N ₂ ⁺ comprises entre 2 à 10 keV.	Caractérisations : XPS Formation de film type InN avec une obtention de composition chimique maximale atteinte à 1 keV (14 % de N _{1s}), mais dépendante de l'angle d'incidence du faisceau. Diminution de la quantité d'azote à une énergie supérieur à 1 keV.
Par dépôt de métaux alcalins [49 ; 50 ; 51]	Utilisation de couche métallique pour catalyser la nitruration sur InP.	Caractérisations : XPS Formation de liaison P-N formant un film InPN _x et de liaison In-K, où le potassium disparaît à une forte durée d'exposition en N ₂ .

Tableau 5 : Différentes techniques de procédés physique de passivation par nitruration

La nitruration empêche la formation d'une couche d'oxyde natif en surface d'InP. Cette méthode a pour inconvénient un risque d'altération de la matrice d'InP [1 ; 2 ; 3].

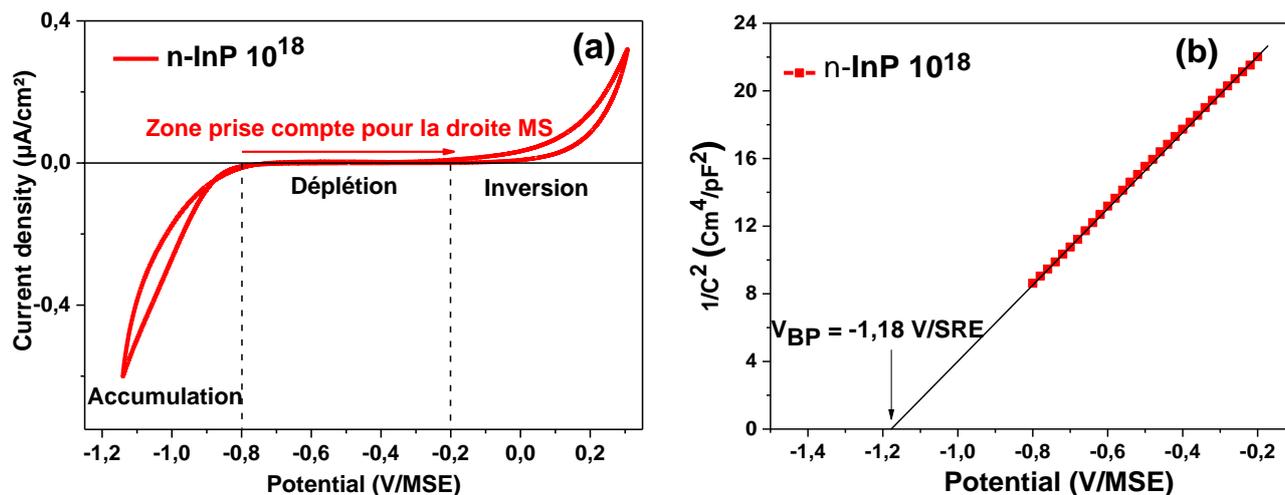
III.2. Procédé par voie électrochimique

D'autres méthodes de nitruration sont explorées pour passiver la surface d'InP de manière douce. Lorsque la surface du SC est immergée dans un électrolyte, elle peut subir une attaque chimique, électrochimique ou photoélectrochimique. Ces attaques peuvent être à l'origine d'une dissolution du SC ou de la formation d'une couche superficielle à sa surface. Ces modifications sont identifiées par une étude du comportement du SC à l'obscurité et sous faible polarisation. Le domaine de polarisation est choisi en fonction du type du SC et du pH de la solution afin de minimiser les transferts de charge de type faradique.

III.2.1. Comportement de n-InP 10¹⁸ à l'obscurité dans l'eau

Le comportement de n-InP dopé 10¹⁸ est étudié dans H₂SO₄ à 0.50 M. Pour s'affranchir de tout oxyde de surface, InP subit un décapage au dibrome méthanol/HCl avant traitement électrochimique. Le

comportement électrochimique d'InP obtenu par voltamétrie cyclique est représenté sur la figure 14 (a) et la droite MS est sur la figure 14 (b).



Figures 14 (a) et (b) : (a) -Voltamogramme et (b) - étude de C^{-2} de n-InP 10¹⁸ dans H₂SO₄, pH = 3, à l'obscurité, à 20 mV s⁻¹. Ref : MSE [3].

Le voltamogramme d'InP révèle trois régimes bien distincts correspondant respectivement à l'accumulation, à la déplétion et à l'inversion en porteurs de charge. Les domaines en accumulation et en inversion correspondent aux zones où apparaissent les courants faradiques, tandis que la zone de déplétion est une zone d'appauvrissement en porteurs. La zone de déplétion est caractérisée par un courant quasiment nul au voisinage du potentiel de repos. Elle est bien définie si l'électrode est bien désoxydée et l'électrolyte désaéré (sans oxygène). Elle représente la gamme de potentiel choisie pour le tracé de la droite de Mott-Schottky ici de -0.80 à -0.20 V/MSE. Une obtention d'une droite révèle le caractère sans oxyde du SC (figure 14 (b)). Le décapage au dibromo-méthanol (1/3) et HCl (2 M) est efficace. Cet oxyde natif a été étudié pour être maîtrisé et supprimé avant que le SC soit nitruré.

III.2.2. Oxydation d'InP par voie électrochimie et technique de désoxydation

Les étapes majeures pour la réalisation de composant de haute performance à base d'InP sont sa désoxydation et sa passivation [40]. Des études par **voie électrochimie** ont été menées pour créer des oxydes identiques à l'oxyde natif du type InP_xO_y. La création de cet oxyde permet d'étudier sa stabilité pour faciliter sa suppression.

III.2.2.1. Oxydation d'InP par voie électrochimique

L'oxydation d'InP par voie électrochimique consiste à contrôler la formation d'une fine couche d'oxyde stable à l'interface InP/H₂SO₄. Les deux modes employés sont l'intentiostatique (à courant constant) et le potentiostatique (à potentiel constant)[33].

Le mode intentiostatique [29 ; 32] qui est le plus utilisé, est un processus d'anodisation pouvant conduire à la formation de différents types d'oxydes. Cette formation d'oxydes dépend de la viscosité de l'électrolyte,

de son pH et de la densité du courant (variant de 0.10 à 1 mA.cm⁻²). Le choix de cette dernière détermine la vitesse de croissance du film. Cette croissance est contrôlée par l'évolution de la tension aux bornes des électrodes (électrode de travail/ électrolyte par rapport à la référence). Elle établit trois régimes successifs d'oxydation à pH = 2, ce qui correspond à la phase de nucléation suivie de la phase de croissance linéaire et se termine par une phase de croissance plus lente. La densité de courant imposée est de 0.20 mA.cm⁻² et la vitesse de croissance observée est de 10 Å/V. La vitesse est considérée raisonnable grâce à la formation d'une couche d'oxyde homogène.

Le mode potentiostatique, est utilisé dans la thèse de N.C. Quach-Vu [34] pour créer une oxydation « non-contrainte » et photoassistée (sur un type n) du matériau. Cette étude est gouvernée par la chute de potentiel à travers l'interface SC/électrolyte. Le résultat a été marquant, car le procédé a permis d'obtenir un film de très faible épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres (2 nm). Une étude approfondie a été faite à deux pH pour identifier le mécanisme mis en jeu lors de la photoanodisation. Les résultats ont montré qu'à pH = 0, le mécanisme de photodissolution est régi par un régime stationnaire. Le photocourant est constant au bout d'une milliseconde. La majorité des trous photogénérés par le flux lumineux est impliquée dans cette photodissolution. À pH = 9, la polarisation est fixée à -0,20 V/MSE, afin que le SC soit dans un régime d'appauvrissement en porteurs majoritaires et que le champ électrique régnant sur la ZCE soit suffisamment important pour faire migrer la majorité des trous photogénérés à la surface d'InP [34 ; 37]. La croissance du film ne dépend que de la quantité de charges mises en jeu par la matière « oxydée » et non par la puissance du flux imposée. L'analyse XPS (pH = 0 ou pH = 9) a démontré que la composition finale de l'oxyde est proche du phosphate d'indium InPO₄. La stabilité du film a été démontré.

La stabilité de l'oxyde permet d'anticiper de manière efficace les techniques nécessaires au décapage d'InP. Cette méthode est la désoxydation.

III.2.2.2. Désoxydation de l'oxyde de InPO₄

La désoxydation d'InP est une étape très importante pour mieux travailler sur le substrat, car son oxyde est non soluble dans NH₃ liquide [3]. Pour obtenir une bonne réponse électrochimique et électrique, la surface du SC se doit d'être poli miroir et ne présenter aucune irrégularité. La rugosité de la surface est un facteur qui est susceptible d'influencer la croissance homogène de la couche fine d'oxyde. Par conséquent, la désoxydation peut encore laisser des traces d'oxydes en profondeur. L'état poli miroir n'est pas suffisant pour confirmer la désoxydation totale de la surface du SC. Un aplatissement de la droite de MS suivi d'un décalage vers le potentiel positif du V_{bp} est aussi une signature de cette oxydation du SC [2].

Avant de travailler dans l'ammoniac liquide, une étude du comportement d'InP photoionisé est réalisée dans un milieu aqueux (pH = 0.3) pour créer une couche fine d'oxyde. Sur la figure 15, est tracée la comparaison de la droite de MS avant et après oxydation.

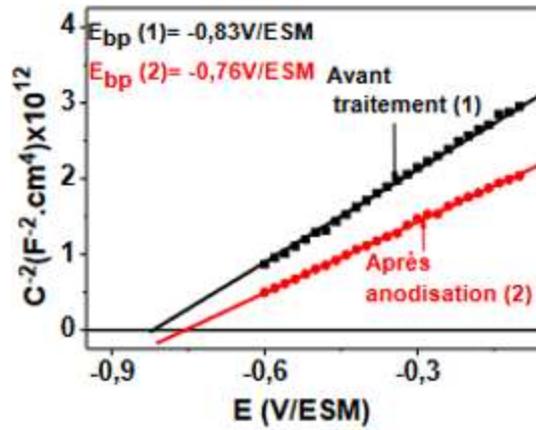


Figure 15 : $C^{-2} = f(E)$ sur n-InP « 10^{18} » avant et après anodisation, pH = 0,3; H_2SO_4 (0,50 M) ; $T^\circ C$ ambiante, ref : MSE [3].

Sur cette figure 15, après traitement anodique, la droite de MS est décalée en potentiel, elle est légèrement inclinée, ce qui définit la formation de l'oxyde. Si le SC est légèrement oxydé, la désoxydation est très « simple ». Elle consiste à tremper InP dans une solution de HCl à 2M pour dissoudre la couche d'oxyde, puis rincer à l'eau ultrapure et le sécher à l'argon. Par contre si la couche d'oxyde est importante, la désoxydation nécessite impérativement un décapage mécano-chimique au dibromo-méthanol (Br_2-MeOH) dilué à 0.20 %. Puis InP est rincé immédiatement avec du méthanol pur, un solvant dans lequel le Br_2 (agent très oxydant) est soluble et sécher à l'argon. Pour éliminer les résidus d'oxyde, un trempage HCl à 2M est directement effectué à la suite du décapage mécano-chimique. Le décapage d'InP est fait avant chaque traitement anodique.

III.2.2.3. Alternative de la passivation d'InP au sein du groupe EPI

Les travaux antérieurs du groupe EPI révèlent plusieurs études électrochimiques très originales sur la nitruration des semiconducteurs III-Vs dans l'ammoniac liquide. Et ceci en commençant par le phosphore d'indium traité par voltamétrie cyclique [8]. Par voltamétrie cyclique, un traitement anodique d'InP 10^{18} ($4.95 \times 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$) de type n et d'InP 10^{17} ($5.79 \times 10^{17} \text{ atomes.cm}^{-3}$) de type p est effectué à l'obscurité pour des potentiels plus positifs que le potentiel de repos (surtension positive) comme décrit sur la figure 16.

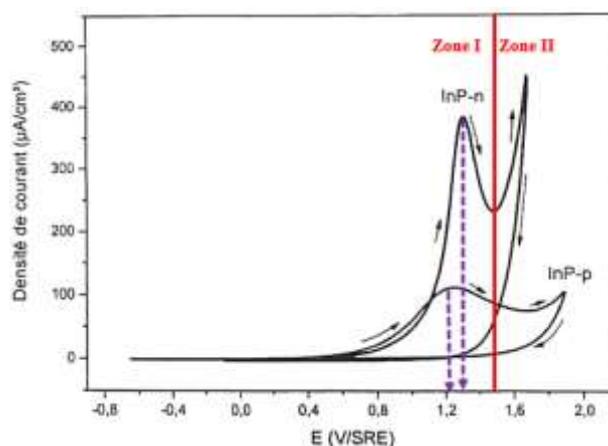


Figure 16 : Voltampérogrammes en courant anodique, des électrodes n-InP 10^{18} (sous $h\nu$) et p-InP 10^{17} (à l'obscurité) dans NH_3 liquide, pH = 1.5, $[NH_4Br] = 3.10^{-2} \text{ mol/L}$, 20 mV s^{-1} , $-55^\circ C$, Ref : SRE [8].

Sous polarisation, le courant d'oxydation croît rapidement et décrit une vague, dont le pic est centré à 1.20 V pour un type p, et à 1.30 V pour un type n. Si la polarisation se poursuit (+200 mV) un courant illimité est observé. Donc quel que soit le type (n ou p), la réponse électrochimique est sous forme d'une vague anodique (zone I) ainsi que d'une forte montée en courant, où le mur d'oxydation est atteint (zone II).

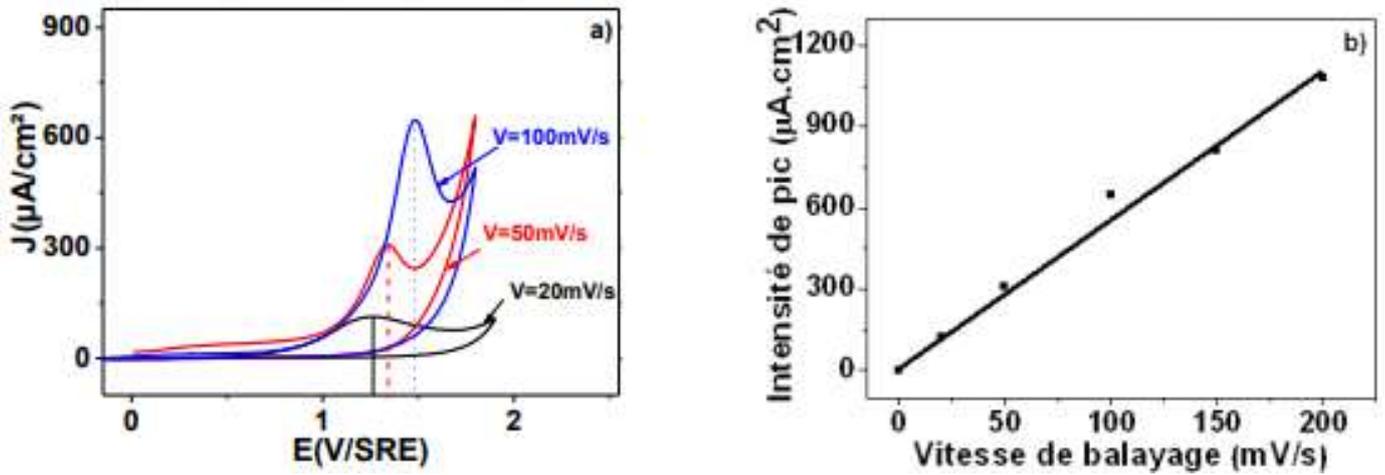
Pour un type n et un type p, le démarrage du courant d'oxydation est identique. Par contre la position du pic d'oxydation et la charge accumulée sont différentes. Les valeurs associées sont résumées dans ce tableau 6 ci-dessous :

<i>Electrodes</i>	<i>Condition</i>	<i>Démarrage du courant d'oxydation (V/SRE)</i>	<i>Potentiel du pic anodique (V/SRE)</i>	<i>La montée en courant « illimité » (V/SRE)</i>	<i>Charge anodique (mC.cm⁻²)</i>
<i>n-InP10¹⁸</i>	Obscurité	+0.60	+1.25	+1.60	10
<i>p-InP10¹⁷</i>	Obscurité	+0.60	+1.30	+1.60	4

Tableau 6 : Comparaison des paramètres électrochimiques d'InP de type n et p lors du traitement anodique dans NH₃ liq.

En se basant sur ce tableau, pour éviter le mur d'oxydation sur n-InP 10¹⁸, la surtension nécessaire à la passivation est attendue à un potentiel inférieur à 1.70 V/SRE, pour une charge anodique accumulée inférieure à 10 mC.cm⁻². C'est dans ces conditions que Christian Njel a réalisé sa thèse [3]. Il a apporté des analyses approfondies sur les mécanismes détaillés dans la formation de la couche protectrice en faisant un couplage d'analyse électrochimique et XPS. Il a utilisé trois techniques différentes de traitements électrochimiques : la voltamétrie cyclique, la chronopotentiométrie (galvanométrie) et la chronoampérométrie.

L'étude du comportement de n-InP 10¹⁸ par voltamétrie cyclique à l'obscurité dans l'ammoniac liquide a été bien établi selon la thèse d'Olivier Seitz [8] : une apparition de vague anodique et d'un mur d'oxydation. Mais Christian Njel a apporté à cette étude des réponses remarquables sur le mode de croissance du courant anodique en présence d'un fort flux lumineux. Le comportement d'InP lors de cette photodissolution est identique à celui obtenu lors de la thèse d'Olivier Seitz [8]. La modification de surface du SC se traduit par la présence d'une vague anodique se produisant au voisinage de + 0.80 V/SRE accompagnée d'un mur d'oxydation. Le pic de cette vague est à 0.90 V/SRE, légèrement différente à celle obtenu dans la thèse de Olivier Seitz (1.23 V/SRE). Cependant, une augmentation de la densité du courant de la vague anodique se révèle dépendante de l'intensité du flux et de la vitesse de balayage imposée. Les figures 17 (a) et 17 (b) présentent ces interdépendances.



Figures 17 (a) et (b): (a) - Voltampérométrie en courant anodique sur n-InP « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide : évolution de la vague anodique en fonction de la vitesse de balayage. (b) - Evolution de l'intensité de pic anodique sur un « 10^{18} » en fonction de la vitesse de balayage dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, pH = 1 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,10 \text{ M}$; sous éclaircissement ; à -55°C [3].

Une augmentation de la vitesse de balayage de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une densité de flux lumineux constante provoque un déplacement du potentiel maximum du pic de la vague anodique vers le positif. Elle augmente aussi de façon linéaire avec la densité du courant d'oxydation exaltant ainsi la modification interfaciale (figure 17 (b)). Cette linéarité indique qu'elle varie proportionnellement avec l'inverse du temps (t^{-1}). Le courant anodique n'est donc pas limité par la diffusion d'une espèce électroactive en solution où une dépendance en $t^{-1/2}$ serait attendue suivant la loi de Cottrell [41]. La chute du courant après le pic anodique est donc limitée par l'adsorption d'une espèce électroactive.

La galvanométrie apporte des réponses complémentaires à cette analyse. La densité de courant imposée est de $0.70 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, largement inférieure à celle du pic anodique ($120 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ à une vitesse de balayage identique de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Le chronopotentiogramme obtenu est représenté sur la figure 18.

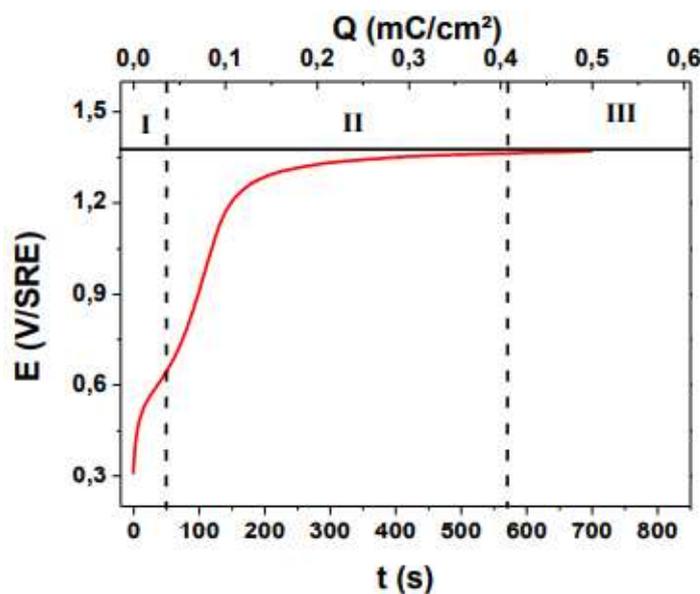


Figure 18 : Chronopotentiogramme ($J = 0.70 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) dans l'ammoniac liquide sur n-InP « 10^{18} ». Milieu : acide, pH = 1 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,10 \text{ M}$; sous éclaircissement ; $T = -55^\circ\text{C}$, ref : SRE [3].

La modification de l'interface n-InP $10^{18}/\text{NH}_3$ sous éclairage est marquée par une montée de potentiel de 1 V avec une faible charge anodique totale de $2\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le passage du courant anodique (positif) oxyde la surface du SC selon trois étapes bien distinctes. La première étape se décrit comme la phase de déclenchement de la réaction anodique qui ne dure qu'une dizaine de secondes pour une montée brusque en potentiel de 200 mV . Cette étape est suivie d'un potentiel quasi-stationnaire atteignant un gain de 400 mV pendant 60 s . Elle est caractéristique du premier transfert de charge. La charge consommée est de $350\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. La deuxième étape est marquée par une variation plus significative du potentiel en fonction du temps. Un nouveau transfert de charge s'opère à l'interface InP/ NH_3 Liquide. Cette zone est notée « zone de transition ». Elle dure 130 s pour une variation du potentiel de 600 mV et de charge anodique de $400\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Et enfin la troisième étape se démarque par la stabilisation du potentiel à 1.35 V/SRE pendant 500 s . Ce potentiel interfacial reste constant, le régime est dit stationnaire. La charge totale est de $400\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

De ces méthodes résultent deux étapes de transferts de charge visualisées par les épaulements en potentiel. Cependant le nombre de trous impliqués par unité d'InP lors de la passivation reste à déterminer.

Un changement à l'interface InP/ammoniac liquide influence le comportement de la ZCE. Le mouvement des charges mobiles entraîne une modification de sa capacité interfaciale. Une manière de suivre cette évolution est de tracer de manière *in-situ* la droite de Mott-Schottky [18]. Ce tracé est réalisé sur n-InP 10^{18} avant et après traitement anodique dans l'ammoniac liquide montré sur la figure 19.

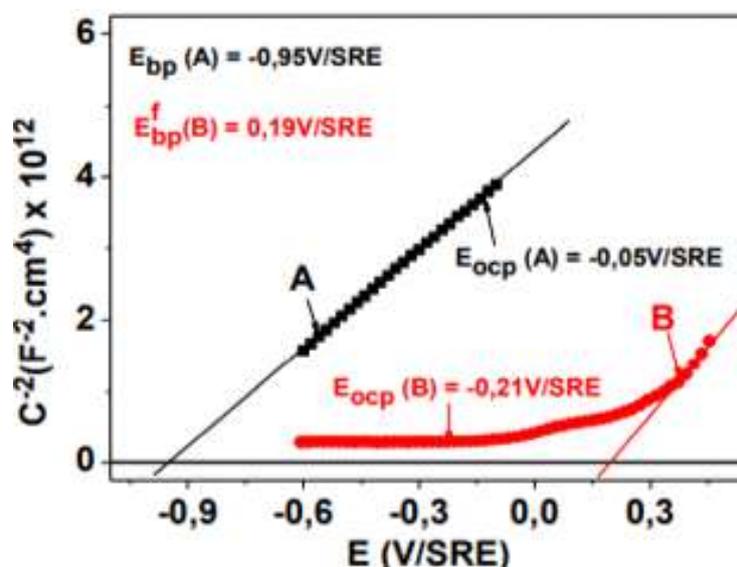


Figure 19 : Droites de Mott-Schottky $C^2 = f(E)$ dans NH_3 liq, pour une fréquence de 1030 Hz . **A**- Surface nu (non oxydée). **B** - Surface après traitement anodique sous éclairage dans l'ammoniac liquide sur « 10^{18} ». Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,10\text{ M}$; sous éclairage ; $T = -55^\circ\text{C}$, ref : SRE.

Un déplacement de 500 mV/SRE du V_{bp} et V_{ocp} dû à l'aplatissement de cette droite de MS confirme l'évolution interfaciale après le traitement anodique quel que soit la méthode utilisée (galvanométrie ou voltamétrie cyclique).

Plusieurs points (figure 20) ont été placés de manière stratégique sur le voltamogramme et sur le chronopotentiogramme pour suivre la contribution de chaque élément chimique :

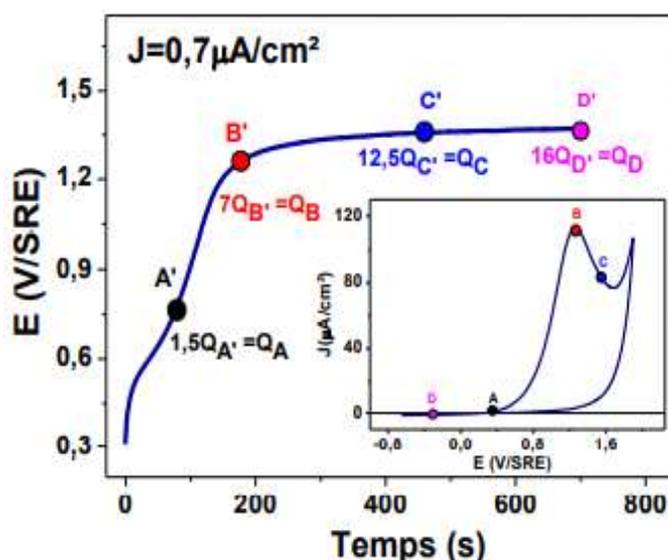


Figure 20 : Chronopotentiogramme ($J=0,70\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sur InP-n « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide. Les points A', B', C', D', représentant les différents points d'arrêt du chronopotentiogramme. Figure insérée : Voltampéromogramme en courant anodique sur InP-n « 10^{18} » sous éclaircissement dans l'ammoniac liquide. Les points A, B, C, D, représentant les différents points d'arrêt du Voltampéromogramme, pH = 1 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,10 \text{ M}$; 20 mV s^{-1} ; réf : SRE. T = -55°C , sous éclaircissement [3].

La charge anodique accumulée à chaque point est récapitulée dans le tableau 7.

Voltamogramme			Chronopotentiogramme		
Point	Emplacement	Charge ($\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Points	Emplacement	Charge ($\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$)
A	Début de la vague anodique	0.07	A'	Fin étape I	1×10^{-3}
B	Sur pic de la vague anodique	1.35	B'	Le coude (étape II)	0.19
C	À la chute du photocourant	3.90	C'	Fin étape II	0.31
D	Fin du balayage de retour	8	D'	Etape III	0.50

Tableau 7 : Comparaison des caractéristiques électrochimiques de n-InP par voltamétrie cyclique et par chronopotentiométrie.

À chaque point, l'échantillon a été retiré de l'ammoniac liquide et a été traité par spectroscopie de rayons-X. Une observation des spectres avant et après chaque traitement anodique a été faite. Il a été démontré par XPS la formation d'un film du type polyphosphazène. La présence d'azote de deux environnements atomiques différents est observée. Leur contribution apparaît au fur et à mesure que la charge anodique augmente, jusqu'à ce que le film soit supposé passivant. Le film est défini recouvrant entre le point B et C ainsi que B' et C'.

Références :

- [1] Alexandra, EB. (2009). *Le rôle de la chimie interfacial sur la porosification anodique de n-InP dans l'ammoniac liquide*. Institut Lavoisier de Versailles: Université Saint-Quentin en Yvelines.
- [2] Quach-vu, N.-C. (2005). *croissance et caractérisation d'oxydes minces photogénérés électrochimiquement sur n-InP*. Institut Lavoisier de Versailles: Université Saint-Quentin en Yvelines.
- [3] Njel, C. (2015). *Suivi de la formation d'un film de type polyphosphazène sur InP dans l'ammoniac liquide (-55°C) : couplage électrochimie/XPS*. Université Saint-Quentin en Yvelines : Institut Lavoisier de Versailles.
- [4] Guyomard, D. and al (1987). Taking advantage of liquid ammonia to control the surface modification of silicon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 216, 101–114.
- [5] Gärtner, W. (1959). Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors. *Physical Review Journals Archive*, Phys. Rev. 116, 84.
- [6] Miller, B. et. al. (1984). Charge transfer and corrosion process at III-V semiconductor/electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 168, Issues 1–2, 91-100.
- [7] Guyomard, D. et al (1986). Principes de base de l'électrochimie des semiconducteurs (Vol. 6). *Journal de Chimie physique*.
- [8] Seitz, O. (2004). *Comportement anodique des semiconducteur III-Vs dans l'ammoniac liquide*. Université Saint Quentin en Yvelines : Institut Lavoisier de Versailles.
- [9] Simon, N. (2018). *Electrochimie interfacial sur les semiconducteurs*, cours Master 2, Université Saint-Quentin-en-Yvelines.
- [10] Michel, H. et al (1970). Etude du comportement chimique et électrochimique de bases fortes dans l'ammoniac liquide à -60°C: I. Étude des ions amidures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 26, Issues 2–3, 343-351.
- [11] Charlot G. and Trémillon.B. (1963). *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*. Paris: Gauthier Villars Editeur.
- [12] Michel, H. et al (1970). Etude du comportement chimique et électrochimique de bases fortes dans l'ammoniac liquide à -60°C: I. Étude des ions amidures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 383.
- [13] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/ammoniac/3-proprietes-physiques/>
- [14] Abdelali, L. (Mémoire de magister soutenu en 2009). *Etude des niveaux d'énergie dans la structure de la diode laser "GaInP/AlGaInP" par la méthode du pseudo-potentiel*. Sidi Bel-Abbes: Université Djilali Liabes .
- [15] Huygens, I. M. and. al. (1999). Electrochemistry and photoetching of n-GaN. *Journal of The Electrochemical Societ*, 5 (147), 1797-1802.
- [16] Miller, S. M. (1983). Electrodeposition and passivation phenomena in III-V semiconducting compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics Processing and Phenomena* 1, 48-54
- [17] <https://docplayer.fr/63034070-Photoelectrolyse-de-l-eau-etude-de-materiauxsemiconducteurs-de-type-p-comme-photocathode-pour-la-reduction-de-protons-en-h2.html>
- [18] <https://docplayer.fr/13836223-Notions-sur-l-electrochimie-des-semiconducteurs.html>
- [19] J. Robertson, Y. G. (2015). Defect state passivation at III-V oxide interfaces for complementary metal–oxide–semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, 117, 112806.

- [20] Yen, M.-K. L.-F. (2014). Characteristics of liquid phase deposited SiO₂ on (NH₄)₂S-treated GaAs with an ultrathin Si interface passivation layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 056502.
- [21] Kahn, A. and al. (1996). Proceedings of the Fifth International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces. *Applied Surface Science*, Volumes 104–105, 1-719.
- [22] Preobrajenski, A.B. (2001). Two types of sulfur-induced (2×1) reconstructions on InP(0 0 1). *Surface Science*, Volume 481, Issues 1–3, 1-12.
- [23] Shanstan, T. and al (2014). Surface state and optical property of sulfur passivated InP. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 17, 33-37.
- [24] Chen, W. (1996). Photoluminescence enhancement of (NH₄)₂S_x passivated InP surface by rapid thermal annealing. *Applied Surface Science*, Volumes 100–101, 592-595.
- [25] Gendry, M and al. (1987). Utilisation du diagramme des phases condensées du système In-P-S pour l'analyse de la composition des couches de sulfures natifs formées sur InP. *Thin Solid Films*, Volume 150, Issues 2–3, 347-356.
- [26] Descouts, B. and al (1985). Thermal sulphidation on InP. *Thin Solid Films*, Volume 131, Issues 1–2, 139-148.
- [27] Gendry, M. and al (1987). Sulfuration assistée par plasma de InP. *Thin Solid Films*, Volume 149, Issue 3, 313-324.
- [28] Schwartz, G. (1983). Analysis of native oxide films and oxide-substrate reactions on III–V semiconductors using thermochemical phase diagrams. *Thin Solid Films*, Volume 103, Issues 1–3, 3-16.
- [29] Wilmsen, C. (1976). Oxide layers on III–V compound semiconductors. *Thin Solid Films*, Volume 39, 105-117.
- [30] Besland, M.-P. (1992). Growth of passivating UV/ozone oxides on InP: Correlations between chemical composition and interfacial electrical properties. *Applied Surface Science*, Volumes 56–58, Part 2, 846-854.
- [31] Robach, Y. and al (1988). Optical properties of native oxides on InP. *Thin Solid Films*, Volume 162, 81-88.
- [32] Kamimura, K. (1980). InP metal-insulated-semiconductor Schottky contacts using surface oxide layers prepared with bromine water. *Journal of Applied Physics*, 51, 4905.
- [33] Clark T, D. and al (1981). Surface modification of InP by plasma techniques using hydrogen and oxygen. *Thin Solid Films*, Volume 78, Issue 3, 271-278.
- [34] Ishii, H. (1990). X-ray photo-electron spectroscopy analysis of InP insulator-semiconductor structures prepared by anodic oxidation. *Applied Surface Science*, Volumes 41–42, 390-394.
- [35] Salvi, M. and al (1982). Composition of anodic oxides grown on InP. *Thin Solid Films*, Volume 87, Issue 1, 13-16.
- [36] Quach-vu, N.-C. (2005). *Croissance et caractérisation d'oxydes minces photogénérés électrochimiquement sur n-InP*. Institut Lavoisier de Versailles : Université Saint-Quentin en Yvelines.
- [37] Preusser, S. (1992). The photodissolution of InP. *Electrochimica Acta*, Volume 37, Issue 2, 289-295.
- [38] Simon, N. (2002). Study of a thin anodic oxide on n-InP by photocurrent transient, capacitance measurements and surface analysis. *Electrochimica Acta*, Volume 47, Issue 16, 2625-2631
- [39] Simon, N. and al (2008). Characterization of thin InP anodic oxide layers: Correlation of morphological investigations with chemical and electrical properties. *Comptes Rendus Chimie*, Volume 11, Issue 9, 1030-1036.
- [41] Hirota, Y. and al (1982). Chemical vapor deposition and characterization of phosphorus nitride (P₃N₅) gate insulators for InP metal-insulator-semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, 53, 5037.

- [42] Hecht, J.-D. and al (2003). Influence of preparation parameters for low-energy ion beam nitridation of III–V semiconductor surfaces. *Solid-State Electronics*, Volume 47, Issue 3,413-418.
- [43] Bard, A. J. (1980). *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. New-York: John Wiley, Ed.
- [44] https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_photo%C3%A9lectrique
- [45] Mathieu, C. (2013). *Approche intégrée "Spectroscopies électroniques et Calculs ab-initio d' états de coeur excités" des modes d'adsorption de l'ammoniac et de diamines sur la surface Si(001)-2 x1*. Paris VI: niversité Pierre et Marie Curie.
- [46] <https://www.cnrtl.fr/definition/solide>
- [47] <http://www.lasurface.com/xps/imfp.php?lang=fr>
- [48] https://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=229
- [49] Viktorovitch, P. (1990). *Passivation des semiconducteurs III-V*. Laboratoire d'Electronique, Automatique et Mesures Electriques, UA CNRS 848, Ecole Centrale de Lyon: Revue de Physique Appliquée, Société française de physique.
- [50] Khiereddine, F. B. (diplôme de Master Academique 2018-2019). *Etude des propriétés électroniques de quelque semi-conducteur III-V : Application dans la photovoltaïque*. République Algérienne: Université Mohamed Boudiaf - M'Sila.
- [51] Mouna, B. (2018). *Contribution à l'étude des propriétés physiques et électriques des composés semi-conducteurs III-V. Application à l'effet photovoltaïque*. Algérie: Université El-hadj Lakhdar BATNA 1.
- [52] Freundlich, D. A. (University of Houston). Multi-Quantum Well Tandem Solar Cells. *Center for Advanced Materials, Project Leader*, http://www.cam.uh.edu/MQW_tech_2p.php.
- [53] <https://wiki.epfl.ch/houdre/documents/DispElec/chapitre%2004%20transport.pdf>
- [54] Schindewolf, U. (1968). Formation and Properties of Solvated Electrons. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Volume 7, Issue 3, 190-203.
- [55] <https://xpstrlibrary.com/tougaard-background-2/>
- [54] Fauquier, L. (2017). *Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées*. Université Grenoble Alpes : Laboratoire des technologies de la microélectronique .
- [57] http://www.uqac.ca/chimie_ens/Physique_atom/cadres/Cadre_chap_11.htm
- [58] <http://olympiades.briand44.free.fr/olymp98/Partie2.htm>
- [59] https://fr.wikipedia.org/wiki/Structure_diamant
- [60] https://fr.wikipedia.org/wiki/Structure_blende
- [61] <https://wiki.epfl.ch/houdre/documents/DispElec/chapitre%2002%20bandes.pdf>
- [62] Prost, M. (2015). *Injection électrique pour un laer en germanium contraint, Institut électronique fondamentale*

Chapitre 2 : Caractérisations électrochimiques et XPS

La première étude sur les semiconducteurs III-Vs au sein du groupe EPI a commencé par la thèse d'Olivier Seitz (soutenu en 2004) [28]. Cette thèse révèle les premières réponses anodiques sur InP de type, p et n. Le traitement électrochimique est fait par voltamétrie cyclique à l'obscurité. Cette thèse montre que la réponse électrochimique issue du traitement anodique dans l'ammoniac liquide s'avère différente de celle qui est obtenue en milieu acide sulfurique (1M). Elle est sous forme d'une vague anodique suivie d'une forte montée en courant où le mur d'oxydation est atteint. Ce traitement anodique est qualifié d'une modification de surface d'InP sous forme de passivation. Cette passivation est due à l'adsorption des espèces issues de réactions de l'oxydation superficielle du matériau. La charge coulométrique associée est de $4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Toutefois, ce phénomène de passivation selon les premières analyses de chimie de surface d'InP en XPS avait un degré d'oxydation indéterminé, supposant être soit de type phospham de formule $-N = P - NH$ où le phosphore est au degré d'oxydation +V ou, soit de type imidophosphamide de formule $HN=P-NH_2$, où le phosphore est au degré d'oxydation +III.

Le contrôle de la stabilité de l'interface InP/NH₃ liquide est devenu une étape clé accessible du point de vue électrochimique. La thèse de Christian Njel [soutenue en 2015], fait appel à trois techniques électrochimiques distinctes pour explorer cette maîtrise de stabilité : la voltamétrie cyclique, la chronopotentiométrie (galvanométrie) et la chronoampérométrie [29]. L'élément nouveau apporté par cette thèse est l'utilisation d'une lampe halogène en tant que générateur de lumière. Cependant, le flux lumineux généré par cette lampe est difficile à maîtriser. Par conséquent, il n'a pas été possible de travailler, ni sur la reproductibilité ni, sur de faible flux. Ainsi, une observation du comportement de n-InP 10¹⁸ est réalisée par voltamétrie cyclique à fort flux. Le comportement lors de cette photodissolution de n-InP 10¹⁸ est identique à celui obtenu lors de la thèse de Olivier Seitz. La modification de surface d'InP se traduit par la présence d'une vague anodique (pic centré à 900 mV/SRE) accompagnée d'un mur d'oxydation. La charge coulométrique est de $10 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La deuxième technique se fait par galvanométrie qui nécessite une densité de courant à imposer. Cette densité de courant est de $0.70 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Elle est largement inférieure à la densité de courant observée sur la vague anodique obtenue soit $120 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. La modification de l'interface InP/NH₃ sous éclaircissement est marquée par une montée de potentiel de 1 V/SRE avec l'obtention d'une faible charge ($2 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Une méthode complémentaire à ces traitements anodiques est également apportée de manière *in-situ* [36,37]. Il s'agit de l'étude de la capacité de l'interface InP/NH₃ liquide grâce à la relation de Mott-Schottky [18]. Un déplacement de 500 mV/SRE de V_{bp} et de V_{ocp} dû à l'aplatissement de la droite de MS confirme l'évolution interfaciale après traitement anodique quelle que soit la méthode (galvanométrie ou voltamétrie cyclique).

La dernière technique de passivation utilisée est la chronoampérométrie (à potentiel constant). Cette méthode démontre une forte dépendance de la charge induite par le potentiel appliqué. Elle indique que le courant anodique est limité par la cinétique de transfert de charge. La charge anodique nécessaire pour l'obtention d'un film couvrant est de $4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour un potentiel appliqué de 1.10 V/SRE.

Ces études sont complétées par des analyses XPS. Les résultats XPS confirment la stabilité de la matrice. Le film est marqué par des rapports atomiques bien spécifiques : In/P au voisinage de 1, N/P₁₃₃ au voisinage de 2, P₁₃₃/P₁₂₉ au voisinage de 1 et (N+P₁₃₃)/(In/P₁₂₉) au voisinage 2. Il est évoqué qu'il existe deux azotes d'environnements atomiques différents pris en compte dans la formation du film, ce qui conduit à une structure se rapprochant de celle du polyphosphazène. Un doublet d'azote est lié fortement au phosphore et un second groupement azoté est lié au phosphore avec une simple liaison, de formule :

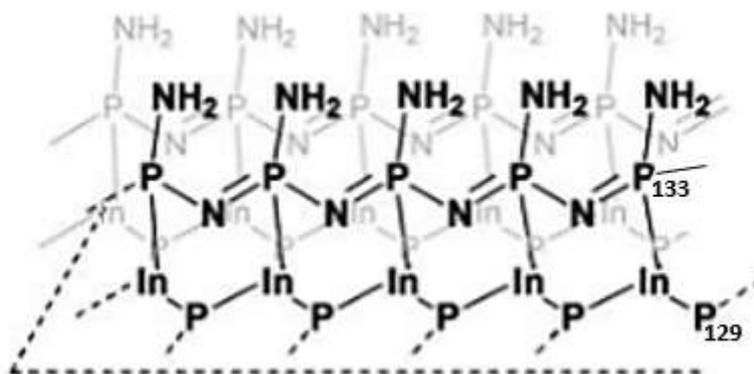


Figure 1 : structure développée de la polyphosphazène

De ces deux thèses, on constate une grande diversité de charge obtenue sur n-InP 10¹⁸ et p-InP 10¹⁷.

	Type p	Type n		
Technique de passivation	Voltamétrie cyclique	Voltamétrie cyclique	Chronopotentiométrie	Chronoampérométrie
Eclairement	Non	Oui	Oui	Oui
Charge ($mC.cm^{-2}$)	4	8 – 10	0.20 – 2	3 – 4

Tableau 1 : comparaison de la charge anodique selon la technique de passivation adoptée sur un type n et un type p.

Les analyses des rapports atomiques obtenues en XPS ont également montré qu'une couverture complète de la surface de n-InP 10¹⁸ par le film est atteinte au démarrage du potentiel stationnaire sur un chronopotentiogramme et au pied de la vague sur le voltamogramme (aucune modification n'est observée au balayage retour). Les charges équivalentes pour des rapports atomiques constants sont de 4 $mC.cm^{-2}$ en voltamétrie cyclique et de 0.20 $mC.cm^{-2}$ par chronopotentiométrie. Une charge peut donc être structurée en deux parties. La première partie est associée à la formation du polyphosphazène. Et la deuxième partie correspond à des réactions secondaires, des réactions dites aussi parasites. Soit :

$$Q_{A\text{ totale}} = Q_A^{\text{Polyphosphazène}} + Q_A^{\text{réactions secondaire}} \quad \text{Eq. 1}$$

Quelles sont ces réactions parasites et comment les minimiser ?

Pour y répondre, des nouvelles conditions expérimentales sont étudiées :

- Une modification de la cellule électrochimique pour limiter l'entrée du dioxygène.
- Une acquisition d'un générateur de lumière avec un contrôle précis du flux.
- Une étude est réalisée sur des p-InP 10^{17} et essentiellement sur n-InP 10^{15} .

Durant ce deuxième chapitre, nous allons travailler sur n-InP 10^{18} , sur p-InP 10^{17} et sur n-InP 10^{15} . On va commencer par observer leur comportement dans H_2SO_4 par voltamétrie cyclique pour :

- Déterminer le domaine de potentiel faradique.
- Déterminer la densité de courant associée à différents flux.
- Déduire les signatures électrochimiques.

Une fois leur comportement établi, une étude de n-InP 10^{18} et de n-InP 10^{15} est fait à fort flux pour observer les similitudes des réponses électrochimiques à différents dopages.

L'acquisition du générateur optique va nous permettre de travailler à des intensités de flux lumineux variables. Par cette occasion, une étude à faible flux est réalisée. L'étude est basée sur le traitement anodique et le suivi de l'évolution de la capacité interfaciale InP/électrolyte à partir de la relation de Mott-schottky.

Pour compléter l'analyse et confirmer la modification surfacique d'InP, un suivi du photopotentiel est effectué.

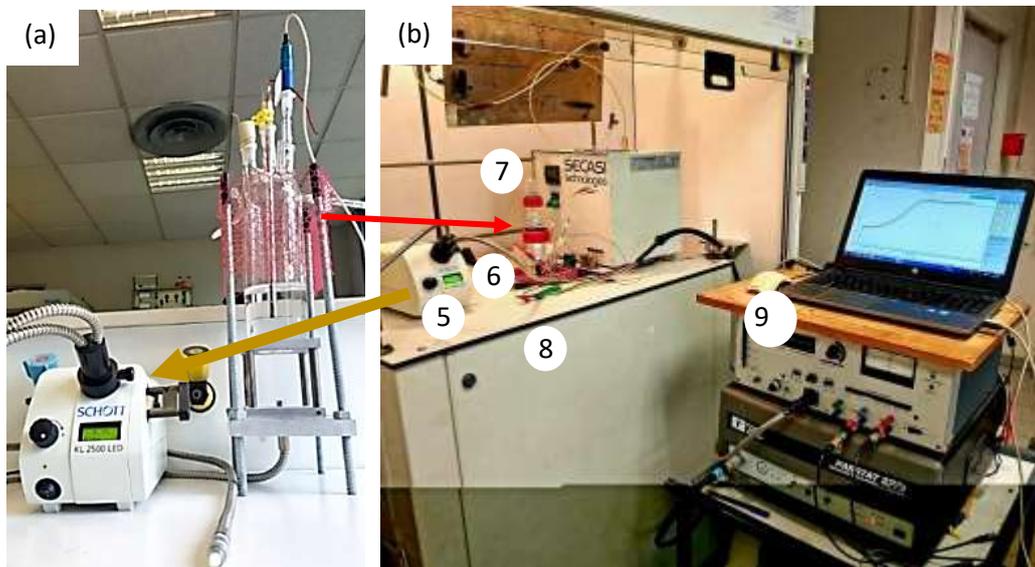
Chaque échantillon traité est analysé par XPS. Des études sur la reproductibilité des réponses électrochimiques et XPS sont effectuées et interprétées.

Notons que :

- Les substrats d'InP utilisés tout au long de la thèse sont issus de wafer circulaire de 50 mm de diamètre et de 400 μm d'épaisseur. Ces substrats sont réalisés par tirage Czochralski et sont découpés selon l'orientation (100).
- La procédure d'analyse pour chaque échantillon est la désoxydation en milieu acide. Elle est suivie d'une observation du comportement d'InP à l'obscurité, puis sous éclairage. En parallèle est tracée, la capacité interfaciale de la jonction InP/électrolyte.

L'étude du mécanisme de passivation dépend de la reproductibilité des résultats. Cette reproductibilité du point de vue électrochimique, dépend tout d'abord des améliorations apportées au montage électrochimique afin de faciliter la comparaison des résultats (figure 1 (a) et (b)).

De ce fait, nous avons acquis **un nouveau générateur de lumière** (Schott KL 2500 LED system) (Photo 1(a)), dont la puissance lumineuse est de l'ordre de $72 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ce nouveau générateur est muni d'une fibre optique très résistante à basse température. Ce générateur permet une **amélioration de l'assistance du flux lumineux (une variation) et donne accès à des intensités de flux très basses.**



Photos 1 (a) et (b) : (a) - Générateur de lumière utilisé à la fois pour le montage électrochimique des expériences effectuées dans l'acide sulfurique et l'ammoniac liquide. (b) - Le montage expérimental. 5- dispositif d'éclairage, 6- filtre optique, 7- cellule électrochimique, 8- cryostat, 9- appareillages de mesures électrochimiques [29].

Un nouveau design de la cellule électrochimique (photo 2) en concertation avec le verrier de l'UVSQ a permis de travailler avec un volume réduit de NH_3 Liquide (de 250 mL à 75 – 100 mL). La cellule constituée de plusieurs « entrées » reste parfaitement hermétique, combinant un bulleur d'argon et une microélectrode de platine (sonde électrochimique de la présence d' O_2). L'électrode de référence en argent (*SRE*) est désormais placée dans un double compartiment en verre à l'extérieur de la cellule. On évite ainsi toute contamination à l'argent pouvant être source d'une réaction parasite lors du procédé de passivation. Ces traces d'argent ne sont plus détectées par XPS dans ces nouvelles conditions.

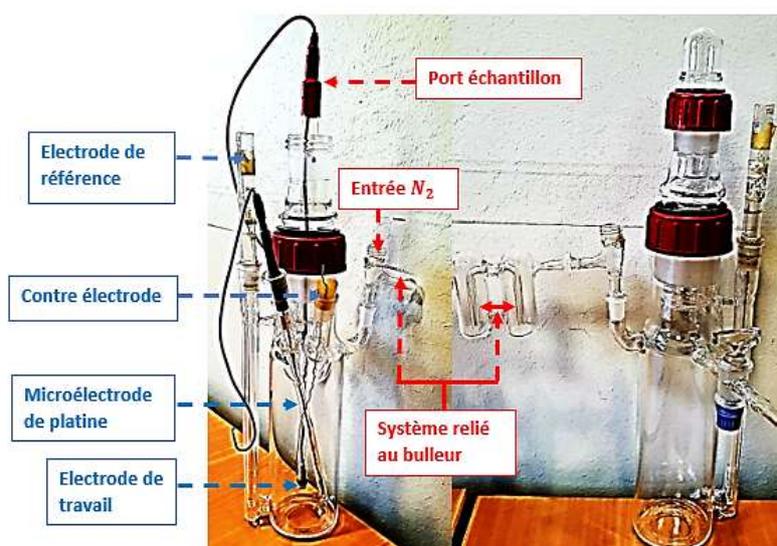


Photo 2 : Cellule électrochimique en verre fritté, munie de trois entrées spécifiques à chaque électrode (travail, référence et contre-électrode), d'une entrée pour la microélectrode de platine et d'une entrée pour le système de piégeage d'oxygène.

Par contre, du fait de cet emplacement, on pourrait avoir une surtension à l'interface InP/ammoniac liquide et *SRE*/ammoniac liquide. Une chute ohmique résulte de l'éloignement entre ces deux électrodes. Cependant,

le fait de travailler à faible flux induit de faible courant à l'interface InP/ammoniac liquide et limite ainsi cette chute ohmique.

I. Comportement d'InP dans H₂SO₄ et dans l'ammoniac liquide lors d'une anodisation

Les méthodes de passivation utilisées dans cette partie sont essentiellement la voltamétrie cyclique et la galvanométrie. Le comportement électrochimique d'InP (0.10 cm²) est étudié dans de l'ammoniac liquide à $pH = 1.3$, à température $-55^{\circ}C$ et en présence du sel de fond qui est le NH₄Br ($5 \times 10^{-2}M$) entièrement soluble dans l'ammoniac. Ce sel assure aussi l'acidité du milieu réactionnel (source de protons grâce aux ions ammonium NH₄⁺) et sa conductivité. Le montage électrochimique est constitué de trois électrodes : une contre-électrode en platine, une « pseudo » électrode de référence formée par un fil d'argent recouvert de son oxyde (SRE) et une électrode de travail InP. Le montage est maintenu à l'identique pour permettre la reproductibilité et la comparaison des résultats dans H₂SO₄ et dans NH₃ liquide.

Cependant, avant d'effectuer le traitement anodique d'InP dans l'ammoniac liquide, une étude préliminaire est toujours effectuée en milieu aqueux (H₂SO₄) à l'obscurité et à différents flux lumineux. Cette étude permet d'évaluer la densité du courant anodique nécessairement à imposer pour identifier la charge. Elle permet également de vérifier le contact électrique entre le semiconducteur et le reste du montage électrochimique. Pour mieux maîtriser le mécanisme fondamental de la passivation d'InP, l'étude cible l'utilisation d'un faible flux. Ce dernier permet de **contrôler graduellement la formation du film de manière photoassistée. Mais aussi de limiter la charge anodique transférée à l'interface.**

I.1. Comportement d'InP dans H₂SO₄

I.1.1. Etude du photocourant

Les comportements électrochimiques de n-InP 10¹⁸, de n-InP 10¹⁵ et de p-InP 10¹⁷ sont observés et comparés à l'obscurité dans H₂SO₄ (figure 2).

Notons que toutes les mesures électrochimiques sont effectuées à pH acide (à $pH = 2.3$ dans H₂SO₄) pour éviter la formation d'oxyde de surface insoluble [34 ; 38]. L'électrode de référence utilisée (connue pour être stable dans H₂SO₄) est une électrode au sulfate mercurique, ESM (ou en anglais, Mercurous Sulfate Electrode, MSE qui sera l'abréviation utilisée au cours de cette thèse).

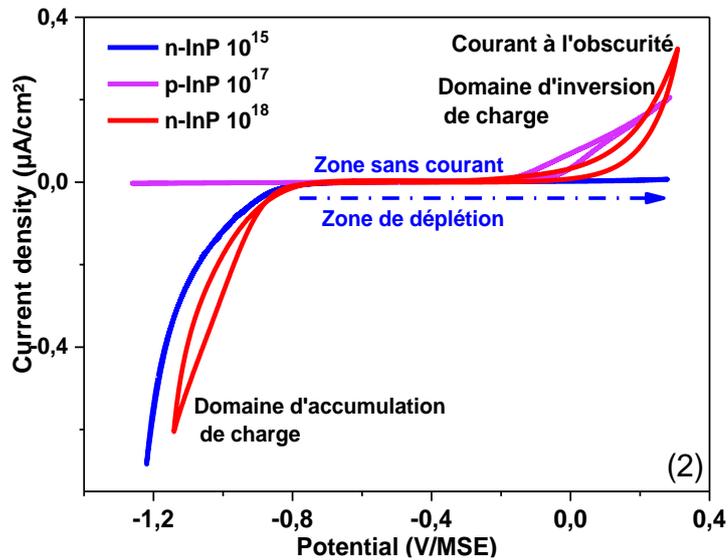


Figure 2 : Comparaison des voltammogrammes à l'obscurité d'InP type n et p à différents taux de dopages, dans H₂SO₄, 0.50 M, pH = 2.3 ; 20 mV s⁻¹, à Température ambiante. L'électrode de référence : MSE.

Sur cette figure 2, on observe trois zones distinctes : une zone appauvrie en porteurs minoritaires (zone de déplétion), une zone d'accumulation de charge et une zone en inversion. La zone qui nous intéresse est celle de la zone sans courant faradique. Elle délimite le domaine accessible au tracé de la droite de Mott-schottky. Sur le tableau 2 est comparé l'élargissement de cette zone de déplétion des 3 électrodes.

	n-InP 10¹⁸	p-InP 10¹⁷	n-InP 10¹⁵
$\Delta E_{\text{zone sans courant}}$ (en V)	0.60	0.80	1.25

Tableau 2 : variation en potentiel de la zone sans courant d'InP type n et p à différents taux de dopages, dans H₂SO₄, pH = 2.3; 20 mV s⁻¹, à Température ambiante. L'électrode de référence : MSE.

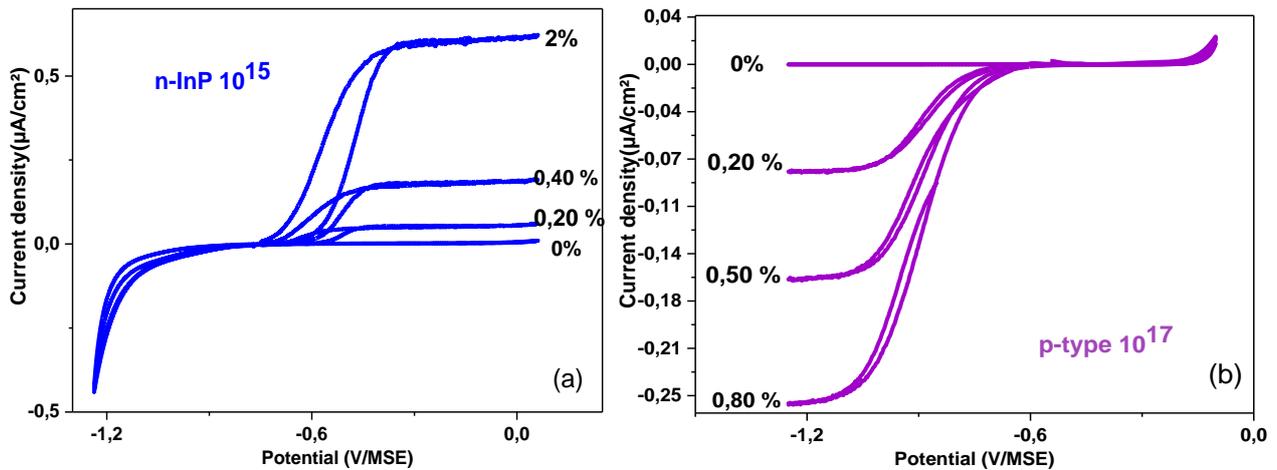
On observe que ce domaine en potentiel est différent selon le taux de dopage d'InP et le type (n et p). Celui du n-InP 10¹⁵ est le plus large, soit 1.25 V. Cet élargissement influence le début de l'apparition du courant à l'obscurité. Sur le tableau 3 est comparé le démarrage de ce courant.

	n-InP 10¹⁸	p-InP 10¹⁷	n-InP 10¹⁵
$E_{\text{démarrage du courant à l'obscurité}}$ (en V/SRE)	-0.20	-0.20	$E > +0.4$

Tableau 3 : comparaison du potentiel de démarrage du courant à l'obscurité sur un n-InP 10¹⁸, sur p-InP 10¹⁷, et sur n-InP 10¹⁵ dans H₂SO₄, pH = 2.3, 20 mV s⁻¹, à Température ambiante. L'électrode de référence : MSE

On constate que le courant anodique à l'obscurité de n-InP 10¹⁵ apparaît tardivement en potentiel, supérieur à +0.40 V/MSE. En effet, son niveau d'énergie associé aux éléments dopants dans la bande interdite est le plus éloigné de sa bande de conduction. La comparaison de ces trois électrodes montre qu'il est préférable de privilégier l'usage d'un n-InP 10¹⁵. Son domaine d'appauvrissement en porteurs minoritaires est plus large, ce qui est avantageux, car ce courant à l'obscurité ne sera pas pris en considération au cours de l'anodisation.

Sur les figures 3a et 3b sont observées le comportement de n-InP 10^{15} et de p-InP 10^{17} sous polarisation et sous éclairage.



Figures 3 (a) et (b) : (a) - Etude des courbes I(V) à l'obscurité et sous éclairage de n-InP 10^{15} dans H_2SO_4 , 20 mV s^{-1} , $\text{pH} = 2.3$, à différents de flux (0.20 %, 0.40 % et 2%) et (b) - Etude des courbes I(V) à l'obscurité et sous éclairage de p-InP 10^{17} à différents flux (0.20 %, 0.50 % et 0.80 %), dans H_2SO_4 , $\text{pH} = 2.3$, 20 mV s^{-1} , à Température ambiante. réf : MSE.

On observe sur ces deux figures (3a et 3b) un plateau de photocourant à chaque cycle qui apparaît à -0.60 V/MSE (par rapport à 0.20 V/MSE pour un n-InP 10^{18}). Le palier est bien distinct. En effet, pour n-InP 10^{15} , la contribution en photocourant ne contient pas de courant à l'obscurité. Et pour un p-InP 10^{17} , la photoréduction des protons est uniquement photoassistée. Elle s'opère avant le courant à l'obscurité (figure 2 et 3b).

En appliquant une variation de potentiel pour une surtension positive et sous éclairage, les porteurs minoritaires du type n migrent vers la surface. Ils sont à l'origine de ce photocourant anodique (figure 3a). Tandis que pour un type p (figure 3b), ce photocourant apparaît pour des surtensions négatives (courant cathodique).

Dans le tableau 4, une équivalence en puissance des flux lumineux incidents utilisés est calculée selon l'indication donnée par le fournisseur. A chaque intensité du flux lumineux est associée la densité du photocourant pour InP de type n et p. Ces densités du photocourant sont déduites des figures 3a et 3b.

Intensité du flux lumineux (%)	Puissance (mW. cm^{-2})	Densité du photocourant Cathodique sur p-InP ($\mu\text{A. cm}^{-2}$)	Densité du photocourant Anodique sur n-InP ($\mu\text{A. cm}^{-2}$)
0.20	0.15	0.09	0.05
0.40	0.32	-	0.13
0.50	0.40	0.16	-
0.80	0.64	0.27	-
2	1.50	-	0.60

Tableau 4 : Conversion du flux en puissance et comparaison de la densité du photocourant de n-InP 10^{15} et p-InP 10^{17} en fonction du flux imposé dans H_2SO_4 à 1M, à Température ambiante.

Ce tableau 4 montre qu'en utilisant des faibles flux, les densités du photocourant sont suffisamment faibles. Obtenir cette faible densité du photocourant est très importante pour un type p afin d'éviter toute décomposition cathodique d'InP. À partir de ce tableau 4, on peut tracer l'évolution de la densité du photocourant en fonction de l'intensité du flux lumineux imposé, ce qu'illustre la figure 3b.

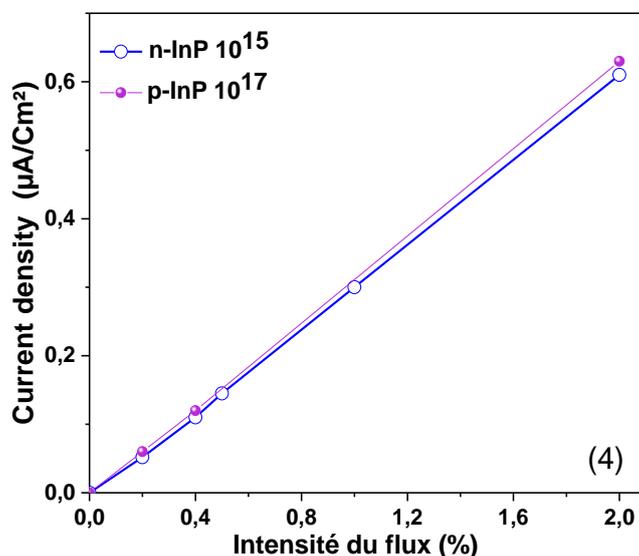


Figure 4 : Évolution de la densité du photocourant pour n-InP 10¹⁵ et p-InP 10¹⁷ en fonction du flux lumineux dans H₂SO₄ à 1M, à Température ambiante. L'électrode de référence : MSE.

On constate d'après cette figure 4 que la densité du photocourant évolue en régime linéaire avec l'intensité du flux lumineux pour un type n et un type p. Cette évolution est en parfait accord avec la relation de Gartner (tableau 8 récapitulatif). Quelle que soit la réaction mise en jeu, la densité de photocourant dépend uniquement de l'intensité du flux lumineux.

Dans H₂SO₄, la photoréduction du proton et la photoanodisation d'InP sont connues [3]. Soient :



Ces porteurs photogénérés (les trous pour un type n et les électrons pour un type p) sont responsables du transfert de charge. Pour la dissolution de n-InP, elle s'opère de plan à plan de Bragg. Le tableau 5 regroupe la totalité de la charge coulométrique lors de cette dissolution.

Intensité du flux lumineux (%)	0.20	0.40	2
$Q_{A\ totale} (mC. cm^{-2})$	0.10	0.20	0.95

Tableau 5 : Evolution de la charge anodique en fonction du flux lumineux

Sur la figure 5, est tracée l'évolution de la densité du courant ainsi que la charge anodique en fonction du flux lumineux imposé sur n-InP 10¹⁵.

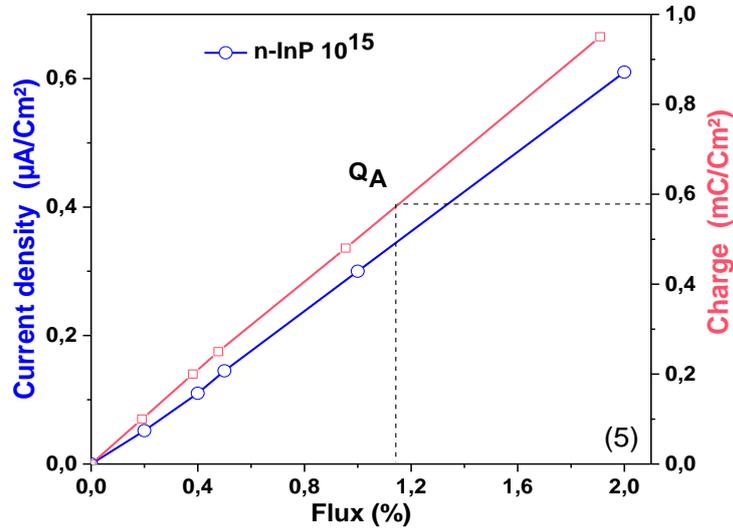


Figure 5 : Evolution de la densité du photocourant en fonction du flux lumineux dans H₂SO₄.

On constate sur cette figure 5 et tableau 5 que la charge à la jonction InP/H₂SO₄ augmente linéairement avec l'intensité du flux lumineux. Cependant, combien de monocouche d'InP cette charge anodique dissout-elle ? Autrement dit, quelle est la charge nécessaire à la dissolution d'une monocouche ?

En tenant compte des 6 trous intervenant dans Eq. 3, à partir de la loi de Faraday, on peut déterminer la charge nécessaire pour la dissolution d'une monocouche d'InP. Soit :

$$Q_A = \frac{N_{mc} n_{h^+} F d_{S Inp}}{N_A} \quad Eq. 4$$

Avec : N_{mc} le nombre de monocouche d'InP dissoute,

$d_{S Inp}$: la densité surfacique d'InP qui est de 5.85×10^{14} atomes cm^{-2} pour une orientation cristallographique <100>, sans recombinaison de surface,

N_A : le nombre d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes. mol^{-1} ,

Q : charge coulométrique en $mC. cm^{-2}$,

n_{h^+} : le nombre de porteurs minoritaires,

F : la constante de Faraday $96\,500 C mol^{-1}$.

Pour $N_{mc} = 1$; $n_{h^+} = 6$ et en supposant qu'aucune reconstruction de surface est considérée sur <100>, on obtient :

$$Q_{A \text{ monocouche}} = 0.56 mC. cm^{-2}$$

La charge anodique référence pour dissoudre la première couche d'InP est alors de **0.56 mC. cm⁻²**. Cette charge est associée à un flux de 1.15 % (figure 5). On a dissous au cours de cette photoanodisation environ une à deux monocouches d'InP pour une $Q_{A \text{ totale}} = 0.95 mC. cm^{-2}$.

À partir de cette charge nécessaire pour dissoudre une monocouche peut se déterminer l'épaisseur équivalente. Selon la loi de Faraday :

$$Q = 6n_{InP} F = 6 \frac{m_{InP}}{M_{InP}} F \quad Eq.5$$

$$\rho_{InP} = \frac{m_{InP}}{V_{InP}} \rightarrow V_{InP} = \frac{Q}{6F} \frac{M_{InP}}{\rho_{InP}} \quad Eq.6$$

$$e_{InP} = \frac{V_{InP}}{S_{InP}} \rightarrow e_{InP} = \frac{Q}{6F} \frac{M_{InP}}{\rho_{InP}} \quad Eq.7$$

Avec M_{InP} : la masse molaire du semiconducteur $147.80 \text{ g.mol}^{-1}$,

ρ_{InP} : la masse volumique d'InP 4.81 g.cm^{-3} ,

S_{InP} : la surface d'InP 0.10 cm^2 .

$$\text{Pour } Q_{A \text{ monocouche}} = 0.56 \text{ mC.cm}^{-2} \text{ alors } e_{InP} = 0.29 \text{ nm}$$

On peut conclure qu'une charge anodique de 0.56 mC.cm^{-2} pourrait dissoudre une couche d'épaisseur équivalent à 0.29 nm . Selon la structure cristalline, le paramètre de maille d'InP est de 0.19 nm . Cette épaisseur dissoute représente donc plus d'une monocouche. On peut alors émettre une hypothèse que le nombre de trous impliqué dans la dissolution est sur-estimé.

1.1.2. Etude de la capacité interfaciale semiconducteur/solvant

a) principe

À l'interface InP/électrolyte, il existe une distribution de charges. Dans cette zone de charges est attribuée une capacité interfaciale. Une étude approfondie à partir du logiciel électrochimique (Powersuit, Parstat303), a permis de démontrer que les mesures de capacité de l'interface SC/électrolyte s'effectuent selon un schéma équivalent. Tel que :

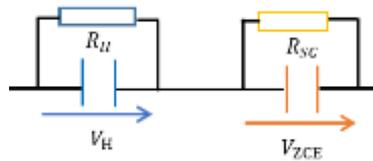


Figure 6 : schéma équivalent de l'interface InP/électrolyte.

Avec U_{SC} : la tension dans la ZCE du SC et U_H : la tension dans la couche de Helmholtz séparant la surface du SC et la couche d'ions solvatés la plus proche.

La présence des charges mobiles crée une distribution en potentiel dans la ZCE et dans la zone de Helmholtz telle que :

$$dV = dQ \left[\frac{d(\Delta V_{ZCE})}{dQ_{ZCE}} + \frac{d(\Delta V_H)}{dQ_H} \right] \quad Eq.8$$

Cette interface se comporte comme un condensateur. La capacité totale (C_{tot}) est de :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{ZCE}} + \frac{1}{C_H} \quad Eq.9$$

Sur le tableau 7, on détermine la concentration des porteurs mobiles (les ions) en solution à partir des équations suivantes :



$$\text{Si } [H^+] = x \text{ en mol. L}^{-1}$$

$$\text{Equivalent à } [H^+] = x \times N_A \times 10^{-3} \text{ en atomes. cm}^{-3} \quad Eq.11$$

$$N_A : \text{nombre d'avogadro } 6,02 \times 10^{23} \text{ atome. mol}^{-1}$$

$[H^+]$ (en mol. L ⁻¹)	10^{-1}	5×10^{-2}	10^{-2}	5×10^{-3}	10^{-3}
$[H^+]$ (en atomes. cm ⁻³)	3×10^{23}	1.50×10^{23}	3×10^{22}	1.50×10^{22}	3×10^{21}

Tableau 7 : Détermination de la concentration des porteurs mobiles estimés présents dans la couche de Helmholtz.

La concentration des porteurs de charge d'InP est de $5.70 \times 10^{15} \text{ atomes. cm}^{-3}$ [38]. Elle est 6 à 8 fois inférieure à celle de l'électrolyte (tableau 7). La conséquence immédiate est que l'épaisseur de la zone de Helmholtz devient négligeable devant la ZCE. Ainsi si :

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} \quad Eq.12$$

Avec d représentant la largeur de la zone contenant les porteurs de charge. Et : $d_{ZCE}^{InP} > d_H$

Alors :

$$\frac{1}{C_{SC}} \gg \frac{1}{C_H} \quad Eq.13$$

Ainsi la capacité interfaciale mesurée ne tient compte que celle du semiconducteur. Et l'Eq. 9 devient :

$$\frac{1}{C_{tot}} \cong \frac{1}{C_{SC}} \quad Eq.14$$

Donc dV et le schéma équivalent deviennent :

$$dV = dQ \left[\frac{d(\Delta V_{ZCE})}{dQ_{ZCE}} \right] \quad Eq.15$$

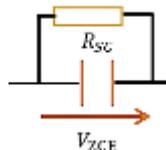


Figure 7 : schéma équivalent simplifié de l'interface InP/électrolyte

Cette variation de potentiel donne lieu à un champ électrique (F) dans la ZCE du SC :

$$\Delta F = \left(\frac{2eN_D}{\varepsilon_0\varepsilon}\right)^{1/2} \left(|\Delta V_{ZCE}| - \frac{kT}{e}\right)^{1/2} \quad \text{Eq. 16}$$

Avec : ε_0 : permittivité du vide, tel que : $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$,

ε : la constante diélectrique d'InP, $\varepsilon = \frac{12.50}{\varepsilon_0}$, La charge $e = 1.67 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,

N_D : la concentration du dopant, nombre de porteurs d'électrons majoritaires en atomes.cm^{-3} ,

ΔV_{ZCE} : la différence entre le potentiel imposé et le potentiel de bandes plates dans la ZCE.

Expérimentalement, les mesures de capacité interfaciale InP/électrolyte sont effectuées sous polarisation continue dans un domaine de potentiel où le courant faradique tend vers zéro. Cette polarisation émet un signal de type sinusoïdal d'amplitude 20 mV . Une différence en tension est appliquée à l'interface soumise à cette polarisation continue :

$$\Delta E = |\Delta E|_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 17a}$$

Avec ΔE représente la tension appliquée à l'interface [E_i à ΔE_f] (figure 8),

ω est la pulsation définie par $\omega = 2\pi f$ (f la fréquence).

De cette tension sinusoïdale résulte une intensité sinusoïdale en décalage de phase par rapport à la tension imposée. Sous forme de :

$$\Delta i = |\Delta i|_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{Eq. 17b}$$

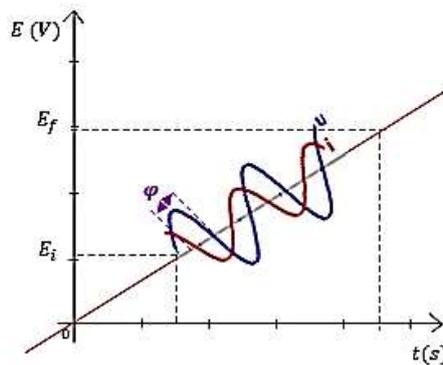


Figure 8 : Représentation graphique de la décalage en phase de la tension imposée et de l'intensité récupérée à la sortie.

Dans nos conditions expérimentales, la fréquence sera toujours fixée à 1013 Hz pour les analyses de $C^{-2} = f(V)$ (relation de Mott-schottky) à l'obscurité dans le domaine sans courant faradique. Cette fréquence est utilisée pour n-InP 10^{15} , n-InP 10^{18} et p-InP 10^{17} . La validité de cette fréquence est vérifiée par la comparaison des droites de Mott-Schottky d'InP de type n et de type p comme présentée sur la figure 9.

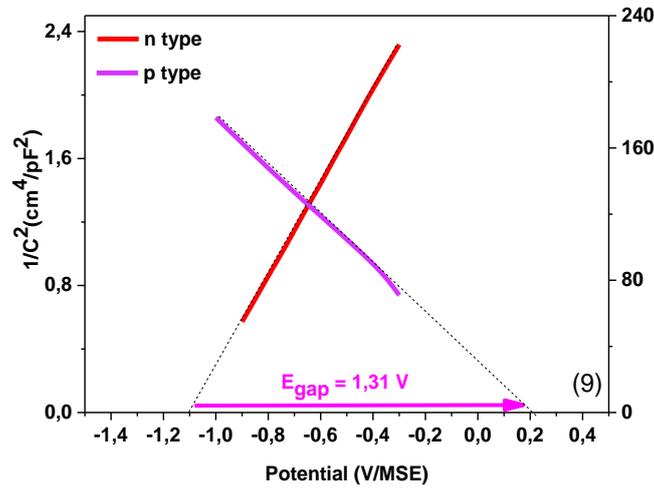


Figure 9 : Droites MS à l'obscurité d'**InP type n dopé 10^{18}** et **InP type p dopé 10^{17}** à différents taux de dopages, en milieu aqueux acide à $\text{pH} = 2.3$, 20 mV s^{-1} , T ambiante. Avec une référence MSE.

Les variations linéaires de C^{-2} avec la polarisation, comme déjà mentionnées dans la partie bibliographique, révèlent la carte d'identité d'InP. L'extrapolation ($C^{-2} = 0$) et le calcul de la pente (N_D) permettent de décrire le diagramme énergétique de la jonction (V_{bp} , V_{ocp}). De cette figure 9, on déduit la valeur de V_{bp} pour n-type et p-type. Soient $V_{bp \text{ n-type}}$ est de -1.10 V/MSE , et $V_{bp \text{ p-type}}$ est de $+0.20 \text{ V/MSE}$. On peut déduire le E_{gap} à partir de l'équation Eq. 18 :

$$E_{gap} = |V_{bp \text{ n-type}} - V_{bp \text{ p-type}}| \quad \text{Eq. 18}$$

$$E_{gap} = 1.31 \text{ V}$$

On constate que les mesures expérimentales (sur-n et -p-InP) permettent de vérifier la valeur de l'énergie de la bande interdite, ici $E_{gap} = 1.31 \text{ V}$, très proche du $E_{gap} = 1.35 \text{ V}$ d'après la littérature.

b) Après traitement anodique

Sur la figure 10, après la dissolution d'InP en milieu H_2SO_4 , les MS sont tracées dans les mêmes conditions de fréquence.

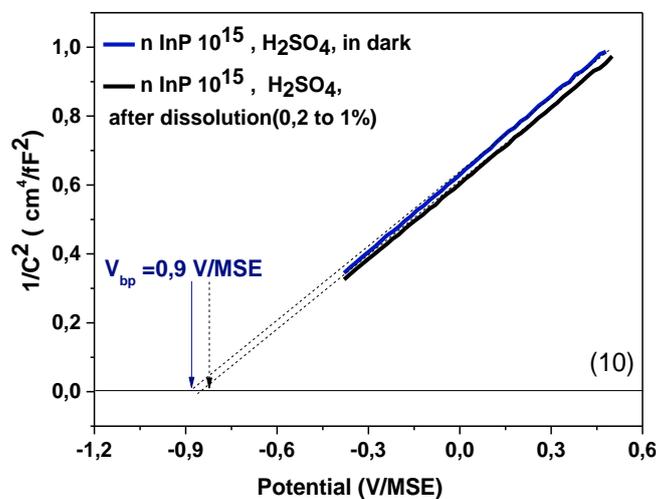


Figure 10 : Droites MS avant et après photodissolution **n-InP dopé 10^{15}** en milieu aqueux acide à pH = 2.3, 20 mV s⁻¹, T ambiante. Avec une référence MSE.

En observant la droite de MS après traitement anodique, on constate un déplacement négligeable vers les potentiels positifs. Un léger changement de la pente influence très faiblement la valeur de N_D ($5 \times 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$ et devient $4.89 \times 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$). En effet, la dissolution peut conduire à une faible augmentation de la rugosité sur la surface d'InP. D'autant plus que les échantillons utilisés ont une surface relativement petite de l'ordre de 0.10 cm^2 . De ce fait, la détermination exacte de la surface active sans rugosité devient difficile à évaluer. La photodissolution, implique ici une charge anodique qui est de 0.95 mC.cm^{-2} . Étant donné que la modification de cette capacité interfaciale reste faible, l'électrode est toujours utilisable pour un traitement anodique dans l'ammoniac liquide. L'épaisseur de la monocouche impactée par la dissolution pour une charge de 0.95 mC.cm^{-2} est de l'ordre de 0.50 nm . Cette épaisseur est négligeable devant celle d'InP qui est à $400 \mu\text{m}$.

Dans le tableau 8 sont regroupés les résultats expérimentaux d'InP type n (10^{15} et 10^{18}) et p (10^{17}) dans H_2SO_4 .

Lois mathématiques		n- 10^{18} atomes.cm ⁻³	p- 10^{17} atomes.cm ⁻³	n- 10^{15} atomes.cm ⁻³
Dopant	-	Sn	Zn	S
$N_{fournisseur}$	-	3	7	5
$N_{expérimentale}$	$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon e N_D} \left(\Delta V_{CE} - \frac{kT}{e} \right)$	3.50	7.90	4.90
Champs électrique ($\mu\text{V.m}$)	$\Delta \vec{F} = \left(\frac{2eN_D}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right)^{1/2} \left(\Delta V_{CE} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2}$	50 à 155	30 à 105	1.50 à 5
Épaisseur ZCE (nm)	$W_{ZCE} = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon}{eN_D} \right)^{1/2} \left(\Delta V_{CE} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2}$	0.25 à 0.38	8 à 35	20 à 90
Zone sans courant (V)	-	0.60	0.80	1.25
V_{bp} (V/MSE), H_2SO_4	$\frac{1}{C^2} = a (V_{app} - V_{bp})$	-1.10	0.20	-0.90
V_{OCP} (V/MSE), H_2SO_4	-	-0.82	-0.42	-0.50
Début I_{ph} (V/MSE)	-	-0.15	-0.65	-0.65
Plateau I_{ph} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	Gartner : $J_{ph} = q_e \phi_0 \left[1 - \frac{e^{-\alpha w}}{1 + \alpha L_p} \right] = e \phi$	0.37	-0.35	0.30
Charge (mC.cm^{-2})	Faraday : $\Delta Q = \int_{t=0}^t i dt$	0.60	0.50	0.48
Nature du photocourant		Dissolution d'InP	Reduction H^+	Dissolution d'InP

Tableau 8 : tableau récapitulatif des caractéristiques physiques et électrochimiques en fonction du taux de dopages et du type d'InP obtenus expérimentalement dans H₂SO₄.

La variation de la capacité interfaciale est une sonde *in-situ* très sensible à la modification interfaciale. Cette approche est adoptée de façon systématique tout au long de la thèse pour suivre l'évolution du V_{bp} et du V_{ocp} . Une autre manière de suivre le déplacement du V_{ocp} est l'étude du photopotential.

1.1.3. Etude du photopotential

Les études du photopotential sont effectuées dans l'acide sulfurique afin de nous permettre de comparer l'évolution du V_{ocp} (appelé également potentiel de repos) à l'obscurité et sous éclairage. Le photopotential (ΔV^{hv}) est exprimé par :

$$\Delta V^{hv} = V_{ocp}^{hv} - V_{ocp}^{dark} \quad Eq.19$$

La position de V_{ocp} est importante, elle correspond au potentiel d'égalisation des niveaux de Fermi de la jonction InP/électrolyte. Elle reflète également la modification interfaciale à la suite d'un traitement électrochimique.

Pour cela, manuellement, InP est soumis à l'éclairage et à l'obscurité de façon périodique grâce à un « chopper » qui coupe l'arrivée du faisceau lumineux à l'interface InP/électrolyte. L'énergie de cette lumière (éclairage) est supérieure à l'énergie de la bande interdite. Cela entraîne la création de paires électrons - trous à l'interface InP/électrolyte lorsque la lumière est adsorbée en surface. La longueur d'onde moyenne donnée par le fournisseur est de $\lambda_m = 580 \text{ nm}$. Si l'énergie se calcule par :

$$E = \frac{hc}{\lambda_m} \quad Eq.20$$

Avec h : une constante de Planck $6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$,

c : la célérité $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

$$\text{Alors } E = 1.87 \text{ eV.}$$

Or $E_{gap} = 1.31 \text{ eV}$, donc la condition est vérifiée car :

$$E = \frac{hc}{\lambda_m} > E_{gap} \quad Eq.21$$

Une observation de l'évolution de V_{ocp} est réalisée à flux lumineux constant, puis à flux lumineux variable pour analyser la réponse d'InP.

1.1.3.1. A flux constant

Sur la figure 11, est reportée une évolution de V_{ocp} à l'obscurité et sous éclairage à 15 % en fonction du temps.

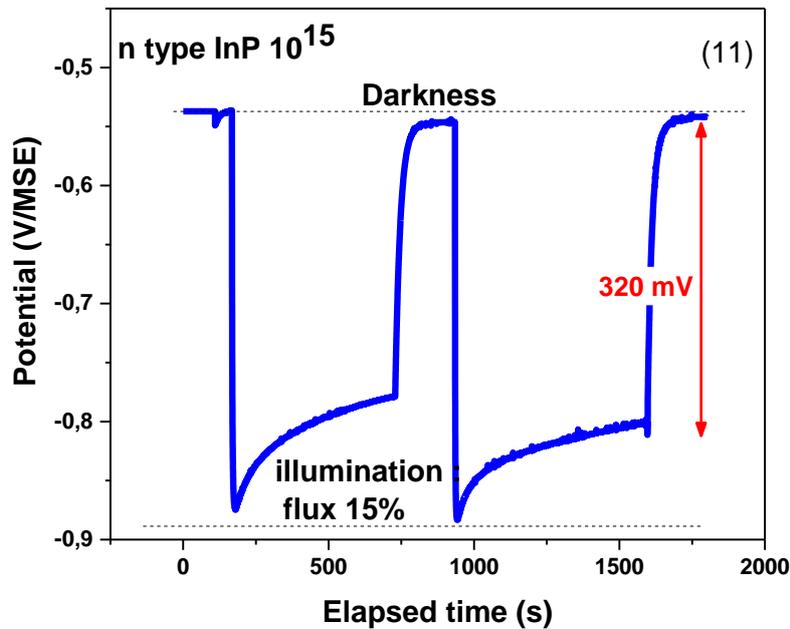
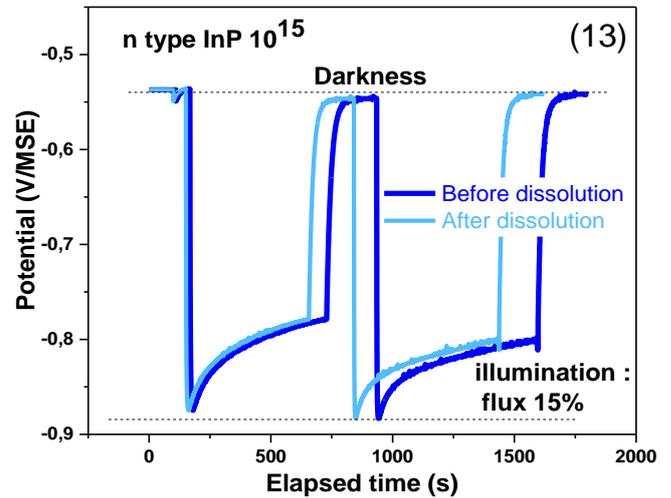
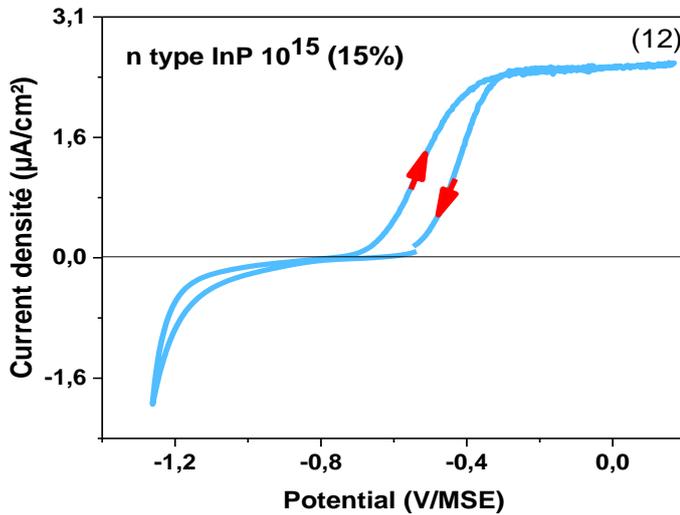


Figure 11 : photopotentiel de n InP 10^{15} à flux 15 % dans H_2SO_4 0.50 M ; pH = 2.3, T_{ambiante} , Electrode de référence MSE.

On observe dans H_2SO_4 à l'obscurité que V_{ocp} démarre à -540 mV/SRE , où il reste stable pendant 150 s. Puis l'échantillon est éclairé sous une intensité de flux lumineux à 15 % (équivalent à 10.80 mW.cm^{-2}). On observe instantanément une chute de potentiel de -530 mV à -870 mV . Donc un photopotentiel de $\Delta V_i^{hv} = 340 \text{ mV}$. Cette chute est liée à une augmentation de la concentration des porteurs minoritaires qui migrent vers la surface. La migration de ces trous entraîne une diminution du gradient du champ électrique à l'interface InP/ NH_3 liquide. Cette migration provoque une atténuation de la courbure des bandes.

L'éclairement (le flux lumineux à 15 %) est ensuite maintenu pendant 750 s à la jonction InP/ H_2SO_4 . On observe sous $h\nu$ une augmentation progressive du potentiel de 100 mV. Cette augmentation en potentiel indique une instabilité de V_{ocp} dans le temps. Un arrêt de l'éclairement permet de retrouver immédiatement le potentiel de repos initial. Le même comportement est observé lors de la seconde alternance obscurité/éclairage. La variation instantanée du potentiel correspondant à cette alternance obscurité/éclairage est reproductible. Cette reproductibilité permet de vérifier la stabilité de l'interface InP/électrolyte. Elle permet également d'écarter la formation d'oxyde stable de surface en milieu H_2SO_4 .

Après cette première observation du photopotentiel, sur la figure 12 est effectuée une dissolution d'InP pour un flux de 15 % par voltamétrie cyclique. Après cette dissolution, on effectue de nouveau une étude de photopotentiel. Sur la figure 13 est représentée une comparaison de l'évolution de V_{ocp} avant et après dissolution.



Figures 12 et 13 : **(12)** – photodissolution de n InP 10^{15} à flux 15 % dans H_2SO_4 à 0.50 M, 20 mV s^{-1} , $\text{pH} = 2.3$. Et **(13)** – Comparaison de l'évolution du V_{OCP} avant et après dissolution à flux 15 % dans H_2SO_4 à 0.50 M, $\text{pH} = 2.3$; à 25°C . Ref : MSE.

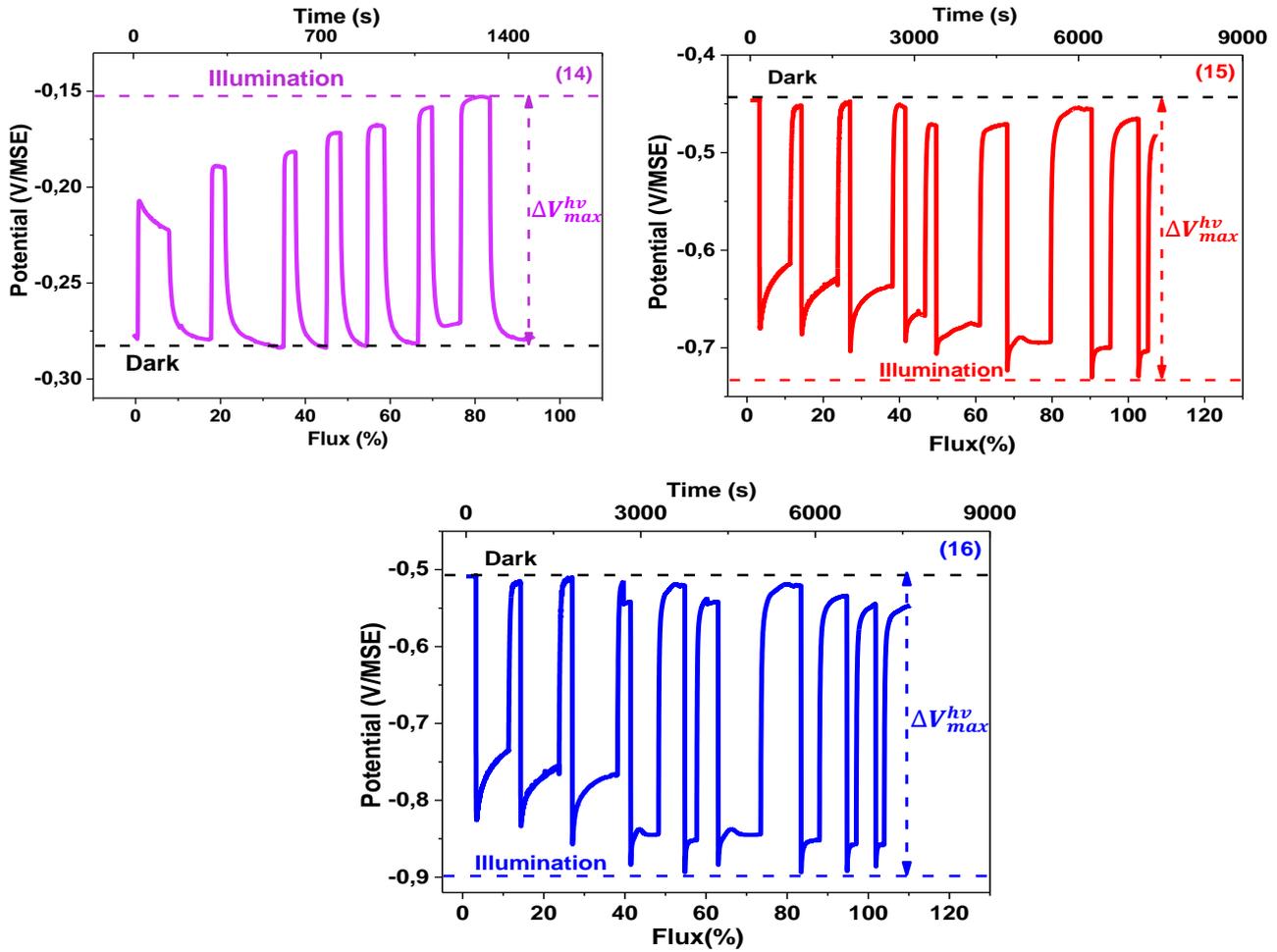
L'interface InP/ H_2SO_4 a accumulé une charge de 2 mC. cm^{-2} au cours de la photodissolution.

On constate que l'allure des variations en photopotential avant/après dissolution se superpose parfaitement. La dissolution n'a pas eu de conséquence particulière sur le comportement V_{OCP} en présence ou en absence de l'éclairement. Les potentiels de repos à l'obscurité et sous éclairement restent à l'identique, ainsi que la variation instantanée en potentiel. Cette conservation du photopotential est-elle maintenue, lorsque l'intensité du flux lumineux imposé varie ?

1.1.3.2. A flux variables

Une variation de l'intensité du flux lumineux est imposée à n-InP 10^{15} , à n-InP 10^{18} et p-InP 10^{17} dans H_2SO_4 . Cette variation permet de décrire quelques concepts fondamentaux comme l'égalisation du niveau de Fermi entre la jonction InP/ H_2SO_4 , l'étude en énergie des éléments étrangers dans la bande interdite (en cas de présence d'oxydes de surface), ainsi que l'évolution du photopotential. Ces données expérimentales nous permettent d'établir des signatures électrochimiques de référence avant tout traitement anodique.

Sur les figures 14, 15 et 16, au potentiel de circuit ouvert, les jonctions InP (type n et type p) / H_2SO_4 sont éclairées en augmentant progressivement l'intensité du flux lumineux de 0 % à 100 % (soit de 0 mW. cm^{-2} à 75 mW. cm^{-2}). L'évolution du V_{OCP} est enregistrée en coupant périodiquement la lumière grâce à l'utilisation d'un « chopper » manuel comme précédemment. On définit : $V_{ocp}^{hv \text{ max}}$ comme le potentiel de circuit ouvert à 100% de l'intensité de flux lumineux.



Figures 14, 15 et 16 : (14) - Comportement du photopotential en fonction du flux sur p-InP 10¹⁷, (15) - sur n-InP 10¹⁸, (16) - sur n-InP 10¹⁵ dans H₂SO₄ à 0.50 M, pH = 2.3 ; T_{ambiante}. Avec une référence MSE.

Comme attendu, une alternance d'obscurité/éclairage, montre une évolution du photopotential. On remarque que la valeur du potentiel de circuit ouvert est stable à chaque remise à l'obscurité d'InP. Si ce potentiel de circuit ouvert à l'obscurité est noté V_{OC}^{dark} , alors pour p-InP : $V_{OC}^{dark} = -270 \text{ mV/MSE}$. Si V_{OC}^{dark} est constant à l'obscurité, alors l'évolution du photopotential est due à cette augmentation du potentiel jusqu'à sa stabilisation en présence d'éclairage, noté V_{OC}^{hv} . En effet, une augmentation de l'intensité maximale du flux lumineux donne accès à la valeur limite du photopotential ΔV_{max}^{hv} , telle que :

$$\Delta V_{max}^{hv} = |V_{ocp}^{hv \max} - V_{OC}^{dark}| \quad \text{Eq. 19 *}$$

Le tableau 9 récapitule les valeurs limites en photopotential pour p-InP 10¹⁷, n-InP 10¹⁸ et n-InP 10¹⁵ :

	p-InP 10 ¹⁷	n-InP 10 ¹⁸	n-InP 10 ¹⁵
$V_{ocp}^{Dark} \text{ (mV/MSE)}$	-270	-460	-503
$V_{ocp}^{hv \max} \text{ (mV/MSE)}$	-130	-720	-898
$\Delta V_{max}^{hv} \text{ (mV)}$	140	260	395

Tableau 9 : Photopotential sur type p et type n pour une intensité du flux lumineux à 100%.

La valeur en photopotential limite est différente pour un type n et un type p (260 mV pour n-InP 10¹⁵ et 395 mV pour n-InP 10¹⁸ par rapport à 140 mV pour p-InP 10¹⁷). Ainsi qu'entre les types n à différentes concentrations éléments dopants (260 mV pour n-InP 10¹⁵ par rapport à 395 mV pour n-InP 10¹⁸). On constate que le photopotential sur un n-InP 10¹⁵ est plus important que celui observé sur un n-InP 10¹⁸ :

$$\Delta V_{10^{15}}^{hv} > \Delta V_{10^{18}}^{hv} \quad Eq.22$$

Étant donné que le photopotential est dû à la variation du V_{ocp} observé à l'obscurité et sous éclairage, une augmentation du photopotential signifie :

- Pour un type n :

Un enrichissement en porteurs minoritaires h_{BV}^+ qui migrent vers la surface. Cet enrichissement s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de la ZCE W_{ZCE} et d'une augmentation du champ électrique de surface $\Delta \vec{F}$. Ceci induit par conséquent une diminution de la courbure des bandes ΔV_{CE} , si les bords de bandes restent fixes.

Soit W_{ZCE} est donné par :

$$W_{ZCE} = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon}{eN_D} \right)^{1/2} \left(|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad Eq.23$$

Avec N_D : la concentration du nombre de porteurs d'électrons majoritaires en *atomes.cm⁻³*,

Pour une même W_{ZCE} , en remplaçant N_D par les valeurs numériques des concentrations des dopants qui sont de 5×10^{15} *atomes.cm⁻³* et 5×10^{18} *atomes.cm⁻³*, $|\Delta V_{CE}|$ qui représente la courbure des bandes sera plus importantes sur un 10¹⁸. Autrement dit les bandes seront plus dé-courbées sur n-InP 10¹⁵ que sur n-InP 10¹⁸ ce qui explique $\Delta V_{10^{15}}^{hv} > \Delta V_{10^{18}}^{hv}$.

- Pour un type p :

La migration de porteurs minoritaires en surface se fait par les électrons \bar{e}_{BC} . Comme sur un type n, l'épaisseur de la ZCE diminue tandis que le champ électrique de surface augmente. Ainsi, sous éclairage la courbure des bandes diminue.

Les conséquences de l'éclairage sur la ZCE pour n-InP 10¹⁵ et p-InP 10¹⁷ sont schématisées ci-dessous.

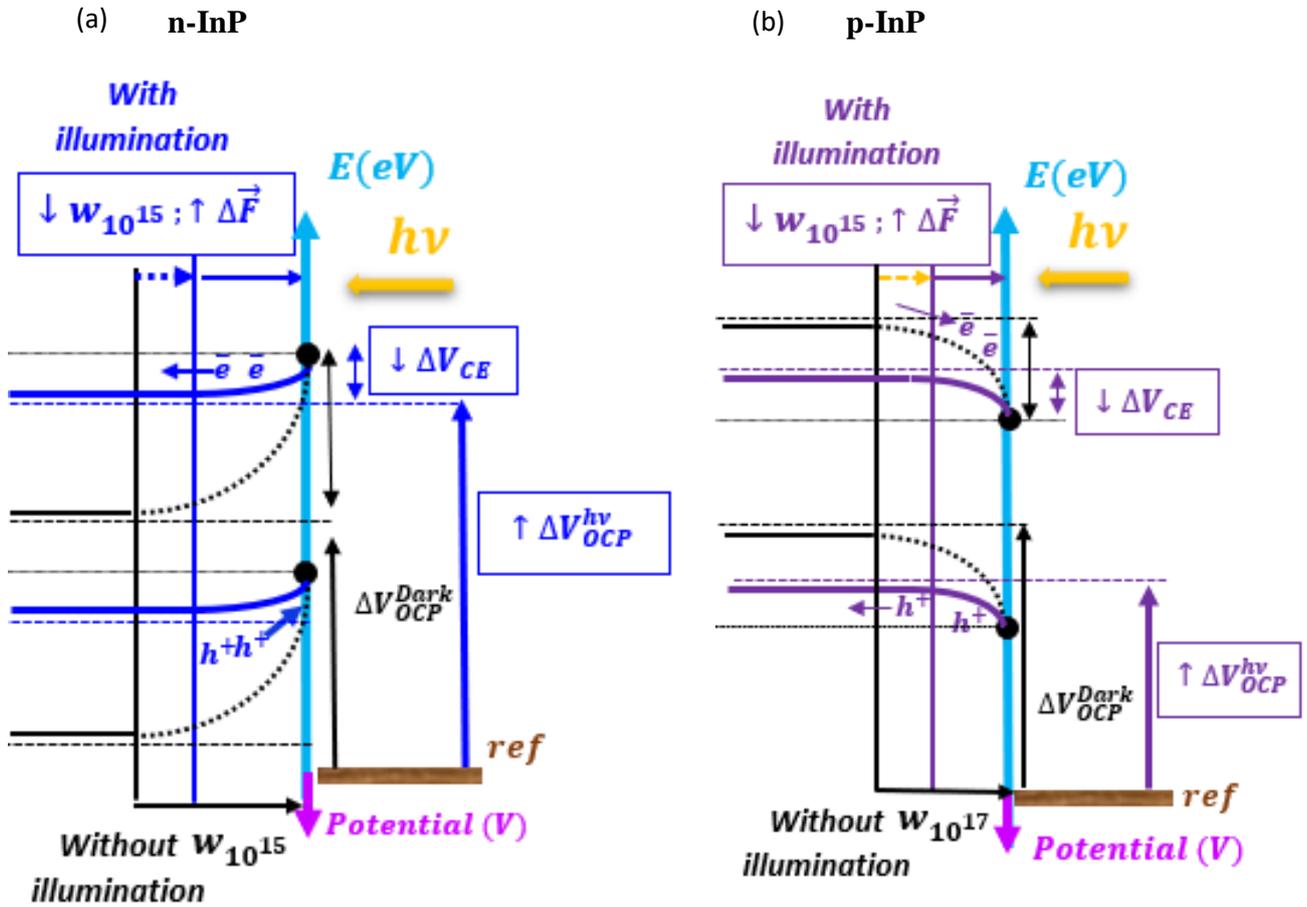


Figure 17 : les conséquences de l'éclairage sur la ZCE pour n-InP 10^{15} (a) et p-InP 10^{17} (b).

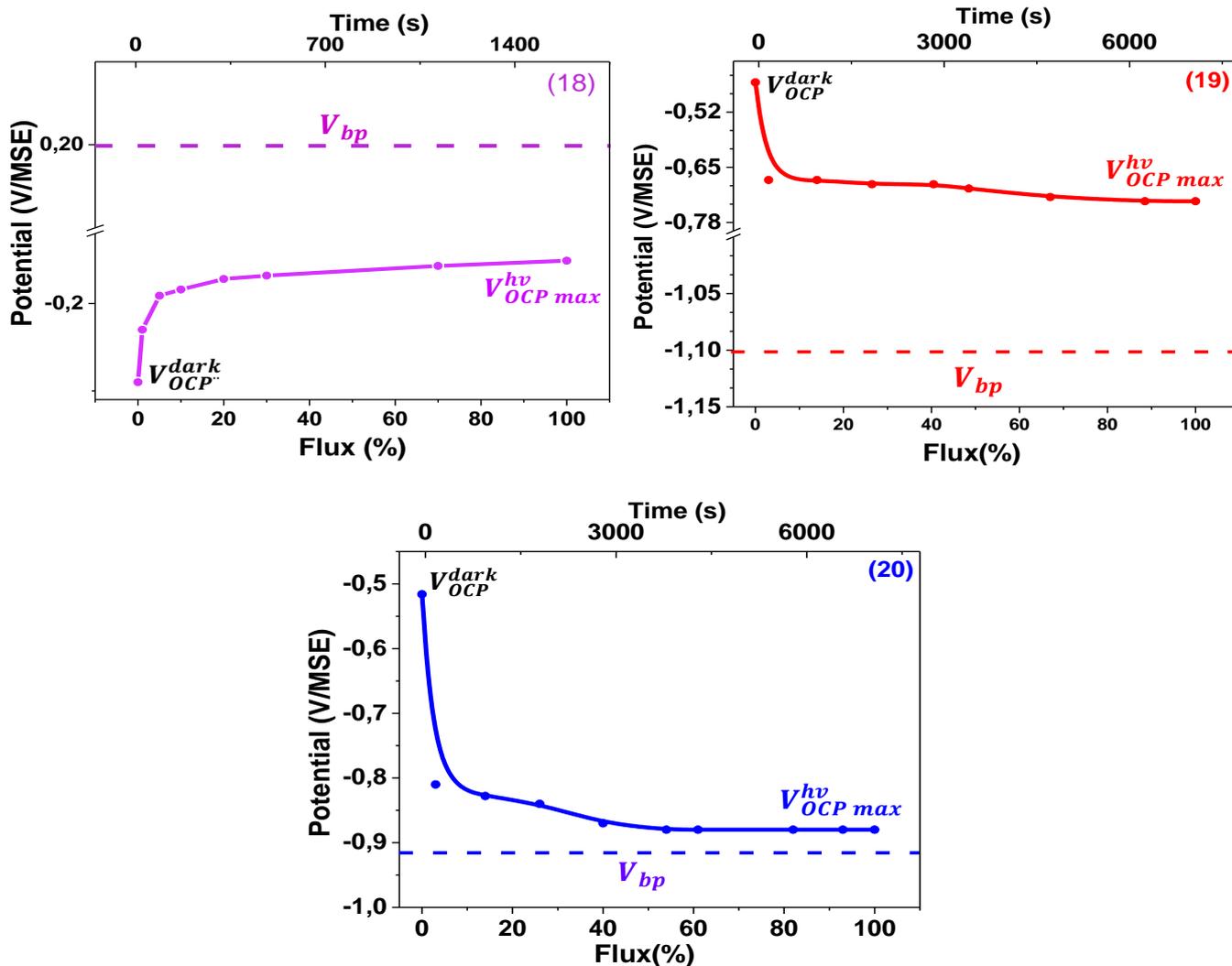
Que ce soit pour un type n et un type p, on remarque que le déplacement du V_{OCP} tend vers le potentiel de bandes plates en fonction de la puissance lumineuse. Comme aussi défini dans ce tableau 10.

Dans ce tableau 10 sont comparés V_{OCP} au V_{bp} sur type p et type n d'InP dans H_2SO_4 à 0.50 M.

	p-InP 10^{17}	n-InP 10^{18}	n-InP 10^{15}
V_{ocp}^{dark} (mV/MSE)	-270	-460	-503
V_{ocp}^{hv} max (mV/MSE)	-130	-720	-898
V_{bp} (mV/MSE)	200	-1100	-912

Tableau 11 : Comparaison du V_{OCP} au V_{bp} sur InP type n et p dans H_2SO_4 , à pH acide 2.3 et à température ambiante, ref : MSE.

Les figures 18, 19 et 20 représentent la variation du photopotential en fonction du flux sur un type n et un type p. Cette variation du photopotential est comparée à leur potentiel de bandes plates déterminé en milieu H_2SO_4 à 0.50 M.



Figures 18, 19 et 20 : (18) – Comparaison de l'évolution de V_{OCP} à l'obscurité et en fonction du flux à V_{bp} sur **p-InP 10¹⁷**, (19) – sur **n-InP 10¹⁸**, (20) – sur **n-InP 10¹⁵** dans H₂SO₄ à 0.50 M, pH = 2.3 ; T_{ambiante} ; référence MSE.

Pour n-InP 10¹⁵ les bandes sont presque plates à très fort flux (à partir de 55 à 100 % de l'intensité du flux lumineux figure 18). Tandis que pour n-InP 10¹⁸ et pour un p-InP 10¹⁷ (figure 19 et 20), les bandes sont décourbées et tendent vers V_{bp} , mais restent encore suffisamment éloignées. Ce dernier résultat pourrait s'expliquer par une puissance limitée de notre générateur de lumière.

La reproductibilité du photopotential en milieu H₂SO₄ a été démontrée avant et après traitement anodique. Elle est associée à une stabilité du V_{OCP}^{dark} et à la reproductibilité du V_{OCP}^{hv} en fonction de l'intensité du flux lumineux. Ces comportements du V_{OCP}^{dark} et du V_{OCP}^{hv} confirment l'état de surface d'InP. La surface d'InP est considérée comme bien désoxydée et exemptée d'oxyde. En effet, une absence d'oxyde évite les réactions secondaires comme la recombinaison des porteurs en surface pouvant perturber le V_{OCP} (dark et sous éclairage). De plus, la stabilité de V_{OCP}^{dark} indique que la dissolution n'a pas eu de conséquence marquante sur la surface d'InP.

On conclut qu'en milieu H_2SO_4 aucun phénomène de dérive du V_{OCP}^{dark} et du V_{OCP}^{hv} est observé, contrairement au milieu alcalin. En effet, pour des solutions tampons de 9-12, un oxyde de surface stable est observé [45] (confirmé par XPS). Il résulterait de la photocorrosion d'InP [8]. Le comportement électrochimique d'InP et les paramètres nécessaires pour suivre ses modifications interfaciales sont parfaitement établis et reproductibles dans l'acide sulfurique. Ces études dans H_2SO_4 vont servir de comportement de référence pour évaluer les réponses d'InP au cours du traitement anodique dans l'ammoniac liquide.

I.2. Comportement d'InP dans l'ammoniac liquide

I.2.1. Modification électrochimique par voltamétrie cyclique

Dans cette partie, est présentée l'étude du comportement électrochimique de n-InP 10^{15} et de n-InP 10^{18} à l'obscurité et sous éclairage. L'étude est réalisée en faisant varier la puissance lumineuse imposée et la polarisation appliquée à la jonction InP/électrolyte. La vitesse de balayage est de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les courbes intensité-potential obtenues expérimentalement sous éclairage sont enregistrées suffisamment éloignées du potentiel de bandes plates ($V_{app} \gg V_{bp}$), afin d'éviter les réactions secondaires liées à la réduction de l'oxygène et du proton.

I.2.1.1. Etude du photocourant et de la capacité interfaciale à fort flux

a) Etude du photocourant sur n-InP 10^{18} et n-InP 10^{15}

Sur la figure 21 est présentée une photoanodisation de n-InP 10^{18} et de n-InP 10^{15} sous fort éclairage pour une même puissance équivalente à $32.40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit 45 % de l'intensité du flux lumineux émis par le générateur optique. Sur la même figure est ajoutée le comportement anodique du platine dans NH_3 liquide. Il est utilisé comme comportement anodique de référence.

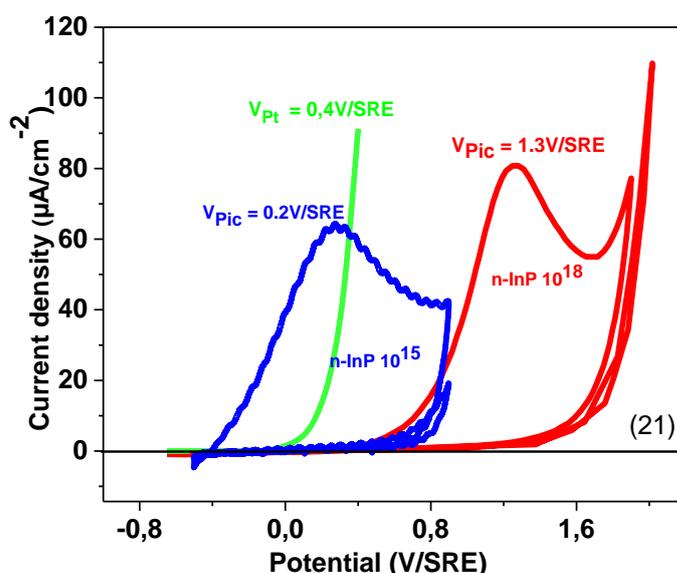


Figure 21 : Photoanodisation à fort flux par voltamétrie cyclique sur n-InP 10^{15} et n-InP 10^{18} comparée au comportement du Pt dans NH_3 Liquide à $pH = 1.3$ ($[NH_4Br] = 5.10^{-2} \text{ M}$), 20 mV s^{-1} , $T = -55^\circ\text{C}$ à 45 % de flux lumineux imposé ; de référence SRE.

Sur la figure 21, on observe un courant anodique sur le platine qui démarre à $+0.10 V/SRE$. Pour une faible surtension supérieure à $+0.10 V/SRE$, le platine génère une densité de courant élevée qui tend vers l'infini. Cette densité de courant est associée à une réaction d'oxydation de NH_3 en N_2 . L'oxydation complète de NH_3 en N_2 est un mécanisme à 3 électrons selon Gerischer-Mauerer en passant par la création d'une intermédiaire réactionnelle NH_2^+ stable. Soit :



Le dégagement gazeux (N_2) est susceptible d'être une réaction secondaire au cours du traitement anodique d'InP dans l'ammoniac liquide.

Contrairement aux travaux précédents [14 ; 20 ; 28 ; 30], l'originalité de cette approche réside sur la comparaison systématique des réponses électrochimiques de n-InP 10^{18} et de n-InP 10^{15} avec celles du platine.

Sur cette figure 21, la modification de surface de n-InP 10^{18} sous éclaircissement est marquée par l'apparition d'un photocourant qui démarre en potentiel noté $V_i^{hv}(n - InP 10^{18})$ à $+0.50 V/SRE$. Sous polarisation continue, une vague anodique est décrite. Le potentiel de pic V_{pic} est centré à $+1.30 V/SRE$ pour une densité de courant j_{pic} de $80 \mu A. cm^{-2}$. Sous forte intensité de flux lumineux, le photocourant ne se stabilise pas. En augmentant la polarisation ($V_{app} > 1.30 V/SRE$), le photocourant chute, puis augmente de façon « illimité ». Ce courant « illimité » correspond à la dissolution d'InP [7 ; 30]. Lors du second cycle, le photocourant disparaît. Cette disparition du photocourant traduit une modification interfaciale d'InP/ NH_3 liquide, qualifiée comme une passivation. Selon la thèse de Christian Njel [14], après une étude en XPS, cette passivation résulte de la formation d'un film de type polyphosphazène. La charge totale accumulée $Q_{A totale}$ lors de cette passivation est de $8 mC. cm^{-2}$. Or on constate que :

$$V_i^{hv}(n - InP 10^{18}) > V_i^{anodique}(Pt) \quad Eq.25$$

Avec $V_i^{anodique}(Pt)$: le potentiel de démarrage du courant anodique du platine à l'obscurité.

A partir de cette Eq.25, on peut faire l'hypothèse que la charge anodique sur n-InP 10^{18} pourrait intégrer l'oxydation de NH_3 liquide. Ainsi, cette charge en rappelle de l'équation 1 peut être subdivisée en deux contributions :

$$Q_{A totale} = Q_A^{Polyphosphazène} + Q_A^{réactions secondaires} \quad Eq. 1$$

Parmi les réactions secondaires peuvent être incluse la formation de N_2 , mais aussi la dissolution d'InP pour $V_{app} \gg 1.80 V/SRE$. En effet, pour des potentiels de plus en plus positifs, on fait face à une augmentation

de l'activation de l'interface due à l'augmentation du gradient du champ électrique de surface. Pour des potentiels supérieurs à 4 V on observe la porosification [7] selon un mécanisme de 6 trous [20 ; 28].

En ce qui concerne le comportement anodique de n-InP 10¹⁵ (figure 21), on note que le potentiel de démarrage du photocourant est à - 500 mV/SRE. On retrouve une vague anodique dont le potentiel de pic est centré à $V_{pic} = 200 \text{ mV/SRE}$. La densité du courant à V_{pic} est de 60 $\mu\text{A.cm}^{-2}$. Le photocourant n'est plus présent au second cycle dans cette zone du potentiel explorée [- 500 mV à 800 mV/SRE]. On peut extrapoler ces comportements à ceux de n-InP 10¹⁸ comme résultants aussi de la passivation de l'interface InP/NH₃ liquide. On détermine à l'interface InP/ NH₃ liquide une charge anodique de 7 mC.cm⁻². Sur tableau 12 sont reportées des caractéristiques électrochimiques de ces échantillons :

	Platine	n-InP 10 ¹⁸	n-InP 10 ¹⁵
$V_i^{anodique} (V/SRE)$	+0.10	-	-
$V_i^{hv} (V/SRE)$	-	+0.50	-0.50
$V_{pic} (V/SRE)$	∞	+1.30	+0.20
$j_{pic} (\mu\text{A.cm}^{-2})$	∞	80	60
$Q_{A\ totale} (\text{mC.cm}^{-2})$	∞	10	7

Tableau 12 : Comparaison des caractéristiques électrochimiques de Pt, n-InP 10¹⁸ et n-InP 10¹⁵ dans NH₃ Liquide à pH = 1.3, 20 mV s⁻¹, T = -55°C à 45 % de flux lumineux imposé ; ref : SRE.

Sur ce tableau 12, on constate :

- Concernant le potentiel de démarrage du photocourant :

$$V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{18}) > V_i^{anodique}(Pt) > V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{15}) \quad \text{Eq.26}$$

Avec $V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{15})$: le potentiel de démarrage du photocourant de n-InP 10¹⁵.

$V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{18})$: le potentiel de démarrage du photocourant de n-InP 10¹⁸

Le photocourant anodique de n-InP 10¹⁵ apparaît avant l'oxydation de l'ammoniac liquide sur Pt. Ce photocourant de n-InP 10¹⁵ apparaît également à un potentiel inférieur à celui du n-InP 10¹⁸. Ce comportement peut s'interpréter par une différence de l'épaisseur de leur ZCE noté W_{ZCE} . Soit :

$$w_{zce}(n - \text{InP } 10^{15}) \geq \frac{1}{30} w_{zce}(n - \text{InP } 10^{18}) \quad \text{Eq.27}$$

Ce qui entraîne une différence de gradient du champ électrique :

$$\Delta\vec{F}(n - \text{InP } 10^{15}) \leq \frac{1}{150} \Delta\vec{F}(n - \text{InP } 10^{18}) \quad \text{Eq.28}$$

L'épaisseur de la ZCE est plus large sur n-InP 10^{15} et les bandes sont plus courbées. Ainsi, une forte proportion de trous peut migrer en surface sous l'effet d'un faible gradient de champ de surface, car peu de trous photogénérés se recombinent dans le bulk.

Par opposition, sur n-InP 10^{18} , pour une courbure de bande identique, l'épaisseur de la ZCE est plus faible et le gradient du champ devient plus fort. Ainsi une importante concentration de trous photogénérés se recombinent dans le bulk d'InP. Cette forte recombinaison ne favorise pas la migration des trous à la surface. Sur n-InP 10^{18} , seule une augmentation de la polarisation ($\eta > 0$) permet une augmentation de l'épaisseur de la ZCE.

- Concernant le potentiel du pic et la charge anodique :

De la même manière que nous avons fait l'hypothèse à partir de Eq. 25, que la charge anodique sur n-InP 10^{18} pourrait intégrer l'oxydation de NH_3 liquide lorsque :

$$V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{18}) > V_i^{\text{anodique}}(Pt) \quad \text{Eq. 25}$$

On peut aussi faire l'hypothèse que la charge anodique sur n-InP 10^{15} serait moins impactée par l'oxydation de NH_3 liquide parce que :

$$V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{15}) < V_i^{\text{anodique}}(Pt) \quad \text{Eq. 29}$$

Ces deux hypothèses sont confrontées par l'analyse des charges anodiques totales calculées pour les deux concentrations d'éléments dopants. Si :

$$V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{18}) > V_i^{hv}(n - \text{InP } 10^{15}) \quad \text{Eq. 30}$$

$$\text{Et} \quad j_{pic}(n - \text{InP } 10^{18}) > j_{pic}(n - \text{InP } 10^{15}) \quad \text{Eq. 31}$$

$$\text{Alors} \quad Q_{A \text{ totale}}(10^{18}) > Q_{A \text{ totale}}(10^{15}) \quad \text{Eq. 32}$$

D'après l'étude du traitement anodique par voltamétrie cyclique et sous fort éclaircissement, nous avons montré que la passivation sur n-InP 10^{15} est proche de celle observée sur n-InP 10^{18} . En revanche, il est important de noter que la charge anodique est 30 % plus faible pour une condition identique d'éclaircissement (à 45 %). Cette diminution de charge totale $Q_{A \text{ totale}}$ pourrait être attribuée à une très faible contribution de l'oxydation de l'ammoniac liquide au cours du mécanisme de passivation.

b) Etude de la capacité interfaciale sur n-InP 10^{18} et n-InP 10^{15}

Sur la figure 22 sont réalisées des études de capacité interfaciale avant et après anodisation sur n-InP 10^{18} et n-InP 10^{15} sous forte intensité de flux lumineux.

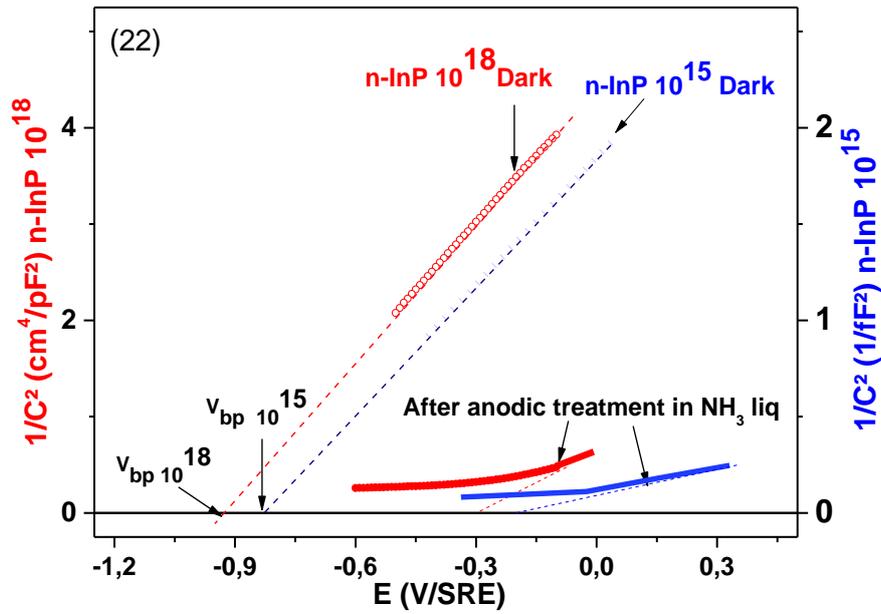


Figure 22 : Suivi de la capacité interfaciale associée à **n-InP 10¹⁵** et **n-InP 10¹⁸** avant et après traitement anodique dans NH₃ Liquide à pH = 1.3 ([NH₄Br] = 5.10⁻² M), T = -55°C à 45 % de flux lumineux imposé ; de référence SRE.

Deux paramètres caractéristiques de l'interface InP/NH₃ liquide sont analysés : le déplacement du V_{OCP} noté ΔV_{OCP} et le déplacement du V_{bp} noté ΔV_{bp} . Définitions ces deux paramètres :

$$\Delta V_{OCP} = V_{OCP}^f - V_{OCP}^i \quad Eq. 33$$

avec V_{OCP}^i et V_{OCP}^f : les potentiels de circuit ouvert avant et après traitement anodique à l'obscurité.

De la même manière, on définit :

$$\Delta V_{bp} = V_{bp}^f - V_{bp}^i \quad Eq. 34$$

avec V_{bp}^i et V_{bp}^f : les potentiels de bandes plates avant et après traitement électrochimique obtenus après l'extrapolation de la droite MS ($\frac{1}{C^2} = 0$).

Sur la figure 22, on note un aplatissement des deux droites de MS correspondant à l'état interfaciale n- InP 10¹⁸/NH₃ liquide et n-InP 10¹⁵/NH₃ liquide après les traitements électrochimiques. Une évolution du V_{OCP} et du V_{bp} s'opère. Leurs valeurs sont reportées sur ce tableau 13.

	n-InP 10¹⁸		n-InP 10¹⁵	
	Obscurité	Après traitement anodique (45 % du flux)	Obscurité	Après traitement anodique (45 % du flux)
V_{bp} (V/SRE)	-0.95	-0.30	-0.84	-0.25
V_{OCP} (V/SRE)	-0.75	-0.15	-0.65	-0.05

Tableau 13 : Comparaison des caractéristiques électrochimiques de n-InP 10¹⁸ et n-InP 10¹⁵ avant et après anodisation dans l'ammoniac liquide à -55°C pour une intensité du flux lumineux à 45 % et à pH acide = 1.3.

On remarque d'après le tableau 13, que le déplacement en ΔV_{OCP} et ΔV_{bp} après anodisation est de 600 mV . Ce déplacement est identique sur n-InP 10^{18} et sur n-InP 10^{15} . La modification interfaciale n-InP 10^{15} semble être identique à n-InP 10^{18} .

En résumé, la comparaison de n-InP 10^{18} et n-InP 10^{15} traitée dans l'ammoniac liquide à forte intensité de flux lumineux a révélé que :

- Le photocourant sous polarisation n'est pas constant, mais décrit une vague anodique suivie d'un mur d'oxydation.
- La modification interfaciale est marquée par une variation de ΔV_{OCP} et de ΔV_{bp} de 600 mV vers les positifs.
- On montre que :

$$V_i^{hv}(n - InP\ 10^{18}) > V_i^{anodique}(Pt) > V_i^{hv}(n - InP\ 10^{15}) \quad Eq. 35$$

L'anodisation n-InP 10^{15} semble limiter la formation N_2 . Cette formation de N_2 est inévitable pour une polarisation $V_{app} > V_i^{anodique}(Pt)$. Son impact est observable sur la contribution en charge car $Q_{A\ totale}(10^{18}) > Q_{A\ totale}(10^{15})$. Cette diminution de la charge anodique (ici 30 %) est donc importante pour minimiser les réactions secondaires.

Un de nos objectifs est justement de limiter $Q_A^{réactions\ secondaires}$ et d'identifier $Q_A^{Polyphosphazène}$, soit :

$$Q_{A\ totale} \cong Q_A^{Polyphosphazène} \quad Eq. 36$$

Pour y parvenir, l'étude sera de cibler n-InP 10^{15} . La stratégie adoptée pour minimiser cette charge totale anodique est de diminuer l'intensité du flux lumineux.

1.2.1.2. Etude du photocourant et de la capacité interfaciale à faible flux

a) à flux constant

Le nouveau dispositif d'éclairage permet de maîtriser l'intensité du flux lumineux à l'interface InP/ NH_3 liquide. D'après une étude bibliographique une grande disparité de charge anodique est observée selon la technique de passivation sur n-InP 10^{18} .

Technique de passivation (n-InP 10^{18})	Voltamétrie cyclique $I(V)$	Chronopotentiométrie $V(t)$	Chronoampérométrie $I(t)$
Charge ($mC.cm^{-2}$)	8 – 10	0.20 – 2	3 – 4

Tableau 14 : tableau récapitulatif de la charge anodique accumulée à l'interface n-InP 10^{18} / NH_3 liquide en fonction de la technique de passivation, à $-55^\circ C$, à pH acide = 1.3, et en présence de $[NH_4Br] = 5.10^{-2}\text{ M}$.

De ces techniques de passivation, la charge anodique minimale requise pour former le film de polyphosphazène sur n-InP 10^{18} est comprise entre 0.20 à 0.50 mC.cm^{-2} . Il était aussi démontré que la dissolution de n-InP 10^{18} dans NH_3 liquide est un mécanisme à 6 trous comme dans H_2SO_4 [8].

Dans H_2SO_4 une observation du comportement n-InP 10^{15} (figure 3) a montré qu'une charge de 0.20 mC.cm^{-2} est obtenue pour un flux de 0.20% . Cependant, ce mécanisme à 6 trous est-il aussi valable pour le comportement anodique de n-InP 10^{15} dans l'ammoniac liquide ?

Une étude de n-InP 10^{15} dans NH_3 liquide est faite pour un flux lumineux de 0.20% . La figure 23, montre un traitement électrochimique de n-InP 10^{15} dans NH_3 liquide. La polarisation se faisait en deux phases : de -0.60 à 0 V/SRE puis de -0.60 à 1.70 V/SRE pour une intensité de flux lumineux qui est fixée à 0.20% .

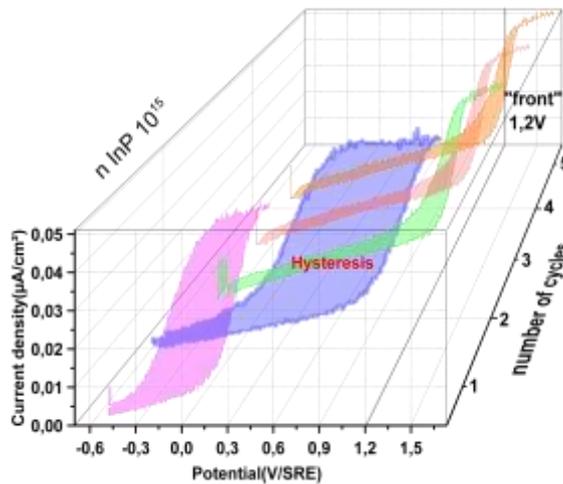


Figure 23 : Tracé de l'intensité du photocourant en fonction du potentiel appliqué lors de la photoanodisation à **0,20 %**, de **n-InP 10^{15}** , en milieu ammoniac liquide ($[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$) $\text{pH} = 1.3$ et à 20 mV s^{-1} . $T = -55 \text{ }^\circ\text{C}$.

On observe sur la figure 23 que sous faible éclaircissement, on n'obtient plus une vague anodique. La réponse anodique apparaît sous forme d'un photocourant stationnaire. Au cours des 5 cycles, l'intensité du palier du photocourant est conservée à $0.05 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$.

- **Pour une incrémentation de -0.6 à 0 V/SRE :**

Au 1^{er} cycle, le photocourant apparaît à un potentiel à $V_i^{hv} = -0.50 \text{ V/SRE}$. On définit le potentiel de front de photocourant noté V_{front} , le potentiel pour lequel la densité du photocourant est divisée par 2, tel que :

$$V_{front} = \frac{j_{photocourant}}{2} \quad \text{Eq. 37}$$

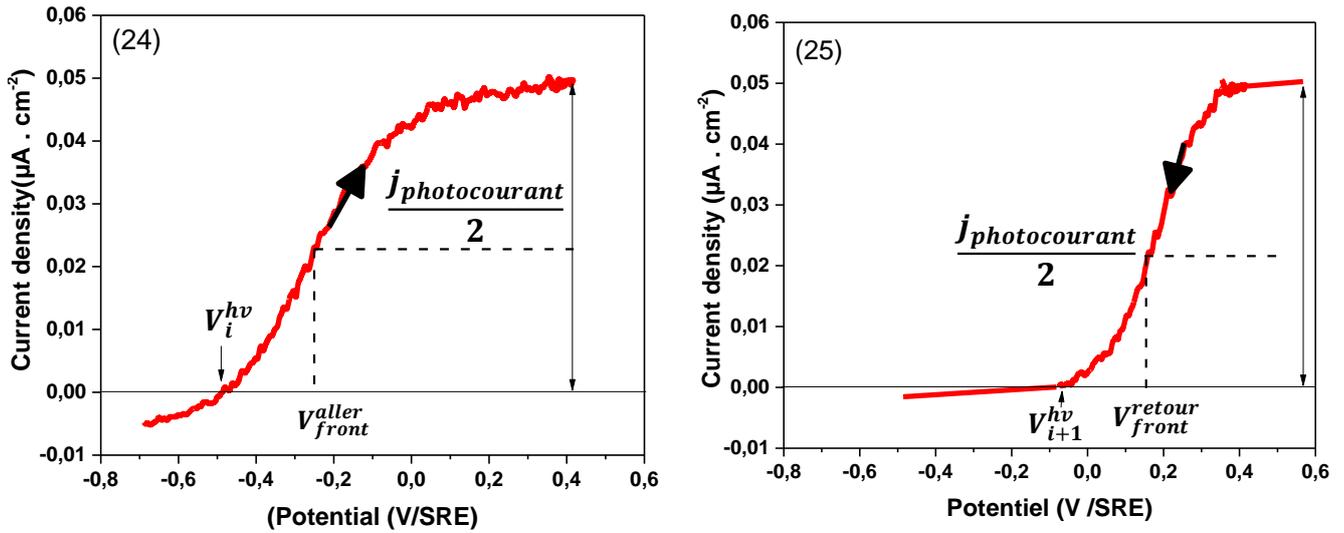
Au cours d'un cycle sont effectuées deux balayages : un aller et un retour. Il existe donc deux fronts tels que :

V_{front}^{aller} et V_{front}^{retour} se définissant par :

$$V_{front}^{aller} \text{ (balayage aller)} = \frac{j_{photocourant}}{2} \quad \text{Eq. 38a}$$

$$\text{et } V_{\text{front}}^{\text{retour}} \text{ (balayage retour)} = \frac{j_{\text{photocourant}}}{2}$$

Eq. 38b



Figures 24 et 25 : Détermination du $V_{\text{front}}^{\text{aller}}$ et du $V_{\text{front}}^{\text{retour}}$ au cours d'un balayage aller-retour d'un cycle effectué dans NH_3 liquide lors d'un traitement anodique de n-InP, en milieu acide ($[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$) $\text{pH} = 1.3$ et à 20 mV s^{-1} . $T = -55 \text{ }^\circ\text{C}$, et pour une électrode de référence SRE.

On définit alors une hystérésis en potentiel pour un cycle notée $\Delta V_{\text{hystérésis}}$ comme la différence entre deux potentiels de front de photocourant successif, telle que :

$$\Delta V_{\text{hystérésis}} = V_{\text{front}}^{\text{retour}} - V_{\text{front}}^{\text{aller}} \quad \text{Eq. 39}$$

Au cours du premier cycle, $V_{\text{front}}^{\text{aller}} = -0.25 \text{ V/SRE}$ et $V_{\text{front}}^{\text{retour}} = -0.15 \text{ V/SRE}$, l'hystérésis en potentiel peut être estimée à $\Delta V_{\text{hystérésis}} = 400 \text{ mV}$.

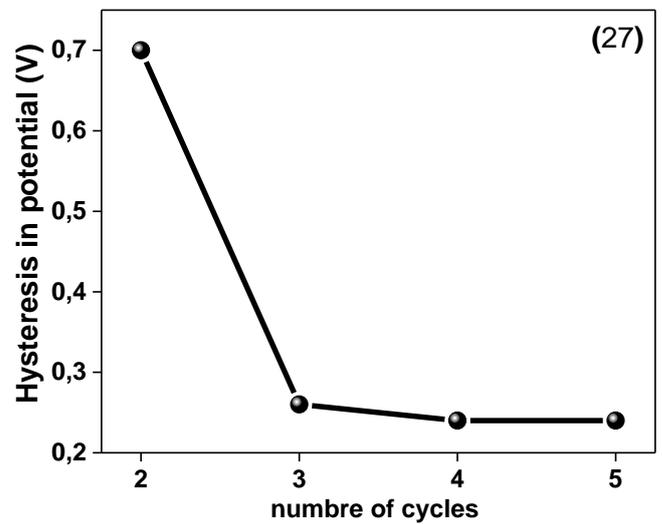
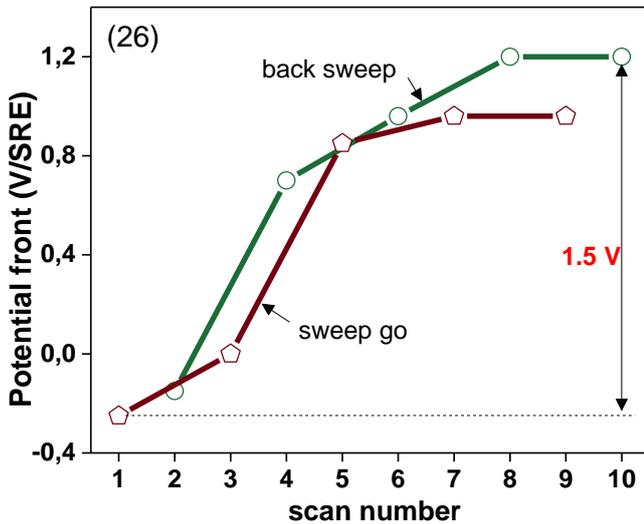
- Pour incrémentation $V_{\text{app}} > 1.3 \text{ V/SRE}$:

Au 2nd cycle, le photocourant réapparaît à $V_{\text{cycle } 2}^{\text{hv}} = -0.18 \text{ V/SRE}$. Et l'hystérésis en potentiel est de $\Delta V_{\text{hystérésis}} = 700 \text{ mV}$ avec $V_{\text{front}}^{\text{aller}} = 0 \text{ V/SRE}$ et $V_{\text{front}}^{\text{retour}} = +0.70 \text{ V/SRE}$.

Au cours du 3^{ème} cycle, le photocourant réapparaît à $V_{\text{cycle } 3}^{\text{hv}} = +0.70 \text{ V/SRE}$. Et l'hystérésis en potentiel est de $\Delta V_{\text{hystérésis}} = 260 \text{ mV}$ avec $V_{\text{front}}^{\text{aller}} = 0 \text{ V/SRE}$ et $V_{\text{front}}^{\text{retour}} = +0.96 \text{ V/SRE}$.

Au cours du 4^{ème} et 5^{ème} cycle, le photocourant réapparaît à $V_{\text{cycle } >4}^{\text{hv}} = +0.96 \text{ V/SRE}$. Et l'hystérésis en potentiel est de $\Delta V_{\text{hystérésis}} = 240 \text{ mV}$ avec $V_{\text{front}}^{\text{aller}} = +0.96 \text{ V/SRE}$ et $V_{\text{front}}^{\text{retour}} = +1.20 \text{ V/SRE}$.

Un tracé de l'évolution du déplacement en potentiel du front en fonction du nombre de balayages est réalisé sur la figure 26. Un suivi de l'évolution de l'hystérésis en potentiel pour une même incrémentation en fonction du nombre de cycles est reporté sur la figure 27.



Figures 26 et 27 : (26) - Suivi de l'évolution de V_{front}^{aller} et du V_{front}^{retour} au cours du balayage aller-retour des cycles effectués et (27) - observation de l'évolution de l'hystérésis en potentiel en fonction du nombre de cycles effectués dans NH_3 liquide lors d'un traitement anodique de n-InP, en milieu acide ($[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$) $\text{pH} = 1.3$ et à 20 mV s^{-1} . $T = -55 \text{ }^\circ\text{C}$, et de ref : SRE.

Sur les figure 26 et 27, on constate un déplacement progressif en potentiel de front (aller/retour) de photocourant au cours de chaque balayage jusqu'à sa stabilisation. Le potentiel du front au cours des balayages aller se stabilise à $V_{front}^{aller} = 0.95 \text{ V/SRE}$ tandis que le potentiel du front au cours des balayages retour se stabilise à $V_{front}^{retour} = 1.20 \text{ V/SRE}$. Ces déplacements s'accompagnent d'une diminution graduelle de l'hystérésis. Le gain total en potentiel après ces balayages est spectaculaire, puisqu'il est de 1.50 V . Dans ce domaine $[-0.30 \text{ à } 1.20 \text{ V}]$ plus aucun photocourant anodique n'est visible (figure 23). Une modification interfaciale InP/ NH_3 liquide semble s'opérer. Pour mieux observer cette modification interfaciale, sur la figure 28 sont représentées les évolutions des droites de MS ($\frac{1}{C^2}$) de l'interface InP/ NH_3 liquide après chaque cycle.

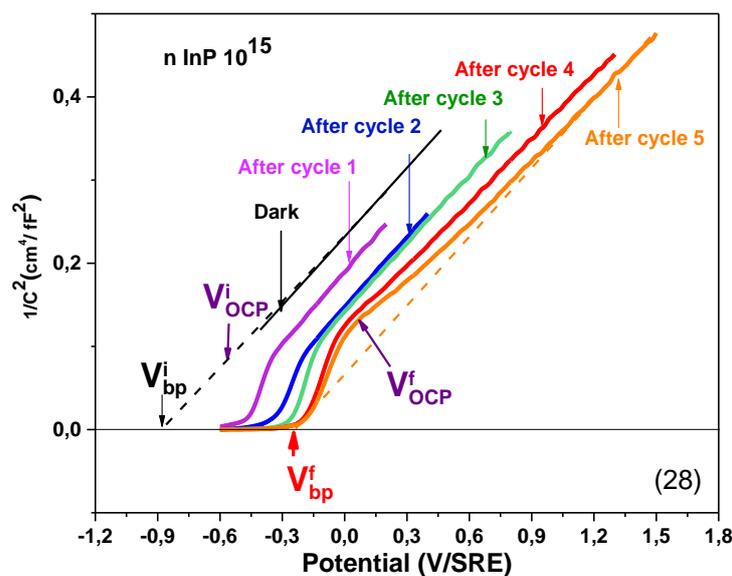


Figure 28 : Courbe $C^{-2} = f(V)$ de n-InP 10^{15} , à $\text{pH} = 1.3$ avant et après traitement anodique dans l'ammoniac liquide, $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$. $T = -55 \text{ }^\circ\text{C}$, et pour une électrode de référence SRE.

On retrouve l'aplatissement de la droite de MS au cours des cycles, ce qui fait varier V_{OCP} et V_{bp} . Cette variation est reportée sur la figure 29.

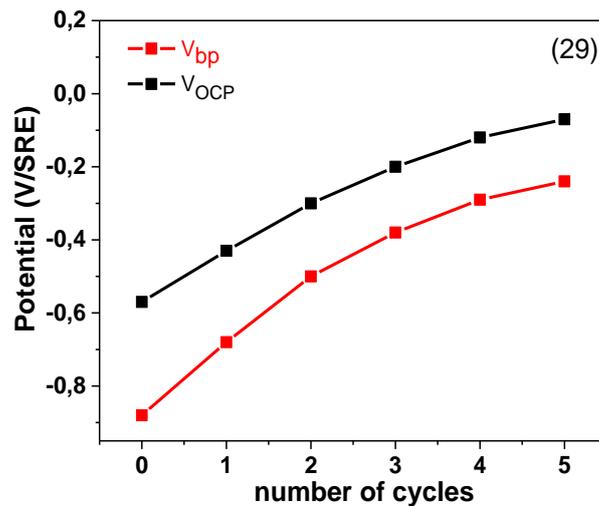


Figure 29 : Evolution de V_{OCP} et V_{bp} au cours du tracé de $C^{-2} = f(V)$ de **n-InP 10¹⁵**, en fonction du nombre de cycle lors du traitement anodique (figure 23) ; à pH = 1.3 avant et après traitement anodique dans NH_3 liquide, $[NH_4Br] = 5.10^{-2}$ M. T = -55 °C, et pour une électrode de référence SRE.

Sur la figure 29, comme attendu, les V_{OCP} et V_{bp} augmentent vers des potentiels de plus en plus positifs, respectivement de 500 mV et de 640 mV au moment de l'aplatissement de la droite de MS. Cette augmentation des V_{OCP} et V_{bp} suggère un phénomène de passivation qui s'accompagne d'un phénomène de glissement de bandes à l'interface InP/ NH_3 liquide. On constate aussi que V_{OCP} augmente de manière à se rapprocher de plus en plus du V_{bp} .

Il est également important de noter que ce décalage anodique de V_{OCP} et V_{bp} persiste quand on remet l'interface à l'obscurité après la modification interfaciale. Et ceci est également vérifié lorsque l'échantillon est sorti de l'ammoniac liquide, laissé longtemps à l'air et remis à nouveau dans l'ammoniac liquide. On ne retrouve pas l'état initial d'InP avant la modification. Le film une fois ancré sur InP maintient les caractéristiques électrochimiques observées à la suite du traitement anodique même après un passage à l'air. Cette stabilité électrochimique à l'air constitue un atout pour transférer ces échantillons en XPS.

Et enfin, après le passage successif des 5 cycles, $Q_{A\ total}$ est de :

$$Q_{A\ totale} = Q_A^{Polyphosphazène} + Q_A^{réactions\ secondaires} = 0.74\ mC.\ cm^{-2}$$

Or comparé à la charge anodique accumulée à fort flux pour n-InP 10¹⁵ après le traitement anodique dans l'ammoniac liquide, on obtient :

$$Q_{A\ totale} (fort\ flux) = 10 \times Q_{A\ totale} (faible\ flux) \tag{Eq. 40}$$

Ainsi pour $Q_{A\ totale} = 0.74\ mC.\ cm^{-2}$, cette charge est-elle suffisante pour passiver toute la surface d'InP ?

Pourrait-on simplifier :

$$Q_{A\ totale} = Q_A^{Polyphosphazène} + \cancel{Q_A^{réactions\ secondaires}} = 0.74\ mC.\ cm^{-2} ? \tag{Eq. 41}$$

L'obtention de cette charge qui est relativement faible semble confirmer l'efficacité de la démarche établie. Une démarche qui consiste à utiliser n-InP 10^{15} sous faible flux pour minimiser la charge anodique accumulée. Cependant, ces résultats électrochimiques ne sont pas suffisants. Une confirmation de la modification interfaciale par le biais d'une analyse XPS est nécessaire.

Nous avons vu précédemment, que la charge anodique dépend de la densité du photocourant. Elle est liée à l'existence d'un mécanisme à 6 trous lors d'une photoanodisation de n-InP 10^{18} dans l'ammoniac liquide. Par ailleurs, une question reste en suspens : le nombre de trous échangé pour une anodisation de n-InP 10^{15} dans l'ammoniac liquide est-il également à 6 ?

De manière générale, la réaction de photo-oxydation d'InP est de la forme :



Où x est le nombre de trous photogénérés dans la BV et collectés à sa surface.

La détermination de ce nombre de trous impliqués dans la photodissolution est fondamentale. Elle permet de déduire la charge nécessaire à la formation du film. Suivre l'évolution de la densité du photocourant en fonction de l'intensité du flux lumineux est donc nécessaire. Pour commencer, une étude de l'évolution du photocourant à faible flux et à flux variable (0.20, 0.40, 0.50 et 2 %) est effectuée dans l'ammoniac liquide.

b) à flux variable

Sur la figure 30, n-InP 10^{15} est traitée dans l'ammoniac liquide en fonction du nombre de cycles effectués et de la polarisation appliquée.

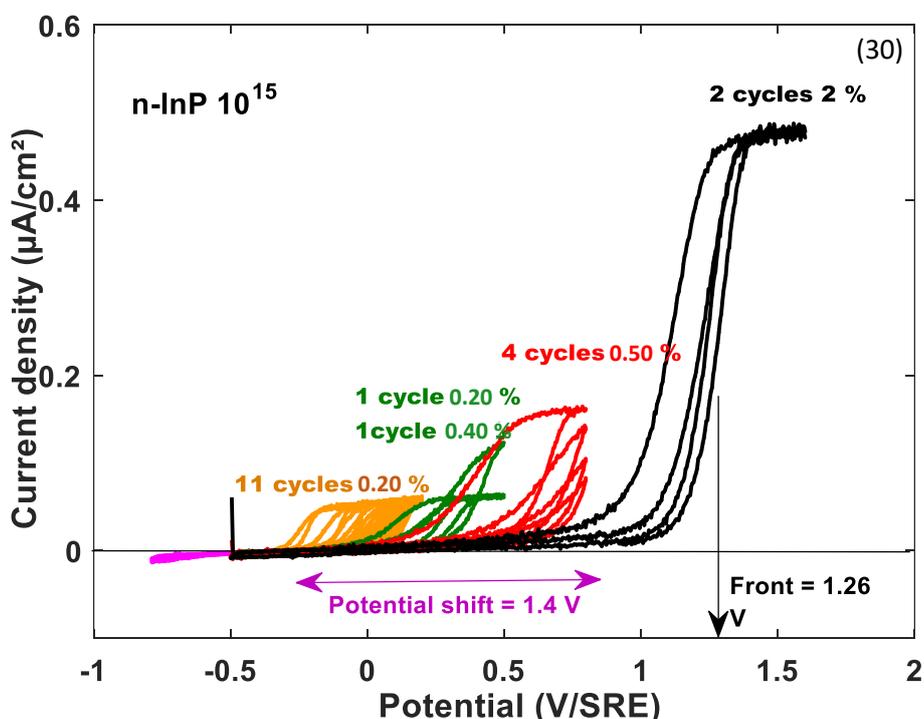


Figure 30 : Photoanodisation à faible flux variable (0.20 %, 0.40 %, 0.50 % et 1 %) sur n-InP 10^{15} dans NH_3 Liquide. pH = 1.3, 20 mV s^{-1} , $T = -55^\circ\text{C}$, $([\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M})$ et pour une électrode de référence SRE.

Les flux lumineux sont de 0.20 %, 0.40 %, 0.50 %, et 2 % pour une polarisation continue respectivement de -0.80 à 0.25 V/SRE , -0.50 à 0.50 V/SRE , -0.50 à 0.70 V/SRE , -0.50 à 1.70 V/SRE . La polarisation est augmentée à chaque début de changement de flux imposé. Elle est un facteur essentiel pour atteindre le potentiel de front au balayage de retour du photocourant.

Sur cette figure 30, on retrouve pour une surtension positive :

- Un photocourant stationnaire, démarrant à -0.20 V/SRE .
- Le plateau du photocourant est bien distinct.
- Le déplacement en potentiel du front de photocourant au balayage de retour qui se stabilise à 1.20 V/SRE.
- La diminution en potentiel de l'hystérésis en fonction du cycle.
- Le gain en potentiel est de 1.40 V qui est comparable au traitement électrochimique de n-InP 10^{15} à flux constant (1.50 V).

Les droites de Mott-schottky sont tracées sur la figure 31:

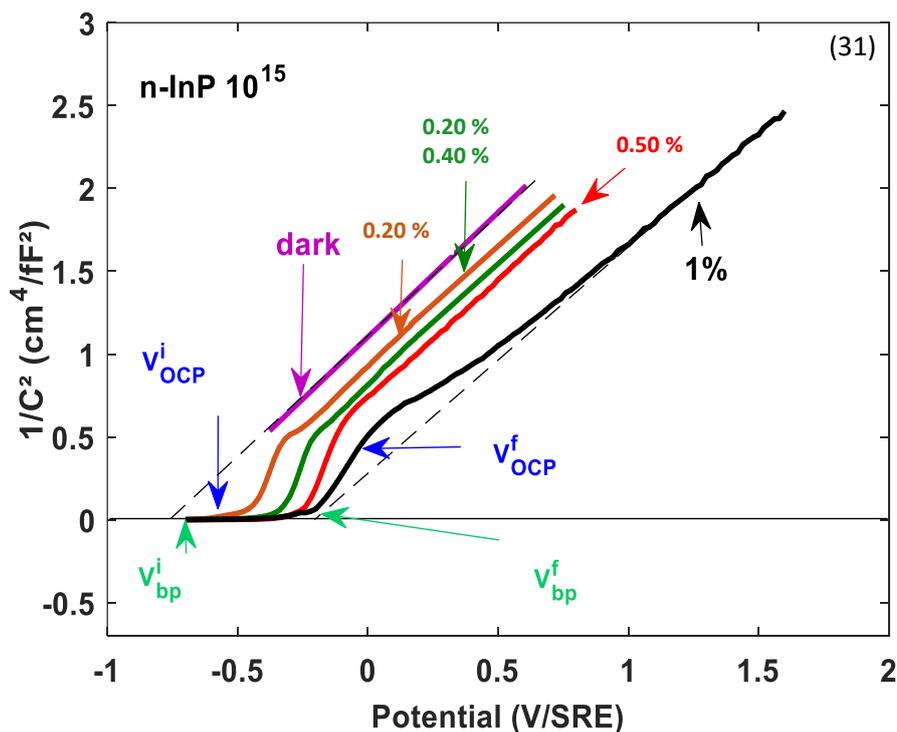


Figure 31 : Suivi de l'évolution des droites de MS au cours du traitement anodique de **n-InP 10^{15}** dans NH_3 Liquide à différents flux imposés (**0.20 %**, **0.40 %**, **0.50 %** et **1 %**), $\text{pH} = 1.3$, $T = -55^\circ\text{C}$, $([\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M})$ et ref : SRE.

D'après la figure 31, la modification progressive interfaciale s'exprime et se confirme également par l'aplatissement progressif de la droite de Mott-Schottky. L'aplatissement se fait en fonction du nombre de cycles effectués dans la zone de déplétion initiale (zone d'appauvrissement en porteurs). Il est suivi d'un décalage du V_{bp} et du V_{OCP} vers les potentiels de plus en plus positifs pour atteindre une variation de 600 mV.

Ce décalage en potentiel du V_{bp} et du V_{OCP} est très proche de celui obtenu du traitement anodique d'InP à flux constant. À l'état initial, avant le traitement anodique, la droite de MS (non-aplatie) peut être assimilée à un taux de couverture θ nul ($\theta = 0$) sur InP.

On reporte dans le tableau 15 le déplacement de V_i^{hv} (potentiel de démarrage du photocourant à chaque début du cycle), V_{bp} et V_{OCP} , ainsi que l'évolution de $\Delta V_{hystérésis}$:

Nombre de cycle	1	12							1	4	2	
		1	2	3	4	5	6	7 – 12			1	2
Flux (%)	-	0.20							0.40	0.50	10	
V_i^{hv} (V/SRE)	-	-0.30							0	0.10	0.75	
$V_{retour\ front}$ (V/SRE)	-	-0.28 (1 ^{er} cycle)							0.25 (1 ^{ère} cycle)	0.33 (1 ^{ère} cycle)	1.05 (1 ^{ère} cycle)	
$V_{valler\ front}$ (V/SRE)	-	0.30 (12 ^{ème} cycle)							0.40 (1 ^{ère} cycle)	0.60 (1 ^{ère} cycle)	1.20 (2 ^{ème} cycle)	
$\Delta V_{hystérésis}$ (V)	-	1	2	3	4	5	6	7 – 12	1	1	1	2
		0.18	0.13	0.10	0.08	0.07	0.06	0.05	0.15	0.37	0.20	0.05
V_{bp} (V/SRE)	-0.84	-0.70							-0.55	-0.40	-0.20	
V_{OCP} (V/SRE)	-0.35	-0.15							0.10	0.19	0.28	

Tableau 15 : suivi de l'évolution de la capacité interfaciale au cours d'un traitement anodique de **n-InP 10¹⁵** dans NH₃ Liquide à différents flux imposés (**0.20 %**, **0.40 %**, **0.50 %** et **1%**), pH = 1.3, 20 mV s⁻¹, T = -55°C, ([NH₄Br] = 5.10⁻² M), ref : SRE.

Lors du traitement anodique (figure 30), on remarque que la densité du photocourant augmente toujours avec l'intensité du flux lumineux. Lorsque le potentiel de front de photocourant se stabilise à 1.20 V/SRE au balayage retour, aucune perte de densité de courant n'est observée. Le nombre de trous photogénérés est toujours conservé et la charge totale accumulée continue à augmenter. Cette charge est de :

$$Q_{A\ totale} = 1.05 \text{ mC. cm}^{-2}$$

Cette charge représente :

$$Q_{A\ totale} (\text{fort flux}) \cong 13 \times Q_{A\ totale} (\text{faible flux}) \quad \text{Eq. 42}$$

A la fin du traitement anodique, la stabilisation du photocourant coïncide avec la stabilisation de la capacité interfaciale. Si cette dernière n'évolue plus, ce comportement pourra-t-il être interprété par un taux de couverture totale ($\theta = 1$) ? Aurait-on encore une contribution des réactions secondaires, qui met en compétition une dissolution d'InP, et une oxydation de NH₃ liquide ?

En effet d'un point de vue électrochimique, cette modification interfaciale existe selon les études de $I(V)$ et de $\frac{1}{C^2}(V)$, mais l'analyse XPS est indispensable pour vérifier le taux de couverture et l'existence d'un film en surface ?

Contrairement à l'ammoniac liquide, le comportement anodique d'InP dans H_2SO_4 est bien établi, faisant intervenir un mécanisme à 6 trous. Une comparaison de la densité du photocourant en fonction de l'intensité du flux lumineux dans H_2SO_4 et dans l'ammoniac liquide est analysée pour des conditions expérimentales maintenues à l'identique (cellule et flux lumineux).

c) Comparaison du photocourant et de la capacité interfaciale à flux variable en H_2SO_4 /ammoniac liquide

Nous avons comparé des résultats obtenus par voltamétries cycliques pour une même intensité lumineuse dans H_2SO_4 et dans l'ammoniac liquide sur n-InP 10^{15} (figure 32). L'évolution des droites de MS est aussi comparée à la suite de ces traitements anodiques (figure 33). Pour rappel, dans NH_3 liquide les mesures électrochimiques requièrent une électrode de référence exempte d'eau. Un fils d'argent contenant son oxyde est utilisé (*SRE*). Dans H_2SO_4 l'électrode référence est l'électrode en sulfate mercureux (*MSE*) saturée en K_2SO_4 . Pour s'affranchir de cette différence d'électrode de référence, et faciliter la comparaison en potentiel entre ces deux milieux, l'ensemble des voltammogrammes et des droites de MS sont reportées en fonction de la surtension η . Soit :

$$\eta = V_{app}^{électrolyte} - V_{OCP}^{électrolyte} \quad Eq. 43$$

Ainsi en milieu H_2SO_4 : $\eta = V_{app}^{H_2SO_4} - V_{OCP}^{H_2SO_4}$ et dans NH_3 liquide : $\eta = V_{app}^{NH_3liq} - V_{OCP}^{NH_3liq}$

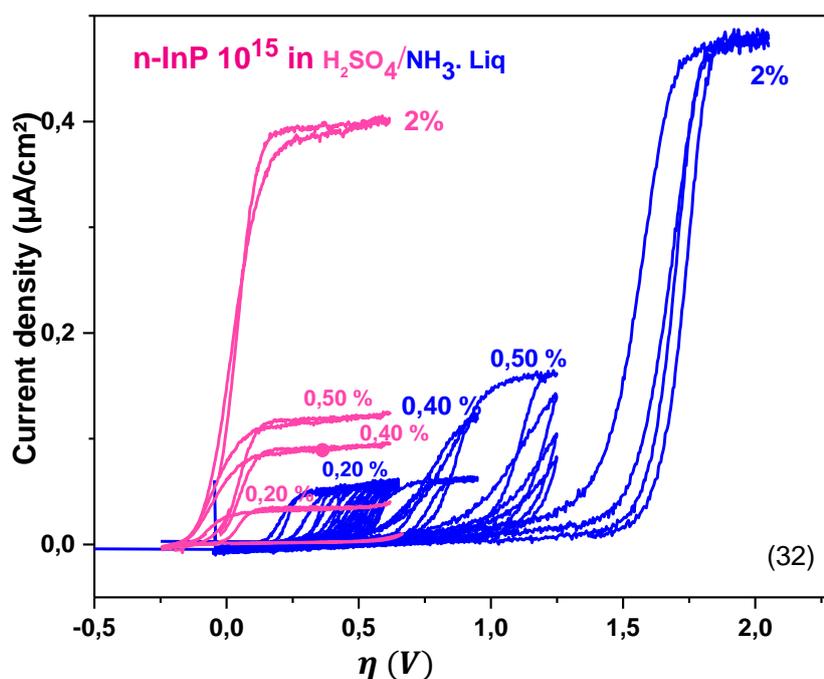


Figure 32 : Comparaison de l'évolution du photocourant au cours du traitement anodique de n-InP 10^{15} dans H_2SO_4 à 0.50 M, pH=2.3 ; $T_{ambiante}$. Et dans NH_3 Liquide à différents flux imposés à pH = 1.3, 20 mV s^{-1} , $T = -55^\circ\text{C}$, $([NH_4Br] = 5.10^{-2} \text{ M})$ en de η .

Sur la figure 32, on constate que le photocourant démarre pour des surtensions différentes dans les deux solvants. Il apparaît à des surtensions moins positives dans H_2SO_4 de l'ordre de 200 mV . Cette différence en potentiel, signifie que les mécanismes de transfert de charge à l'interface InP/électrolyte ne sont pas de même nature. Dans l'ammoniac liquide, la dissolution d'InP n'est pas le seul mécanisme à prendre en compte.

On remarque également une différence au niveau des cycles obtenus dans les 2 solvants. Cette différence réside sur l'absence du déplacement du potentiel de front (monté et retour) en fonction des cycles dans H_2SO_4 . On constate aussi un maintien de l'hystérésis en potentiel quasiment identique en milieu H_2SO_4 quelle que soit l'intensité de flux lumineux utilisée. Contrairement à ce que l'on observe dans l'ammoniac liquide où l'hystérésis varie.

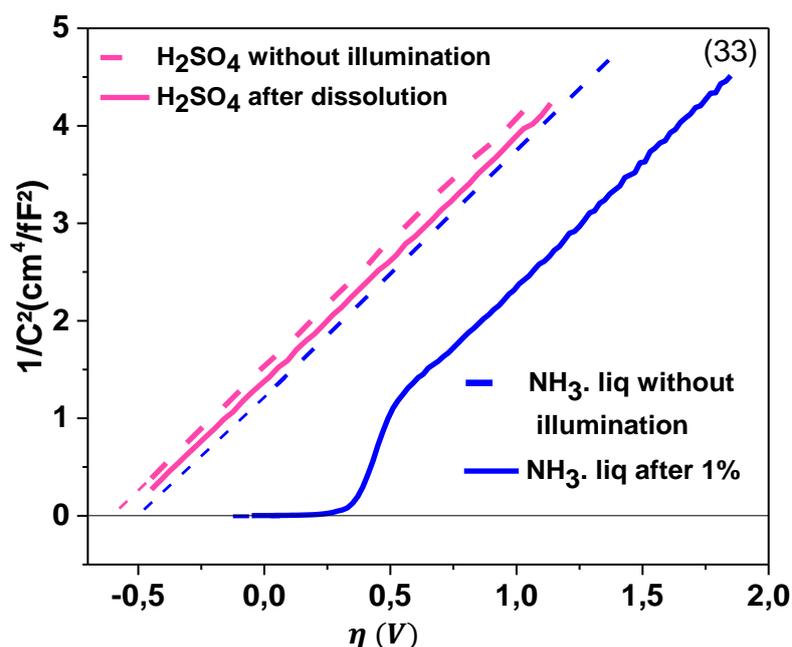


Figure 33 : Evolution de C^{-2} après traitement anodique de $n\text{-InP } 10^{15}$ dans H_2SO_4 à 0.50 M , $\text{pH} = 2.3$; T_{ambiante} et dans NH_3 Liquide après traitement anodique (figure 32) à $\text{pH} = 1.3$, $T = -55^\circ\text{C}$, $[NH_4Br] = 5.10^{-2}\text{ M}$ en fonction des surtensions.

Sur la figure 33, on note que les droites de MS sont quasi-superposables à l'état initial dans les deux solvants. Les droites sont parfaitement parallèles. On a donc une bonne désoxydation d'InP. À l'obscurité le changement de solvant décale très légèrement les potentiels de bandes plates et le potentiel du circuit ouvert. On obtient quasiment la même valeur V_{bp} en faisant l'extrapolation mathématique. Initialement, le solvant n'a quasiment pas d'impact sur les réponses électrochimiques. Après le dernier cycle sous une intensité de flux lumineux à 2 %, dans H_2SO_4 , un très léger décalage de MS est observé. Alors qu'en milieu ammoniacal la droite de MS présente un fort aplatissement s'accompagnant d'un décalage en V_{bp} et de V_{OCP} d'environ 600 mV . Ces changements de comportement de MS correspondent aux signatures de la modification interfaciale InP/ NH_3 liquide relatif à la passivation de $n\text{-InP } 10^{18}$.

Par ailleurs, on note une différence au niveau de la densité de photocourant pour un même flux dans les deux solvants. À 2 % d'intensité du flux lumineux, cette densité du photocourant est plus importante dans

l'ammoniac liquide, qui est de $4.62 \mu A.cm^{-2}$ par rapport à celle d'obtenue dans H_2SO_4 qui est à $3.96 \mu A.cm^{-2}$. Cette différence est présente quel que soit le flux utilisé comme montre la figure 34.

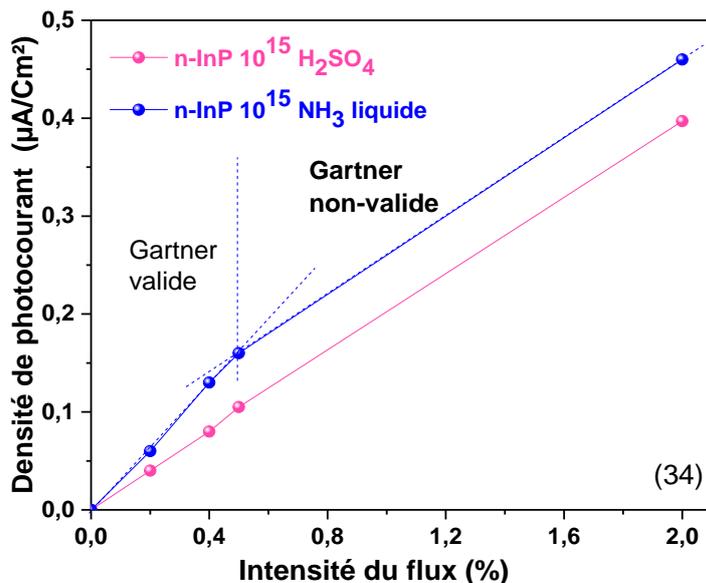


Figure 34 : Observation de la linéarité de l'intensité du photocourant dans H_2SO_4 et dans l'ammoniac liquide en fonction du flux lumineux imposé sur $n-InP 10^{15}$.

Cependant, on constate que la relation de Gartner dans l'ammoniac liquide pour une intensité du flux lumineux supérieur à 0.50 % n'est plus valable (figure 34). La linéarité entre la densité du photocourant et l'intensité du flux lumineux n'est plus vérifiée.

Une comparaison de l'amplification du photocourant dans les deux solvants est faite sur la figure 35 ci-dessous :

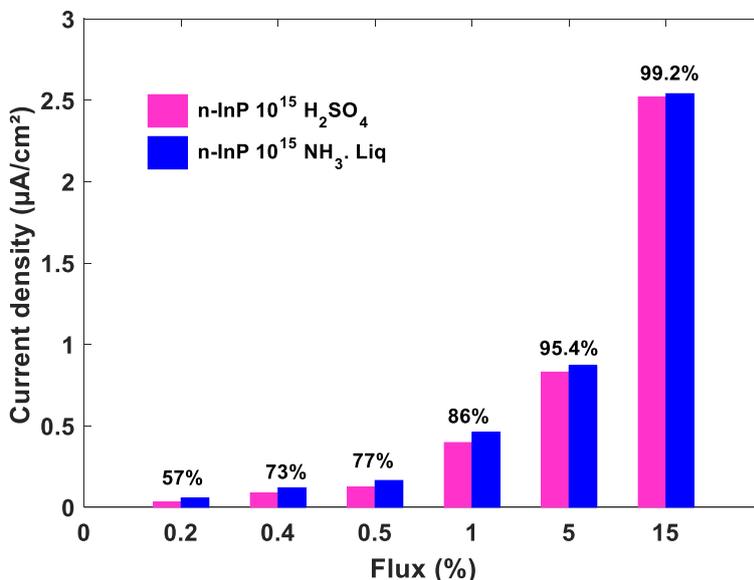


Figure 35 : comparaison de l'intensité du photocourant dans H_2SO_4 et dans l'ammoniac liquide en fonction du flux lumineux.

Sur la figure 35, on reporte :

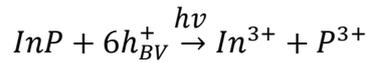
$$\frac{j_{ph \text{ en } H_2SO_4}}{j_{ph \text{ en } NH_3.Liq}} \quad Eq. 44$$

L'amplification du photocourant dans NH_3 liquide diminue en fonction de l'intensité du flux lumineux.

$$\text{À } 0.20 \% \quad \frac{j_{ph \text{ en } H_2SO_4}}{j_{ph \text{ en } NH_3.Liq}} = 57 \% \text{ tandis qu'à } 15 \% \quad \frac{j_{ph \text{ en } H_2SO_4}}{j_{ph \text{ en } NH_3.Liq}} = 99.20 \%$$

Cette amplification de la densité du photocourant pourrait s'interpréter par l'existence d'un intermédiaire radicalaire (suffisamment stable dans l'ammoniac liquide). Cet intermédiaire semble injecter un électron dans la BC pour poursuivre son oxydation. Ce phénomène peut s'interpréter comme un effet doubleur [46].

Supposons la photodissolution d'InP :



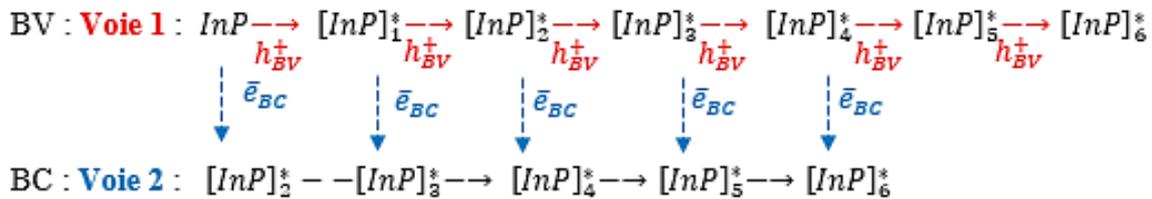
On a constaté que pour une intensité de flux lumineux suffisamment importante (5 % par exemple) :

$$\frac{j_{ph \text{ en } H_2SO_4}}{j_{ph \text{ en } NH_3.Liq}} \approx 1 \quad \text{Eq. 46}$$

Mais à faible flux (<5 %) :

$$j_{ph \text{ en } H_2SO_4} < j_{ph \text{ en } NH_3.Liq} \quad \text{Eq. 47}$$

Observons les comportements des porteurs sur la BV et la BC. Prenons une intensité de flux lumineux à 0.20 % où on suppose qu'un effet doubleur est présent. Considérons $[\text{InP}]_x^*$ l'intermédiaire radicalaire de InP. Avec x : le nombre de trous photogénérés, soit $x h_{BC}^+ = 6 h_{BV}^+$. En présence d'éclairement, on obtient :



Le mécanisme est initialement photoassisté (collection des trous de la BV), mais la stabilité des intermédiaires pourrait permettre l'injection d'électron dans la BC :

- **La voie 1** : collecte de 6 trous photoassistés.
- **La voie 2** : Injection au maximum de 5 électrons dans la BC (après la formation de l'intermédiaire photoassisté). Si le mécanisme s'effectue selon la voie 1 et 2, on obtient au total 11 porteurs de charge mis en jeu pour 6 trous photoassistés.

Pour 0.20 %, en faisant : $\frac{j_{ph \text{ en } H_2SO_4}}{j_{ph \text{ en } NH_3.Liq}} \times 100 = \frac{6}{11} \times 100 = 54.50$ qui est proche de la valeur

expérimentale, soit 57 %. La densité du photocourant mesurée dans l'ammoniac liquide serait donc la somme de deux contributions, **celle du photocourant et qui sera proportionnelle au flux lumineux** (migration des trous photoassistés en surface comme en milieu non aqueux : photoassisté) et à **celle de l'injection d'électron dans la bande de conduction**. En plus de la stabilité des intermédiaires photoassistés, l'injection

d'électrons serait responsable de l'amplification du courant. Ceci requiert des positions énergétiques proches entre l'énergie de la BC et celle de l'intermédiaire.

Cependant, en augmentant l'intensité du flux lumineux, on augmente la contribution en h^+ , ce qui favorise la cinétique du transfert de charge via la BV. Ainsi on constate que l'intensité du photocourant dans l'ammoniac liquide se rapproche de plus en plus de celle obtenue dans l'acide sulfurique à fort flux, c'est-à-dire que son amplification diminue. Autrement dit le nombre d'électrons injectés dans la BC diminue. En effet, la durée de vie des intermédiaires radicalaires diminuent lorsqu'on favorise la cinétique de transfert via la BV [46].

Les conditions expérimentales (flux lumineux et polarisation) et le choix du semiconducteur (faiblement dopé n-InP 10^{15}) semblent être bien adaptés pour l'étude du traitement électrochimique par voltamétrie cyclique. Les signatures d'InP modifié sont bien établies et la charge accumulée reste faible, proche de 1 mC.cm^{-2} . Cependant, ces conditions sont-elles à conserver pour un traitement électrochimique par galvanométrie ?

I.2.2. Modification électrochimique par galvanométrie dans l'ammoniac liquide

Le traitement anodique effectué par mode galvanométrie consiste à imposer une densité de courant constante (J). Une densité qui est initialement déterminée dans le milieu H_2SO_4 à 0.50 M en fonction de l'intensité du flux lumineux. Les études précédentes sur n-InP 10^{18} dans NH_3 liquide ont montré l'influence et l'importance de l'utilisation de la faible densité de charge $J \leq 1 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Ceci permet d'éviter les modifications conséquentes de l'interface InP/solvant (porosification si $\eta > 4\text{V}$), et de générer ainsi des charges anodiques importantes de plus de 10 mC.cm^{-2} . Sur la figure 36, une étude de n-InP 10^{18} est faite dans NH_3 liquide à une densité de $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Le traitement anodique est réalisé sur deux échantillons à deux conditions différentes :

- En effectuant l'anodisation en absence d'éclairement,
- Et sous éclairage à une intensité de flux lumineux à 15 %.

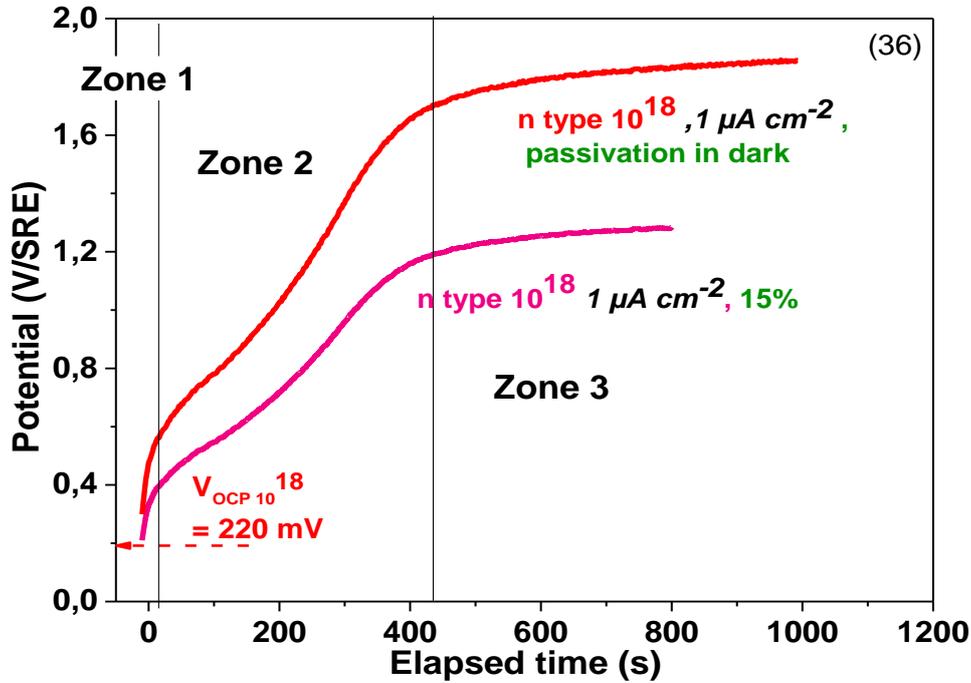


Figure 36 : Chronopotentiogramme de n-InP 10^{18} à $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après traitement anodique dans l’ammoniac liquide, à l’obscurité et sous éclairage à 15 % , pH=1.3 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; -55°C , ref : SRE.

Sur la figure 36, on remarque que l’allure de deux chronopotentiogrammes est identique. On observe une montée brusque en potentiel démarrant au V_{OCP} , suivie d’une montée progressive du potentiel jusqu’à se stabiliser en mettant en évidence trois zones. Ces zones sont associées à une phase de nucléation (zone 1), suivie d’une croissance progressive du film à la surface d’InP (zone 2) et se termine par un potentiel quasi-stationnaire (zone 3) [29].

Pour n-InP 10^{18} , InP est assez dopé pour que l’anodisation soit réalisée à l’obscurité. Son niveau en énergie des éléments dopants se rapproche suffisamment de la BV sous polarisation. Cette polarisation facilite le passage des trous en surface grâce à un fort gradient de champ électrique. De ce fait, la variation du potentiel de stabilisation (ΔV_{stab}^{dark}) lorsque n-InP 10^{18} est traité à l’obscurité est supérieure à celle qui est obtenue sous éclairage (ΔV_{stab}^{hv}). On définit :

$$\Delta V_{stab}^{dark} = V_{stab}^{dark} - V_{OCP} \quad \text{Eq. 48}$$

$$\Delta V_{stab}^{hv} (n - \text{InP } 10^{18}) \approx 66\% \Delta V_{stab}^{dark} (n - \text{InP } 10^{18}) \quad \text{Eq. 48a}$$

Sous éclairage, le nombre de porteurs minoritaires augmente. Et sous fort champ électrique de surface, ils sont collectés pour des tensions à l’interface InP/ NH_3 liquide plus faible qu’à l’obscurité.

Pour mieux anticiper le mécanisme de transfert de charge mis en jeu au cours de cette anodisation, sur la figure 37, sont superposés le chronopotentiogramme et sa dérivée. La dérivée permet d’accéder aux différentes étapes de transfert de charge.

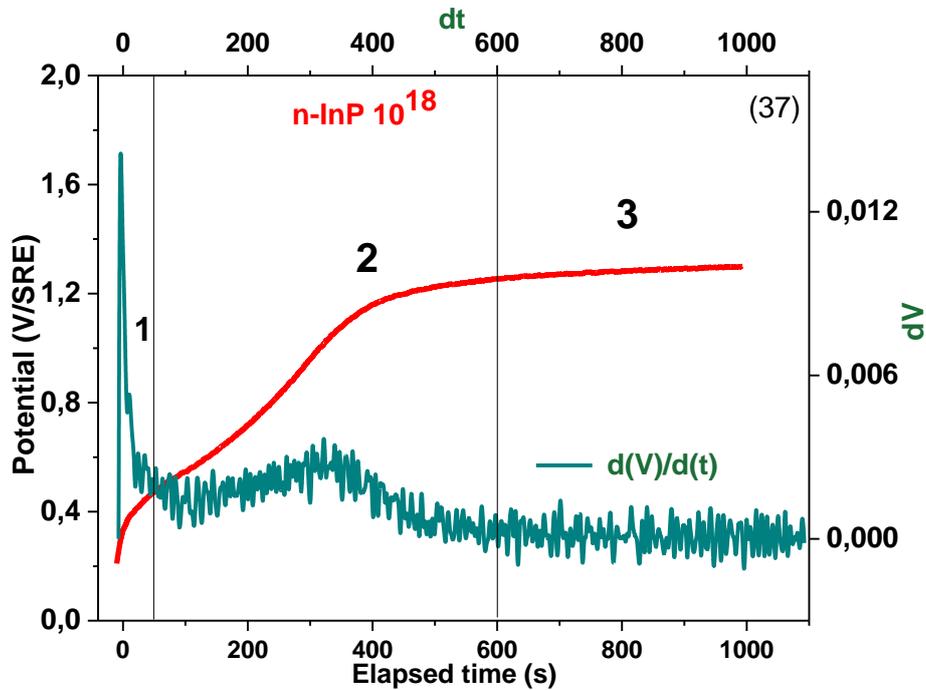


Figure 37 : Chronopotentiogramme et sa dérivée pour une densité de courant imposé à $J = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ obtenue dans l'ammoniac liquide sur **n-InP 10^{18}** , à une intensité du flux lumineux à 15 %, pH = 1.3 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{M}$; -55°C . Ref : SRE.

La courbe de dérivée représente deux pics en potentiels. Ces deux pics sont assimilés sur le chronopotentiogramme à deux potentiels interfaciaux stables vers $600 \text{ mV}/\text{SRE}$ et vers $1.30 \text{ V}/\text{SRE}$. Ils sont associés à deux étapes de transfert de charge anodique. Le premier transfert s'effectue à un temps très court ($< 50 \text{ s}$) et de faible charge anodique à $35 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-5}$ (nucléation). Le second pic correspond à un temps plus long ($t > 200\text{s}$) avec une charge anodique plus élevée à $400 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Sur $\text{n-InP } 10^{15}$ pour une condition de densité de courant imposée identique ($1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) et sous éclaircissement ($\leq 15 \%$), retrouve-t-on la même évolution de la dérivée du potentiel en deux temps ?

1.2.2.1. Choix de la densité de courant et du flux lumineux à imposer

Dans cette sous-partie, nous souhaitons observer le comportement anodique de $\text{n-InP } 10^{15}$ par chronopotentiométrie. Nous commençons par vérifier par voltamétrie cyclique la densité de courant nécessaire à imposer et le potentiel correspondant pour une intensité de flux lumineux à 15%. Sur la figure 38 est présentée la voltamogramme de $\text{n-InP } 10^{15}$ dans l'ammoniac liquide.

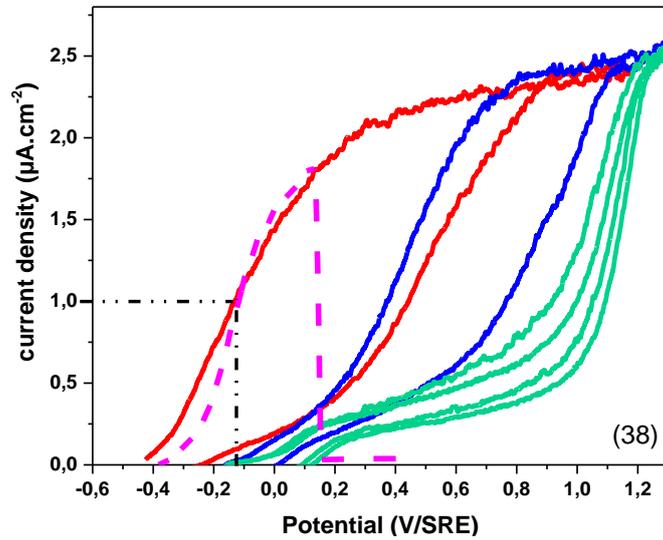


Figure 38 : Voltamogramme de **n InP 10¹⁵** au cours d'un traitement anodique dans NH₃ liquide pour un flux de 15 % ; à pH = 1.3 ; à -55°C ; [NH₄Br] = 5.10⁻² M.

Sur la figure 38, on constate que pour $J = 1 \mu A \cdot cm^{-2}$, la tension de fonctionnement est à $-133 mV/SRE$ et V_{ocp}^{hv} est à $-899 mV/SRE$. Soit un écart de $766 mV$. Cet écart est conséquent, donc au cours d'un traitement anodique par galvanométrie, la courbure des bandes doit être amplifiée vers les potentiels positifs. En travaillant en galvanométrie, sous flux lumineux de 1 % à 15 %, une faible densité de courant $J = 1 \mu A \cdot cm^{-2}$ est imposée pour limiter la charge accumulée à l'interface InP/NH₃ liquide. Le comportement du chronopotentiogramme est différent de celui observé sur n-InP 10¹⁸. Une augmentation du potentiel n'est pas observée, ce qui est attendu car les bandes ne sont pas assez courbées. Sur la figure 39 sont présentées les droites de MS après différentes densités de courants imposées.

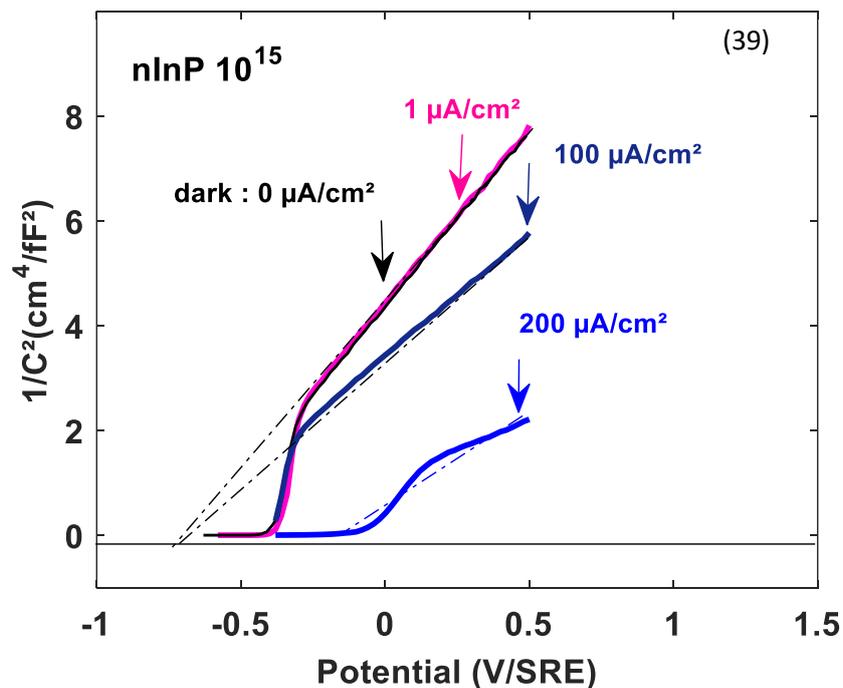


Figure 39 : Suivi des MS au cours d'un traitement anodique par galvanométrie dans NH₃ liquide de **n InP 10¹⁵** à différentes densités de courant imposées, à T = -55°C, pH = 1,3; [NH₄Br] = 5.10⁻² M, ref : SRE.

À l'obscurité et après un traitement anodique à une densité imposée de $J = 1 \mu A. cm^{-2}$, les droites de MS se superposent. Cette superposition des deux droites implique une courbure des bandes insuffisante pour éviter la recombinaison des porteurs et favoriser leur migration à l'interface InP/NH₃ liquide. Rappelons que dans H₂SO₄, la courbure des bandes de n-InP 10¹⁵ est largement supérieure à la courbure des bandes de n-InP 10¹⁸, telle que :

$$\Delta V_{10^{15}}^{hv} = 395 mV > \Delta V_{10^{18}}^{hv} = 260 mV \quad Eq. 49$$

La seule manière de décourber les bandes est d'augmenter la densité du courant. De plus, pour n-InP 10¹⁵, le niveau en énergie des éléments dopants est plus éloigné de la BV que pour n-InP 10¹⁸. Afin d'accentuer la courbure de bandes, et de permettre aux porteurs minoritaires de franchir la barrière énergétique exigée pour se trouver en condition d'inversion des bandes, la densité de courant imposée est augmentée.

En effet, en galvanométrie, l'intensité du courant contrôle aussi la courbure des bandes. Ainsi, une augmentation de la densité de courant a été ensuite envisagée à $100 \mu A. cm^{-2}$ (100 fois plus importante que précédemment). Dans ces conditions, le potentiel interfacial évolue vers des potentiels supérieurs à V_{OCP} . Mais cette augmentation du potentiel évolue très lentement, avec seulement un gain de $300 mV$ pendant $1000 s$. Ce résultat peut s'interpréter par des bandes qui sont encore faiblement dé-courbées, et cette courbure reste toujours insuffisante pour augmenter le champ permettant d'accélérer la migration des trous photogénérés à la surface d'InP. On n'observe pas une réelle modification interfaciale car la droite de MS n'est pas aplatie par rapport à celle obtenue à l'obscurité. Cette droite reste linéaire mais légèrement inclinée. Par conséquent, le potentiel de bandes plates n'a pas évolué, par contre le potentiel de circuit ouvert est impacté, respectivement variant de $-0.53 V/SRE$ à $0 V/SRE$. Ceci reflète un début de la modification de la jonction InP/NH₃ liquide.

Comme les conditions n'étaient pas encore réunies pour considérer une modification totale par l'évolution modérée de $V = f(t)$, la densité de courant imposée est multipliée par 2. Cette densité de courant imposée est 200 fois plus importante que $1 \mu A. cm^{-2}$ qui est utilisée au cours du premier traitement anodique. Le résultat est surprenant car finalement, on note une montée brusque du potentiel interfacial de $200 mV$ pendant 5 secondes, suivie d'une variation plus significative du potentiel en fonction du temps de $800 mV$ pendant 600 s. Le potentiel interfacial est stabilisé à $1.30 V/SRE$ où il reste constant marquant un régime stationnaire. On retrouve une variation en potentiel équivalente à celle observée sur n-InP 10¹⁸.

Sur la figure 40, sont comparés les chronopotentiogrammes de n-InP 10¹⁵ et n-InP 10¹⁸ à différentes intensités de courant imposées mais pour un même flux lumineux.

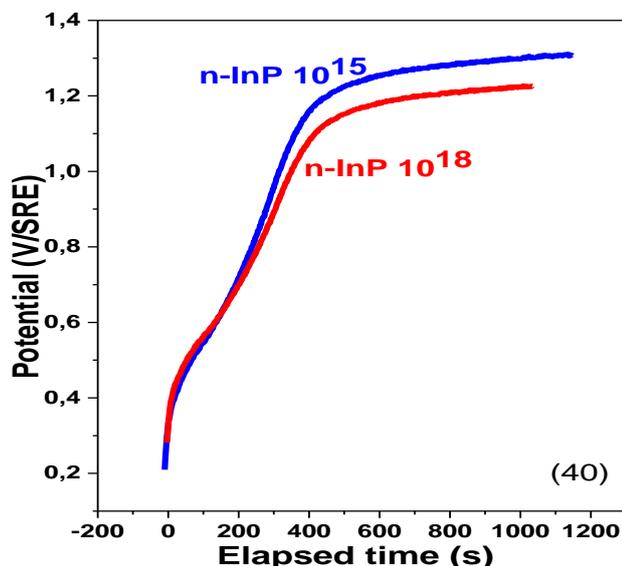


Figure 40 : Chronopotentiogrammes de **n InP 10¹⁵** et **n InP 10¹⁸** après traitement anodique dans NH₃ liquide à une densité de courant imposé respectivement à **J = 200 μA/cm²**, **J = 1 μA/cm²** pour un même flux lumineux à 15 %, pH = 1.3 ; T = -55°C ; ref : SRE ; [NH₄Br] = 5.10⁻² M.

Après ce traitement anodique, un aplatissement de la droite de MS est finalement constaté. L'extrapolation de cette droite décrit un potentiel de bandes plates se déplaçant de -700 mV/SRE à -200 mV/SRE . L'anodisation engendre également une modification du potentiel de circuit ouvert de -510 mV/SRE à 100 mV/SRE (figure 40).

Ces comportements électrochimiques d'InP après ce dernier traitement anodique correspondent à la signature de la modification interfaciale d'InP/NH₃ liquide. La charge totale accumulée est de 190 mC.cm^{-2} . Cette charge se révèle être très importante par rapport à celle obtenue par $V(t)$ sur n-InP 10¹⁸. Le tableau 16 résume cette comparaison.

	n-InP 10 ¹⁸	n-InP 10 ¹⁵
$Q_{A \text{ totale}} (\text{mC.cm}^{-2})$	0.40	190
Rapport des charges $\frac{Q_A^{10^{15}}}{Q_A^{10^{18}}}$		475

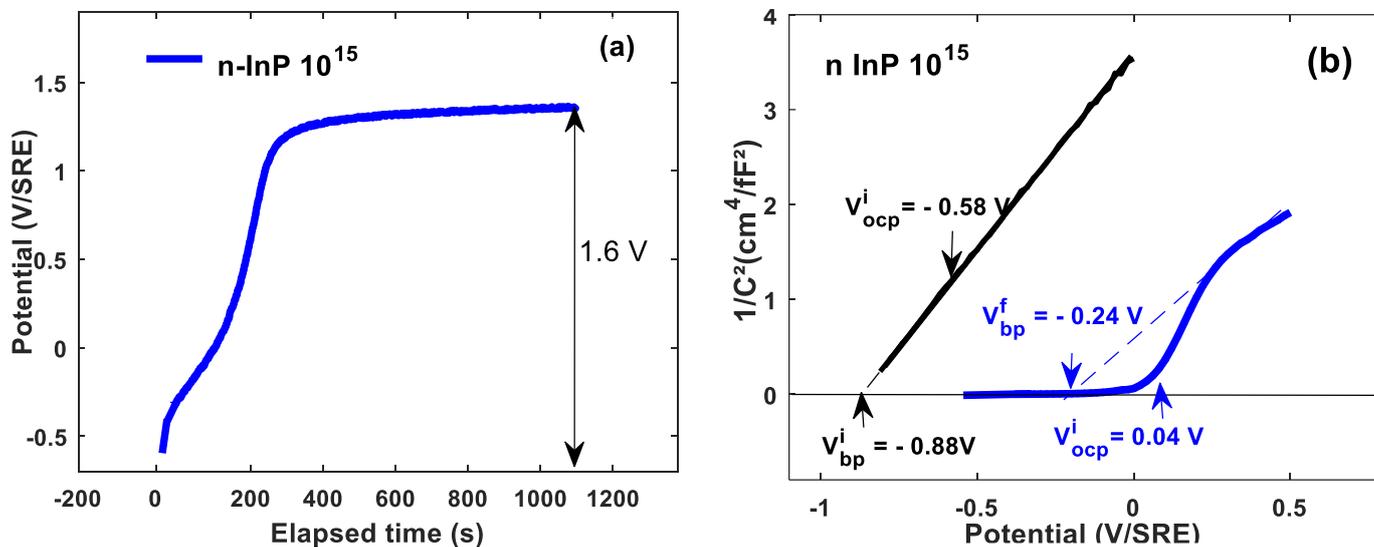
Tableau 16 : Tableau comparatif des charges obtenus par galvanométrie sur n-InP 10¹⁵ et n-InP 10¹⁸ dans l'ammoniac liquide, avec [NH₄Br] = 5.10⁻² M, et à T = -55°C, pH = 1,3; ref : SRE.

La charge anodique sur n-InP 10¹⁵ obtenue par galvanométrie est 475 fois plus importante que celle de n-InP 10¹⁸. Cette charge anodique est bien supérieure en raison des conditions expérimentales (forte densité de courant imposée à $200 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et d'intensité de flux imposée à 15 %).

Cependant, l'interface InP/NH₃ liquide a été énormément sollicitée pour trouver les bons paramètres à appliquer favorisant une bonne formation du film. Ainsi pour n-InP 10¹⁵, une densité de courant limite de $200 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et une intensité de flux lumineux de 15 % sont imposées, afin de connaître proprement la charge impliquée lors de ce traitement électrochimique.

1.2.2.2. Réponse électrochimique à densité de courant et flux lumineux définis

Sur la figure 41 (a), un traitement anodique de $n\text{-InP } 10^{15}$ est effectué dans NH_3 liquide pour $200 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et à 15 % d'intensité de flux lumineux. L'analyse de la réponse électrochimique de $n\text{-InP } 10^{15}$ est complétée par le suivi de l'évolution de sa capacité interfaciale représenté sur la figure 41 (b).



Figures 41 (a) et (b) : (a) - Chronopotentiogramme de $n\text{-InP } 10^{15}$, à $J = 200 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 15 % de flux, et (b) - Evolution de MS avant et après le traitement anodique dans NH_3 liquide sur $n\text{-InP } 10^{15}$ avec $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, et à $T = -55^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1,3$. Ref : SRE.

Le traitement anodique de $n\text{-InP } 10^{15}$ dans NH_3 liquide repose dans un premier temps sur la comparaison des signatures électrochimiques de $n\text{-InP } 10^{18}$. Ces signatures de $\text{InP } 10^{18}$ ont démontré que la passivation était totale.

On retrouve à partir de la droite de MS à l'obscurité (figure 41b) :

- Une concentration des porteurs majoritaires en éléments dopants équivalents à celle donnée par le fournisseur : $5 \times 10^{15} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- Un potentiel de bandes plates, de -880 mV/SRE , très proche de la valeur théorique met en évidence une désoxydation parfaite de $n\text{-InP } 10^{15}$ avant le traitement anodique.

Rappelons que cette étape de désoxydation est essentielle, car les oxydes ne sont pas solubles dans l'ammoniac liquide. Leur présence peut induire une modification et un décalage en potentiel de la droite de MS.

Sur les figures 41a et 41b, le traitement anodique par galvanométrie sur $n\text{-InP } 10^{15}$ montre :

- Un gain de potentiel de 1.60 V .
- Un déplacement du ΔV_{OCP} et du ΔV_{bp} de 600 mV .

Ces comportements révèlent un phénomène de glissement de bandes équivalent à celui observé sur n-InP 10^{18} .

Sur le chronopotentiogramme (figure 41a), on observe également deux « coudes ». On trace la dérivée pour observer le nombre de mécanismes de transfert de charge impliqué. Sur la figure 42 est représentée la dérivée du potentiel interfacial en fonction du temps $\frac{dV}{dt}$, en superposition avec le chronopotentiogramme obtenu lors du traitement anodique de n-InP 10^{15} dans NH_3 liquide.

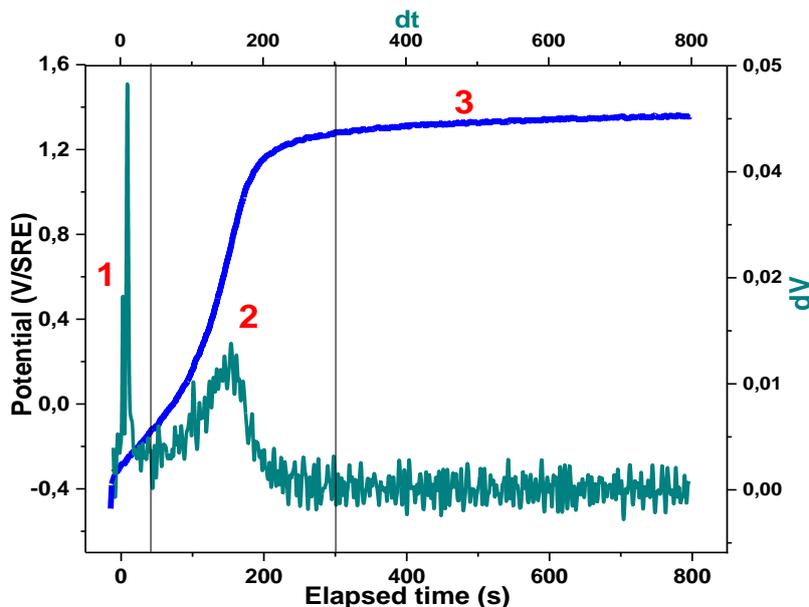


Figure 42 : Chronopotentiogramme et sa dérivée pour une densité de courant imposé à $J = 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ obtenue dans l'ammoniac liquide sur n-InP 10^{15} , à 15% de flux lumineux, $\text{pH} = 1,3$, $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, -55°C ; ref : SRE.

Sur la figure 42, toujours par analogie avec n-InP 10^{18} , l'allure du chronopotentiogramme peut donc être assimilée à trois étapes en fonction de l'évolution du potentiel notée (1), (2) et (3). Avant le traitement anodique, supposons que le taux de couverture d'InP par le film est considéré comme nul.

En extrapolant les mécanismes n-InP 10^{18} sur n-InP 10^{15} , on a :

- La montée en potentiel (1) qui démarre à $-538 \text{ mV}/\text{SRE}$ (V_{OCP}) jusqu'à $-300 \text{ mV}/\text{SRE}$ pendant une très courte durée de 10 s. Cette montée est associée à la phase du déclenchement de la réaction anodique. Puis un net ralentissement en potentiel est observé. Ce ralentissement est à potentiel identique au premier pic de la dérivée. Il pourrait décrire le premier transfert de charge.
- Lors de la deuxième étape, dites zone de transition (2), le potentiel passe de $-300 \text{ mV}/\text{SRE}$ à de $1,50 \text{ V}/\text{SRE}$. On observe à nouveau une discontinuité du potentiel (« coude ») qui marque un net ralentissement auquel est associé le second pic de la dérivée. Cette progression en potentiel pourrait traduire un second transfert de charge à l'interface InP/ NH_3 Liquide pendant 290 s. La charge accumulée lors de ces deux transferts de charge est de $60 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-3}$.

- La troisième étape est marquée par un régime en potentiel quasi-stationnaire (3). Le SC est supposé complètement modifier si le résultat obtenu par XPS confirme un taux de couverture égal à 1.

Toutefois, des différences majeures existent : entre n-InP 10^{15} et n-InP 10^{18} en galvanométrie. Le traitement anodique de n-InP 10^{15} par galvanométrie doit s'effectuer obligatoirement sous éclairage. Ceci n'est pas le cas sur n-InP 10^{18} où le traitement anodique peut s'effectuer à l'obscurité. En effet, la présence d'un très faible gradient de champ électrique à l'interface InP/ammoniac liquide sur n-InP 10^{15} est insuffisante pour générer des trous par effet tunnel. Ce faible gradient ne peut pas favoriser également l'inversion de bandes. Par conséquent, une forte densité de courant imposée est nécessaire. Une augmentation de la densité de courant exige une forte intensité du flux lumineux, qui est limité à un seuil de 15 %. on obtient donc :

$$Q_{A\text{ totale}}(n - \text{InP } 10^{18}) \gg Q_{A\text{ totale}}(n - \text{InP } 10^{15})$$

$$150 \times Q_{A\text{ totale}}(n - \text{InP } 10^{18}) > Q_{A\text{ totale}}(n - \text{InP } 10^{15})$$

La forte charge anodique peut suggérer la présence des réactions secondaires en galvanométrie. Une comparaison des conditions de la passivation et une comparaison des charges anodiques sont effectuées sur le tableau 17 ci-dessous :

	n-InP 10^{18}	n-InP 10^{15}	
Technique de passivation	Galvanométrie	Galvanométrie	Voltamétrie cyclique
Densité du courant ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	1	200	
Intensité du flux lumineux (%)	15	15	< 2 %
$Q_{A\text{ totale}}(\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.40	60	<1
$\frac{Q_A^{10^{15}}}{Q_A^{10^{18}}}$	150		
		> 75	

Tableau 17 : Tableau comparatif des conditions traitement anodique et charges accumulées obtenues par galvanométrie et par voltamétrie cyclique sur n-InP 10^{15} et par galvanométrie sur n-InP 10^{18} dans l'ammoniac liquide, avec $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, et à $T = -55^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1.3$, dont l'électrode de référence est SRE.

- Sur n-InP 10^{15} traité en galvanométrie et en voltamétrie cyclique

En voltamétrie cyclique, le traitement anodique de n-InP 10^{15} n'exige pas une intensité de flux lumineux seuil. De faibles intensités de flux lumineux sont suffisantes (exemple à 0.20 %) pour effectuer l'anodisation. Ainsi, la charge anodique reste faible comparée à celle obtenue par galvanométrie :

$$Q_{A\text{ Totale}}^{E(t)} > 75 \times Q_{A\text{ Totale}}^{I(V)} \quad \text{Eq. 50}$$

Une limitation des réactions secondaires pourrait être l'origine de cette faible charge. Un traitement anodique fait par voltamétrie cyclique sur n-InP 10^{15} dans NH_3 liquide semble être plus adapté que la galvanométrie.

La comparaison simultanée des charges montre que selon les deux techniques de passivations, on observe une modification interfaciale d'InP/ NH_3 liquide. Un des paramètres qui permet de suivre cette évolution

interfaciale est le décalage du V_{OCP} en vérifiant le photopotential. Ce dernier est réalisé parallèlement sur n-InP 10^{15} et sur p-InP 10^{17} dans du H_2SO_4 dans la première partie de ce chapitre. Elle a montré un maintien du photopotential constant pour un flux lumineux constant.

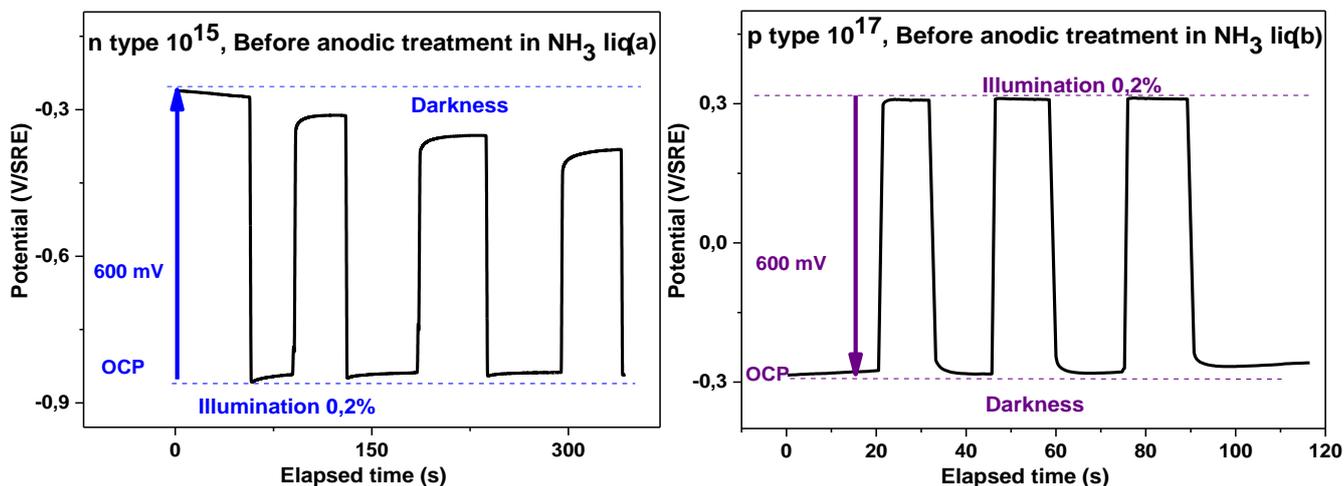
La même étude a été aussi appliquée sur n-InP 10^{15} et p-InP 10^{17} dans l'ammoniac liquide.

1.2.3. Photopotential à flux constant dans l'ammoniac liquide

L'étude du photopotential dans l'ammoniac liquide constitue une autre sonde électrochimique permettant d'identifier tout changement de l'interface InP/ NH_3 liquide. L'étude du photopotential va se dérouler en trois étapes.

- **Etape 1 : vérification du photopotential avant un traitement électrochimique anodique.**

Sur les figures 43a et 43b, aussi bien sur un type n que sur un type p, une alternance obscurité/éclairage permet de décrire le photopotential. L'évolution du photopotential en fonction du temps est de type « créneaux ».



Figures 43 (a) et (b) : (a) - Suivi du photopotential à flux constant (0,20 %) sur n-InP 10^{15} avant traitement anodique en voltamétrie cyclique et sur (b) - p-InP 10^{17} avant traitement anodique en galvanométrie dans NH_3 liquide, $pH = 1.3$; $[NH_4Br] = 5.10^{-2} M$; $-55^{\circ}C$, ref : SRE, $j = 0.10 \mu A.cm^{-2}$.

Sur la figure 43a, en ce qui concerne le type n, le photopotential pour le premier créneau est de 600 mV. Le potentiel de repos à l'obscurité et sous éclairage sont instables. En effet, le potentiel de repos à l'obscurité augmente légèrement tandis que le potentiel de repos sous éclairage diminue autant. On peut estimer cette instabilité telle que :

$$\text{À } t = 0 \text{ s } \quad \Delta V_{10^{15}}^{hv} = 600 \text{ mV} \text{ alors qu'à } t = 343 \text{ s } \quad \Delta V_{10^{15}}^{hv} = 480 \text{ mV}$$

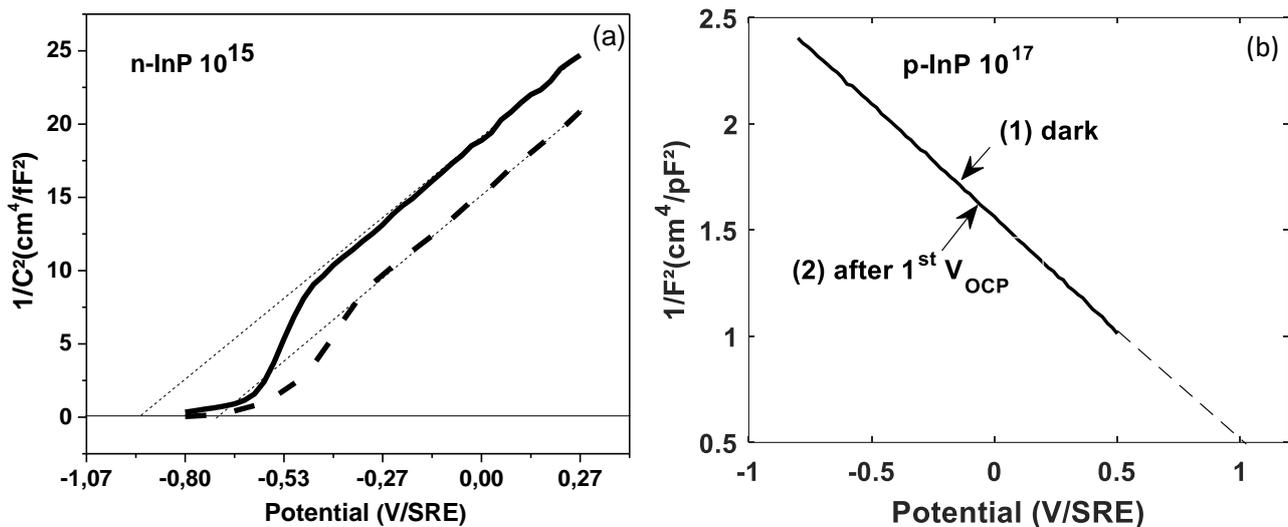
Cette modification de l'interface reste conséquente à circuit ouvert, puisque la diminution du photopotential est près de 20 %.

Sur la figure 43b, pour un type p, cette variation du photopotential existe mais elle est très peu significative, soit :

$$\text{À } t = 0 \text{ s } \quad \Delta V_{10^{17}}^{hv} = 584 \text{ mV} \text{ alors qu'à } t = 90 \text{ s } \quad \Delta V_{10^{17}}^{hv} = 573 \text{ mV}$$

On peut donc considérer que le photopotential pour chaque créneau est stable et moyenné à $580 \pm 4 \text{ mV}$. Ces potentiels de repos à l'obscurité et sous éclaircissement sont quasiment constants à chaque créneau sur une durée de 10 s.

Des mesures de la capacité interfaciale par le biais des droites de MS sont enregistrées sur les figures 44a et 44b.



Figures 44 (a) et (b) : (a) - Suivi de MS sur n-InP 10^{15} et sur (b) - p-InP 10^{17} après le 1^{er} $V_{OCP}(t)$ dans NH_3 liquide, $\text{pH} = 1.3$; à -55°C ; pour une $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; ref : SRE.

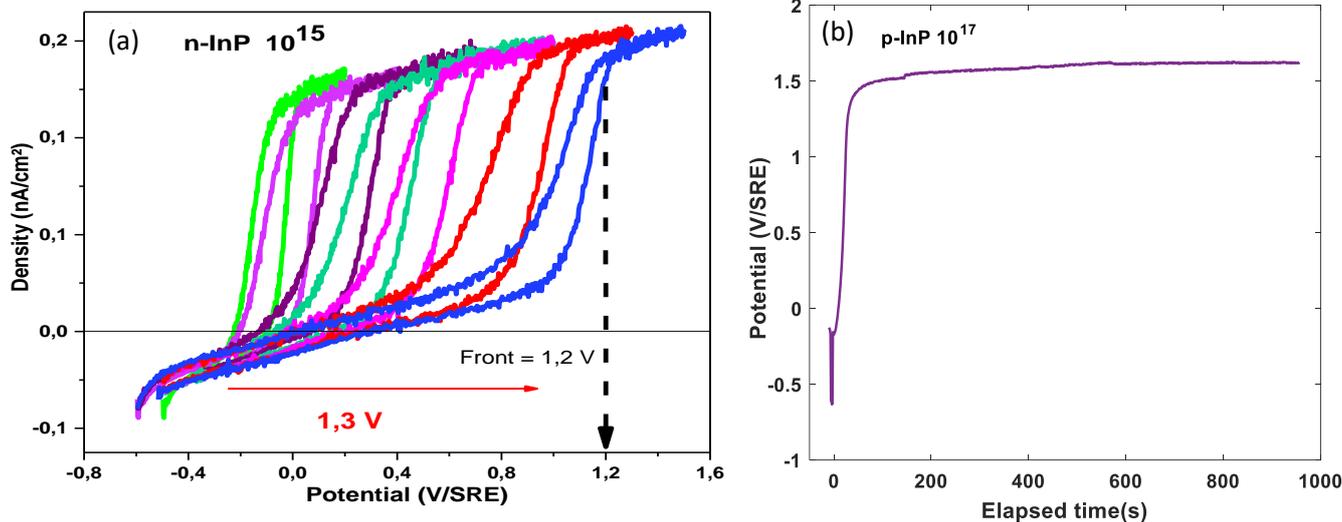
On constate que la diminution du photopotential sur un type n s'accompagne d'un glissement du V_{bp} de -930 mV/SRE à -700 mV/SRE . Cette modification interfaciale pourrait être une amorce de la passivation d'InP. Aucune signature de la passivation n'est détectée sur le type p.

- **Etape 2 : traitement électrochimique à courant positif.**

Les deux échantillons (n et p) subissent ensuite un traitement anodique par voltamétrie cyclique pour le type n (à 0.20 % de flux lumineux imposé) observable à la figure 45a, et par galvanométrie pour le type p (flux 0 %) identifiable à la figure 45b.

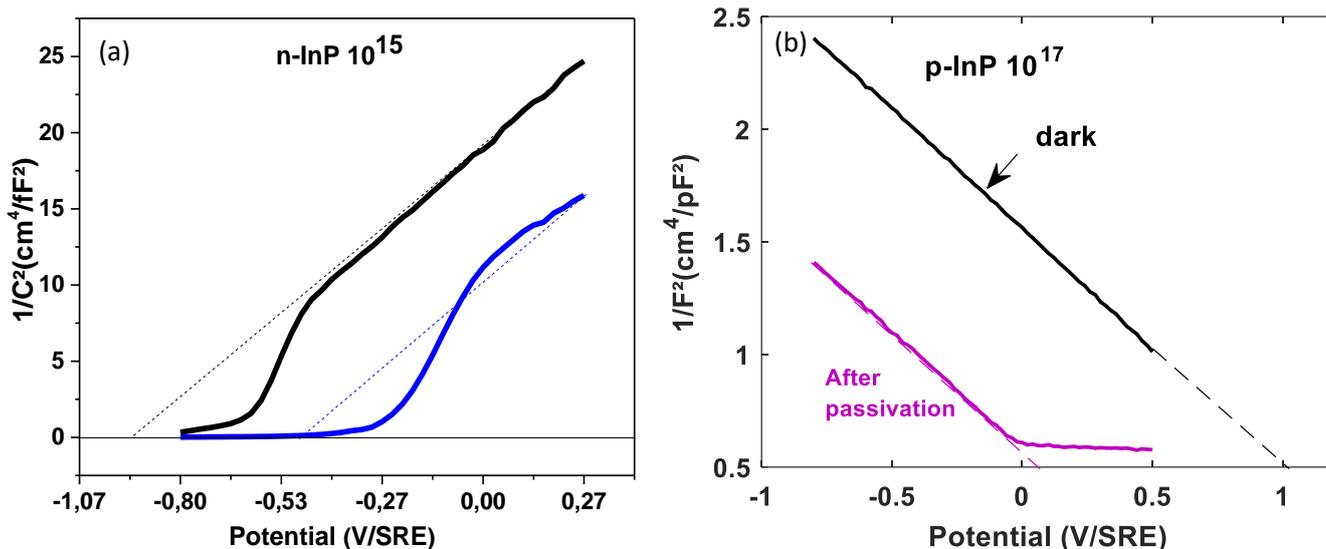
Nous avons fait le choix du traitement anodique par galvanométrie sur un type p, car cette technique électrochimique n'a pas encore été testée. Seule la voltamétrie cyclique avait été employée sur le type p [28].

L'utilisation des deux techniques de passivation permet de confirmer ou d'infirmer notre hypothèse quelle que soit la technique électrochimique utilisée. Cependant le principe reste le même : fournir des trous à l'interface InP/électrolyte pour permettre le traitement anodique.



Figures 45 (a) et (b) : (a) - Anodisation de n-InP 10^{15} par voltamétrie cyclique à 0.20 % d'intensité de flux lumineux, et (b) - anodisation de p-InP 10^{17} par galvanométrie à l'obscurité dans NH_3 liquide, à $J = 0.10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; à $\text{pH} = 1.3$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; -55°C .

Les tracés des MS sont également réalisés sur les figures 46a et 46b.



Figures 46 (a) et (b) : (a) – Suivi de MS avant et après anodisation de n-InP 10^{15} par voltamétrie cyclique à 0.20 % d'intensité de flux lumineux, et (b) - anodisation de p-InP 10^{17} par galvanométrie à l'obscurité dans NH_3 liquide, $\text{pH} = 1.3$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; -55°C ; ref : SRE.

Une analyse complète des voltamogrammes et des chronopotentiogrammes avec leurs MS respectives est déjà effectuée dans la première partie de ce chapitre ($I(V)$ et $C^2(V)$ dans 1.2.1.2 figures 23 et 28; $V(t)$ et $C^{-2}(V)$ dans 1.2.2.2 figures 41a et 41b). Aucune analyse complémentaire ne sera donnée dans cette partie, seuls les paramètres électrochimiques sont reportés sur le tableau 18 ci-dessous. Ces paramètres vont confirmer si les signatures de modification interfaciale sur les 2 types (n et p) sont acquises.

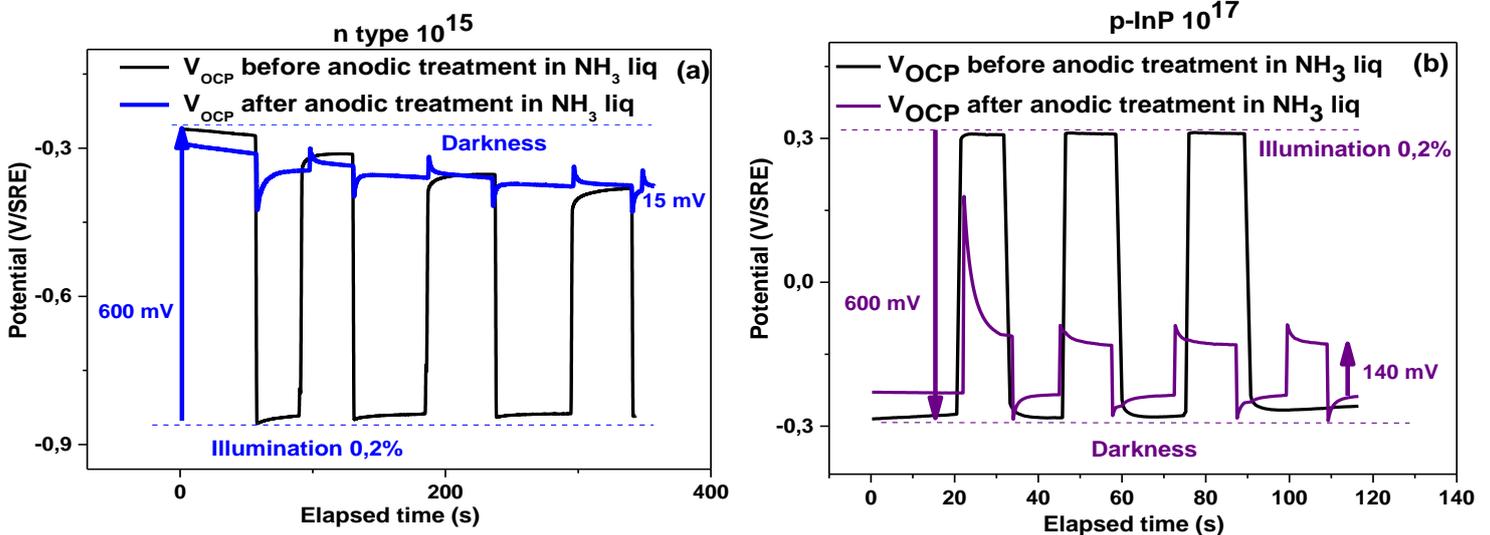
	n-InP 10 ¹⁵	p-InP 10 ¹⁷
Technique de passivation	Voltamétrie cyclique	Galvanométrie
V_{bp}^i (V/SRE)	-0.93	1.03
V_{bp}^f (V/SRE)	-0.47	0.05
ΔV_{BP} (V)	0.46	0.98
V_{OCP}^i (V/SRE)	-0.88	0.30
V_{OCP}^f (V/SRE)	-0.30	-0.15
ΔV_{OCP}	0.58	0.45
Gain en potentiel (V)	1.30	2
Q_A totale (mC. cm⁻²)	0.88	10 (pour 1000s)

Tableau 18 : Paramètres électrochimiques avant et après traitement anodique sur n-InP 10¹⁵ et sur p-InP 10¹⁷ dans NH₃ liquide, à $J = 0.10 \mu A.cm^{-2}$, pH = 1.3 ; [NH₄Br] = 5.10⁻²M ; -55°C ; ref : SRE.

Le gain en potentiel, ainsi que le décalage en V_{OCP} et en V_{bp} confirme que la modification électrochimique est complète.

- **Etape 3 : contrôle du photopotential après traitement anodique.**

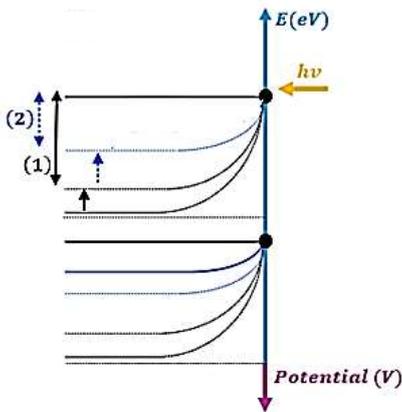
Sur les figures 47a et 47b, sont comparées des suivis du photopotential avant et après traitement anodique dans l'ammoniac liquide sur n-InP 10¹⁵ et p-InP 10¹⁷. Après anodisation, on effectue de nouveau une alternance d'éclairage et une mise à l'obscurité du SC.



Figures 47 (a) et (b) : (a) - Suivi du photopotential à flux constant (0,20 %) sur n-InP 10¹⁵ avant et après traitement anodique en voltamétrie cyclique et (b) - sur p-InP 10¹⁷ avant et après traitement anodique en galvanométrie dans NH₃ liquide, pH = 1.3 ; [NH₄Br] = 5.10⁻²M ; -55°C, ref : SRE.

On observe sur ces figures que les photopotentials d'une part ont considérablement évolué après le traitement anodique. Les créneaux en potentiel ont quasiment disparu. Autrement dit, quel que soit le type d'InP (n- InP 10¹⁵ ou p-InP 10¹⁷), et la technique de passivation utilisée (voltamétrie cyclique ou galvanométrie),

on observe une chute du photopotentiel. On constate sur un type p en suivant l'évolution du V_{OCP} après 120s une chute de 460 mV lorsque l'échantillon est déjà traité anodiquement par galvanométrie dans l'ammoniac liquide. Alors qu'elle est de 585 mV sur n-InP 10^{15} lorsque l'échantillon est déjà traité anodiquement par voltamétrie cyclique. Cette diminution du photopotentiel implique que les bandes à l'interface InP/ NH_3 liquide sont décourbées. Les différentes étapes où les bandes se « décourbent » sont schématisées sur la figure 48 :

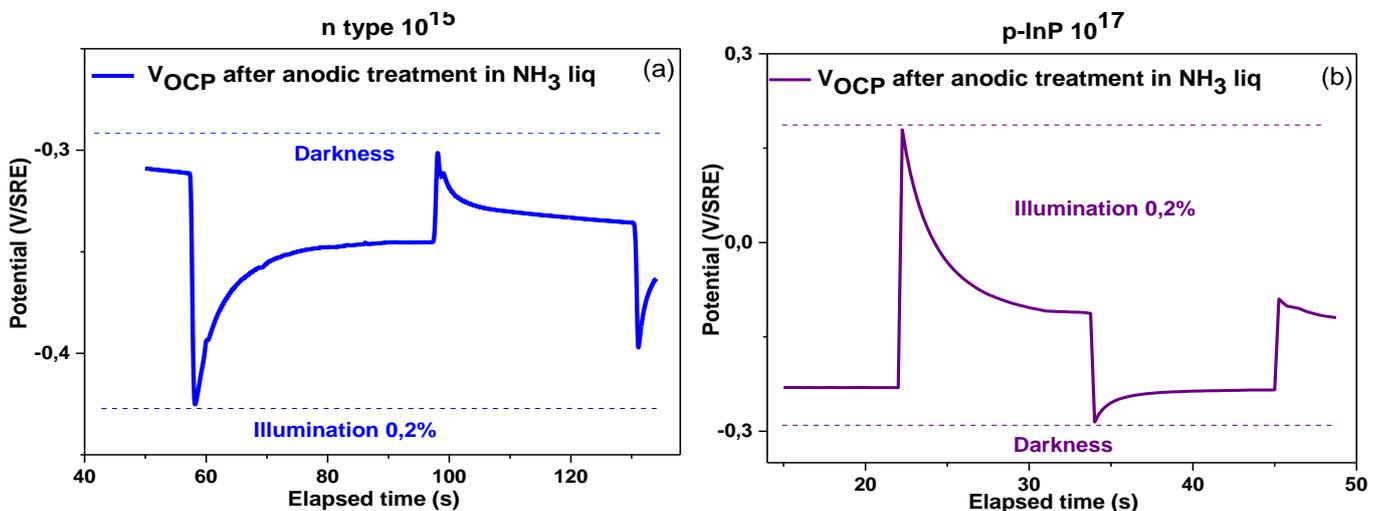


(1) ΔV_{OCP}^{hv} (*initiale*) obtenu après le 1^{er} suivi du $V_{OCP}(t)$: courbure faible.

(2) ΔV_{OCP}^{hv} après le traitement anodique dans l'ammoniac liquide : les bandes sont très décourbées.

Figure 48 : Evolution de la courbure des bandes en fonction du potentiel de circuit ouvert sur n-InP 10^{15} avant et après le traitement anodique dans NH_3 liquide, $\text{pH} = 1.3$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; -55°C .

Et d'autre part, on observe une variation exponentielle du V_{OCP} à l'obscurité et sous éclaircissement quel que soit le type, comme reportée sur les figures 49a et 49b ci-dessous.



Figures 49 (a) et (b) : (a) - Suivi du photopotentiel à flux constant (0,20 %) sur n-InP 10^{15} après traitement anodique en voltamétrie cyclique et sur (b) - p-InP 10^{17} après traitement anodique en galvanométrie dans NH_3 liquide, $\text{pH} = 1.3$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; -55°C .

Au cours du traitement électrochimique, le schéma équivalent de l'interface InP/ NH_3 liquide correspond à un condensateur relié en série à une résistance interne du montage comme suit :

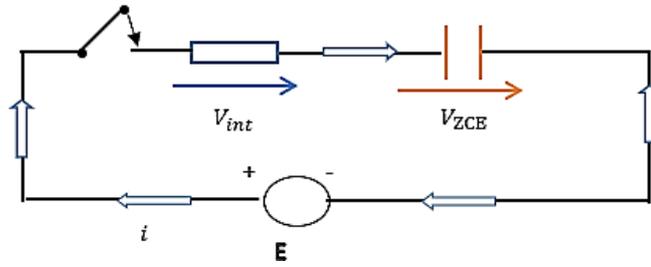


Figure 50a : schéma équivalent de l'interface InP/NH₃ liquide (charge).

Avec V_{int} : la tension aux bornes de la résistance interne,

R_{int} : la résistance de l'ensemble du montage électronique,

E : la tension aux bornes du générateur (tension alternative).

Soit i est l'intensité du courant dans le circuit, qui va traverser tous les composants du circuit. Elle induit un déplacement d'électron par unité de seconde, représentée par la charge Q . Selon la loi d'additive des tensions, on a :

$$E + V_{int}(t) + V_{ZCE}(t) = 0 \quad Eq.51$$

$$\text{Avec } V_{int}(t) = R_{int}i(t) \text{ et } V_{ZCE}(t) = \frac{1}{jC\omega} i(t) = -j \frac{1}{C\omega} i(t) \quad Eq.52$$

Supposons à un instant $t = 0$ que le condensateur est non chargé, tel que $V_{ZCE} = 0$.

$$E + V_{int}(t) = 0 \quad Eq.53$$

Lorsque la charge Q traverse la résistance interne, elle cède une énergie correspondante à la tension $V_{int}(t)$, telle que :

$$E - V_{int}(t) = 0 \text{ et } E = V_{int}(t). \quad Eq.54$$

La totalité du courant notée i_{max} est donc concentrée sur V_{int} . La résistance va devoir céder du courant à la capacité. Cependant, dès lors qu'un courant circule au niveau de la capacité, il provoque instantanément l'apparition des porteurs libres sur ses armatures. On dit que le condensateur accumule la charge. Cette accumulation de charge provoque une augmentation de la valeur de V_{ZCE} , ce qui implique :

$$E = V_{int}(t) + V_{ZCE}(t) \quad Eq.55$$

Ainsi au fur et à mesure que V_{ZCE} augmente, on aura V_{int} qui diminue progressivement. À chaque fois que V_{int} diminue, l'intensité du courant diminue également. Par conséquent, lorsque i converge vers zéro, le système n'évolue plus. Ainsi à $t \rightarrow \infty$, si $i = 0$ on se retrouve en circuit ouvert et on aura $V_{int} = 0$. Et l'équation 55 devient :

$$V_{ZCE}(t) = E \quad Eq.56$$

Le condensateur est alors complètement chargé. Cette fois ci, il va restituer les charges à la résistance. Cette évacuation des charges implique une intensité du courant positive. Le schéma équivalent devient :

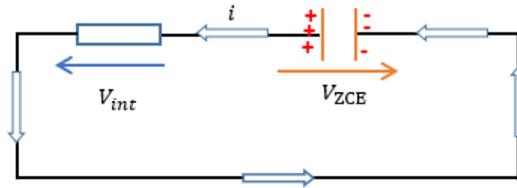


Figure 50b : schéma équivalent de l'interface InP/NH₃ liquide (décharge).

En appliquant de nouveau la loi d'additive des tensions, on obtient :

$$V_{int}(t) + V_{ZCE}(t) = 0 \quad \text{Eq. 57}$$

Donc l'énergie stockée dans le condensateur se dissipe lentement dans la résistance jusqu'à ce qu'il soit complètement déchargé. Les équations 56 et 57, sont associées respectivement à la charge et à la décharge du condensateur. Elles peuvent être sous forme d'équations différentielles, dont les solutions sont résumées dans le tableau 19 en utilisant $i(t) = C \frac{dV_{ZCE}(t)}{dt}$.

	Charge	Décharge
Loi additive des tensions	$E(t) = V_{int}(t) + V_{ZCE}(t)$	$V_{int}(t) + V_{ZCE}(t) = 0$
Equations différentielles	$RC \frac{dV_{ZCE}(t)}{dt} + V_{ZCE}(t) = E$	$RC \frac{dV_{ZCE}(t)}{dt} + V_{ZCE}(t) = 0$
Conditions limites	A $t = 0$ donc $V_{ZCE}(t) = 0$	$t \rightarrow \infty$ donc $U_{ZCE}(t) = E(t)$
Solutions	$V_{ZCE}(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right)$	$V_{ZCE}(t) = E e^{-\frac{t}{RC}}$

Tableau 19 : Tableau récapitulatif des formules mathématiques liées à la charge/décharge d'un condensateur.

On remarque que les deux solutions sont de formes exponentielles. Il en est de même pour le comportement du photopotential sur n-InP et p-InP après la passivation (figures 49a et 49b). De ce fait, on extrapole la courbe du photopotential de n-InP et p-InP à la courbe représentative de l'évolution de la tension au cours de la charge/décharge d'un condensateur (figures 50a et 50b) sur la figure 50c soit :

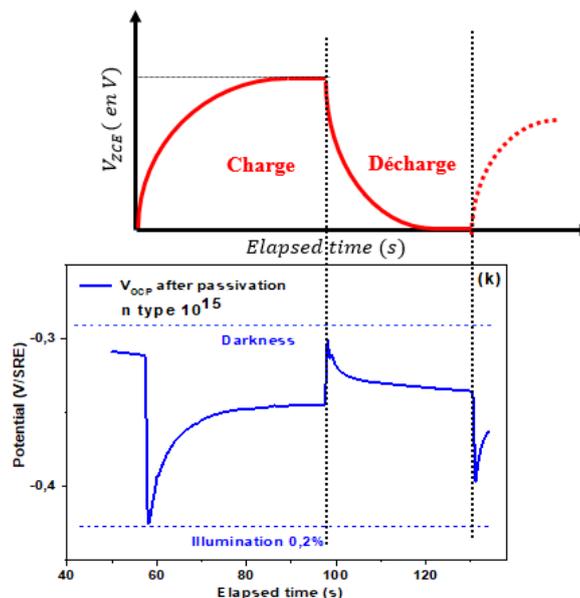


Figure 50c : extrapolation du photopotential à flux constant (0,20 %) sur n-InP 10¹⁵ après traitement anodique en voltamétrie cyclique dans NH₃ liquide, pH = 1.3 ; [NH₄Br] = 5.10⁻² M ; -55°C, ref : SRE, à un comportement de charge/décharge d'un SC.

On en déduit que le comportement exponentiel du photopotential rappelle celui d'un condensateur en charge et en décharge.

En conclusion partielle : La modification des signatures électrochimiques associée à une anodisation pourrait s'interpréter par une modification progressive de la courbure de bandes d'InP après anodisation. La courbure de bandes d'InP ne semble plus être en déplétion au potentiel de circuit ouvert. D'après les mesures de la capacité interfaciale et l'observation de la variation du photopotential, InP adopte un régime proche d'accumulation. En effet, après le traitement anodique, les bandes semblent se « dé-courber », puisqu'elles « tendent » à se rapprocher de la position du potentiel de bandes plates. Ce déplacement résulte de la formation du film passivant, considéré comme un « élément étranger » associé à un niveau d'énergie dans la bande interdite. En effet, lorsque la surface d'InP n'est pas entièrement modifiée ($\theta < 1$), on observe expérimentalement une continuité de l'évolution progressive du potentiel de bandes plates et du potentiel à circuit ouvert. Au cours de ce traitement anodique, lorsque le front de potentiel ne se déplace plus en voltamétrie cyclique, ou lorsque le gain de potentiel devient quasi-transitoire en galvanométrie, on s'aperçoit que la droite de Mott-schottky cesse de s'aplatir. Cela implique la stabilité de la valeur du potentiel de bandes plates et du circuit ouvert. Ainsi, la capacité interfaciale devient constante, ce qui nous mène à faire l'hypothèse que la modification interfaciale et surfacique du semiconducteur est complète. On peut alors considérer hypothétiquement que $\theta = 1$. Le même comportement a été observé par chronopotentiométrie sur n-InP 10^{18} , où le taux de couverture du polyphosphazène sur InP est considéré comme total. Cependant, les résultats électrochimiques restent dépendants de ceux que nous allons obtenir en analyses XPS. Ces dernières vont nous permettre de vérifier si nous avons obtenu les mêmes signatures de ce film observé sur n-InP 10^{15} . Une étude de statistique a été réalisée afin d'analyser la reproductibilité des sondes électrochimiques à la suite du traitement anodique dans NH_3 liquide.

II. Reproductibilité des signatures électrochimiques

La première partie de ce chapitre nous montre les atouts de travailler sur n-InP 10^{15} . Notamment par la présence d'une large zone sans courant faradique obtenue en voltamétrie cyclique. On a observé également l'apparition du photocourant beaucoup plus tôt en potentiel sous éclairage. Le plus important est la réponse d'InP à bas flux donnant un plateau en photocourant au lieu d'une vague comme observée sur n-InP 10^{18} . Ce photocourant est de faible densité, ce qui limite la charge à une valeur proche de celle correspondante à la formation du film. Ainsi, lors de ce travail sur la reproductibilité des signatures électrochimiques, nous allons mettre l'accent sur n-InP 10^{15} à bas flux. En effet, les réponses que nous souhaitons suivre lors de cette reproductibilité vont se baser sur la modification des sondes électrochimiques de la jonction InP/ammoniac liquide. On peut citer la modification capacitive de cette jonction qui induit une variation systématique du ΔV_{bp} et du ΔV_{OCP} . Un déplacement qui se fait vers un potentiel de plus en plus positif pour un type n et de plus en plus négatif pour un type p. Ces déplacements impliquent une modification de la courbure de bandes.

Et quel que soit le type d'InP, V_{OCP} se rapproche du V_{bp} , ce qui conduit à une forte diminution du photopotential. La reproductibilité de ces sondes électrochimiques permet de contrôler la charge anodique nécessaire à cette passivation de surface en limitant les réactions secondaires.

Au cours de cette thèse, plusieurs échantillons de n-InP 10^{15} ont été traités électrochimiquement selon deux procédés anodiques soit par galvanométrie, soit par voltamétrie cyclique. L'objectif premier est de comparer comment cette reproductibilité des sondes électrochimiques évolue en fonction de la technique de passivation.

La première étude de reproductibilité concerne la méthode voltamétrie cyclique des n-InP 10^{15} sous $h\nu$.

II.1. Reproductibilité des signatures électrochimiques sur voltamétrie cyclique sous éclairage

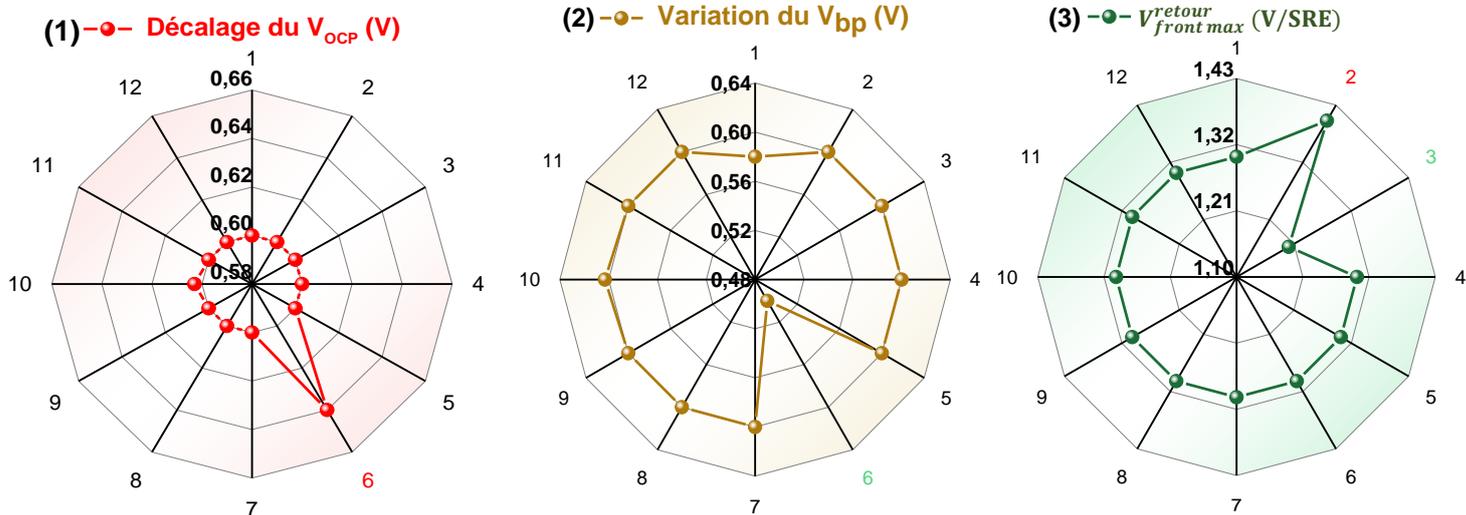
II.1.1. Comparaison de la réponse électrochimique sur n-InP 10^{15} sous $h\nu$

Une anodisation de 12 échantillons n-InP 10^{15} est réalisée dans NH_3 liquide par voltamétrie cyclique. Le pourcentage de flux utilisé est variable, toujours inférieur à 6 % comme résumé sur le tableau (20) :

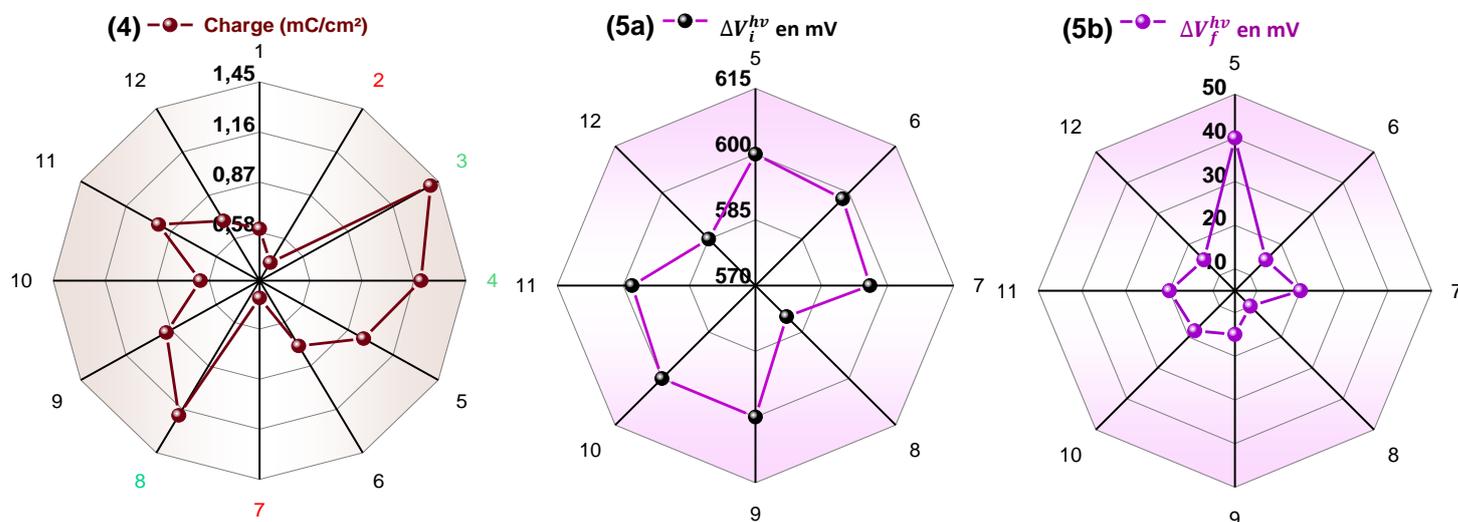
<i>Numéro d'échantillon</i>	<i>Nombre de cycles et flux imposé (%)</i>	<i>Numéro d'échantillon</i>	<i>Nombre de cycles et flux imposé (%)</i>
1	11 cycles de 0.50 %	7	2 cycles de 0.50 %, 1 cycles de 1.20 % et 1 cycle de 1.60 %
2	11 cycles de 0.20 %, 2 cycles de 0.40 %, 1 cycles de 0.50 % et 2 cycles de 1%	8	1 cycle de 0.40 %, 5 cycles de 0.50 %
3	4 cycles de 0.20 %, 4 cycles de 0.40 %, ,	9	2 cycles de 0.50 %
4	8 cycles 0.20 %	10	1 cycle de 0 %, 6 cycles de 0,50 %, a cycle 1.50 %
5	7 cycles de 0.20 %	11	6 cycles de 0.50 %, a cycle 1.50 %, 1 cycle 2 %, 2.50 %, 3 %, 5 % et 6 %
6	5 cycles de 0.20 %	12	3 cycles de 0.50 %

Tableau 20 : Tableau récapitulatif du nombre de cycles effectués en fonction du flux lumineux imposé sur chaque échantillon.

Les échantillons sont toujours préalablement désoxydés avant le traitement anodique avec une solution de HCl 3M pendant 5 min, suivi d'un rinçage avec l'eau ultra-pure et d'un séchage en gaz d'argon. Un passage de chaque échantillon en XPS avant ce traitement chimique confirme cet état de désoxydation. Les conditions expérimentales et les signatures électrochimiques obtenues pour les 12 échantillons sont reportées dans les diagrammes radar 1 à 5b qui suivent. Pour plus de clarté, on note en couleur sur les diagrammes les valeurs minimales et maximales.



Diagrammes radar 1,2 et 3 : (1) - Décalage du V_{ocp} , (2) - du V_{bp} et (3) - Stabilisation du $V_{return\ max}$ sur n-InP 10^{15} après traitement anodique par voltamétrie cyclique dans NH_3 liquide pH = 1.3 ; $[NH_4Br] = 5.10^{-2}$ M ; $-55^\circ C$, ref : SRE.



Diagrammes radar 4, 5a et 5b : (4) - Q_A , (5a) - Photopotentiel sur n-InP 10^{15} avant traitement anodique et (5b) - Photopotentiel sur n-InP 10^{15} après traitement anodique par voltamétrie cyclique dans NH_3 liquide pH = 1.3 ; $[NH_4Br] = 5.10^{-2}$ M ; $-55^\circ C$, ref : SRE.

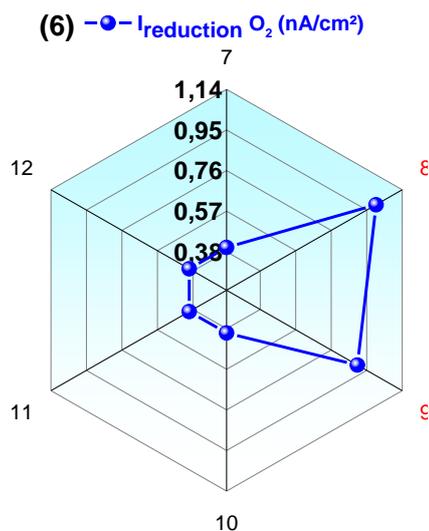
Les valeurs de la reproductibilité des sondes électrochimiques sont moyennées dans le tableau 21 :

Sondes électrochimiques	Valeurs moyennée
ΔV_{ocp} (mV)	603
ΔV_{bp} (mV)	590
$V_{return\ max}$ (V/SRE)	1.30
ΔV_i^{hv} (mV)	578
ΔV_f^{hv} (mV)	19.20
Charge (mC. cm ⁻²)	0.40 – 1.35

Tableau 21 : Valeurs moyennes des paramètres électrochimiques après traitement anodique dans l'ammoniac liquide pH = 1.3 ; $[NH_4Br] = 5.10^{-2}$ M ; $-55^\circ C$; ref : SRE.

D'après le tableau 22, la variation moyenne en ΔV_{OCP} et ΔV_{bp} issue des études de la capacité de l'interface InP/NH₃ liquide est respectivement de 603 mV et 590 mV. Le photopotential initial est de 578 mV tandis qu'il est moyenné à 19.20 mV après traitement anodique. Le potentiel de stabilisation du front de photocourant au cours du balayage de retour est de 1.30 V/SRE.

Avant les traitements anodiques sur quelques échantillons, on a limité la présence d'O₂ dissout par un bullage continu en argon. Les courants de réduction de l'O₂ sur la microélectrode de platine sont reportés sur le diagramme 6. À partir de ce courant cathodique est déduit la concentration d'O₂ dissout avant traitement anodique sur le tableau 22.



ECHANTILLON	C (mmol.l ⁻¹)
7	1.87
8	4.68
9	4.21
10	1.87
11	1.87
12	1.81

Tableau 22 : Déduction de la concentration en oxygène à partir du palier de réduction cathodique après la réduction de l'oxygène sur une électrode de platine de rayon 10 µm.

Diagramme radar 6 : **Densité de réduction de l'oxygène, avant traitement anodique par voltamétrie cyclique** dans l'ammoniac liquide sur une électrode de platine de rayon 10 µm, pH = 1.3 ; [NH₄Br] = 5.10⁻² M ; -55°C , ref : SRE.

On remarque que la concentration en dioxygène dissoute est très faible, de l'ordre de quelques mmol.l⁻¹. On a donc limité sa contribution électrochimique, d'autant plus que la polarisation est faite de façon telle que le potentiel appliqué est supérieur à V_{OCP}, ce qui a permis d'appliquer des surtensions positives. On a également limité l'action chimique du dioxygène (qui est un fort oxydant) en diminuant sa concentration dans l'ammoniac liquide.

Sur le tableau 22 et le diagramme radar 4, nous observons une disparité des charges comprise entre 0.40 à 1.35 mC.cm⁻². Cependant, les charges obtenues restent faibles. L'origine de cette disparité peut s'expliquer par la variation du flux lumineux et par la variation du nombre de cycles qui ont été appliqués à chaque échantillon.

Cette charge par rapport à n-InP 10¹⁸ est toujours négligeable. Telle que :

$$Q_{A\ totale} (n - InP\ 10^{15}) \approx 8 \times Q_{A\ totale} (n - InP\ 10^{18})$$

On retrouve la même réponse de la capacité interfaciale, qui s'exprime par l'aplatissement de MS et une variation du ΔV_{OCP} et du ΔV_{bp} . Cette réponse électrochimique indique probablement la présence d'une passivation de surface.

Pour comprendre cette variation de charges, une comparaison de n-InP 10^{15} et n-InP 10^{18} pour une intensité de flux lumineux identique est représentée sur la figure 51.

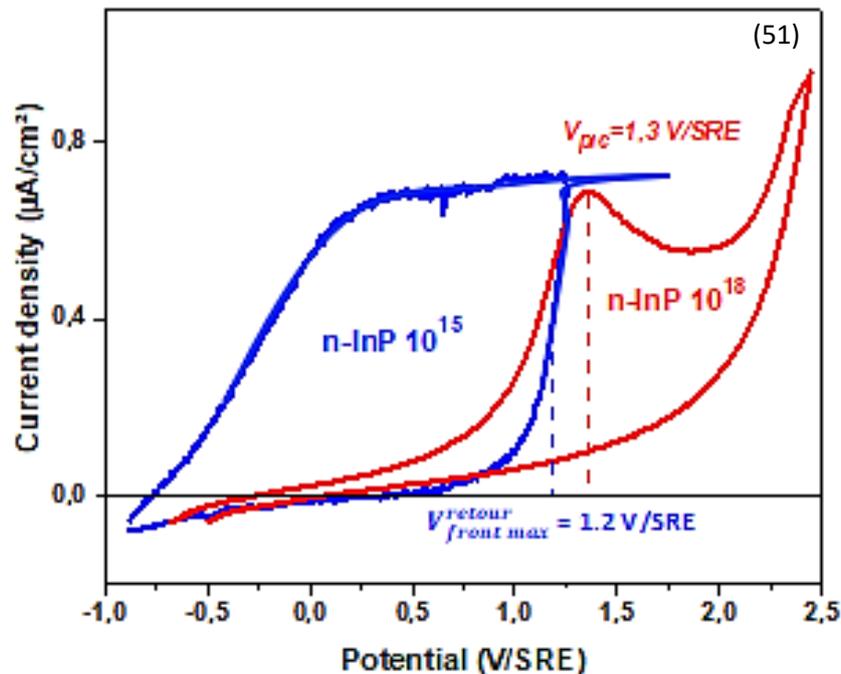


Figure 51 : Comparaison du premier cycle de n-InP 10^{15} et n-InP 10^{18} effectuée lors du traitement anodique dans l'ammoniac liquide par voltamétrie cyclique à intensité de flux lumineux à 5 %, pH = 1.3; $[NH_4Br] = 5.10^{-2} M$; $-55^\circ C$, Ref : SRE.

On constate une absence de palier du photocourant pour n-InP 10^{18} . On a une vague anodique, suivie d'un mur d'oxydation. On en déduit sur cette figure 51 que le potentiel de front du photocourant au balayage retour pour n-InP 10^{15} est très proche du pic de la vague anodique de n-InP 10^{18} . Sur n-InP 10^{15} à un potentiel supérieur à $1.30 V/SRE$, le photocourant persiste.

$$V_{front}^{retour}(n - InP 10^{15}) \approx V_{pic}(n - InP 10^{18}) \quad Eq. 58$$

Sur la figure 52, est réalisé un second cycle pour chaque échantillon. En faisant ce second cycle, on obtient une stabilisation du potentiel de front de photocourant à $V_{front max}^{retour}(n - InP 10^{15}) = + 1.30 V$. Tandis que sur n-InP 10^{18} , on n'observe plus qu'un courant illimité dû à sa passivation. Il ne reste plus qu'un fort courant à environ $2.50 V/SRE$, il s'agit d'un courant d'inversion marqué par l'injection de trous par effet tunnel. Ainsi, la question est de savoir sur n-InP 10^{15} à quelle réaction électrochimique peut-on associer cette stabilisation du photocourant ? On peut émettre deux hypothèses qui sont :

- l'épaississement du film,
- ou la présence d'autres réactions secondaires comme l'oxydation du solvant après l'anodisation.

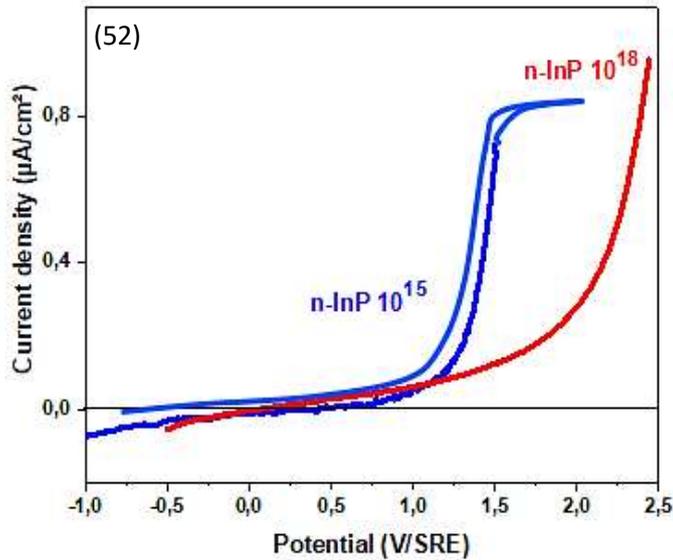
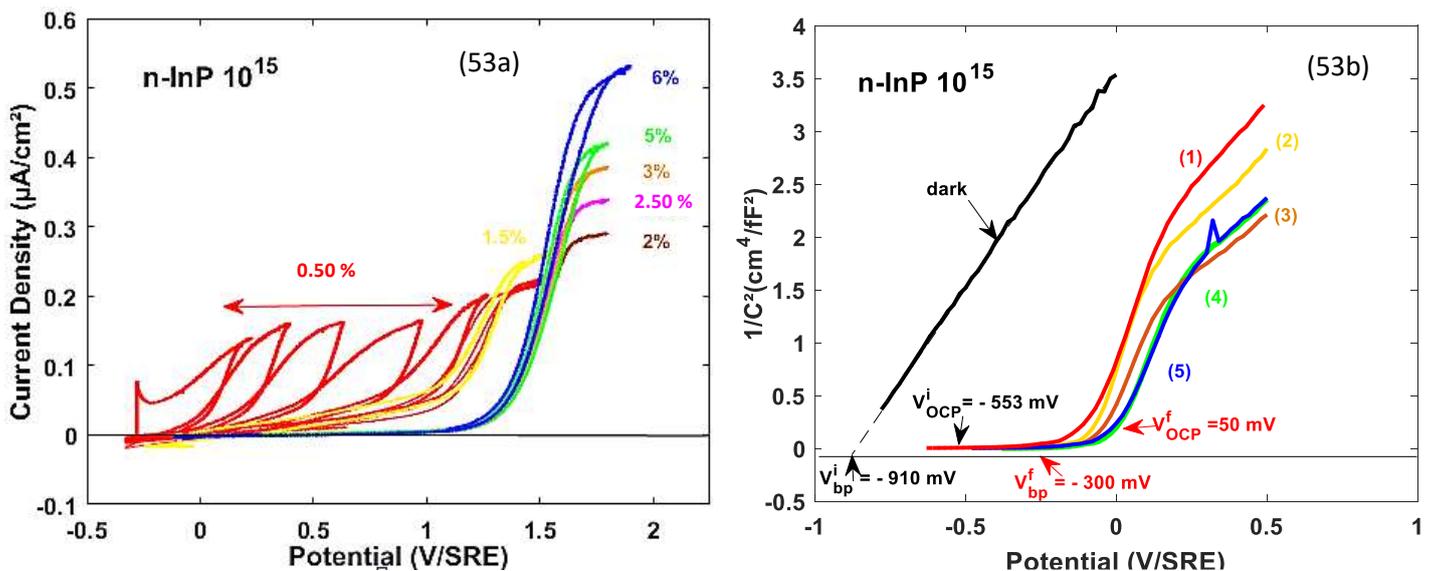


Figure 52 : Comparaison de $n\text{-InP } 10^{15}$ et $n\text{-InP } 10^{18}$ lors du second cycle effectué lors du traitement anodique dans l'ammoniac liquide par voltamétrie cyclique à une intensité de flux lumineux à 5 %, $\text{pH} = 1.3$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; -55°C , ref : SRE.

II.1.2. Impact de la variation du flux sur le palier du photocourant

Pour tenter de répondre à la question précédente, $n\text{-InP } 10^{15}$ est traité dans un premier temps sous éclairciment à 0.50 %, puis à 2 % jusqu'à 6 % comme montre la figure 53a. Le traitement anodique est réalisé jusqu'à obtention de la stabilisation du front de photocourant au balayage retour. L'évolution des voltamogrammes est suivie par une mesure de la capacité interfaciale d' InP/NH_3 liquide (la figure 53b). L'analyse est tout d'abord faite à l'obscurité, afin de vérifier l'état de surface d' InP (présence d'oxyde ou états de surfaces) et l'état de l'électrolyte (faible contamination par O_2) ainsi que le bon fonctionnement des contacts entre $\text{InP}/\text{montage}$ électrochimique. Puis après chaque cycle jusqu'à la fin de l'anodisation.

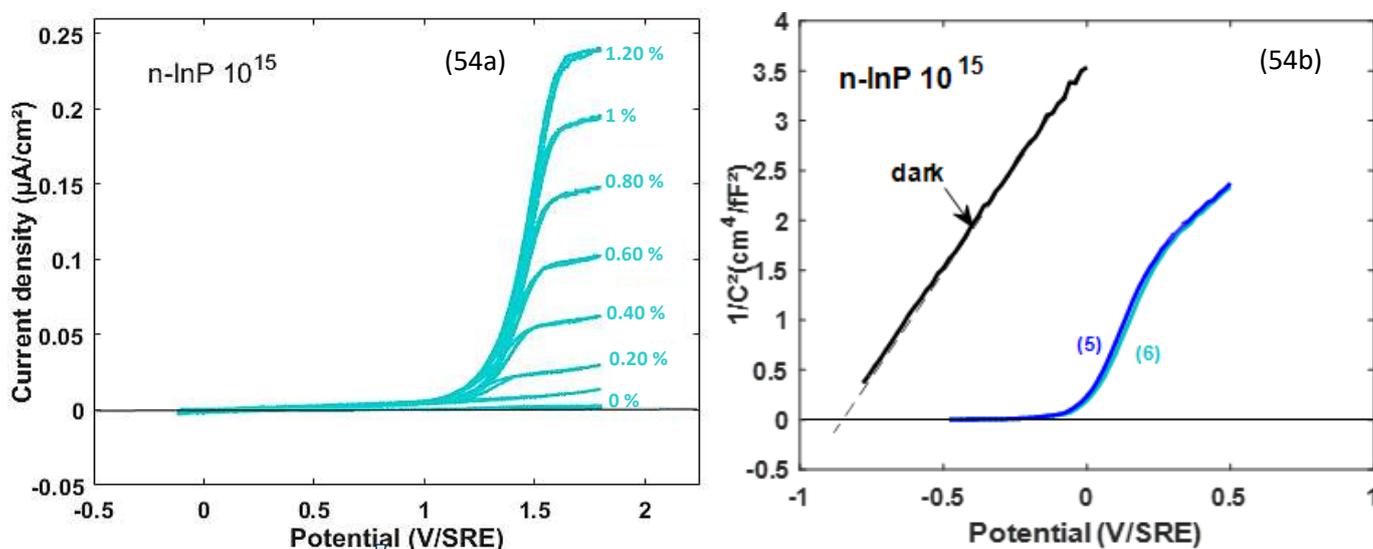


Figures 53 (a) et (b) : (a) -Tracé des cycles de voltamétrie à différents flux variables dans NH_3 liquide de $n\text{-InP } 10^{15}$, à 20 mV s^{-1} , $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$, à -55°C , $\text{pH} = 1.3$. (b) - Tracé $C^{-2} = f(V)$ après chaque cycle du traitement anodique (1) après 5 cycles de 0.50 %, (2) après 1 cycle de 1.50 %, (3) après 1 cycle de 2 %, (4) après 1 cycle de 5 % et (6) après 1 cycles de 6 %. Ref : SRE.

D'après la reproductibilité des comportements électrochimiques on retrouve un déplacement final en potentiel du front de retour de balayage de $V_{front\ max}^{retour} = 1.30\ V/SRE$. Ce déplacement est accompagné d'une diminution progressive en potentiel de l'épaisseur de l'hystérésis. On observe ΔV_{OCP} et un ΔV_{bp} variant de $600\ mV$.

La question qui se pose est : est-ce que le processus de passivation se traduit par la nucléation en surface d'InP du film jusqu'à coalescence en 2D comme observée sur n-InP 10^{18} ?

De ce fait, sur la figure 54a sont représentés les voltamogrammes après le premier traitement anodique (de la figure 53a) en fonction du flux lumineux de 0.20 % à 1.20 %. Et sur la figure 54b, est vérifiée la stabilité de la capacité interfaciale après ces séries de photocourants.



Figures 54 (a) et (b) : (a) -Voltamétrie cyclique à flux variable dans NH_3 liquide de n-InP 10^{15} , $20\ mV\ s^{-1}$, $[NH_4Br] = 5.10^{-2}\ M$, à $-55^\circ C$, $pH = 1,3$. (b) - Tracé de $C^{-2} = f(V)$ avant et après traitement anodique (4) après 12 cycles pour une variation de l'intensité du flux lumineux de 0.50 % à 5 % et (6) après 1 cycle de 0.20 %, 0.40 %, 0.60 %, 0.80 %, 1% et 1.20 %.

On remet l'échantillon à l'obscurité en coupant la source de lumière. On observe que le courant s'annule. Puis, on recommence à éclairer l'échantillon progressivement avec une intensité de flux lumineux allant de 0.20 % à 1.20 % par pas de 0.2. On constate d'après les voltamogrammes que le photocourant redémarre à $1.20\ V/SRE$, et le potentiel du front de photocourant au balayage de retour reste à $1.30\ V/SRE$.

De la même manière, on n'observe plus d'aplatissement continu de MS car elles se confondent. Les décalages en potentiel ΔV_{OCP} et ΔV_{bp} ne continuent plus à varier. L'interface InP/ NH_3 liquide n'évolue plus et reste stable. Ainsi, les sondes électrochimiques étant vérifiées, on peut donc considérer que la passivation est effective.

L'augmentation de la charge accumulée est négligeable : $Q_A^{tot}(1^{ère}\ anodisation) = 0.93\ mC.cm^{-2}$ et $Q_A^{tot}(2^{ème}\ anodisation) = 0.98\ mC.cm^{-2}$. Tout cela suggère que le film est couvrant. Mais semble-t-il s'épaissir ? car malgré la formation du film, on constate que l'interface continue à générer un photocourant

sous éclaircissement, contrairement à ce qui est observé sur n-InP 10^{18} . En effet, le photocourant est toujours présent après la passivation.

Sur la figure 54c, est reportée la densité de photocourant en fonction du flux lumineux après la passivation de n-InP 10^{15} dans l'ammoniac liquide comparée à celle obtenue dans l'acide sulfurique. Sur la même figure est additionnée la charge anodique sur n-InP 10^{15} .

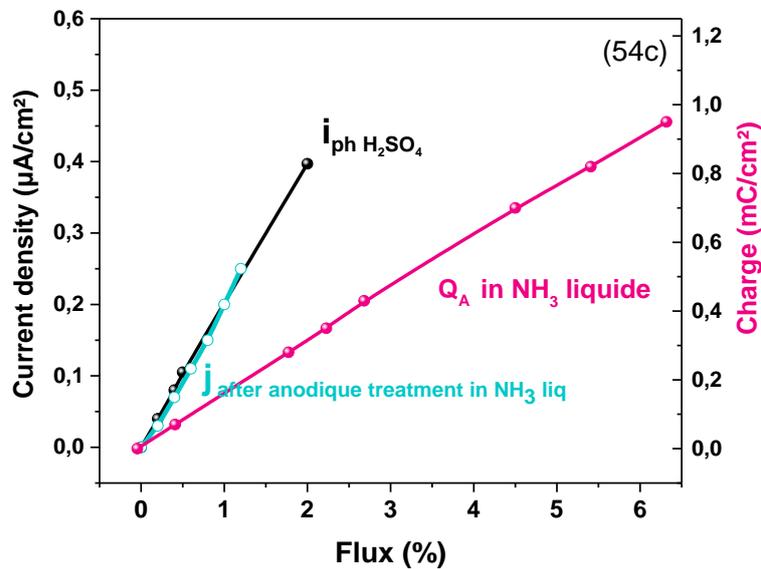


Figure 54c : Comparaison des densités de courant en fonction du flux dans H_2SO_4 et dans NH_3 liquide après traitement anodique. Évolution de la charge accumulée au cours de l'anodisation dans NH_3 liquide.

Sur cette figure 54c, d'une part une parfaite linéarité entre le photocourant et le flux est observée. Le modèle de Gartner est vérifié après traitement anodique dans l'ammoniac liquide. D'autre part, nous observons une superposition des droites, correspondant à la superposition des densités de photocourant anodique pour les deux milieux (ammoniac liquide et acide sulfurique). Le film formé n'absorbe donc pas de lumière. Il se comporte comme un film transparent. Ce comportement suggère qu'il est mince. Aucune application du photocourant n'est constatée dans l'ammoniac liquide. Le mécanisme ne met en jeu que des trous photogénérés dans la BV. A-t-on un mécanisme à 6 trous ?

II.2. Reproductibilité des signatures électrochimiques en galvanométrie

L'observation des premières analyses du traitement électrochimique par galvanométrie pour n-InP 10^{15} a montré qu'il a fallu obligatoirement opter pour une forte densité de courant $200 \mu A \cdot cm^{-2}$. Cette forte densité de courant permet de décourber les bandes et d'observer ainsi une variation du potentiel interfacial. L'étude de la reproductibilité des signatures électrochimiques va s'organiser en 2 sous-parties :

- Comparaison des signatures électrochimiques sur un type n et p à différents dopages :

À ce stade, il est important de rappeler que la passivation de n-InP 10^{15} ne peut s'opérer que sous éclaircissement. C'est dans cet objectif que les signatures des sondes électrochimiques de n-InP 10^{15} vont être comparées à

celles de p-InP 10^{17} . En effet, sur un semiconducteur de type-p, les porteurs majoritaires sont les trous et le traitement anodique pourrait se réaliser à l'obscurité.

- **Comparaison des signatures électrochimiques pour un même dopage.**

II.2.1. Comparaison des signatures électrochimiques sur n-InP 10^{15} / p-InP 10^{17}

Au préalable, tout échantillon doit être parfaitement désoxydé avant tout traitement électrochimique dans l'ammoniac liquide en vue de la stabilité des oxydes dans ce milieu. La densité du courant imposée est définie d'après l'étude électrochimique dans la première partie :

- InP de type n dopé 5×10^{15} *atomes cm^{-3}* soumis à une densité de courant de $200 \mu A. cm^{-2}$.
- InP de type p dopé 7×10^{17} *atomes cm^{-3}* soumis à une densité de courant de $1 \mu A. cm^{-2}$.

Sur la figure 55 sont reportés les chronopotentiogrammes de (n et p) InP lors de leurs traitements anodiques dans l'ammoniac liquide. Les dérivées des potentiels interfaciaux en fonction de la durée du traitement sont ajoutées sur la même figure.

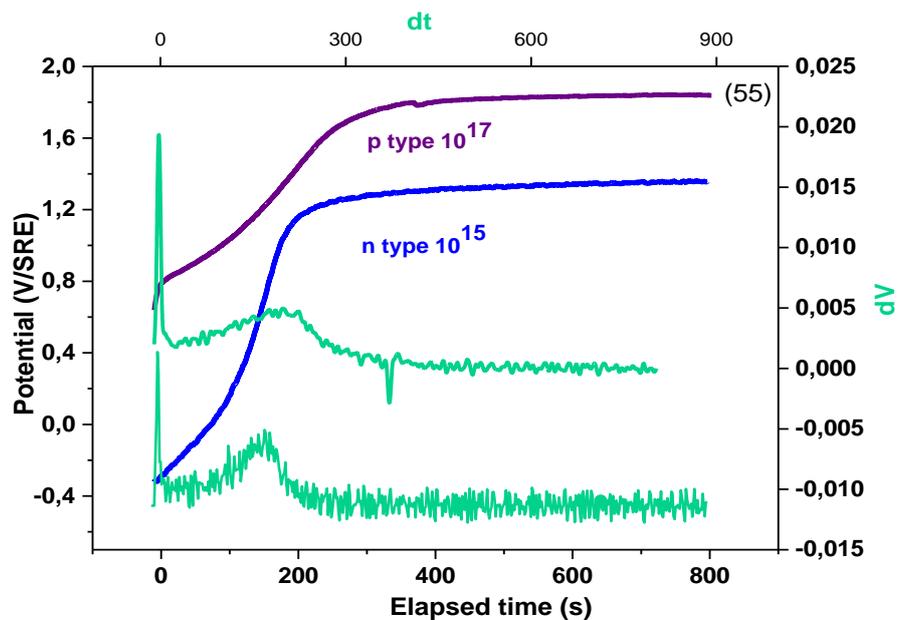


Figure 55 : Chronopotentiogrammes et dérivées dV/dt obtenues après traitement anodique dans NH_3 liquide, en présence de $[NH_4Br] = 5.10^{-2}$ M, et à $T = -55^\circ C$, $pH = 1,3$, ref : SRE, sur **n-InP 10^{15}** à $200 \mu A. cm^{-2}$, et sur **p-InP 10^{17}** à $1 \mu A. cm^{-2}$.

On observe que l'allure des chronopotentiogrammes est presque à l'identique. Ceci indique une similitude du mécanisme de transfert de charge peu importe la concentration en porteurs des éléments dopants d'InP de type n (avec éclaircissement) ou p. Ce mécanisme consiste à régénérer des trous à l'interface InP/ammoniac liquide pour favoriser la formation d'une couche mince en 3 étapes de passivation. Ces étapes sont la phase du déclenchement de la réaction anodique, la phase de transition et la stabilisation du potentiel. Cette étude de comparaison des (-n et -p) s'avère également déterminante pour repérer la position en énergie du V_{OCP} à l'obscurité avant traitement anodique ($-550 mV$ pour un 10^{15} , et $650 mV$ pour un 10^{17}).

Pour p-InP 10^{17} , la passivation se fait parfaitement à l'obscurité puisque les porteurs majoritaires sont les trous. Contrairement à **n-InP 10^{15} où l'anodisation à l'obscurité ne peut se faire** aux vues de ses bandes plus courbées, de sa ZCE plus large et du gradient de champ électrique de surface plus faible. Sous éclaircissement, il faut imposer à InP plus de courant pour rapprocher le niveau de Fermi à celui de la BV. Ainsi la densité de courant nécessaire pour réussir une anodisation sur un échantillon un n-InP 10^{15} est fixée à $200 \mu A.cm^{-2}$. La densité de flux est maintenue à 15 % soit $37.50 mW.cm^{-2}$ en puissance.

Les conditions de passivations et signatures électrochimiques sont résumées dans le tableau 23 :

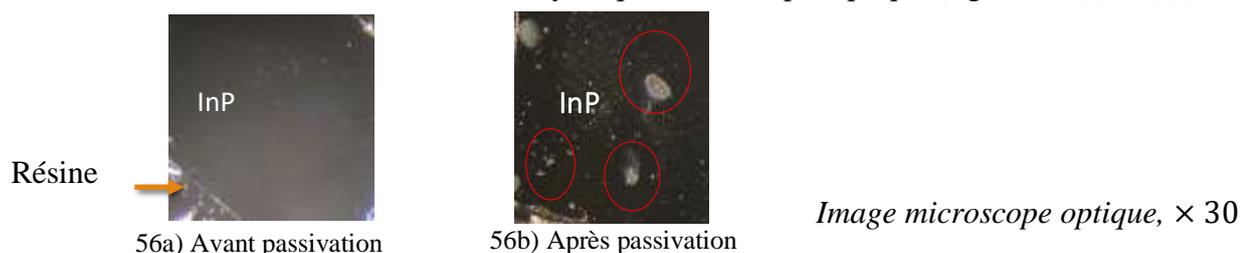
Echantillon	Intensité imposé ($\mu A.cm^{-2}$)	Flux imposé (%)	Variation en potentiel (V)	ΔV_{OCP} (mV)	ΔV_{bp} (mV)	ΔV_i^{hv} (mV)	ΔV_f^{hv} en (mV)	Charge ($mC.cm^{-2}$)
p InP 10^{17}	1	0	1	600	560	450	100	0.30
n InP 10^{15}	200	15	1,60	580	570	600	15	30

Tableau 23 : récapitulatif des données de la passivation par galvanométrie sur p-InP 10^{17} et sur n-InP 10^{15} lors de l'anodisation dans NH_3 liquide.

D'après ce tableau, on remarque une augmentation en potentiel de plus d'un Volt pendant 400 s, s'accompagnant d'un déplacement d'environ $600 \pm 40 mV/SRE$ du V_{OCP} et un V_{bp} . Le photopotentiel diminue également après traitement anodique. La charge anodique est de $3 mC.cm^{-2}$ pour p-InP 10^{17} , tandis qu'elle est de $30 mC.cm^{-2}$ pour n-InP 10^{15} . Soit :

$$Q_{A\ totale} (n - InP\ 10^{15}) \approx 70 \times Q_{A\ totale} (p - InP\ 10^{17}) \quad Eq.59$$

Une forte charge associée à n-InP 10^{15} résulte de la forte intensité de flux lumineux et de la forte densité de courant. La surface de l'échantillon est analysée par microscopie optique (figure 56 (a) et (b)) :



Figures 56 (a) et (b) : observation de n-InP 10^{15} par microscopie optique avant (a) et après (b) traitement anodique dans l'ammoniac liquide par galvanométrie, en présence de $[NH_4Br] = 5.10^{-2} M$, et à $T=-55^\circ C$, $pH=1,3$, ref : SRE

On observe des nucléi en surface, ce qui semble être des ilots de « polymères », probablement dû à un épaissement du film. Cet épaissement n'exclut pas des réactions secondaires telles que l'oxydation de l'ammoniac après la modification de l'interface. Ce résultat est confirmé en XPS.

Par chronopotentiométrie, il semble que la charge anodique conséquente sur n-InP 10^{15} résulte d'une polymérisation du film passivant. Ce comportement n'avait jamais été observé sur n-InP 10^{18} . Par ailleurs,

notons qu'en voltamétrie cyclique, le potentiel de front du photocourant ne dépasse jamais $1.30 V/SRE$. Or dans les conditions de chronopotentiométrie, la variation du potentiel de stabilisation peut atteindre $1.80 V/SRE$. Soit une surtension de $500 mV$, ce qui pourrait être à l'origine de ses réactions secondaires (épaississement film, oxydation NH_3).

Une fois que les comparaisons des comportements de n-InP 10^{15} et p-InP 10^{17} sont bien établies dans l'ammoniac liquide, une étude de reproductibilité par galvanométrie sur n-InP 10^{15} est réalisée.

II.2.2. Comparaison des signatures électrochimiques pour un même dopage : n-InP 10^{15}

Sur la figure 57, 26 échantillons n-InP 10^{15} sont traités anodiquement par galvanométrie sous des conditions expérimentales identiques à flux imposé de 15 % et à densité de courant imposée de $200 \mu A. cm^{-2}$.

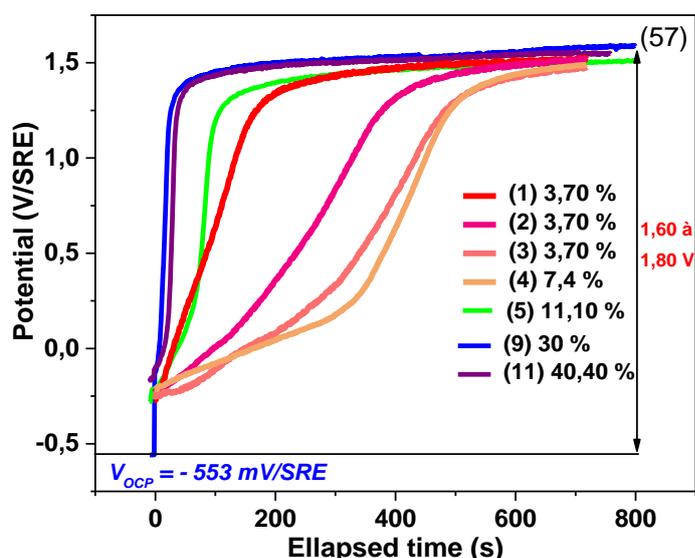


Figure 57 : Chronopotentiométries dans NH_3 liquide de n-InP 10^{15} , avec $[NH_4Br] = 5.10^{-2} M$, et à $-55^\circ C$, $pH = 1,3$, pour un flux lumineux imposé de 15 % et à une densité de courant $200 \mu A.cm^{-2}$, Ref : SRE.

Sur la figure 57, on constate que :

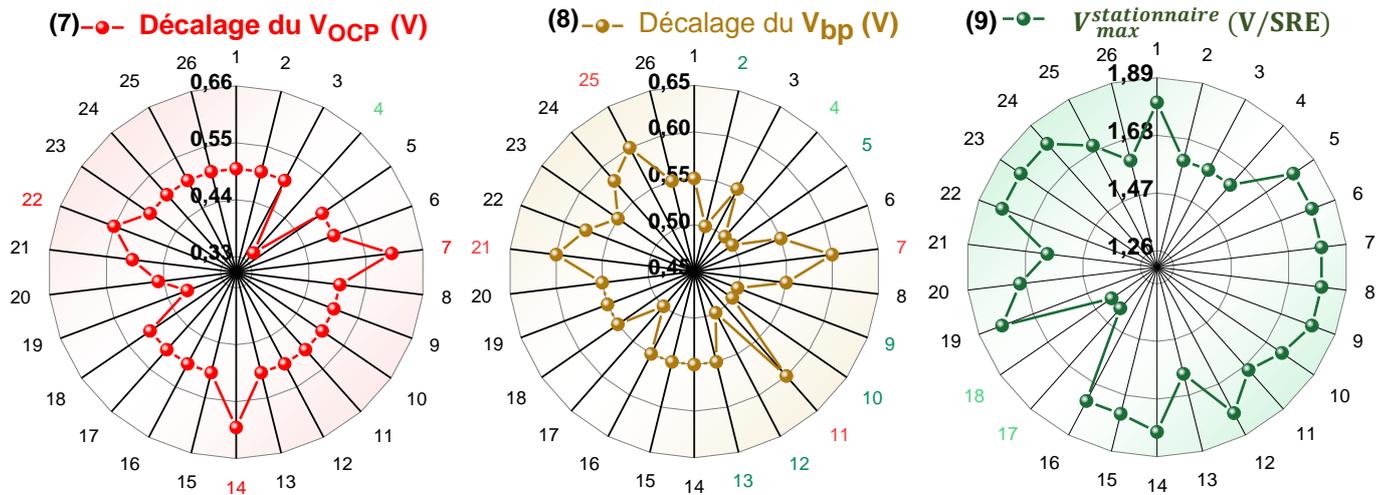
- 70.40 % des chronopotentiogrammes **sont quasiment superposables**. Ils se stabilisent très rapidement à un potentiel de $1.60 V/SRE$, c'est-à-dire en moins de 50 s. La montée du potentiel est donc brusque.
- 12 % des échantillons décrivent une stabilisation en potentiel entre 100 s et 300 s.
- 11 % des échantillons se stabilisent au même potentiel ($1.60 V/SRE$) pour une durée de l'ordre de 80 s.
- 7.40 % des échantillons requièrent une durée de 400 s pour la même stabilisation en potentiel.

Les diagrammes radar 7, 8 et 9 montrent une récapitulation des sondes électrochimiques obtenue au cours de l'anodisation des n-InP 10^{15} dans NH_3 liquide par galvanométrie. Sur ces diagrammes sont reportés les variations :

- Du potentiel de circuit ouvert : $\Delta V_{OCP} = V_{OCP}^f - V_{OCP}^i$
- Du potentiel de bande plates : $\Delta V_{bp} = V_{bp}^f - V_{bp}^i$

- De la stabilisation en potentiel (quasi-stationnaire) : $\Delta V_{stab}^{dark} = V_{stab}^{dark} - V_{OCP}$

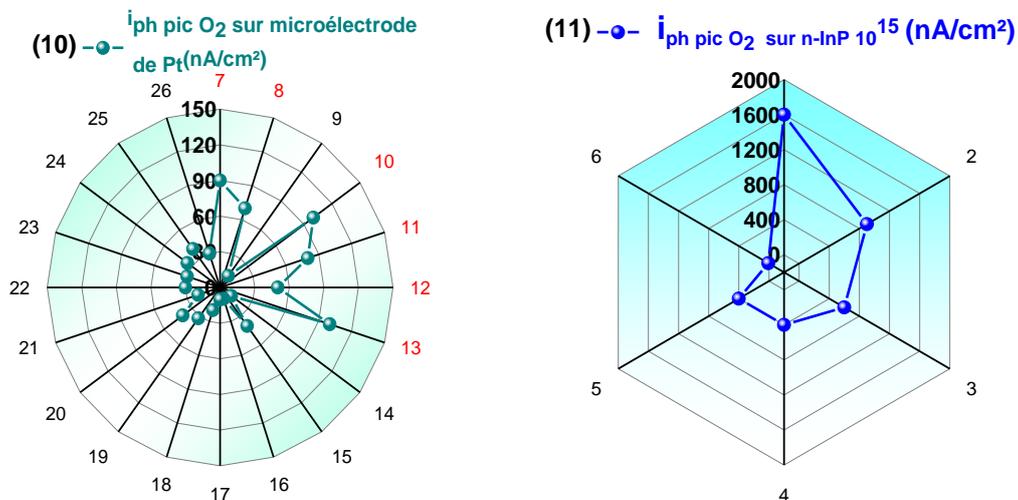
On rappelle que pour tous ces diagrammes radar les valeurs maximales et minimales sont mises en couleur.



Diagrammes radar 7, 8 et 9 : (7) - Reproductibilité du déplacement de V_{OCP} , et (8) - de V_{bp} , et (9) - Reproductibilité du gain en potentiel sur n-InP 10^{15} après traitement anodique par galvanométrie dans NH_3 liq, pH = 1.3 ; $[NH_4Br] = 5.10^{-2}$ M ; $-55^\circ C$, ref : SRE.

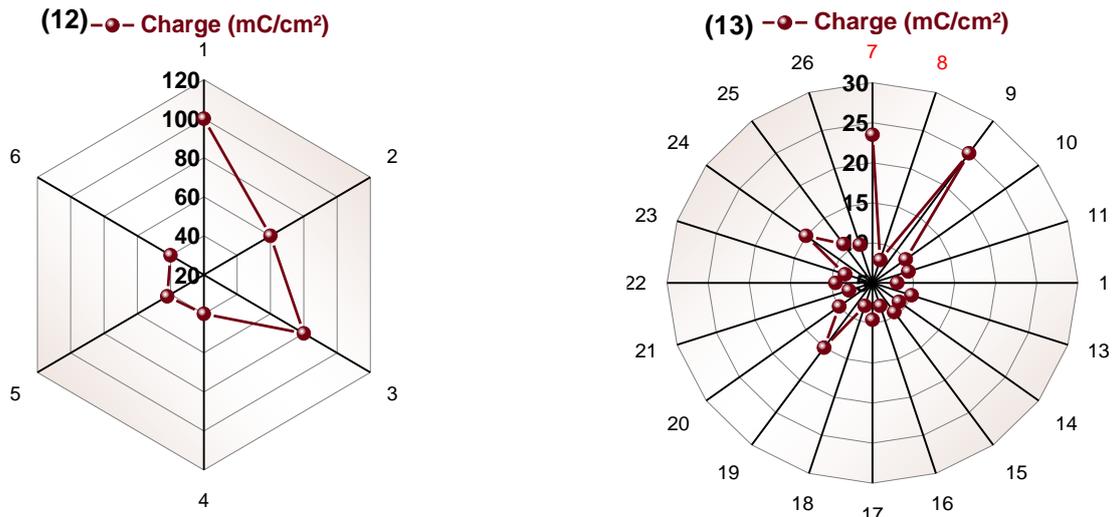
II.2.3. Influence de O_2

D'après ces diagrammes, l'évolution du domaine de l'aplatissement de MS révèle une variation du ΔV_{OCP} ainsi que du ΔV_{bp} , moyennée respectivement à 498 mV et à 546 mV (diagrammes radar 7 et 8). On constate une très bonne reproductibilité du gain en potentiel, moyenné à 1,70 V (radar 9). Puis sur le diagramme radar 10 est reportée la densité du courant de réduction d' O_2 obtenue sur microélectrode de platine. Afin d'exploiter le rôle éventuel d' O_2 sur n-InP 10^{15} , la réduction d' O_2 résiduelle a été effectuée sur 6 échantillons d'InP 10^{15} avant leur traitement anodique dans l'ammoniac liquide. La densité de courant du dioxygène associée est représentée sur le diagramme radar 11.



Diagrammes radar 10 et 11 : (10) - Densité du courant de réduction de l'oxygène sur la microélectrode de platine et (11) - densité de courant de réduction sur n-InP 10^{15} , avant traitement anodique par galvanométrie dans l'ammoniac liquide pH = 1.3 ; $[NH_4Br] = 5.10^{-2}$ M ; $-55^\circ C$, ref : SRE.

Sur les diagrammes radar 12 et 13 sont exportés la charge anodique de n-InP 10^{15} après réduction d' O_2 et traitement anodique dans NH_3 liquide sous $h\nu$.



Diagrammes radar (12) et (13) - Reproductibilité de la charge accumulée sur n-InP 10^{15} après traitement anodique par galvanométrie dans l'ammoniac liquide pH = 1.3 ; $[NH_4Br] = 5.10^{-2} M$; $-55^\circ C$, ref : SRE.

Pour 80 % des échantillons (diagramme radar 10), le courant de réduction d' O_2 sur l'électrode de platine est de l'ordre de 12 à 35 $nA \cdot cm^{-2}$ (équivalente à une concentration d' O_2 de 0.06 – 0.16 $mmol \cdot l^{-1}$). Pour les 20 % des échantillons, ce courant de réduction est aux alentours de 90 $nA \cdot cm^{-2}$ (équivalente à une concentration d' O_2 de 0.45 $mmol \cdot l^{-1}$). Étant donné que les numéros utilisés des échantillons se correspondent, on peut comparer ces résultats avec l'allure des chronopotentiogrammes. Les échantillons possédant un très faible courant de réduction d' O_2 , présentent un chronopotentiogramme avec une stabilisation en potentiel très rapide (50 s). Leur charge anodique est faible, elle est majoritairement de 6 $mC \cdot cm^{-2}$. Cela indique qu'on n'observe aucun rôle chimique apparent d' O_2 résiduel sur le comportement de n-InP 10^{15} . De plus, on rappelle que les surtensions imposées sont positives. **La réduction du dioxygène sur n-InP 10^{15} est donc écartée au cours du traitement anodique.** En revanche lorsque la réduction d' O_2 est directement réalisée sur InP 10^{15} (diagramme radar 11), un courant de pic est observé, comme reporté sur la figure 58.

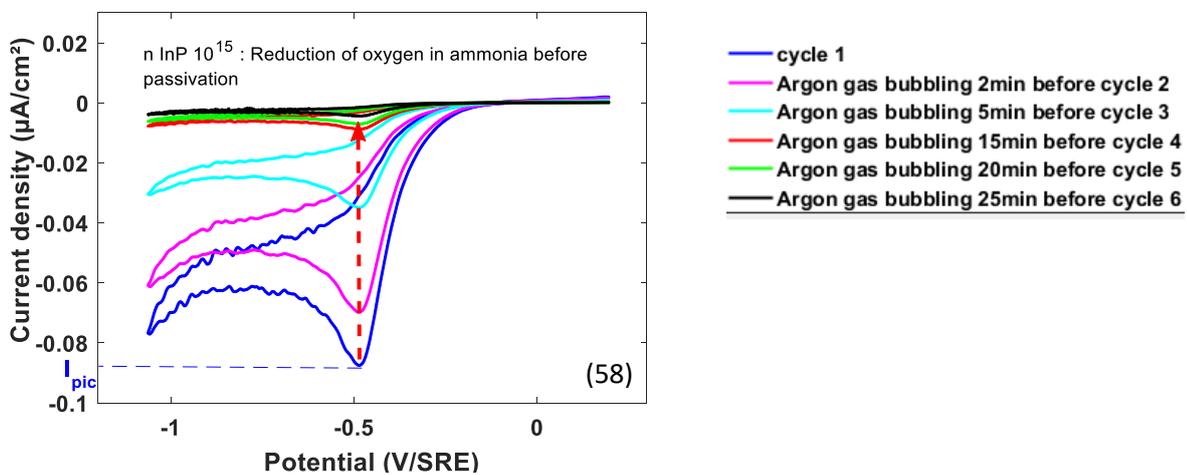


Figure 58 : Suivi de la réduction de l'oxygène avant la passivation dans l'ammoniac liquide.

À l'arrêt du bullage en argon, on observe l'apparition d'une vague de réduction de pic centré à -500 mV/SRE . Ce potentiel de réduction est caractéristique de l'oxygène [46]. Sur le diagramme radar 11, la densité du courant de ce pic est variable entre 12 à $1600 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (échantillon (6) à $12 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et échantillon (1) à $1600 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$). On constate que pour un faible courant de pic de réduction en O_2 , l'échantillon (6) décrit une stabilisation en potentiel au bout 80 s (figure 57). La charge anodique est de $40 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (diagramme radar 12). Alors que pour un fort courant de pic de réduction en O_2 , l'échantillon (1) inclus une charge anodique très élevée de $100 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (diagramme radar 12). La stabilisation en potentiel ne se fait qu'après 400 s (figure 57). Ainsi, **le rôle de l'oxygène sur le traitement anodique est majeur lorsque celui-ci est réduit à la surface d'InP**. Une forte concentration de l'oxygène a pour conséquence immédiate une très forte augmentation de la charge anodique.

Ces résultats de reproductibilité obtenus après traitement anodique par galvanométrie sous éclairage, concluent que :

- Les charges anodiques sont très variables 6 – $100 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- La réduction d' O_2 à la surface de n-InP 10^{15} avant le traitement anodique est responsable de l'augmentation de cette charge anodique. La nature chimique du film semble être différente de celle qui est déterminée sur n-InP 10^{18} .
- Cependant, même sans la réduction préalable d' O_2 sur n-InP 10^{15} , la charge anodique $Q_A = 8 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ obtenue est toujours supérieure à celle obtenue par voltamétrie cyclique ($Q_A < 1 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$).

La forte charge anodique par galvanométrie nous a permis de s'interroger sur la nature des réactions secondaires. La polymérisation du film est suggérée et la réduction de l'oxygène peut être écartée.

II.3. Discussion sur la charge anodique

Lors de la photoanodisation, chaque trou photogénéré sous éclairage contribue à la modification de l'interface InP/ NH_3 liquide. La disparité des charges obtenue semble être liée aux deux techniques d'anodisations. Pour parvenir à démontrer cette hypothèse, en utilisant ces charges anodiques, une simulation du nombre de monocouches et de son épaisseur est réalisée.

II.3.1 Estimation du nombre de monocouche d'InP impactée et de son épaisseur

Le but de cette étude est d'établir la charge minimale impliquée dans la formation du film, $Q_A^{\text{Polyphosphazène}}$. Dans cette simulation, il est important de souligner que les réactions secondaires ne sont pas considérées :

$$Q_{A \text{ totale}} = Q_A^{\text{Polyphosphazène}} + \cancel{Q_A^{\text{réactions parasites secondaires}}} \quad \text{Eq. 60}$$

À partir de l'utilisation de la loi de Faraday, l'expression du nombre de monocouche est donnée par :

$$N_{mc} = \frac{Q_A N_a}{n_{h^+} F d_{S\text{InP}}} \quad \text{Eq. 61}$$

Avec N_{mc} : le nombre de monocouches d'InP dissout,

$d_{S\text{InP}}$: la densité surfacique d'InP est de $5.85 \cdot 10^{14}$ atome cm^{-2} pour une orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$, sans aucune reconstruction de surface,

N_a : le nombre d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes mol^{-1} ,

Q : charge coulométrique imposée en $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$,

F : la constante de Faraday $96\,500 \text{ C mol}^{-1}$,

n_{h^+} : le nombre de porteurs minoritaires impliqué lors du transfert de charge.

De la même manière, cette loi de Faraday donne accès à l'épaisseur d'InP dissoute par le traitement anodique, soit :

$$e_{\text{InP}} = \frac{Q_A}{n_{h^+} F} \frac{M_{\text{InP}}}{\rho_{\text{InP}}} \quad \text{Eq. 62}$$

Avec Q la charge en coulomb en $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$,

M_{InP} : la masse molaire du semiconducteur $147.80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

ρ_{InP} : la masse volumique d'InP $4.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Rapellons que les charges obtenues varient :

- De 0.42 à $1.35 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ en voltamétrie cyclique.
- Et de 8 à $100 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ en galvanométrie.

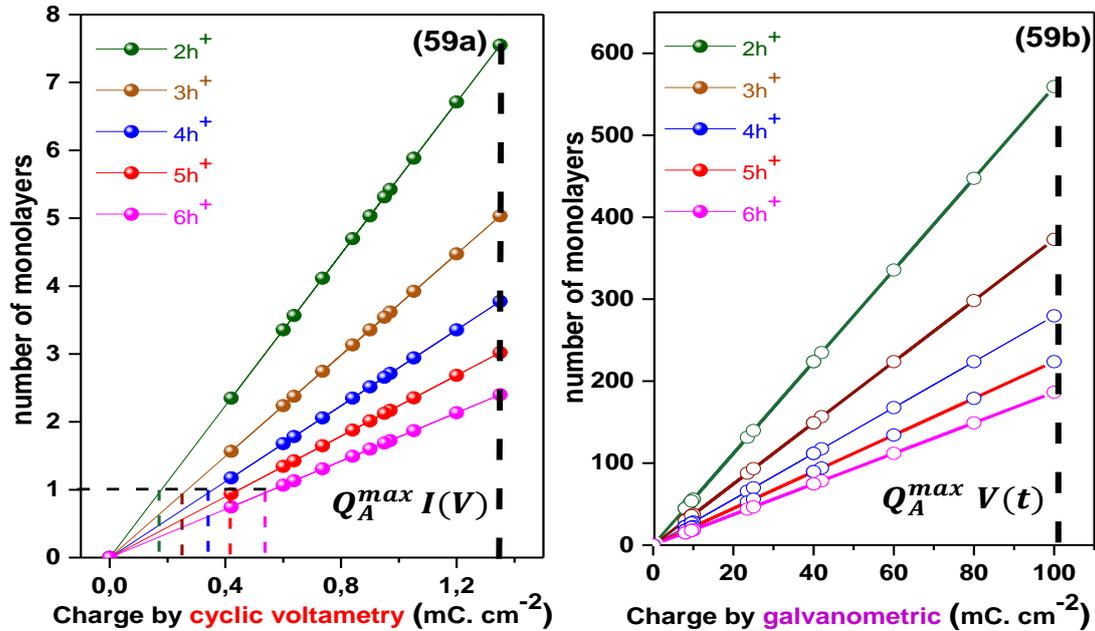
La charge minimale obtenue est de $0.42 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette charge minimale sera déterminante pour l'estimation du nombre de porteurs intervenant dans l'anodisation, si la passivation est démontrée couvrante en XPS.

Dans H_2SO_4 , il est connu que la dissolution totale d'InP fait intervenir un mécanisme à 6 trous, telle que :



La charge minimale pour dissoudre la première couche d'InP d'épaisseur à 0.30 nm est estimée à $0.56 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Or, on constate que cette charge est supérieure à la charge minimale obtenue par voltamétrie cyclique ($0.42 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$). En tenant compte des charges anodiques obtenues des deux techniques de passivation, une simulation de l'épaisseur de la monocouche dissoute est nécessaire et effectuée sur la figure 59a. L'étude est basée sur un nombre de trous $n_{h^+} \leq 6$ ($n_{h^+} = 2, 3, 4, 5 \text{ et } 6$), telle que :





Figures 59 (a) et (b) : (a) - Simulation du nombre de monocouche en fonction de la charge obtenue par voltamétrie cyclique et (b) - par galvanométrie sur n-InP 10^{15} .

La linéarité entre N_{mc} et Q_A permet de déduire la charge minimale nécessaire pour dissoudre une monocouche. Cette charge est reportée sur le tableau 24 :

n_{h^+}	2	3	4	5	6
Q_A^{mc} ($mC.cm^{-2}$)	0.17	0.25	0.33	0.42	0.56

Tableau 24 : Charge minimale déduite de la simulation nécessaire pour la formation d'une monocouche sur InP.

L'analyse du tableau 24, suggère une très faible charge $Q_A^{mc} < 0.56 mC.cm^{-2}$ pour dissoudre une monocouche d'InP pour $n_{h^+} < 6$. On constate aussi que la charge obtenue de minimum $0.42 mC.cm^{-2}$ en voltamétrie cyclique correspond à la charge nécessaire pour dissoudre une monocouche d'InP en impliquant $5h^+$. Cependant cette faible charge permet-elle d'obtenir une monocouche qui recouvre la totalité du SC ? Seules les analyses XPS peuvent vérifier cette hypothèse.

À partir de la figure 59a, nous pouvons également observer que le nombre de monocouches dissoutes varie directement avec le nombre de trous et la charge anodique impliqués.

- En voltamétrie cyclique, le nombre de monocouches maximales noté N_{mc}^{max} pour une charge maximale $Q_A^{max I(V)} = 1.35 mC.cm^{-2}$ est relevé sur le tableau 25 :

n_{h^+}	2	3	4	5	6
$N_{mc}^{max} I(V)$	7-8	5	3-4	2-3	2

Tableau 25 : Nombre de monocouches maximales obtenues par voltamétrie cyclique déduit de la simulation (figure 59 (a)).

- En galvanométrie, N_{mc}^{max} est relevé sur le tableau 26 :

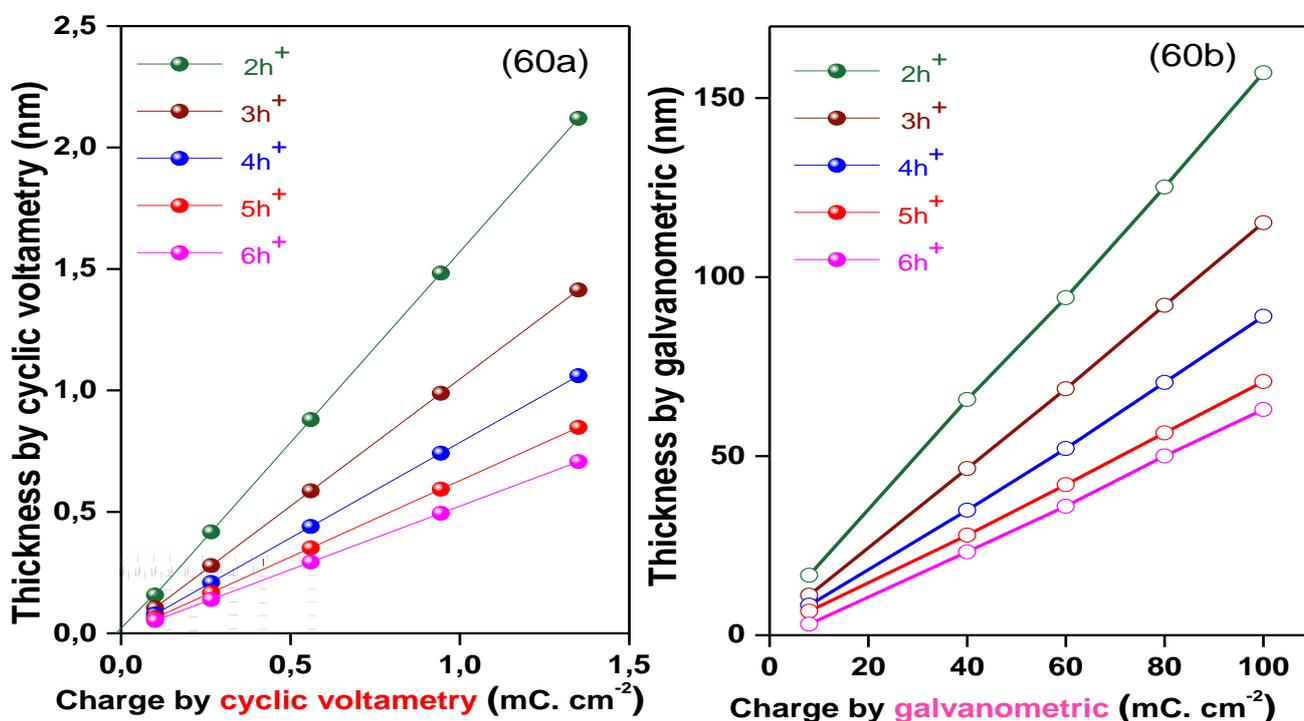
n_{h^+}	2	3	4	5	6
$N_{mc}^{max} V(t)$	180	200	280	350	550

Tableau 26 : Nombre de monocouches maximales obtenues par galvanométrie déduit de la simulation sur la figure 59b.

On remarque que le nombre de monocouches en galvanométrie est très important soit :

$$N_{mc}^{max} I(V) < 23 \times N_{mc}^{max} V(t) \quad Eq. 65$$

De nouveau, on s'interroge sur l'épaisseur d'InP qui a été dissoute. Une simulation de cette épaisseur d'InP selon les deux techniques de traitement anodique est réalisée sur la figure 60 (a) et (b).



Figures 60 (a) et (b) : (a) - simulation de l'épaisseur d'InP dissoute en fonction de la charge anodique par voltamétrie cyclique et par (b) - galvanométrie sur n-InP 10¹⁵.

Sur les figures 60 a et 60b, on déduit une épaisseur de la monocouche dissoute de 0.26 nm. On constate que l'épaisseur totale d'InP dissoute serait de l'ordre de 1 à 2 nm par voltamétrie cyclique pour 1 à 2 monocouches. Tandis qu'elle serait de l'ordre de 50 à 170 nm par galvanométrie pour 200 à 600 monocouches. Cette épaisseur dissoute représente-t-elle l'épaisseur du film, car obtenir des centaines de monocouches est inconcevable dans nos conditions ? Par conséquent, l'estimation du nombre de monocouches indique que le nombre de h⁺ impliqué dans l'anodisation dépend de la technique utilisée, ce qui est difficile à envisager. Dans cette simulation, il est important de rappeler que nous n'avons pas tenu

compte des réactions secondaires possibles. Un tel écart en épaisseur pourrait à nouveau suggérer que le mode galvanostatique facilite l'accès aux réactions secondaires, d'où la surestimation de l'épaisseur du film.

Seules les analyses XPS peuvent confirmer :

- Le taux de couverture (θ) du film
- La nature chimique du film
- L'accès à la matrice d'InP, qui pourrait donner des hypothèses quant à l'épaisseur du film.

Ces informations nous permettront de discuter sur la nature des réactions secondaires lors des traitements électrochimiques.

III. Etude XPS du substrat d'InP avant et après une anodisation dans l'ammoniac liquide

La caractérisation électrochimique d'InP dans l'ammoniac liquide ($I(V)$, $V(t)$ et $C^{-2}(V)$) se traduit par des modifications à l'interface InP/NH₃ liquide. Ces modifications interfaciales peuvent s'interpréter comme la formation d'une couche en surface d'InP. Cet électrodépôt sur n-InP 10¹⁸ a fait l'objet d'études approfondies dans le groupe EPI. La formation de la liaison $-P = N -$ est mise en évidence. Le phosphore est apporté par le substrat et l'azote est issu de l'électrolyte. Ce film est de type polyphosphazène. Pour confirmer la présence et la composition chimique de ce film, les analyses électrochimiques (*in situ*) précédemment décrites sont couplées à des analyses de surface (*ex situ*) en XPS. Les échantillons sont alors analysés avant et après traitements dans l'ammoniac liquide.

III.1. Caractérisations XPS d'InP avant et après traitement anodique.

Avant analyse XPS, chaque substrat d'InP 10¹⁵ non modifié est traité chimiquement en milieu acide (immersion dans l'acide chlorhydrique (HCl) 3M pendant 5 min, rinçage à l'eau ultrapure et séchage sous flux d'Argon). L'acide chlorhydrique permet de dissoudre l'oxyde natif d'InP [5].

III.1.1. Etude du survey

Le Survey est généralement le premier spectre acquis. Par l'utilisation de l'anode RX, le spectre balaie toute la gamme accessible en énergie. Il permet d'observer directement la nature du substrat et le premier comportement associé en cas d'une contamination ou d'une modification interfaciale de l'échantillon. La figure 61 montre le spectre XPS global d'un substrat d'InP avant traitement anodique dans l'ammoniac liquide.

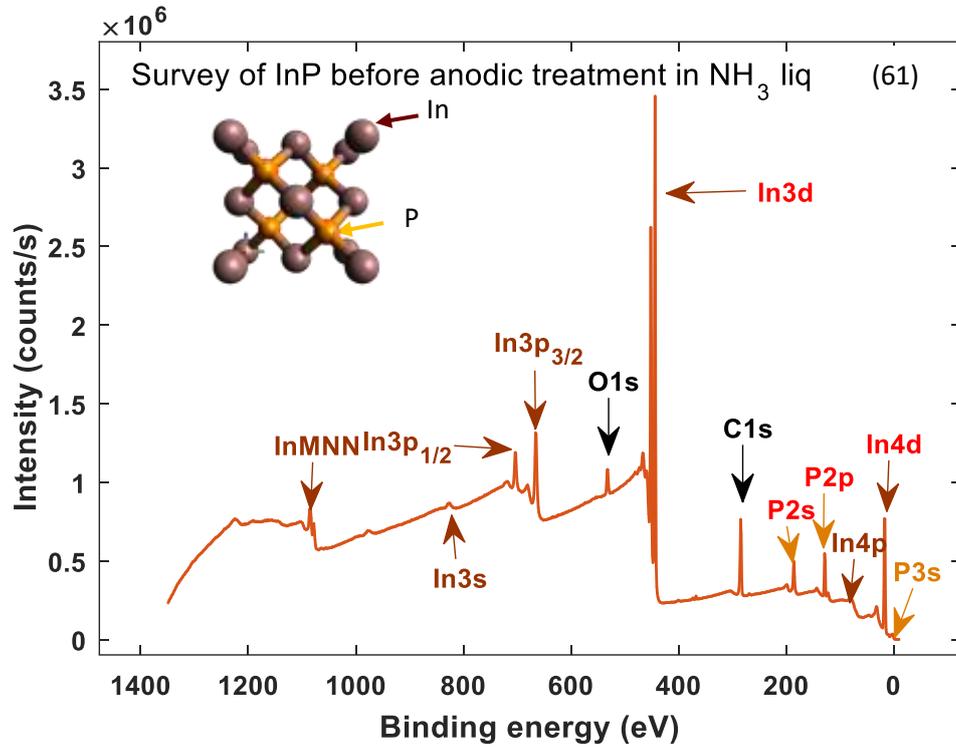


Figure 61 : Spectre XPS global dit « survey » d'un substrat d'InP 10¹⁵ avant traitement électrochimique avec identification des raies associés.

Sur la figure 61, la gamme d'énergie couverte par cet enregistrement s'étend de -5 eV à 1380 eV . La correspondance en énergie de chaque photopic et la transition Auger sont reportées dans le tableau 27. Le pourcentage atomique et la largeur à mi-hauteur des pics principaux de chaque élément sont additionnés. Ce sont les photopics qui vont être analysés tout au long de cette étude.

Photopic	Energie de liaison (eV)	FWHM (eV)	Pourcentage atomique (%)
<i>InMNN</i>	1088	—	—
<i>In3s</i>	825.10	—	—
<i>In2p_{1/2}</i>	701	—	—
<i>In2p_{3/2}</i>	668	—	—
<i>O1s</i>	531	—	17.90
<i>In3d_{5/2}</i>	452.40	0.92	16.90
<i>In3d_{3/2}</i>	444.90		
<i>C1s</i>	284	—	48.10
<i>P2s</i>	187.10	—	—
<i>P2p_{1/2}</i>	130	0.74	17
<i>P2p_{3/2}</i>	129		
<i>In4p</i>	86.10	—	—
<i>In4d</i>	16	—	—
<i>P3s</i>	2.10	—	—

Tableau 27 : Indexation des photopics sur n-InP 10¹⁵ avant traitement électrochimique accompagné de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et du pourcentage atomique des éléments atomiques clés.

On observe donc la présence de tous les pics relatifs à l'indium ($3s, 3p, 3d, 4p, 4d$ et la transition Auger $InMNN$) et au phosphore ($2s, 2p, 3s$) aux énergies de liaisons qui leur sont propres. La présence de pics intenses d'indium et de phosphore traduit qu'ils sont les éléments majeurs de l'échantillon. La composition chimique obtenue (ratio In/P égal à 1) confirme le réseau matriciel du SC : InP. D'autres éléments tels que le carbone ou l'oxygène informent sur les contaminations inhérentes au passage à l'air de l'échantillon avant analyse (espèces physisorbées / contamination carbonée). On note que le pourcentage atomique du phosphore et d'indium est inférieur à 50 %. Cela est due à la présence non négligeable de cette contamination carbonée et oxygénée.

La comparaison des surveys avant/après une modification électrochimique dans NH_3 liquide est présentée sur la Figure 62.

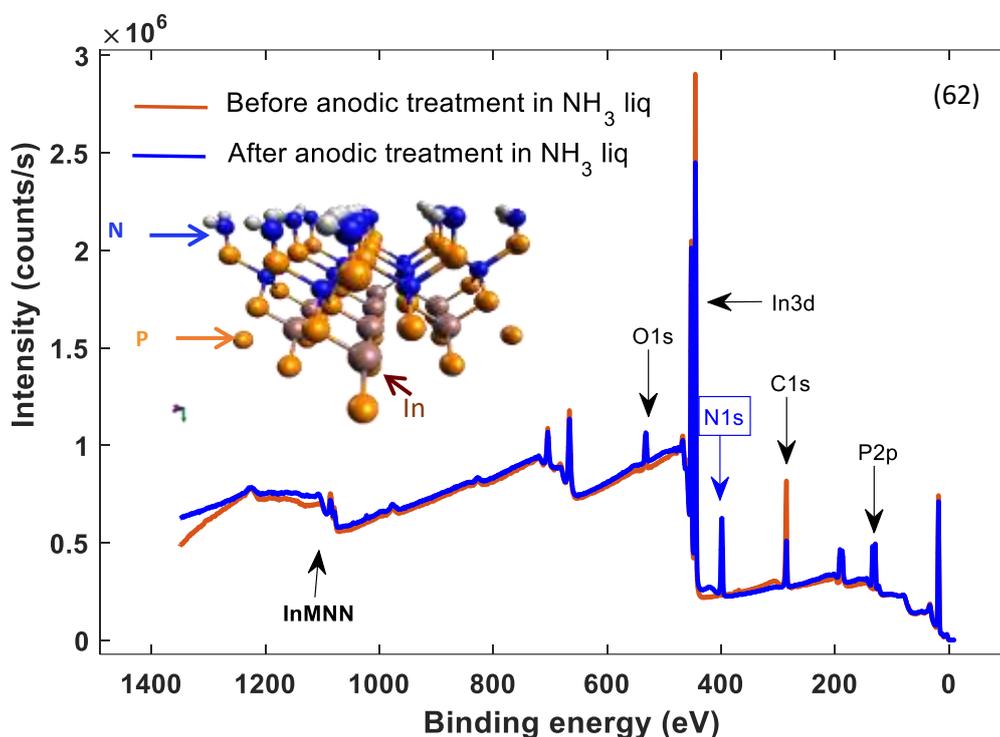


Figure 62 : Surveys d'InP avant et après un traitement anodique obtenus dans NH_3 liquide.

Sur cette figure 62, on observe que la réponse associée aux pics du substrat d'InP après traitement anodique est maintenue. Cependant, on note une diminution de l'intensité des pics de tous les éléments. On parle d'un effet d'écrantage certainement due à la présence d'un film mince (nanométrique) en surface d'InP. Une nouvelle contribution apparaît aux alentours de 400 eV . Elle est signe d'une modification de la surface d'InP. Elle correspond à la position en énergie de liaison de l'azote.

III.1.2. Identification des signatures du substrat servant de référence

- Les raies d'indium.

Le spectre du niveau de cœur $In3d$ d'InP avant traitement électrochimique et après traitement acide HCl 3M est présenté sur la figure 63. La reconstruction du spectre est également intégrée dans cette figure.

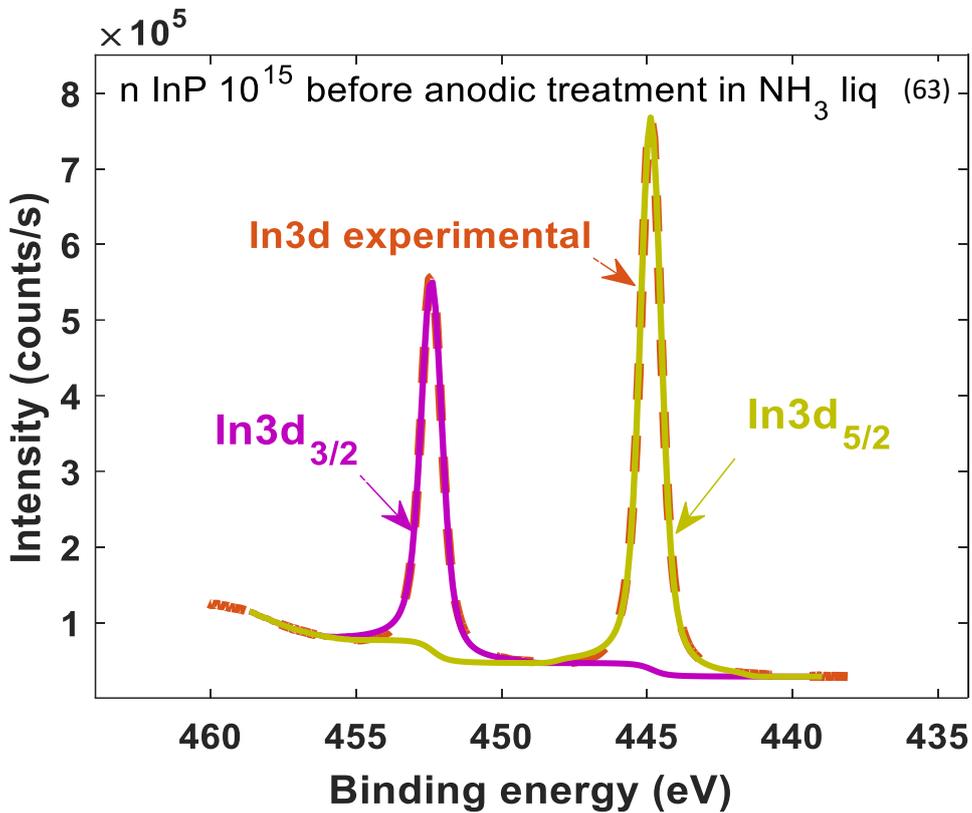


Figure 63 : Spectre du niveau de cœur $In3d$ d'un substrat d' InP avant traitement anodique dans NH_3 liquide, et après passage dans HCl 3M (pointillés) et sa reconstruction.

Sur la figure 63, on observe un doublet de l' $In3d$. Il possède deux contributions $In3d_{5/2}$ et $In3d_{3/2}$ nettement séparées et sont situées respectivement à 444.90 eV et 452.40 eV . Ce spectre de l' $In3d$ peut être reconstruit par deux pics symétriques de largeurs à mi-hauteurs identiques (0.92 eV). Le rapport d'aire sous pic est de $3 : 2$, ce qui indique un couplage spin-orbite.

Le spectre de la transition Auger $InMNN$ est présenté sur la figure 64.

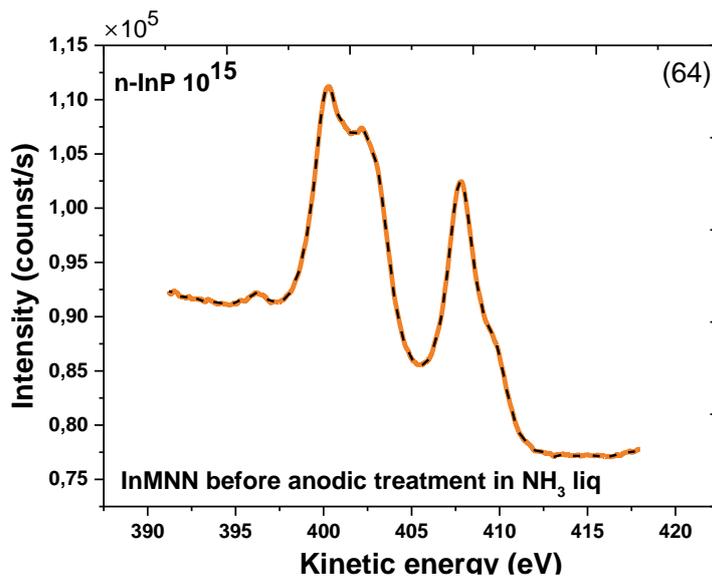


Figure 64 : Spectre Auger de l'indium (transition MNN) avant traitement anodique dans NH_3 liquide, et après passage dans HCl 3M (pointillés).

Sur la figure 64, à une énergie cinétique relativement faible de 400 et 408 eV, on observe le massif de l'Auger de l'indium de transition MNN. L'étude de la transition Auger d'indium donne une information complémentaire au photopic principal (In3d). Il apporte une information plus précise sur l'état d'oxydation en surface, car le libre parcours moyen des électrons issus de la transition Auger est faible. D'après la littérature, le spectre de la transition Auger de l'indium est constitué de deux pics qui lui sont propres [8 ; 41 ;42], ce qui est le cas sur cette figure 64.

- **Les raies du phosphore.**

Sur la figure 65, est présentée le spectre du niveau cœur P2p.

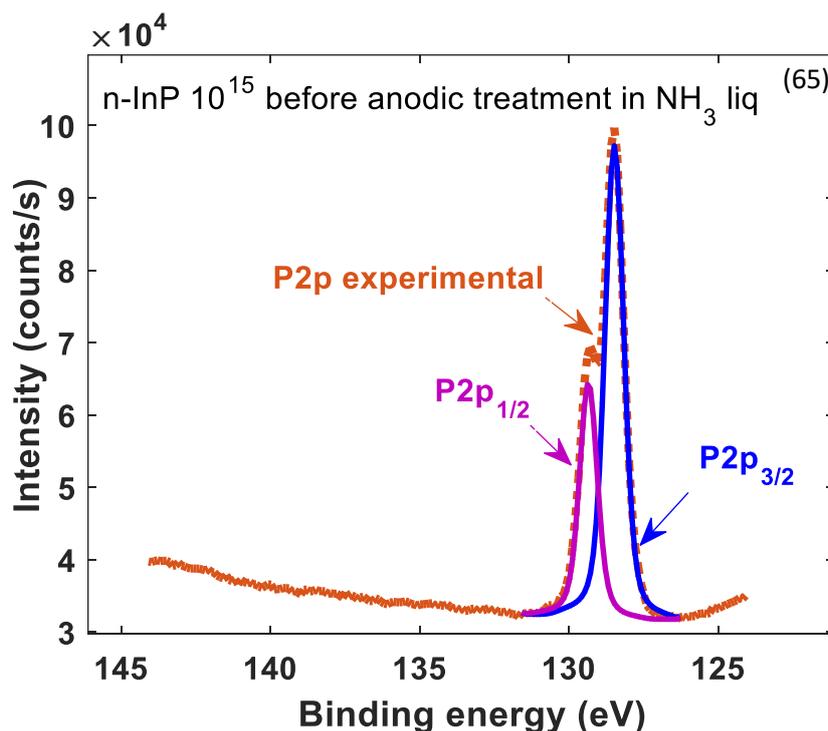


Figure 65 : Spectre du niveau cœur P2p d'un substrat d'InP avant traitement anodique dans NH₃ liquide, et après passage dans HCl 3M (pointillés) et sa reconstruction.

L'enregistrement du spectre du phosphore P2p fait apparaître un doublet avec ses contributions $P2p_{3/2}$ et $P2p_{1/2}$ situées à 129 eV et à 130 eV respectivement. La largeur à mi-hauteur de chaque pic est fixée à 0.76 eV après la reconstruction du spectre P2p. Le rapport d'aire sous pic de $P2p_{3/2}$ sur $P2p_{1/2}$ est à 2 :1, ce qui indique un couplage spin-orbite. La position en énergie de liaison extraite est caractéristique d'un phosphore appartenant à la matrice d'InP [10 ; 11]. Par la suite, nous utiliserons la notation P_{129} pour désigner ce doublet.

- **La bande de valence.**

À faible énergie de liaison, il est possible de collecter les électrons de la BV qui renseigne sur la position du maximum de la bande de valence (VBM) par rapport au niveau de Fermi. Le spectre de la valence est présenté sur la figure 66.

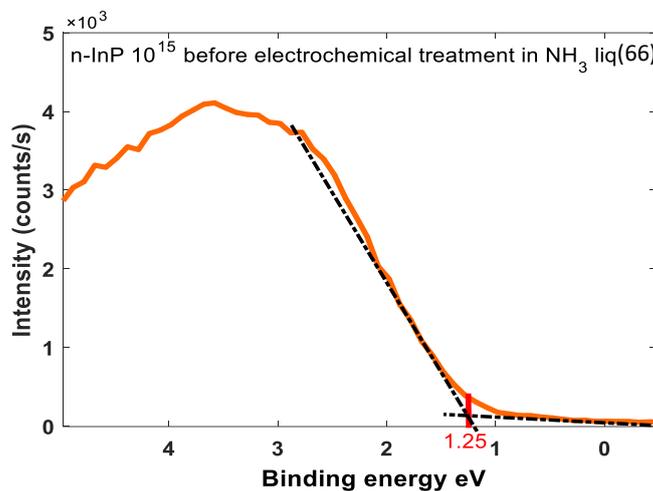


Figure 66 : Spectre de la bande de valence avant traitement anodique dans NH_3 liquide, et après passage dans HCl 3M.

On remarque sur ce spectre que les premiers électrons collectés ont une énergie de liaison d'environ 1.25 eV. Ce gap entre le VBM et le niveau de Fermi (0 eV) confirme le caractère semiconducteur du substrat.

- Les raies du carbone et de l'oxygène.

L'intérêt porté à l'analyse des spectres du C_{1s} et du O_{1s} réside dans l'évaluation du taux d'espèces physisorbées par InP (de contamination carbonée en surface). En forte concentration, cette contamination de surface peut masquer les autres éléments. Cela rend l'analyse plus délicate. Le niveau de cœur du carbone C_{1s} et la reconstruction sont représentés sur la Figure 67.

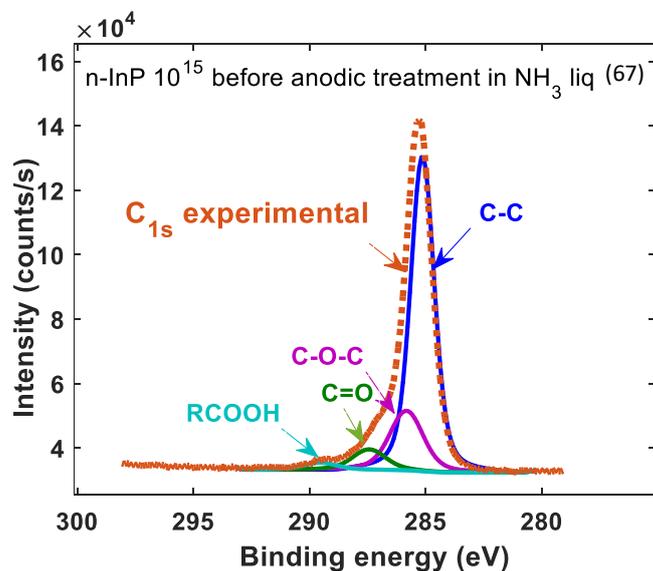
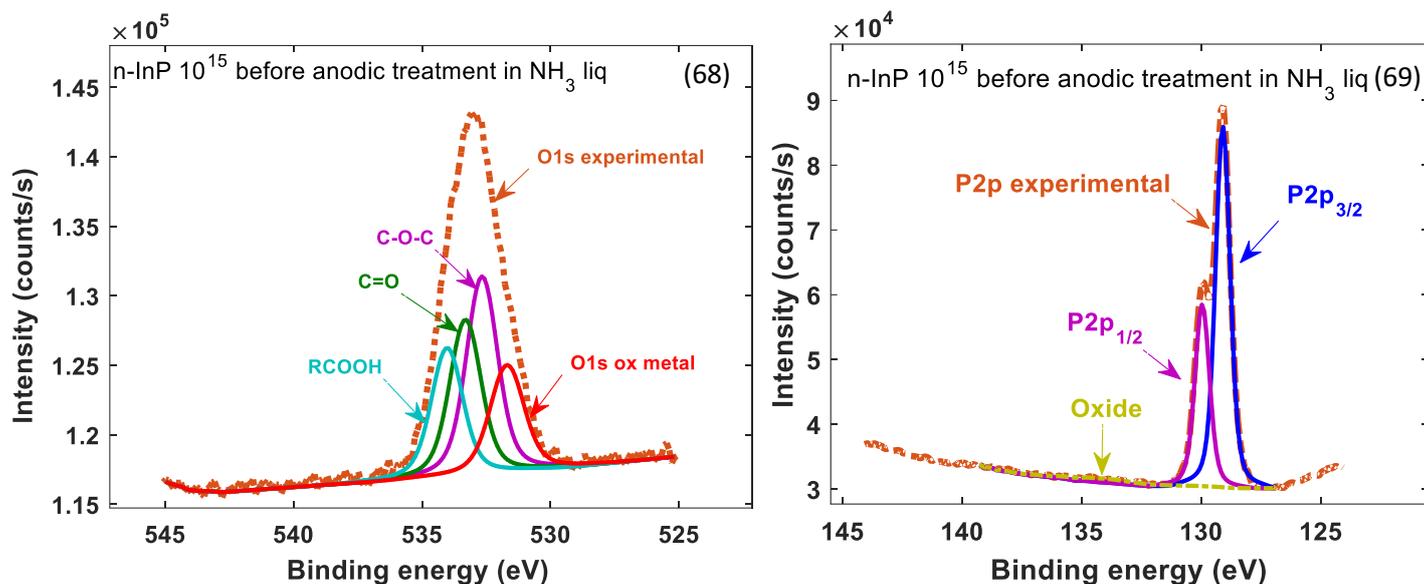


Figure 67: Spectre du C_{1s} avant anodisation dans NH_3 liquide, et après passage dans HCl 3M (pointillés) et sa reconstruction.

La reconstruction du carbone nécessite quatre contributions. Leurs positions et largeurs à mi-hauteur sont reportées dans le tableau 28. Elles sont associées aux quatre environnements chimiques typiques du carbone de contamination, qui sont : $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ [8 ;41 ;42]. Elles sont liées à l'oxygène. Sur la figure 68 est représentée le spectre de niveau de cœur de l'oxygène O_{1s} et sa reconstruction. Cependant, il est connu que l'oxygène a deux contributions. Une partie participe à la contamination (avec le

carbone). Cette contribution est située à haute énergie de liaison ($> 532 \text{ eV}$). L'autre partie peut être engagée dans l'oxydation superficielle d'InP à basse énergie de liaison ($531,70 \text{ eV}$), comme démontré sur la figure 69.



Figures 68 et 69 : (68) - Spectre du niveau de cœur O1s et (69) - spectre du niveau de cœur P2p avant traitement anodique dans NH_3 liquide, et après passage dans HCl 3M (pointillés) et leur reconstruction.

Le tableau 28 ci-dessous récapitule l'énergie de liaison et la largeur à mi-hauteur de C1s et O1s.

Types de liaisons	Energie de liaison (eV) contribution C_{1s}	FWHM (eV)	Energie de liaison (eV) contribution O_{1s}	FWHM (eV)
-C - C -	285.10	1.20	-	-
O_{1s} ox métal	-	-	531.70	1.65
-C - O - C -	285.80	1.30	532.60	1.65
-C = O	287.40	1.50	533.30	1.65
-COOH	289.50	1.55	534	1.65

Tableau 28 : Energie de liaison des pics permettant de reconstruire les pics du carbone et de l'oxygène.

III.1.3. Signatures d'un cas idéal d'InP modifié dans l'ammoniac liquide

D'un point de vue électrochimique, le traitement anodique d'un échantillon dans NH_3 liquide est connu pour favoriser sa modification interfaciale (modification des signatures électrochimiques). Dans cette partie, nous nous intéressons aux signatures XPS après traitements anodiques.

- Raie de l'azote.

La figure 70 présente le spectre en haute résolution de l'azote $\text{N}1s$ et sa reconstruction, nouvel élément apporté par le traitement électrochimique dans NH_3 liquide.

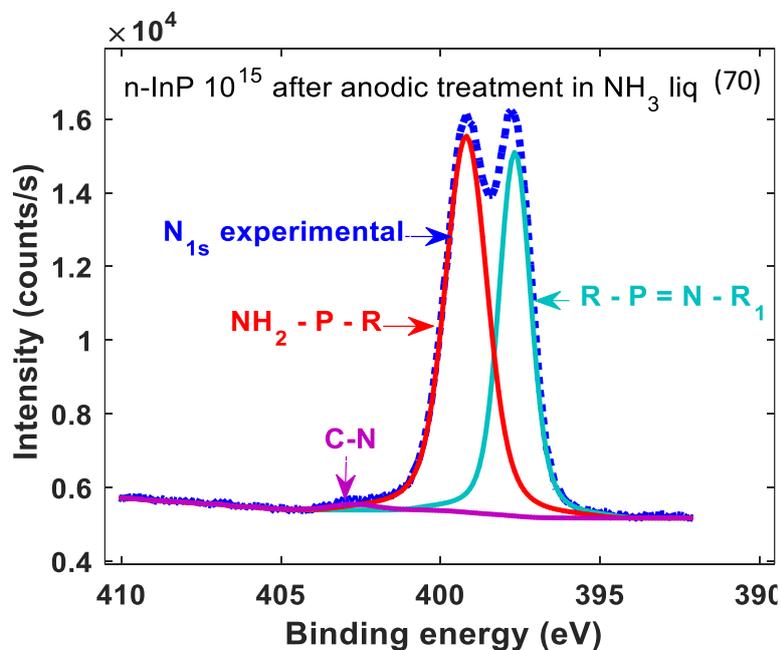


Figure 70 : Spectre du niveau de cœur N_{1s} d'un substrat d'InP après traitement anodique dans l'ammoniac liquide sur n-InP 10^{15} (pointillés) et sa reconstruction.

Ce niveau de cœur peut se décomposer en deux contributions majoritaires d'énergies de liaisons très proches. Ces contributions se situent à 397.70 et 399.20 eV. Les attributions respectives sont des azotes divalents « $-P - N^b = P -$ » et trivalents « $H_2N^a - P -$ ». Pour la reconstruction du spectre N_{1s} , les largeurs à mi-hauteur sont respectivement à 1.26 eV et 1.36 eV. Cependant, les aires sous pics obtenues sont relativement proches, ce qui établit selon la thèse de Christian Njel [8], un mécanisme de croissance très contraint d'un film de polyphosphazène. En d'autres termes, ces deux environnements chimiques apparaissent équitablement dès le début de la formation du film et continuent progressivement à croître jusqu'à obtenir un film couvrant. Par contre, étant donné que l'hydrogène n'est pas détectable en XPS, une étude de la chimie de coordination de l'extrémité de l'azote trivalent sera réalisée dans le chapitre IV.

Certains spectres présentent une contribution supplémentaire, minoritaire à 401.80 eV [39]. Une hypothèse consistait à considérer un résidu de bromure laissé en surface d'InP car le procédé électrochimique nécessitait l'utilisation de NH_4Br . Cependant, le Br n'est pas détecté lors de l'analyse XPS. Une deuxième hypothèse a été envisagée en se basant sur la littérature qui évoque une possibilité de formation d'une liaison $-C - N -$ à cette position en énergie. Malgré un recouvrement avec la contribution des liaisons $C - O - C$ du pic C_{1s} , cette attribution est possible d'autant plus que les pourcentages atomiques dédiés à ces contributions dans le tableau 15, montrent cette possibilité et cette faisabilité.

- Les raies de l'indium.

La figure 71 montre la comparaison des spectres d' In_{3d} avant et après traitement électrochimique et leurs reconstructions.

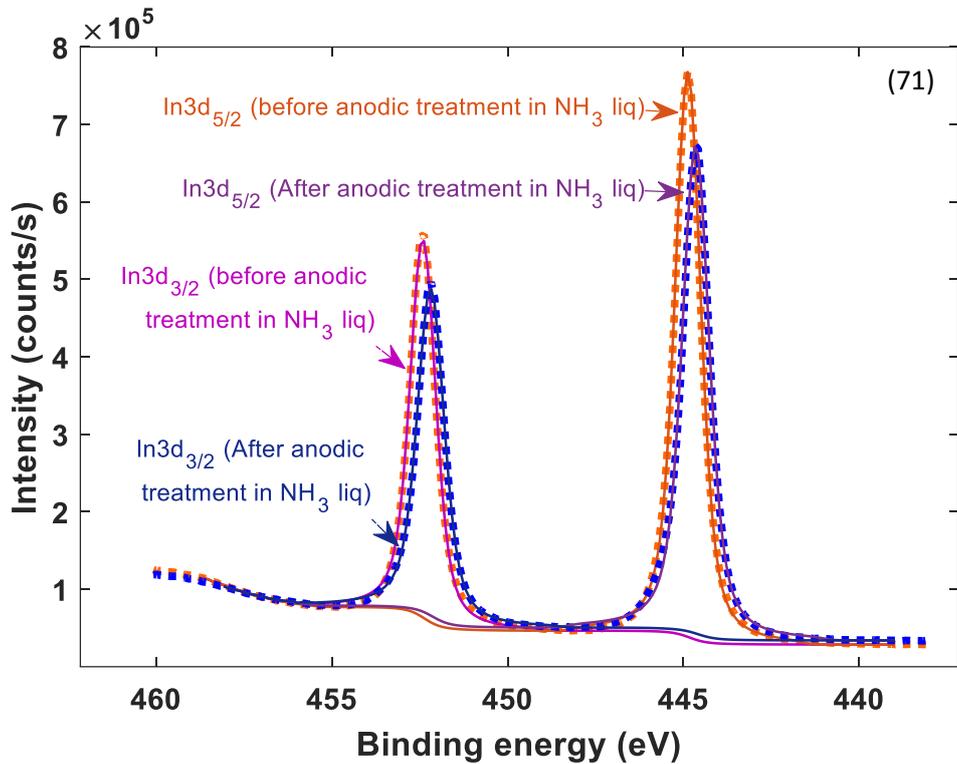


Figure 71 : Spectres normalisés du niveau In3d de n-InP 10^{15} avant et après traitement anodique dans NH_3 liquide (en pointillées) et leurs reconstructions.

Le doublet de l'indium In3d après traitement électrochimique est très similaire à celui du substrat. Un décalage de 0.20 eV vers les basses énergies de liaison est observé. Les photopics $\text{In}3d_{5/2}$ et $\text{In}3d_{3/2}$ sont donc détectés respectivement à 444.70 eV et 452.20 eV . Notons que, ce glissement vers les basses énergies sera discuté plus tard dans ce chapitre. Les photopics peuvent être reconstruits avec des contributions symétriques de largeurs à mi-hauteurs identiques à celle du substrat, de 0.92 eV . De nouvelles contributions n'apparaissent pas. Cela veut dire que le film n'est pas oxydé.

Pour confirmer l'état désoxydé de In3d, sur la figure 72 est représentée la comparaison des spectres du massif Auger de l'indium InMNN avant et après traitement anodique.

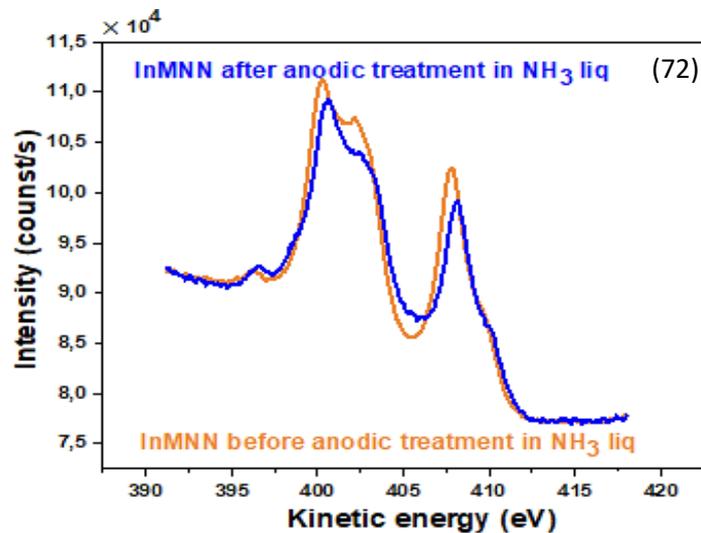


Figure 72 : Spectres normalisés de la transition Auger d'indium (MNN) avant et après traitement anodique dans NH_3 liquide.

Les transitions Auger de l'indium après traitement anodique sont détectées à la même énergie cinétique que pour le substrat non modifié. Ainsi, la matrice d'InP ne semble pas être impactée par l'anodisation. Aucun épaulement spécifique traduisant la présence d'oxyde natif n'est observé. Ceci révèle le caractère protecteur du film contre les oxydes.

- Les raies du phosphore.

La figure 72 présente le spectre en haute résolution du P2p obtenu avant et après l'anodisation avec leur reconstruction :

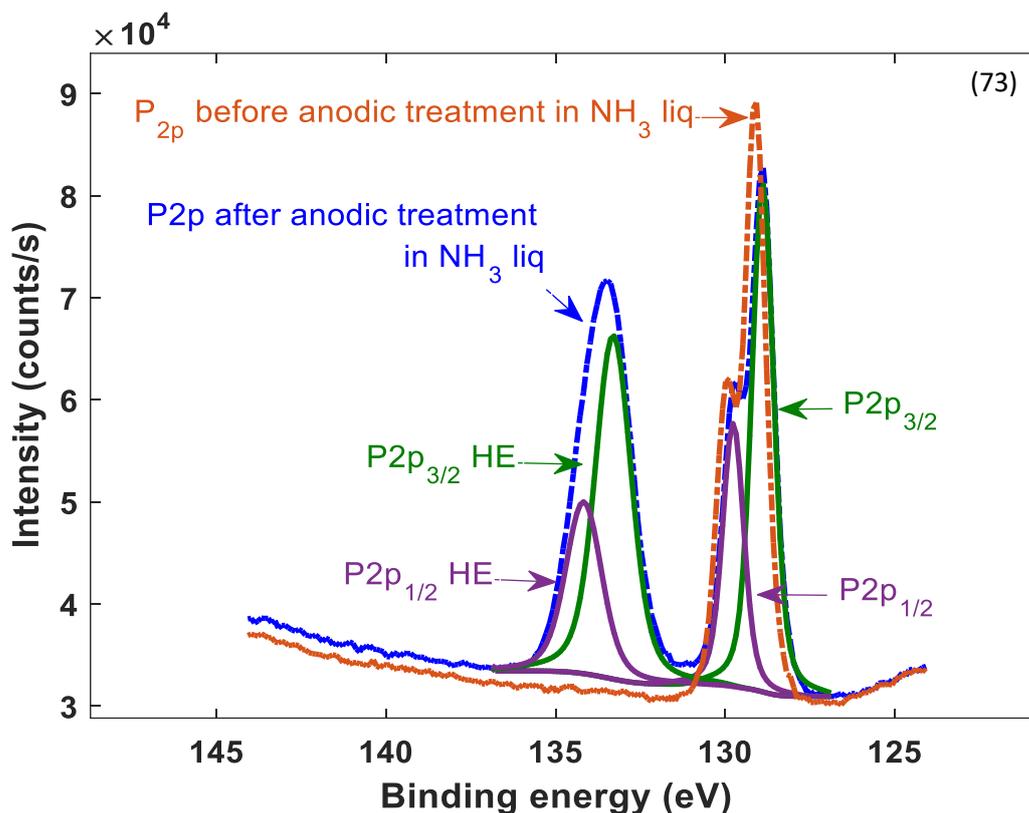


Figure 73 : Spectres normalisés du niveau cœur P2p de n-InP 10^{15} avant et après traitement anodique par voltamétrie cyclique dans NH_3 liquide (pointillés) et leur reconstruction.

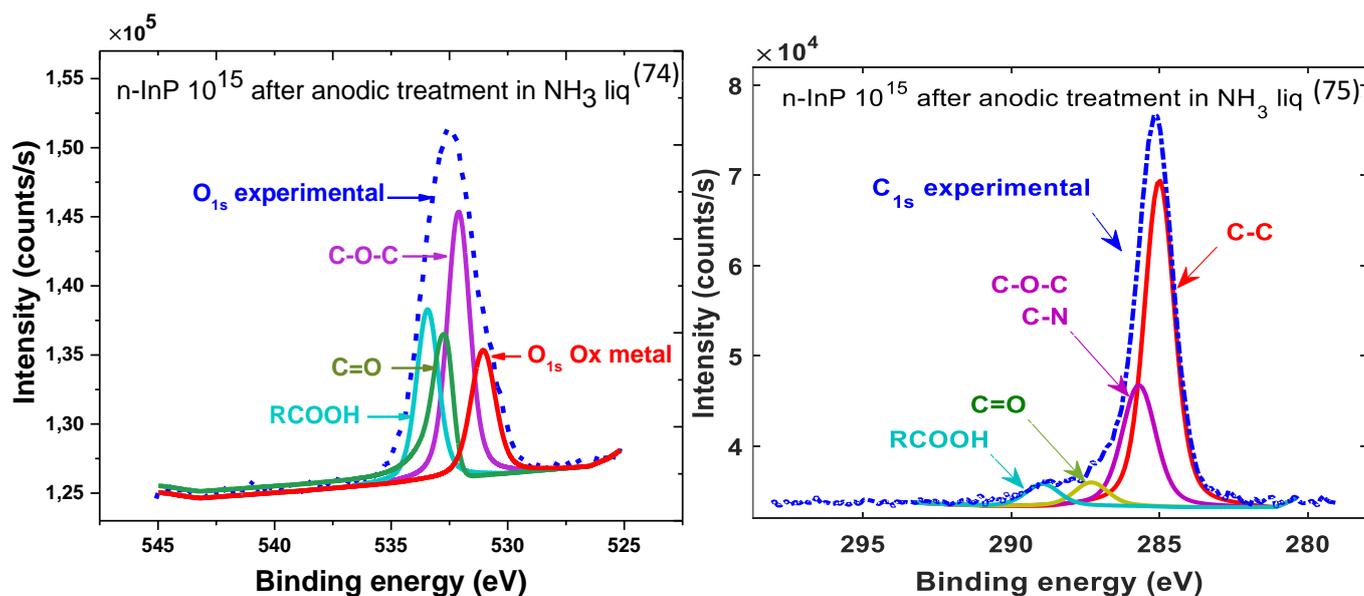
Après traitement électrochimique, on retrouve à basse énergie de liaison la signature du phosphore de matrice du substrat d'InP. Il s'agit du doublet de pics $P2p_{3/2}$ et $P2p_{1/2}$. Ils sont détectés respectivement à 130 eV et 128.90 eV . La reconstruction des pics s'effectue avec les mêmes largeurs à mi-hauteurs (0.77 eV). Le même rapport d'aire sous pics ($2 : 1$) est vérifié. Ces résultats sont en parfaits accords avec ceux de l'indium.

L'analyse XPS (figure 73) montre clairement l'apparition d'une nouvelle contribution à haute énergie de liaison centrée à 133 eV . Sa reconstruction est possible avec un doublet de spin-orbite 1.20 eV . On retrouve $P2p_{3/2} \text{ HE}$ et $P2p_{1/2} \text{ HE}$, mais à des énergies différentes de celles du P_{129} . Les nouvelles énergies de liaison respectives sont de 134.50 eV et 133.30 eV . Par la suite, ce doublet sera nommé P_{133} . Leur largeur à mi-hauteur devient 1.26 eV . Le rapport des aires sous les pics est maintenu à 2 confirmant le couplage spin-orbite. Ces contributions $P2p_{3/2} \text{ HE}$ et $P2p_{1/2} \text{ HE}$ peuvent être associées aux deux environnements

chimiques de l'azote décrits précédemment : $-P - N^b = P -$ » et « $H_2N^a - P -$ ». L'apparition du pic en haute énergie de liaison s'explique par la différence de l'électronégativité des éléments, qui a pour conséquence directe un déplacement chimique. L'électronégativité de l'azote (3.04) est largement supérieure à l'électronégativité du phosphore (2.19) et à celle de l'indium (1.78).

- **Les raies du carbone et de l'oxygène.**

L'analyse XPS du carbone et de l'oxygène de n-InP 10^{15} traité dans NH_3 liquide met en évidence une forte similitude des résultats. Des comparaisons des spectres correspondants avec leurs reconstructions sont présentées sur les figures 74 et 75.



Figures 74 et 75 : (74) – Spectre du niveau cœur $O1s$ et (75) – spectre du niveau cœur $C1s$ d'un substrat d'InP après traitement anodique NH_3 liquide (pointillés) et sa reconstruction.

On retrouve les pics de carbone et de l'oxygène aux mêmes énergies de liaison que celles du substrat. Ils ont une allure similaire. Après la reconstruction des spectres de niveau de cœur $O1s$ et $C1s$, nous pouvons déduire le pourcentage atomique associé à cette contamination avant/après anodisation. Cependant, la reconstruction des spectres $O1s$ et $C1s$ nécessitait l'ajout d'une nouvelle contribution pour que les spectres soient bien ajustés. Cette contribution est celle en $-C - N -$. Cet apport confirme la reconstruction de $N1s$.

- **La quantification des environnements chimiques et les pourcentages atomiques clés à considérer.**

Les éléments chimiques ainsi que leurs caractéristiques considérées au cours de cette thèse sont résumés dans le tableau 29.

<i>Name</i>	Peak BE InP anodisé	Peak BE InP non anodisé	FWHM Ev InP anodisé	FWHM InP non anodisé	Atomic % InP anodisé	Atomic % InP non anodisé
<i>In3d_{5/2}</i>	444.60	444.90	0.92	0.92	7.20	16.90
<i>P2p_{3/2} (P₁₂₉)</i>	128.90	129.10	0.77	0.74	7.70	17
<i>P2p_{3/2} (P₁₃₃)</i>	133.30	—	1.26	—	9.20	—
<i>N1s N=P</i>	397.70	—	1.34	—	9.10	—
<i>N1s NH₂</i>	399.20	—	1.38	—	9.50	—
<i>N1s N-C</i>	402.70	—	1.75	—	0.10	—
<i>Cl1s C-C</i>	285	285.40	1.2	1.60	20.60	33.20
<i>Cl1s C-O-C/C-N</i>	285.70	286.60	1.35	1.60	9.80	11.10
<i>Cl1s C=O</i>	287.30	287.70	1.35	1.70	3.50	3.40
<i>Cl1s RCOOH</i>	288.90	289.30	1.35	1.70	3.40	1.30
<i>O1s C-O</i>	531.20	532.10	1.70	1.24	9.20	11
<i>O1s RCOOH</i>	533.20	534.20	1.59	1.68	7.10	2.60
<i>O1s C=O</i>	532.50	533.20	1.30	1.76	3.50	3.40

Tableau 29 : tableau récapitulatif des éléments clés étudiés de n-InP 10¹⁵ avant et après traitement anodique par voltamétrie cyclique dans NH₃ liquide.

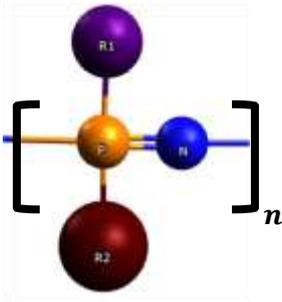
Tout d'abord, il est primordial de considérer les photopics en lien avec la matrice. Le rapport In/P₁₂₉ de 1 signifie que le substrat n'est pas affecté par le traitement anodique. De plus, si ces signaux du substrat d'InP sont détectés, on peut considérer que le film en surface est mince.

Le pourcentage atomique des éléments constitutifs du matériau est deux fois plus important avant le traitement anodique dans l'ammoniac liquide. En effet, le matériau est plus accessible aux rayons-X. Une fois traité dans ce solvant, on constate qu'il y a autant de phosphore en haute énergie de liaison que d'azote divalent et trivalent.

Pour observer la modification surfacique d'InP après traitement anodique et suivre l'évolution de l'interface InP/film, il suffit d'effectuer le rapport atomique des éléments de la matrice à ceux du film. Ces rapports permettent de définir le modèle idéal.

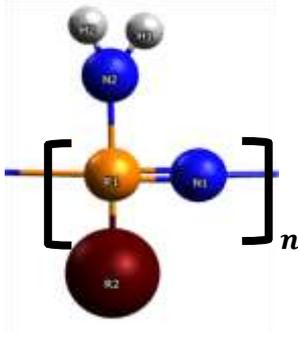
- Définition du modèle idéal

Selon la thèse de Christian Njel,[8] l'analyse XPS de n-InP 10¹⁸ a montré la présence d'une contribution azotée et d'un phosphore de degré d'oxydation III (autre que celui pris dans le réseau InP de la matrice). Il est révélateur d'un traitement anodique. Par hypothèse, la signature du polymère de revêtement est de type polyphosphazène. Le squelette du polyphosphazène est ci-dessous :



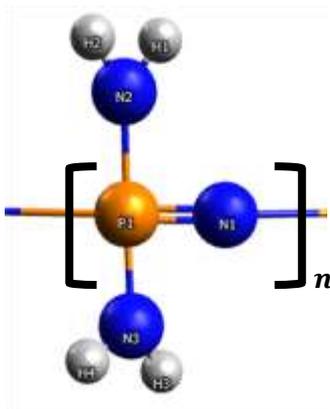
Le polyphosphazène est formé de liaisons phosphore - azote ayant deux autres groupes inorganiques, notés R₁ et R₂ liés au phosphore. Si le rapport de la contribution atomique N/P_{133} est équivalent à 1, le phosphore n'est lié qu'à un seul azote. Et R₁ et R₂ ne contiennent donc pas de fonction azotée (ex : amine, azoté, diazo, nitrile triazène, imine...).

Une identification stricte de R₁ et R₂ est envisageable en considérant simultanément cette configuration squelettique et les rapports atomiques de compositions des éléments (tableau 29).



Si le rapport sous les pics de N/P_{133} est équivalent à 2. Le phosphore est donc lié à 2 atomes d'azotes. L'azote peut être représenté par 2 lobes équivalents. C'est notre cas sur la Figure 70, l'azote N1s présente 2 environnements chimiques distincts. Notre modèle idéal se définit donc selon cette structure.

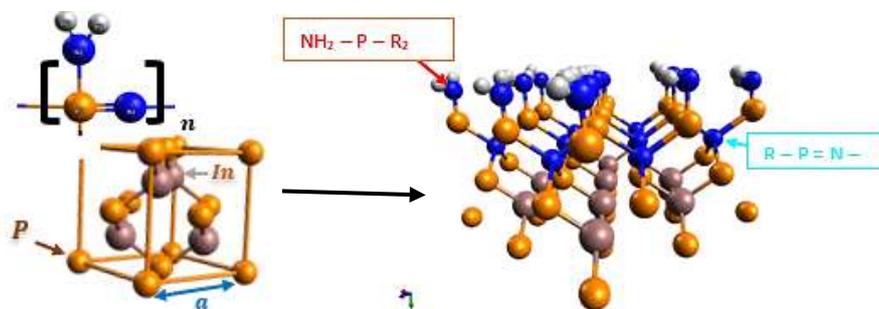
Et finalement un rapport N/P_{133} équivalent à 3, revient à dire que le phosphore est lié à trois fonctions azotées. Cependant, il faut également tenir compte de l'environnement atomique du phosphore observé en XPS. Cette observation permet de déduire qu'il existe un phosphore à basse énergie de liaison strictement lié à la matrice (In/P₁₂₉) et un phosphore à haute énergie de liaison lié au film.



De plus, un rapport N/P_{133} équivalent à 3 est très rarement obtenu selon les résultats d'XPS

Une prévision théorique de la structure selon un **modèle idéal** serait de la forme suivante :

$$\frac{N+P_{133}}{In+P_{129}} = \frac{\text{éléments constitutifs du film}}{\text{éléments constitutifs de la matrice}}$$



Elle met en évidence une liaison $-P - N -$ prise dans la formation du film (squelette du polyphosphazène) et une seconde fonction azotée qui sera en extrême surface (R₁). Cette configuration génère une opportunité de pouvoir fixer la matrice sur la fonction R₂. Les rapports atomiques issus de ce modèle idéal sont reportés dans le tableau 30. Sur ce même tableau, sont comparées les signatures XPS de n-InP 10¹⁵ avant et après un traitement anodique dans l'ammoniac liquide.

Rapport atomique	Modèle idéal n-InP 10 ¹⁵ anodisé	n InP 10 ¹⁵ anodisé	Modèle idéal n-InP 10 ¹⁵ non anodisé	n InP 10 ¹⁵ non anodisé	Observations et interprétations
$\frac{In}{P_{129}}$	1	0.92	1	1	On observe une fluctuation du rapport après anodisation, qui peut s'expliquer par un effet d'écrantage dû au film.
$\frac{P_{133}}{P_{129}}$	1	1.19	—	—	Le rapport est très proche de 1, confirmant la configuration proposée pour un film de type polyphosphazène.
$\frac{N}{P_{133}}$	2	2.02	—	—	Le rapport est équivalent à la valeur idéale, exprimant la présence de deux lobes qui sont identiques. Ainsi, tous les phosphores en haute énergie sont liés à deux types d'azotes (2 nd et 3 rd).
$\frac{N + P_{133}}{In + P_{129}}$	2	1.89	—	—	Ce rapport équivalent informe que le modèle de structuration du film est identique au modèle choisi.

Tableau 30 : Comparaison des rapports atomiques avant et après anodisation à un cas idéal.

III.1.3. Estimation de l'épaisseur de la couche passivante en XPS

Une estimation de l'épaisseur de la monocouche est faisable en XPS par intégration de l'intensité des photopics émis (Eq.28 chapitre I). La résolution de cette équation 66 permet d'établir une relation entre l'intensité du pic de l'indium 3d du substrat I_s , et l'intensité du pic de l'indium 3d après un traitement électrochimique I_0 . Elle est exprimée par la relation suivante [40] :

$$I_s = I_0 e^{-\lambda/d} \quad \text{Eq.66}$$

λ est la profondeur d'échappement des électrons $\lambda = 0.40 \text{ nm}$ [40]. L'épaisseur de la monocouche d du film est estimée à 0.50 nm . Cette épaisseur est proche de celle de la littérature [42 ; 43 ; 44]. Pour un paramètre cristallin d'InP de $1,86 \text{ \AA}$ et pour une liaison P—N de $1,60 \text{ \AA}$, si la liaison P—N est de 90° alors l'épaisseur maximum d'une monocouche du film est estimée à 0.35 nm . Ceci implique qu'une épaisseur de 0.50 nm est largement surestimée. La longueur de diffusion pourrait donc être inférieure à 0.40 nm , car c'est le seul paramètre qui varie dans notre calcul. Cependant, 0.35 nm est en parfaite corrélation avec le résultat obtenu au cours de la dissolution du premier plan atomique par électrochimie. Elle est de 0.26 nm .

$$e_{InP \text{ dissoute}} \approx e_{\text{estimée de la monocouche du film}} \quad \text{Eq.67}$$

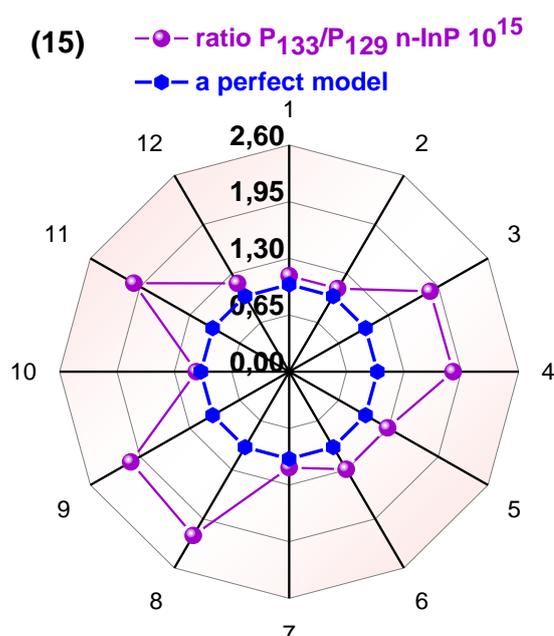
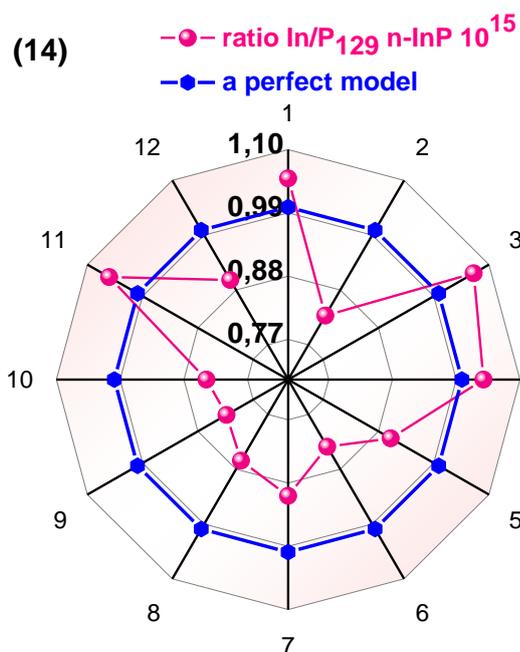
Conclusion partielle : Ces premières analyses XPS mettent en évidence l'apparition de l'azote et un environnement chimique supplémentaire du phosphore après traitement dans NH_3 liquide. En effet, la comparaison d'un substrat nu (traité à l'acide : connu pour dissoudre l'oxyde natif) avec un échantillon anodisé, nous permet de distinguer les réponses émises par le substrat après passivation. Les rapports atomiques obtenus pour n InP 10^{15} anodisé expriment et confirment la présence et la nature d'un film mince en surface de type polyphosphazène. Ces résultats sont cohérents à ceux obtenus pour n InP 10^{18} [5]. On a également estimé qu'une très faible charge (inférieure à 0.50 mC.cm^{-2}) pourrait être suffisante pour élaborer cette couche mince. Il a été aussi observé dans la partie électrochimie, une grande disparité de la charge accumulée au cours d'un traitement anodique (que ce soit en voltamétrie cyclique ou en galvanométrie). Cette disparité au niveau de la charge impacte-t-elle les réponses XPS ? Ainsi, nous allons observer la reproductibilité de ces signatures XPS pour ces différentes charges obtenues. Vont-elles être reproductibles et valider la formation d'un film de type polyphosphazène ?

IV. Reproductibilité des signatures XPS

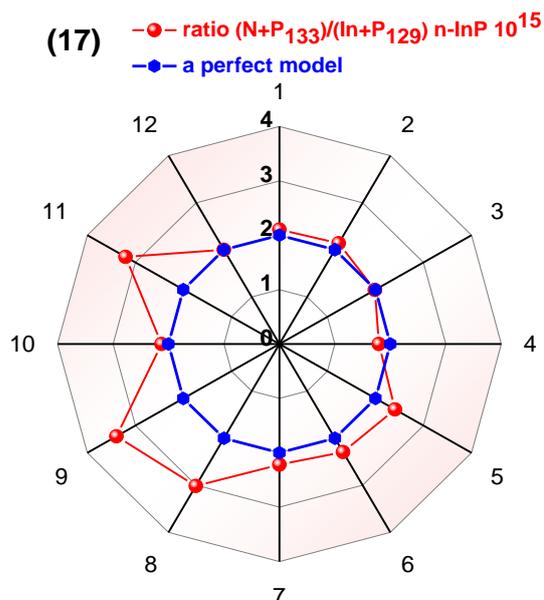
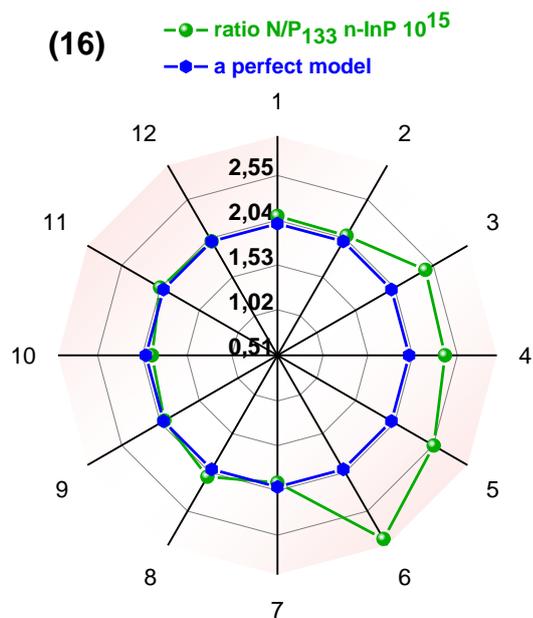
Pour mieux anticiper les signatures XPS, l'étude de la reproductibilité est faite séparément selon la technique de passivation utilisée. La première étude est celle de la voltamétrie cyclique.

IV.1. Reproductibilités des signatures XPS n-InP 10^{15} par voltamétrie cyclique

12 échantillons ont été traités anodiquement dans l'ammoniac liquide par voltamétrie cyclique. Une comparaison des signatures XPS associées à ces échantillons est faite avec celles du modèle idéal sur les diagrammes radar 14 à 17.



Diagrammes radar 14 et 15 : (14) – Etude de la reproductibilité des **rapports atomiques de In/P₁₂₉** et (15) – **de P₁₃₃/P₁₂₉ sur n-InP 10^{15} après traitement anodique par voltamétrie cyclique** dans NH_3 liquide ζ pH = 1.3 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; -55°C . Les rapports atomiques sont comparés à ceux du modèle idéal.

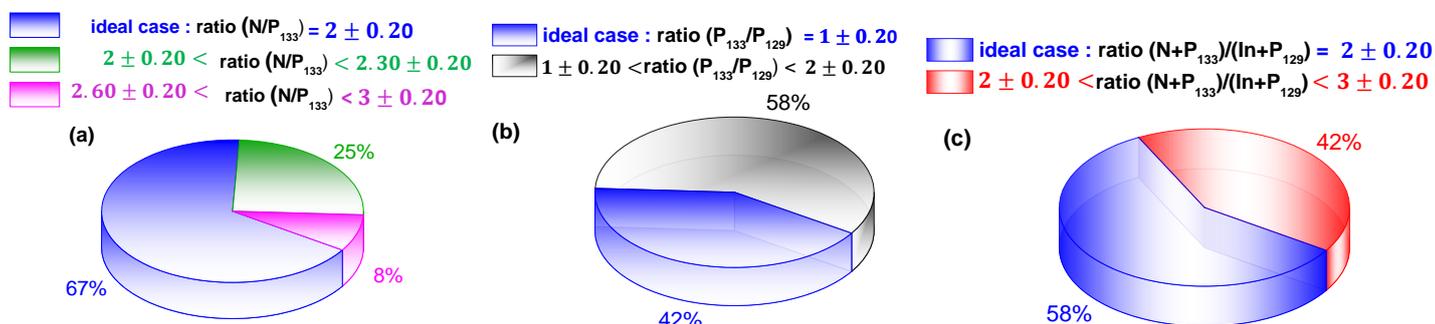


Diagrammes radar 16 et 17 : (16) – Etude de reproductibilité du **rapport atomique de N/P_{133} sur n-InP 10^{15}** et (17) – **du rapport atomique de $(N+P_{133})/(In+P_{129})$ sur n-InP 10^{15}** après traitement anodique par voltamétrie cyclique dans l’ammoniac liquide à pH=1.3 ; $[NH_4Br] = 5.10^{-2} M$; $-55^{\circ}C$. Les rapports atomiques sont comparés à ceux du modèle idéal.

On constate que les rapports atomiques présentent des fluctuations par rapport à ceux du modèle idéal. Pour mieux quantifier cet écart, une étude statistique de ces rapports atomiques est réalisée. Notons que seule l’étude statistique est effectuée dans cette partie. L’explication de l’écart de ces rapports atomiques à ceux du modèle idéal sera minutieusement interprétée dans le chapitre suivant.

Supposons qu’un rapport atomique est proche du modèle idéal si seulement si : $r = x \pm 20\%$. Avec r représentant le rapport atomique obtenu et x la valeur idéale. Les 20 % sont choisis raisonnablement de manière arbitraire.

Sur le diagramme radar 14, l’ensemble des rapports atomiques In/P_{129} est compris entre 0.80 et 1.20. D’après notre hypothèse ces rapports sont acceptables, ce qui n’est pas le cas pour les autres rapports atomiques. Les études statistiques de ces autres rapports sont réalisées sur les diagrammes 1 (a), (b) et (c).



Diagrammes 1 (a) (b) et (c) : études statistiques des rapports atomiques obtenus par XPS.

Pour qu’un échantillon relève du cas idéal, il faut que les trois rapports atomiques ci-dessous soient vérifiés (voir tableau 30). Rappelons que l’obtention d’un rapport atomique $N/P_{133} \sim 2$ indique la présence de 2 environnements chimiques de l’azote. Pour 67 % des échantillons ce rapport est vérifié.

Concernant le rapport atomique P_{133}/P_{129} , seulement 42 % des échantillons sont considérés équivalents au modèle idéal. Néanmoins, pour les 58 % des échantillons restants, l'écart reste faible. Le rapport se situe entre 1 et 2.

Pour le dernier rapport atomique $(N+P_{133})/(In+P_{129})$, la majorité des échantillons est considérée idéale (58%). Et les 42 % ont un rapport qui ne s'éloigne pas trop du modèle idéal entre 2 et 3. En résumé, on reporte sur le tableau 31, le pourcentage des échantillons idéaux.

Rapport atomique	$\frac{P_{133}}{P_{129}}$	$\frac{N}{P_{133}}$	$\frac{N + P_{133}}{In + P_{129}}$
Pourcentage des rapports atomiques de l'échantillon considéré comme idéal (%)	42	66	58

Tableau 31 : récapitulatif des pourcentages des rapports identiques à ceux du modèle idéal de n-InP 10^{15} .

Il est dit que pour qu'un échantillon suive le modèle idéal, il faut que ces trois rapports atomiques soient vérifiés. En mettant en commun ces rapports atomiques, on constate que seulement 42 % des échantillons sont réellement considérés comme identiques au modèle idéal. Pour la majorité des échantillons restants, la différence réside essentiellement sur une légère augmentation de la contribution du P_{133} , ce qui nous renvoie aux résultats électrochimiques. En observant, la comparaison des signatures électrochimiques, plus spécialement la charge accumulée au cours du traitement anodique (diagramme radar 4), on montre une variation de cette charge de 0.42 à 1.40 $mC \cdot cm^{-3}$. Il a été supposé que pour une charge de 0.42 $mC \cdot cm^{-2}$, il faut au minimum $5 h^+$, pour dissoudre une monocouche de n-InP 10^{15} d'épaisseur 0.26 nm.

À une charge anodique sont assimilées deux contributions :

$$Q_A \text{ totale} = Q_A^{\text{Polyphosphazène}} + Q_A^{\text{réactions secondaires}}$$

Pour faciliter nos études, le numéro des échantillons utilisé est le même pour les études statistiques en électrochimie et en XPS. On peut ainsi identifier les 42 % des échantillons qui suivent le modèle idéal. Ce sont les échantillons (1) (2) (7) (10) et (12). En comparant leurs signatures électrochimiques et les signatures XPS, on déduit qu'ils correspondent aux échantillons qui possèdent des charges anodiques les plus faibles de 0.42 à 0.63 $mC \cdot cm^{-2}$. Par conséquent, on détermine $Q_A^{\text{Polyphosphazène}}$ telle que :

$$0.42 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} < Q_A^{\text{Polyphosphazène}} (\text{en voltamétrie cyclique}) < 0.63 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \text{Eq. 68}$$

Ces résultats confirment l'hypothèse de départ. Le mécanisme intervenant lors du traitement anodique fait appel à $5 h^+$ ou $6 h^+$. On suppose alors que pour une charge supérieure à 0.63 $mC \cdot cm^{-2}$, on fait intervenir les réactions secondaires comme l'oxydation de l'ammoniac liquide. Pour confirmer ces résultats, nous souhaitons maintenant observer la reproductibilité des réponses XPS en galvanométrie. En effet,

précédemment, il est démontré que pour cette technique de traitement anodique, la charge obtenue est beaucoup plus importante. Les réponses XPS associées sont-elles en adéquation avec notre hypothèse d'approche sur $Q_A^{Polyphosphazène}$?

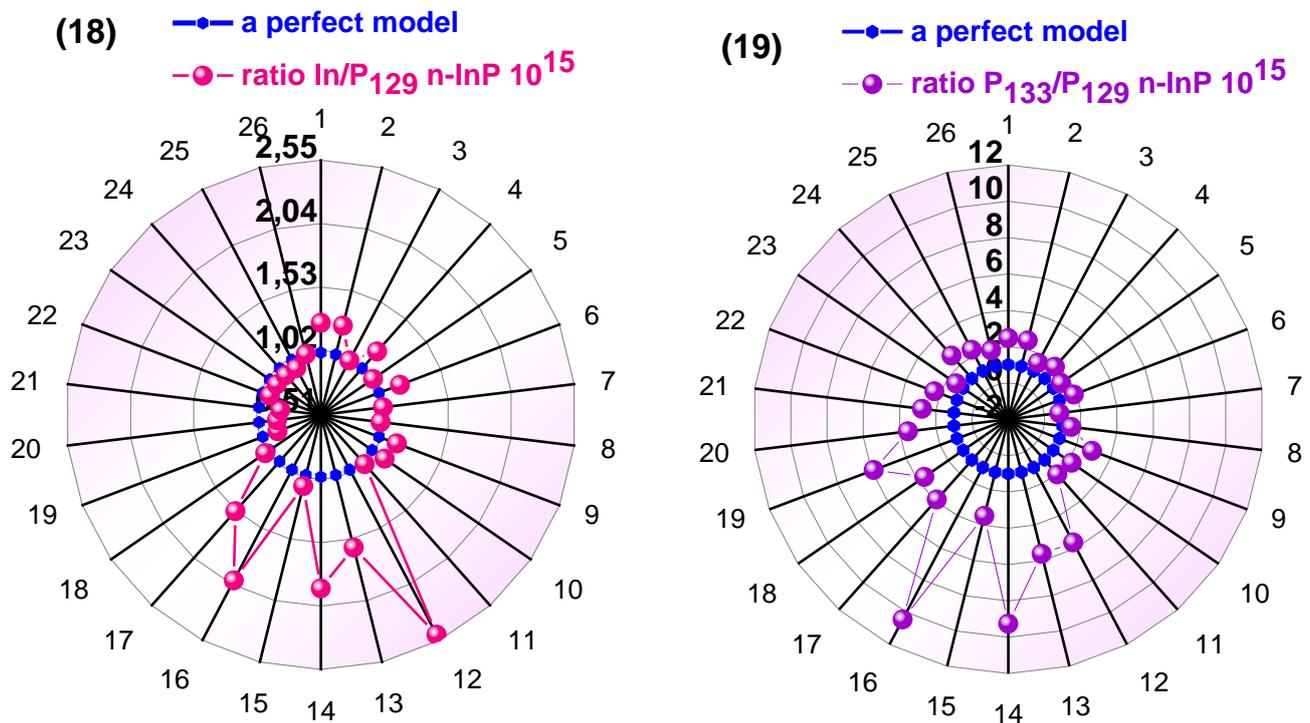
IV.2. Reproductibilité des signatures XPS de n-InP 10^{15} en galvanométrie

Nous avons observé une modification surfacique d'InP en galvanométrie à travers l'évolution de la réponse capacitive de la ZCE. Telle que :

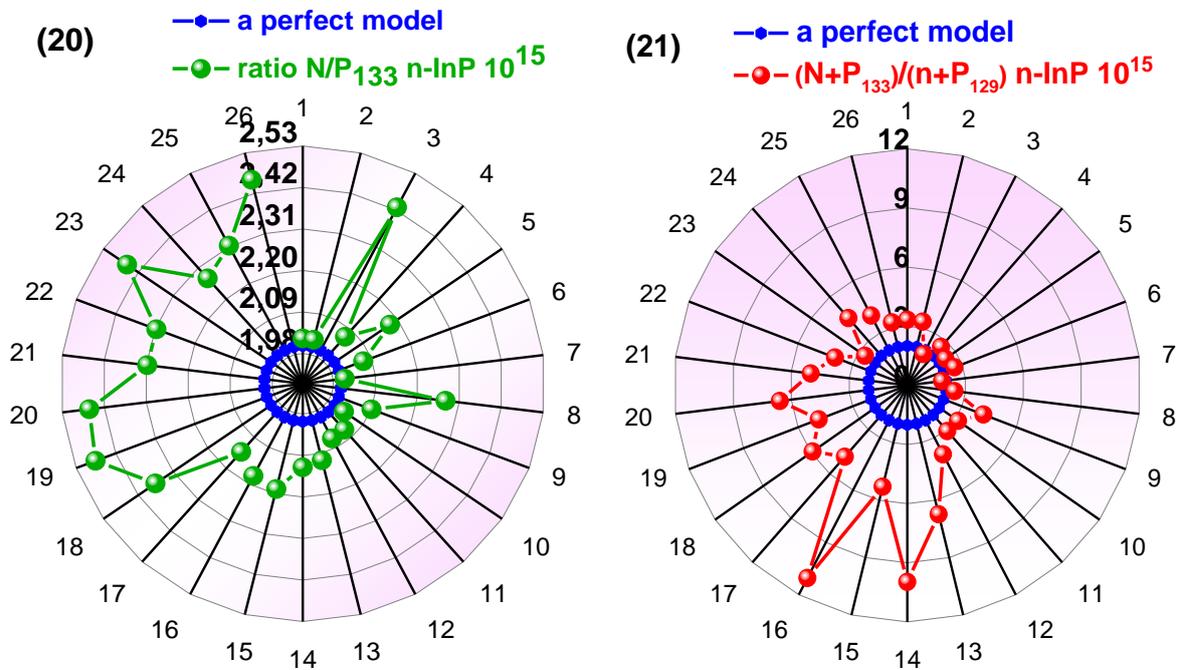
- $\Delta V_{OCP} = 498 \text{ mV}$
- $\Delta V_{bp} = 546 \text{ mV}$
- $\Delta V_{stab}^{dark} = 1.70 \text{ V}$

Cependant, la charge accumulée varie très fortement de 6 à $100 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ainsi, quel impact a cette forte variation de charge sur la reproductibilité des réponses XPS ?

26 échantillons ont été traités anodiquement par galvanométrie dans NH_3 liquide pour les mêmes densités de courant et de flux lumineux imposés La reproductibilité des rapports atomiques comparée à ceux du modèle idéal est présentée sur les diagrammes radar 18 à 21.

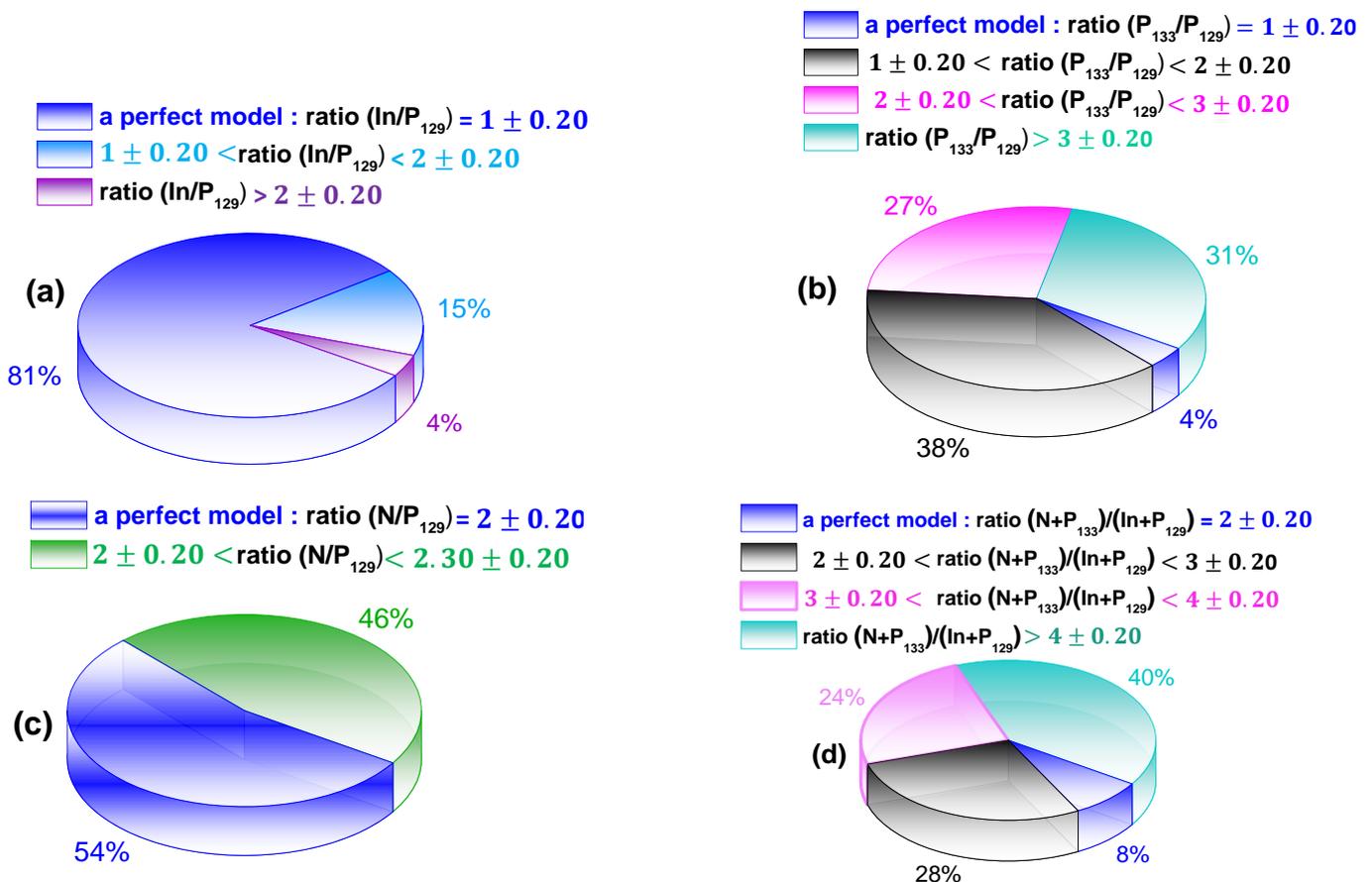


Diagrammes radar 18 et 19 : (18) - Reproductibilité du **rapport atomique de In/P₁₂₉** et (19) - du **rapport atomique de P₁₃₃/P₁₂₉** de n InP 10^{15} après traitement anodique par galvanométrie dans NH_3 liquide pH=1.3 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; -55°C . Les rapports atomiques sont comparés à ceux du modèle idéal.



Diagrammes radar 20 et 21 : (20) - Reproductibilité du **rapport atomique de N/P_{133}** et (21) – du **rapport atomique $(N+P_{133})/(n+P_{129})$** de n-InP 10^{15} après traitement anodique par galvanométrie dans NH_3 liq pH=1.3 ; $[NH_4Br] = 5.10^{-2}$ M ; $-55^\circ C$; ref : SRE. Les rapports atomiques sont comparés à ceux du modèle idéal.

Ces diagrammes radar montrent une importante fluctuation des rapports atomiques. Une étude statistique de ces rapports atomiques est réalisée sur le diagramme 2 (a), (b), (c) et (d).



Diagrammes 2 (a) (b) (c) et (d) : Etudes statistiques des différents rapports atomiques considérés comme signatures XPS de n-InP 10^{15} après un traitement anodique par galvanométrie dans NH_3 liquide. Les rapports sont référés à ceux du modèle idéal.

Pour les rapports atomiques In/P_{129} , $\text{P}_{133}/\text{P}_{129}$, N/P_{133} , $(\text{N}+\text{P}_{133}) /(\text{In}+\text{P}_{129})$, on observe une variation significative des valeurs à l'exception des rapports de N/P_{133} . La reproductibilité de ce rapport atomique N/P_{133} est très marquante. Elle est en parfaitement accord avec celle observée en voltamétrie cyclique. Ce rapport atomique est compris entre 2 et 2.30, dont 54 % des échantillons suivent le modèle idéal.

Concernant la matrice d'InP, on note que 19 % des échantillons s'écartent du modèle idéal (diagramme 18), ce qui n'est pas inattendu. Trois hypothèses peuvent être établies :

- L'enrichissement en indium provient d'un mécanisme de dissolution d'InP qui n'a pas été complet. Ce qui est difficile à envisager, car ce mécanisme est réalisé plan par plan de Bragg.
- InP est partiellement passivé, ce qui implique que la partie de la matrice non-anodisée n'est pas écrantée par le film, et devient plus visible aux rayons-X.
- Les liaisons atomiques nouvellement formées sont différentes de celles du polyphosphazène et donc écrantent moins la matrice. Dans ce cas, une analyse complémentaire en angle rasant en XPS aurait été déterminante pour la configuration du film.

Le rapport $\text{P}_{133}/\text{P}_{129}$ varie énormément : de 2 à 10, ce qui fait varier de la même manière le rapport $(\text{N}+\text{P}_{133}) /(\text{In}+\text{P}_{129})$. En tenant compte de l'ensemble des rapports atomiques, on déduit que seulement 4 % des échantillons suivent le modèle idéal. La composition chimique de surface finale semble donc dépendre de la technique de passivation. La différence entre les deux techniques (voltamétrie cyclique et galvanométrie) est la densité du courant mis en jeu au cours du traitement anodique, soit 200 fois plus importante en galvanométrie ($200 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). La conséquence est l'obtention d'une charge anodique très importante. De plus, si en voltamétrie cyclique, les cycles se font progressivement pour une vitesse de balayage faible, le temps nécessaire pour monter en potentiel en galvanométrie est très rapide. Il est au voisinage de 70 s pour les échantillons qui ont les rapports atomiques très élevés de $\text{P}_{133}/\text{P}_{129}$ et $(\text{N}+\text{P}_{133}) /(\text{In}+\text{P}_{129})$. On peut comparer ce comportement des n-InP 10^{15} au traitement anodique de n-InP 10^{18} par galvanométrie. Pour ce dernier la densité de courant imposée est faible. Elle est de $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Le temps nécessaire à son traitement anodique est de 600 s (figure 36 ; 37). Pour cet échantillon de n-InP 10^{18} , on n'observe pas spécialement d'excès en contribution du phosphore à haute énergie de liaison. Ainsi, les conditions expérimentales de passivation (très court temps de montée en potentiel qui est de 70 s et très forte densité de courant imposée qui est de $200 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) de n-InP 10^{15} en galvanométrie sont-elles trop importantes pour favoriser une bonne formation et organisation du film ?

Cependant une question reste en suspension : est-ce que ces variations significatives des rapports atomiques sont propres à n-InP 10^{15} , où concernent-t-elles également n-InP 10^{18} et p-InP 10^{17} ? Ainsi nous avons décidé d'observer la reproductibilité de leurs rapports atomiques. Mais avant cette étude de reproductibilité, nous allons vérifier si nous obtenons les mêmes signatures XPS sur un type n et un type p.

IV.3. Comparaison de la signatures XPS d'InP de type n et p obtenue par galvanométrie

L'analyse du comportement électrochimique d'InP de type n et p a fourni des réponses quasi-identiques. Les signatures liées à la modification de la jonction InP/ammoniac liquide sont similaires. Cette similarité est obtenue en dépit des conditions expérimentales différentes au cours du traitement anodique (densité de flux lumineux et de densité de courant). Cette modification interfaciale est confirmée par un suivi du photopotential réalisé dans H₂SO₄ et dans l'ammoniac liquide.

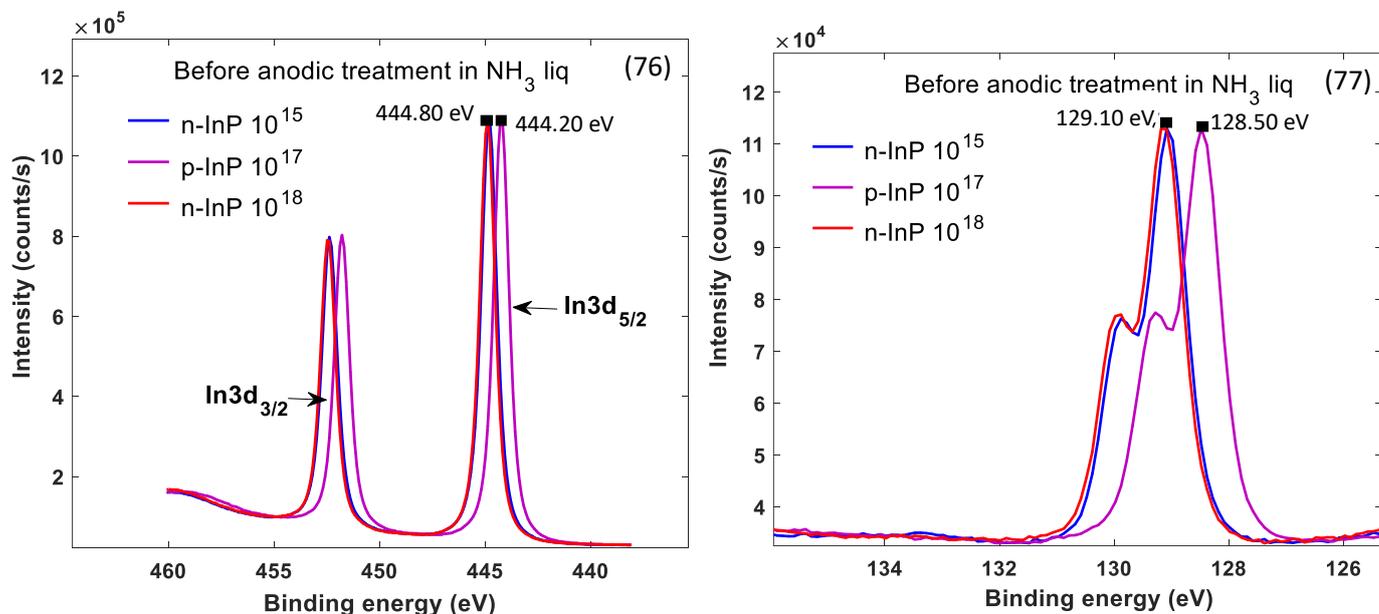
L'observation de l'évolution du photopotential dans H₂SO₄, a montré une photoanodisation d'InP qui se traduit que par sa simple dissolution. En fonction de l'intensité de l'éclairement (0 à 100 %), il a été démontré que le photopotential est lié à la saturation de la distribution des porteurs (atteint pour 30 % du flux). La variation en photopotential est de 200 mV entre n-InP 10¹⁵/p-InP 10¹⁷ à l'obscurité et de 134 mV entre n InP 10¹⁸/p InP 10¹⁷ à l'obscurité. Sous éclaircissement elle est de 600 mV entre n-InP 10¹⁵/p-InP 10¹⁷ et de 700 mV n-InP 10¹⁸/p-InP 10¹⁷ pour une intensité du flux lumineux de 30 %. Entre n-InP 10¹⁸/p-InP 10¹⁵, cette variation du photopotential est d'environ 100 mV que ce soit à l'obscurité ou sous éclaircissement.

Par ailleurs en changeant d'électrolyte, le photopotential évolue différemment. Dans l'ammoniac liquide, un simple éclaircissement du SC entraîne une perte du photopotential dans le temps. Cette dernière est de 600 mV après un traitement anodique sur n-InP 10¹⁵, de 500 mV sur un n-InP 10¹⁸ et de 480 mV sur p-InP 10¹⁷. La disparition du photopotential est-elle liée à un taux de recouvrement d'InP par le film ?

Premièrement, le montage de l'échantillon dans le bâti XPS entraîne une égalisation du niveau de Fermi d'InP avec celui du spectromètre. L'échantillon se trouve face à l'ultravide. Dans l'électrolyte, la jonction InP/ammoniac liquide est progressivement éclairée par un flux lumineux pour courber les bandes. En XPS dans nos conditions expérimentales, aucune variation de la courbure de bande n'a été observée (éclaircissement avec un flux lumineux constant).

IV.3.1. Comparaison de la position en énergie de liaison des niveaux de cœur d'InP type n et p avant traitement anodique

Sur les figures 76 et 77, sont présentés les spectres des niveaux cœurs *In3d* et de *P2p* avant traitement anodique dans NH₃ liquide pour n-InP 10¹⁵, p-InP 10¹⁷ et p-InP 10¹⁸.



Figures 76 et 77 : (76) - Comparaison des spectres de niveaux cœurs In3d et (77) - P2p avant un traitement anodique dans NH₃ liquide de type n et p à différents dopages.

On constate que les positions en énergie de liaison des niveaux cœurs *In3d* et *P2p* pour n et p du substrat d'InP sont différentes. Cette différence en position d'énergie de liaison est reportée dans le tableau 32.

Positions en énergie eV	<i>n-InP</i> 10 ¹⁵	<i>n-InP</i> 10 ¹⁸	<i>p-InP</i> 10 ¹⁷
<i>In3d</i> _{3/2}	452.40	452.50	451.80
<i>In3d</i> _{5/2}	444.80	444.90	444.20
<i>P2p</i> _{3/2}	129.90	130	129.30
<i>P2p</i> _{1/2}	129.20	129.10	128.30

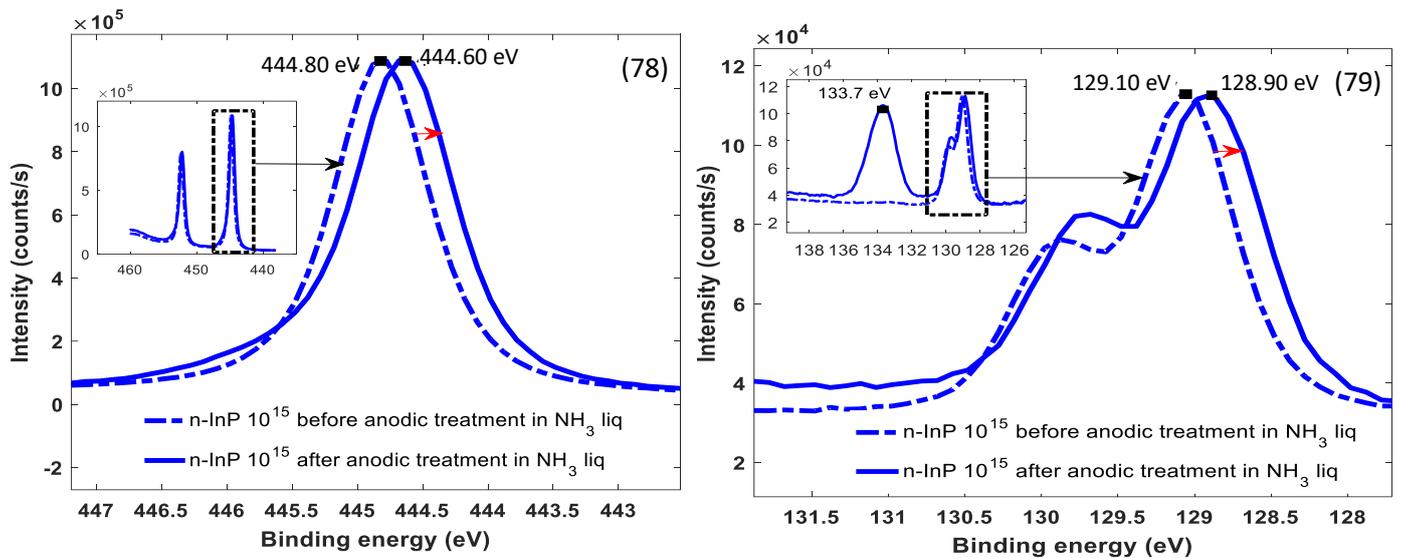
Tableau 32 : Position en énergie de liaisons des spectres des niveaux cœurs *In3d* et *P2p* pour un InP de type n et p.

Un décalage de la position en énergie de liaison d'environ 100 meV est observé entre *n-InP* 10¹⁸ et *n-InP* 10¹⁵. Cette différence n'est pas nécessairement significative car elle est équivalente au « pas » entre chaque point de mesure XPS. Cependant comme attendues, les surfaces sont dépourvues de traces d'oxydes puisqu'on n'observe qu'une seule contribution en pic du phosphore. Il est détecté à 129.10 ± 0.10 eV pour le type n et à 128.30 eV pour le type p. La largeur à mi-hauteur des spectres d'indium dans les deux cas est identique (0.93 eV) et d'allure symétrique. Le décalage en énergie entre n et p est de 600 ± 100 meV. Cette valeur est équivalente à celle obtenue en électrochimie (600 mV) lorsque les échantillons se trouvent à une condition de saturation de flux. Pour comparer la position en énergie de liaison des spectres avant et après traitement anodique, on choisit de travailler uniquement sur *n-InP* 10¹⁵ pour n-type car peu de différence est observée.

IV.3.2. Comparaison de la position en énergie de liaison des niveaux cœur d'InP de type n et p avant et après anodisation

Pour simplifier la comparaison des spectres, les échantillons étudiés dans ce paragraphe sont choisis de manière à ce que leurs rapports atomiques soient les plus proches de ceux du modèle idéal. Sur les figures 78, 79 et 80 sont présentées les énergies de liaisons des niveaux cœurs In3d, P2p et de la valence avant et après traitement anodique de n-InP 10^{15} dans l'ammoniac liquide.

Sur les figures 81, 82 et 83 sont présentées les énergies de liaisons des niveaux cœurs In3d, P2p et de la valence avant et après traitement anodique de p-InP 10^{17} dans l'ammoniac liquide. Notons que les spectres sont normalisés.



Figures 78 et 79 : (78) - comparaison de la position en énergie de liaison des niveaux cœurs **In3d** et (79) - **P2p** avant et après traitement anodique de n-InP 10^{15} dans NH_3 liquide pH = 1.3 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; -55°C ; ref : SRE.

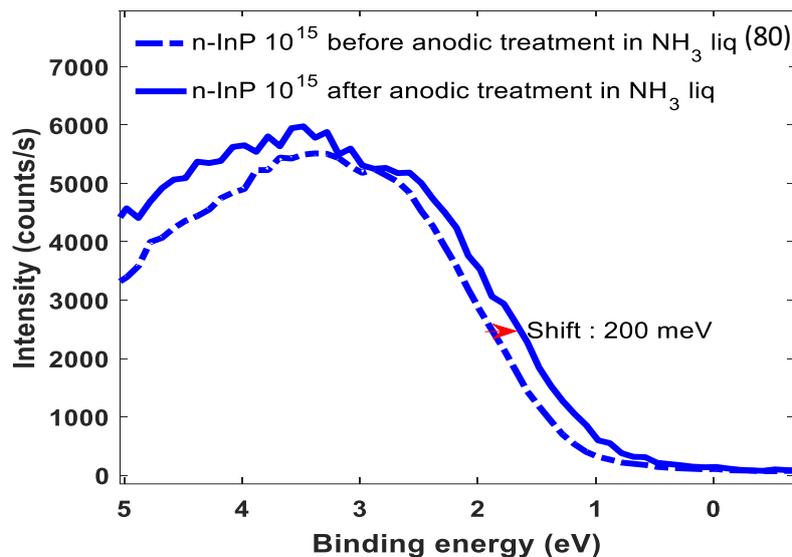
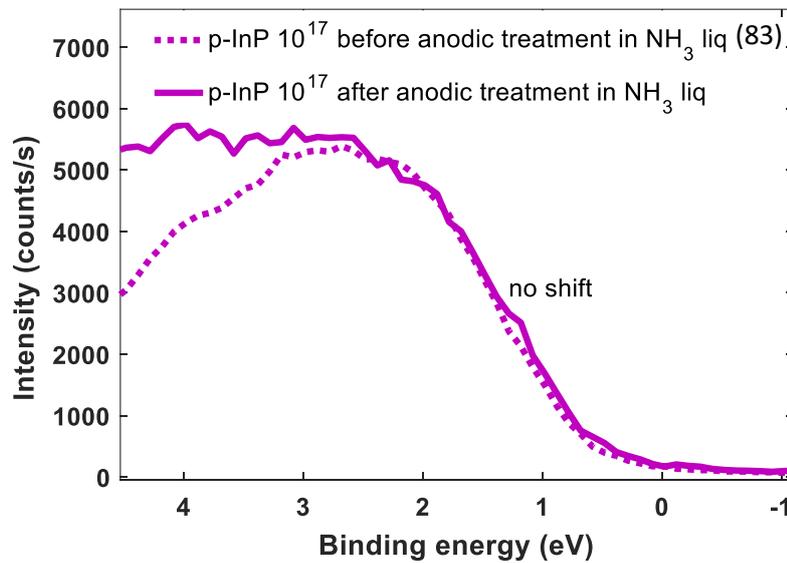
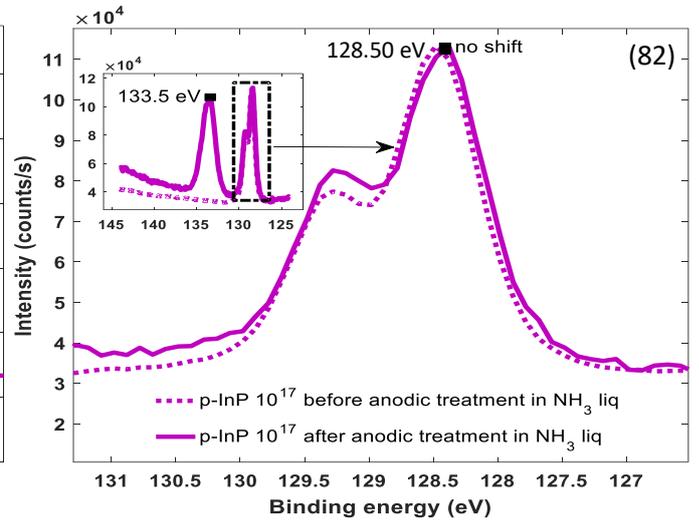
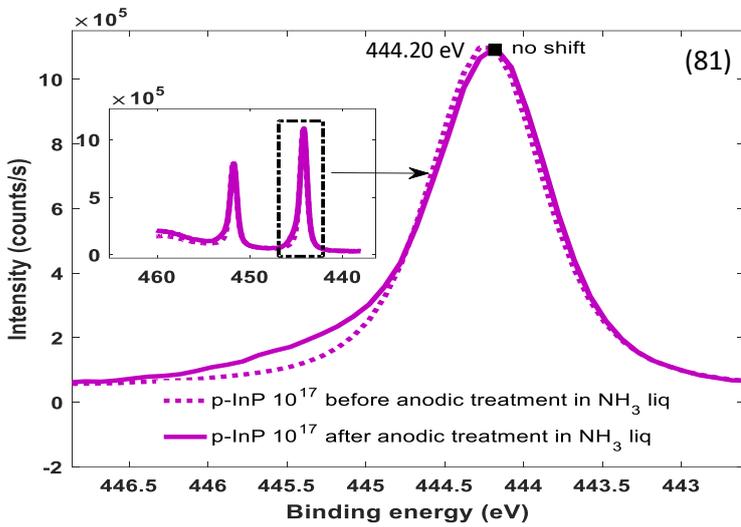


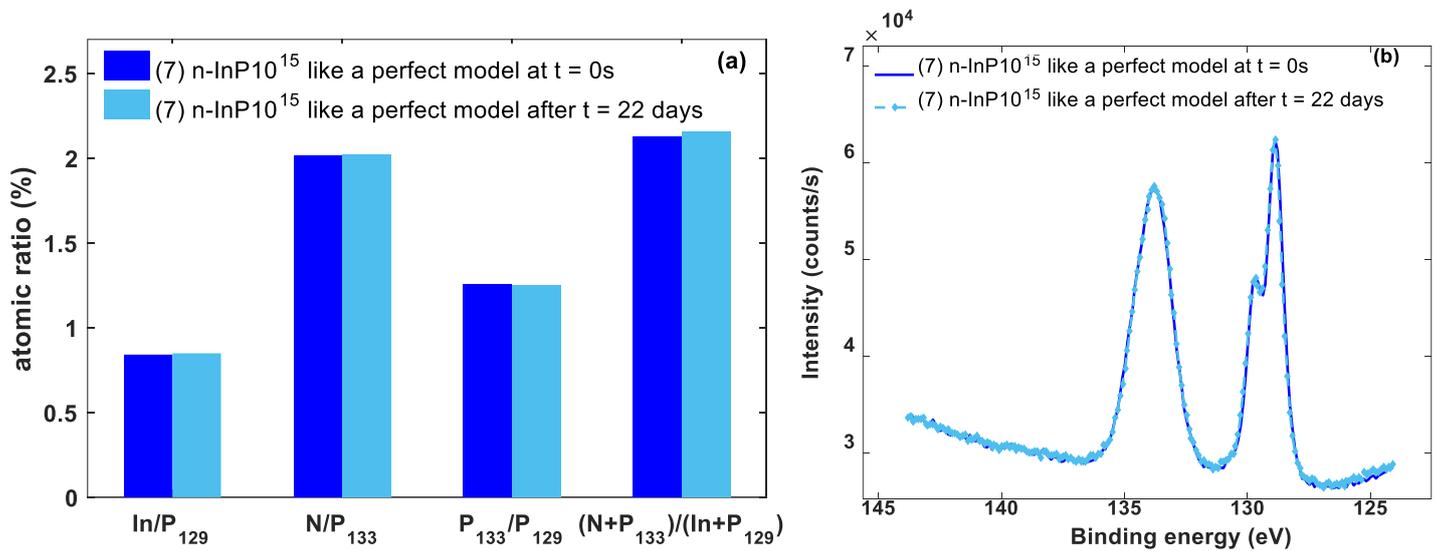
Figure 80 : comparaison de la position en énergie de valence avant et après traitement anodique de n-InP 10^{15} dans NH_3 liquide pH = 1.3 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; -55°C ; ref : SRE.



Figures 81, 82 et 83 : (81) - Comparaison de la position en énergie de liaison des niveaux cœurs **In3d** , (82) - **P2p** et (83) - de valence **avant et après traitement anodique de p-InP 10¹⁷** dans NH₃ liquide pH = 1.3 ; [NH₄Br] = 5.10⁻² M ; -55°C ; ref : SRE

Pour un type n, on constate que le traitement anodique dans NH₃ liquide a entraîné un décalage vers les basses énergies de liaison de l'indium et du phosphore de matrice ainsi que du maximum de la BV de 200 meV. Alors que pour InP de type p anodisé, ces pics ne sont pas décalés. La différence d'énergie entre un type n (10¹⁵) et un type p (10¹⁷) des éléments de la matrice est de 500 meV, soit 100 meV de moins que celle observée sur un échantillon nu exempt d'oxydes (traitement acide). On a donc un déplacement du niveau de Fermi après anodisation d'InP. Cette modification peut s'interpréter par une création des états de surfaces dans le gap. Ainsi, confirmant la présence d'un film. Mais ce film restera-t-il stable dans le temps ?

Les échantillons sont laissés en contact avec l'air pendant 22 jours. Les comportements des signatures XPS sont identiques. Nous choisissons donc de ne représenter que ceux du n-InP 10¹⁵. Cet échantillon va nous servir de référence dans le chapitre suivant. Pour plus d'efficacité, nous l'appelons (7) n-InP 10¹⁵. La comparaison des rapports atomiques de cet échantillon avant et après oxydation est sur la figure 84(a). Sur la figure 84(b) est comparée l'évolution du spectre du niveau cœur P2p avant et après cette oxydation.



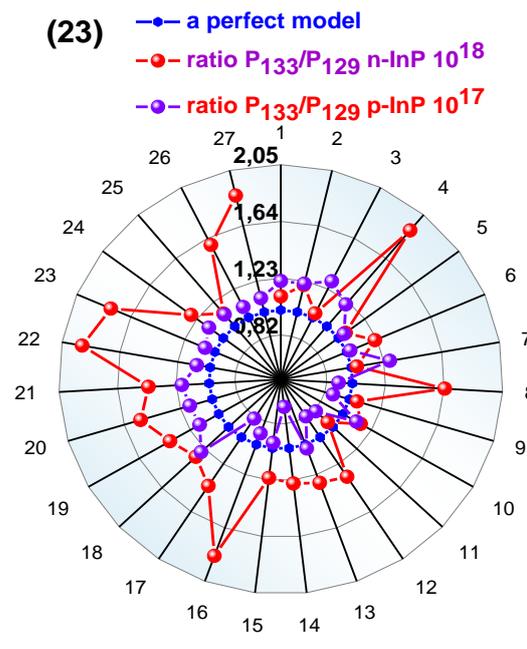
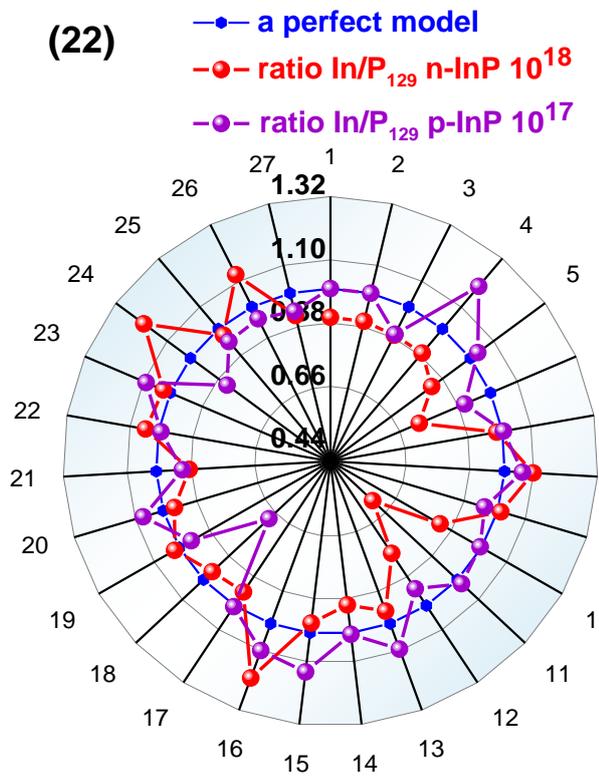
Figures 84 (a) et (b) : (a) - Comparaison des rapports atomiques et (b) - comparaison des spectres P2p de (7) n-InP 10¹⁵ traité anodiquement dans l'ammoniac liquide avant et après vieillissement.

Sur la figure 84(a), les rapports atomiques n'ont pas évolué suite à cette tentative d'oxydation à l'air. La superposition des deux spectres de P2p confirme cette observation. Les comportements des autres spectres sont à l'identique à celui du P2p, c'est-à-dire qu'aucune modification n'est observée après ce suivi à l'air. Ce comportement est synonyme de stabilité chimique du film. Cette stabilité chimique est observée sur un type n et un type p.

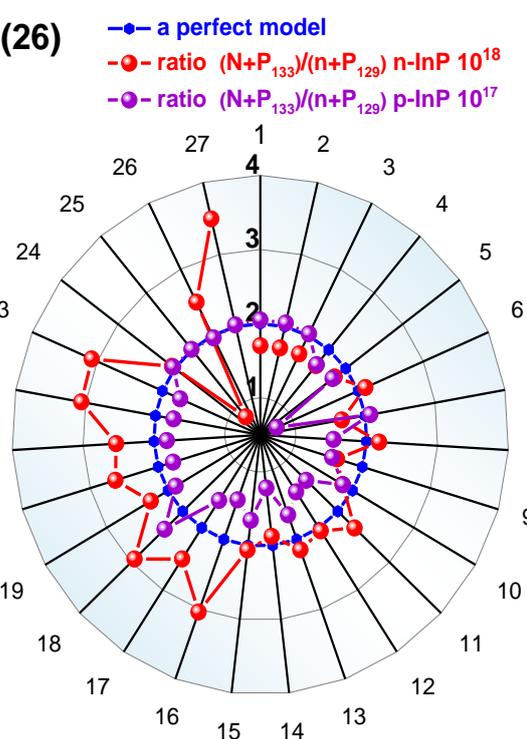
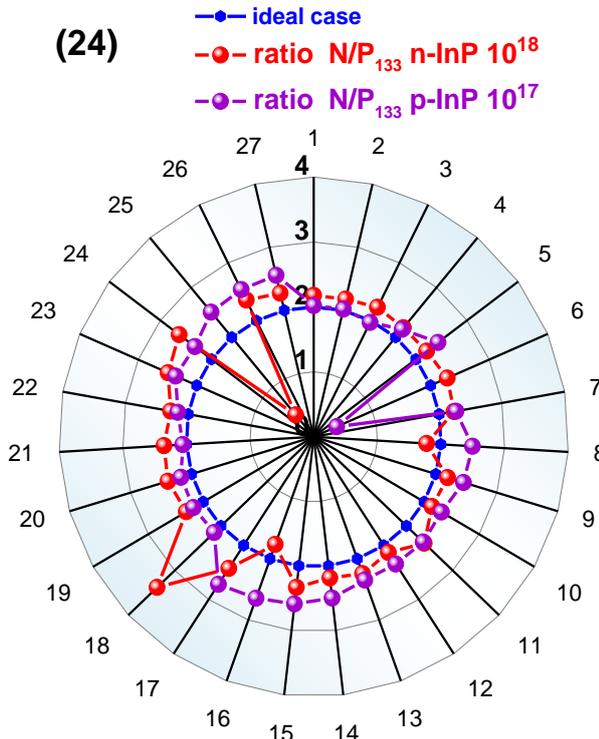
Les mêmes analyses sont faites entre n-InP 10¹⁸ et p-InP 10¹⁷ après anodisation. La différence d'énergie des éléments de la matrice est de 600 meV, soit 200 meV de moins que celle observée sur un échantillon nu exempt d'oxydes. Maintenant que ces signatures sont établies, nous pouvons observer la reproductibilité des signatures XPS à la fois sur n-InP 10¹⁸ que sur p-InP 10¹⁷ pour être comparée à la reproductibilité des signatures XPS de n-InP 10¹⁵.

IV.3.3. Etude de reproductibilité des signatures XPS de p-InP 10¹⁷ et n-InP 10¹⁸

27 échantillons n-InP 10¹⁸ et p-InP 10¹⁷ sont traités par galvanométrie dans NH₃ liquide. La reproductibilité des rapports atomiques comparée à ceux du modèle idéal est présentée sur les diagrammes radar 22 à 25.



Diagrammes radar 22 et 23 : (22) - Etude de la productibilité des différents rapports atomiques In/P_{129} et (23) - $\text{P}_{133}/\text{P}_{129}$ de p-InP 10^{17} et n-InP 10^{18} après traitement anodique dans NH_3 liquide $\text{pH}=1.3$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; -55°C ; ref : SRE.



Diagrammes radar 24 et 25 : (24) - Etude de la productibilité des différents rapports atomiques N/P_{133} et (25) - $(\text{N}+\text{P}_{133})/(\text{P}_{129})$ de p-InP 10^{17} et n-InP 10^{18} après traitement anodique dans NH_3 liquide $\text{pH} = 1.3$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; -55°C ; ref : SRE.

D'après ces diagrammes les rapports atomiques obtenus après l'anodisations des n-InP 10^{18} et p-InP 10^{17} fluctuent. Si on considère des constantes α , β , ε et ε' (pouvant être $<$ ou $>$ 0), telles que :

- $\text{In}/\text{P}_{129} = 1$ devenant $1 + \alpha$
- $\text{P}_{133}/\text{P}_{129} = 1$ devenant $1 + \beta$
- $\text{N}/\text{P}_{133} = 2$ devenant $2 + \varepsilon$
- $(\text{N}+\text{P}_{133})/(\text{In}+\text{P}_{129}) = 2$ devenant $2 + \varepsilon'$

On peut comparer l'intervalle de variation de ces constantes. Sur le tableau 33 est réalisée cette comparaison.

	n-InP 10 ¹⁵		n-InP 10 ¹⁸	p-InP 10 ¹⁷
	Voltamétrie cyclique	Galvanométrie	Galvanométrie	Galvanométrie
α	[0 ; 0.20]	[0 ; 1.50]	[0 ; 0.20]	[0 ; 0.10]
β	[0 ; 0.96]	[0 ; 8]	[0 ; 1.90]	[0 ; 1.20]
ε	[0 ; 0.90]	[0 ; 2.50]	[0 ; 1.50]	[0 ; 0.50]
ε'	[-0.20 ; 1.40]	[0 ; 10]	[0 ; 1.50]	[0 ; 0.50]

Tableau 33 : comparaison des différentes valeurs prises par les constantes α , β , ε et ε' (pouvant être $<$ ou $>$ 0).

Après anodisation par galvanométrie, la fluctuation des valeurs des constantes est moins marquante sur n-InP 10¹⁸ par rapport à n-InP 10¹⁵. Mais cette fluctuation est encore moins importante sur p-InP 10¹⁷ par rapport à n-InP 10¹⁸. Les écarts peuvent s'expliquer par les conditions expérimentales. Le traitement anodique de p-InP 10¹⁷ ne nécessite pas d'éclaircissement. À l'obscurité, il possède les porteurs nécessaires (les trous) pour effectuer l'anodisation. L'interface InP/ammoniac liquide est moins sollicitée, d'autant plus que la densité du courant appliquée est très faible de 1 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et les bandes sont faiblement courbées.

On peut également déduire de ces diagrammes radars, le pourcentage d'échantillons qui suit le modèle idéal. Ce pourcentage est de 40 % pour p-InP 10¹⁷ et 26 % pour n-InP 10¹⁸. Ce résultat est bien meilleur que les 4 % pour n-InP 10¹⁵ en galvanométrie. Mais proche du 42 % de n-InP 10¹⁵ en voltamétrie cyclique. Ce qui implique que la voltamétrie cyclique est la mieux adaptée pour un traitement anodique de n-InP 10¹⁵ dans l'ammoniac liquide.

En conclusion, les études de la reproductibilité des signatures XPS après anodisation des n-InP 10¹⁸, p-InP 10¹⁷ et de n-InP 10¹⁵, ne permettent pas de confirmer avec exactitude la nature du film obtenue. En effet, les rapports atomiques sont souvent écartés de ceux du modèle idéal. Mais ce modèle ne peut pas non plus être rejeté, car une grande majorité des échantillons adopte ces caractéristiques. Pour apporter plus d'information sur ces écarts dans les rapports atomiques, il est nécessaire de travailler sur les spectres de chaque élément constitutif du matériau. Dans le chapitre suivant, nous allons travailler sur des échantillons qui ont des rapports atomiques différents de ceux du modèle idéal, pour identifier l'origine de cet écart.

Références :

- [1] Rakotoarimanana, P. C. and al (2019). Band Alignment of n- and p InP at Electrolyte and Ultra High Vacuum Interfaces: Correlation between the Open Circuit Potential under Illumination and XPS Photopeak Energy Separations. *ECS Transactions*, Volume 89, Number 4, 89 1.
- [2] Raj, V. and al (2021). Passivation of InP solar cells using large area hexagonal-BN layers. *npj 2D Materials and Applications* , Article number: 12, 5.
- [3] Ng, W. K. and al (2004). Surface passivation of InP/InGaAs heterojunction bipolar transistors. *Semiconductor Science and Technology*, Volume 19, Issue 6, pp. 720-724.
- [4] Sundararaman, C. S. (1991). The sulfur-passivated InP surface. *Canadian Journal of Physics*, <https://doi.org/10.1139/p91-055>.
- [5] Christian, N., (2013). Evidence of Phosphazene Steps Formation on InP by Cyclic Voltammetry Studies and XPS Analyses in Liquid Ammonia (-55 C). *Journal of the Chemical Society Transactions*, 53(6):93.
- [6] Quach-vu, N.-C. (2005). *croissance et caractérisation d'oxydes minces photogénérés électrochimiquement sur n-InP*. Institut Lavoisier de Versailles: Université Saint-Quentin en Yvelines.
- [7] Alexandra, EB. (2009). *Le rôle de la chimie interfacial sur la porosification anodique de n-InP dans l'ammoniac liquide*. Institut Lavoisier de Versailles: Université Saint-Quentin en Yvelines.
- [8] Njel, C. (2015). *Suivi de la formation d'un film de type polyphosphazène sur InP dans l'ammoniac liquide (-55°C) : couplage électrochimie/XPS*. Université Saint-Quentin en Yvelines: Institut Lavoisier de Versailles.
- [9] Joseph, J. (1989). *Propriétés électriques des structures MIS sur InP passivé par un oxyde*. UA CNRS 404, Ecole Centrale de Lyo: Laboratoire de Physicochimie des Interface.
- [10] Zhou, L. and al (2018). Brief Review of Surface Passivation on III-V Semiconductor. *Crystals* , Volume 8, Issue 5, 10.3390/cryst8050226.
- [11] Zhou, L. and al (2013). Facet Passivation of GaAs Based LDs by N₂ Plasma Pretreatment and RF Sputtered AlxNy Film Coating. *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 31, Issue 13, 2279-2283.
- [12] Robertson, J. and al (2015). Defect state passivation at III-V oxide interfaces for complementary metal-oxide-semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, 117, 112806.
- [13] Ghita, R. and al (2013). On the passivation of GaAs surface by sulfide compounds. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 8, issue 3, 1335-1344 .
- [14] Gougousi, T. and al (2016). Atomic layer deposition of high-k dielectrics on III-V semiconductor surfaces. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Volume 62, Issue 4, 1-21
- [15] Lebedev, M. V. and al (2013). Sulfur Passivation of GaSb(100) Surfaces: Comparison of Aqueous and Alcoholic Sulfide Solutions Using Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* , vol. 117, issue 31, 15996-16004.
- [16] Lim, H. and al (2004). Chemical and Thermal Stability of Alkanethiol and Sulfur. *Langmuir*, Vol 20, issue 3, 743-747.
- [17] Simon, N. and al (2002). Study of a thin anodic oxide on n-InP by photocurrent transient, capacitance measurements and surface analysis. *Electrochimica Acta*, Vol. 47, issue 16 :2625-2631.
- [18] Gonçalves, A.-M. and al (2010). The pH response of the InP/liquid ammonia interface at 223K: A pure nernstian behavior. *Electrochimica Acta*, Vol. 55, issue 24 : 7413-7418.

- [19] Gonçalves, A.-M. and al . (2007). New porosification of n-InP and n-GaAs in acidic liquid ammonia at 223 K: Unusual morphologies associated to distinguished electrochemical behaviours. *Physica status solidi*, 43(204):1286-1291.
- [20] Gonçalves, A.-M. and al (2008). First evidence of stable P–N bonds after anodic treatment of InP in liquid ammonia: A new III–V material passivation route. *Electrochemistry Communications*, Volume 10, Issue 2, 225-228.
- [21] Gonçalves, A. M. and al (2010). Fully Protective yet Functionalizable Monolayer on InP. *Chemistry of Materials*, 22(10).
- [22] Guyomard, D. (1982). Characterisation of silicon electrodes in absolute anhydrous solvent. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 138, Issue 2 : 435-442.
- [23] Guyomard, D. and al (1987). Taking advantage of liquid ammonia to control the surface modification of silicon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.*, 216, 101–114.
- [24] Guyomard, D. and al (1988). In situ modification of the energetic structure of the n-GaP/NH₃ junction in the presence of solvated electrons. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 246, Issue 1, 29-42.
- [25] Petit, M. (2004). *Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration*. Clermont-Ferrand II,: Université Blaise Pascal.
- [26] Vigneron, J. and al (2002). Cathodic decomposition of InP studied by XPS. *Applied Surface Science*, Volume 201, Issues 1–4, 51-55.
- [27] Bunce, N. J. and al (2011). Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia. *Electrochimica Acta* , Vol. 56 , issue 24 : 8085-8093.
- [28] Comportement anodique des semiconducteurs III-V dans l'ammoniac liquide, Olivier Seitz thèse soutenue soutenu en 2004
- [29] Njel, C. (2015). *Suivi de la formation d'un film de type polyphosphazène sur InP dans l'ammoniac liquide (-55°C) : couplage électrochimie/XPS*. Université Saint-Quentin en Yvelines: Institut Lavoisier de Versailles.
- [30] Eb, A. and al. (2008). Anodic behavior and pore growth of n-InP in acidic liquid ammonia. *Comptes Rendus Chimie*, Volume 11, Issue 9, 1023-1029.
- [31] Goncalves, A.-M and al (2008). First evidence of stable P–N bonds after anodic treatment of InP in liquid ammonia: A new III–V material passivation route. *Electrochemistry Communications* , 10(2):225-228.
- [32] Njel, C. and al (2013). Evidence of Phosphazene Steps Formation on InP by Cyclic Voltammetry Studies
- [33] Matthieu, P. (2003). First stages of the InP(100) surfaces nitridation studied. *Applied Surface Science, Elsevier*, issue 212-213 : 601-608. .
- [34] Goncalves, A.-M and al (1 July 2013). Phosphazene like film formation on InP in liquid ammonia (223 K). *Thin Solid Films*, Volume 538, Pages 21-24.
- [35] Goncalves, A.-M. (2009). Effects of "P-N" Terminations on the Initial Stages of Pore Growth onto n-InP in HCl Aqueous Solution. *ECS Transactions*, Volume 19, Number 3, 305.
- [36] Goncalves, A.-M. and al (2008). Growth and formation of hybrid structures on InP by alternated anodizations in aqueous media and liquid ammonia. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 11; Iss. 9 :1037-1042.
- [37] Goncalves, A.-M., and al (2008). Growth and formation of hybrid structures on InP by alternated anodizations in aqueous media and liquid ammonia. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 11; Iss. 9 :1037-1042.

- [38] Njel, C. and al (2013). Evidence of Phosphazene Steps Formation on InP by Cyclic Voltammetry Studies and XPS Analyses in Liquid Ammonia (-55 C). *Journal of the Chemical Society Transactions*, 53(6):93.
- [39] Murugan, U. and al (2019). Highly sensitive, stable g-CN decorated with AgNPs for SERS sensing of toluidine blue and catalytic reduction of crystal violet. *Journal of Materials Science*, Vol. 54, 5294–5310.
- [40] Aureau, D. and al (2018). XPS study during a soft and progressive sputtering of a monolayer on indium phosphide by argon cluster bombardment. *Surface and Interface Analysis*, Volume 50, Issue 11 p. 1163-1167.
- [41] Fairley, N. and al (2021). Systematic and collaborative approach to problem. *Applied Surface Sciences Advances, Elsevier*, Vol. 5, 100112.
- [42] Major, G. H. and al (2020). Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 38, 061203.
- [43] Simon, N. and al (2002). Study of a thin anodic oxide on n-InP by photocurrent transient, capacitance measurements and surface analysis. *Electrochimica Acta*, Vol 47 : 2625-2631.
- [44] Yamamoto, H. and al (2002). Effect of Tilt-Angle on Electron Tunneling through Organic Monolayer Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, 7469-7473.
- [45] Meledje, J.-C. (2020). *Comportements Electrochimiques d'InP (semi-conducteur III-V) recouvert d'un Film mince de Phosphazène en milieu Aqueux*. Université Paris-Saclay; Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire).
- [46] Goncalves, A.-M. and al (2021). How Does Oxygen Open Up New Horizons at the Interface III-Vs/Liquid Ammonia? *The Electrochemical Society*, Volume MA2021-01, G02: Processes at the Semiconductor Solution Interface 9.

Chapitre 3 : Discussion sur « l'écart à l'idéalité » en XPS

Le chapitre précédent démontre la possibilité d'effectuer un traitement anodique sur n-InP (10^{15} et 10^{18}) et p-InP (10^{17}) dans l'ammoniac liquide selon deux techniques électrochimiques : la galvanométrie et la voltamétrie cyclique. Les signatures électrochimiques (ΔV_{ocp} , ΔV_{ocp} , gain en potentiel et la charge anodique) sont reproductibles au sein d'une même technique. De cette reproductibilité est décelée une charge anodique dix à cent fois plus importante sur n-InP 10^{15} en utilisant la galvanométrie. Cette reproductibilité exprime également, une modification de l'interface InP/NH₃ liquide. Cette modification est stable, car lorsque l'échantillon est immergé à nouveau dans NH₃ liquide, les signatures électrochimiques ne sont plus identiques à celles de l'état initial. Les signatures obtenues après traitement anodique sont maintenues même après passage de l'échantillon à l'air et rinçage à l'eau ultra-pure.

Cette modification interfaciale et surfacique est observée par analyse XPS. L'observation a permis de détecter une nouvelle contribution en azote et en phosphore à haute énergie de liaison, signature de la formation d'une couche superficielle dont on souhaite déterminer la nature. Les travaux précédents de l'équipe EPI ont révélé que sur n-InP 10^{18} ce film est de type polyphosphazène. Des rapports des aires sous les pics des éléments obtenus caractéristiques de ce film sont définis. Ce qui nous a permis d'établir un modèle idéal. Une étude de reproductibilité de ces signatures XPS a été réalisée. Cette étude a révélé une fluctuation des valeurs par rapport à celles qui sont attendues et équivalentes au modèle idéal. Cela nous a conduit à faire une étude statistique afin de déterminer les rapports majoritaires caractérisant de nouveau le film. Cependant, il est essentiel d'étudier ces écarts pour tenter de comprendre leur origine.

Dans ce chapitre III, nous allons étudier en détails les spectres associés à des échantillons passivés et possédant des rapports atomiques très différents de ceux du modèle idéal. De ce fait, chaque spectre sera comparé à celui d'un échantillon relevant du modèle idéal. Une fois l'origine de ces écarts appréhendée, des stratégies seront mises en place pour tenter de retrouver des signatures XPS proches du modèle idéal.

I. Etude approfondie des écarts en rapports atomiques avec ceux du modèle idéal

L'échantillon numéro (7) n-InP 10^{15} est considéré comme une référence ayant des rapports atomiques très proche de ceux du modèle idéal. Son traitement anodique est réalisé par voltamétrie cyclique. Le choix de cet échantillon provient de sa charge de $0.42 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, qui est la plus petite obtenue au cours de cette thèse. En effet, les autres signatures électrochimiques sont également concluantes avec ΔV_{ocp} et ΔV_{bp} de 600 mV . Le déplacement en potentiel du front monté au cours du balayage retour du cycle est stabilisé à 1.30 V . La stabilité chimique de cet échantillon à l'air pendant 22 jours est vérifiée dans le chapitre précédent.

L'échantillon (9) n-InP 10^{15} a des rapports atomiques largement supérieurs à ceux du modèle idéal. Il possède une charge de $25 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, la charge la plus importante obtenue en galvanométrie. La réduction d'O₂ avant traitement anodique avait été réalisée sur du platine (réduit en minimum). Le déplacement de ΔV_{ocp} et ΔV_{bp}

est de 600 mV. Le potentiel stationnaire est atteint à 1.30 V. Du point de vue électrochimique, la modification interfaciale pour les deux échantillons est complète. Sur la figure 1 est observée une comparaison des signatures XPS de (7) n-InP 10¹⁵ et (9) n-InP 10¹⁵.

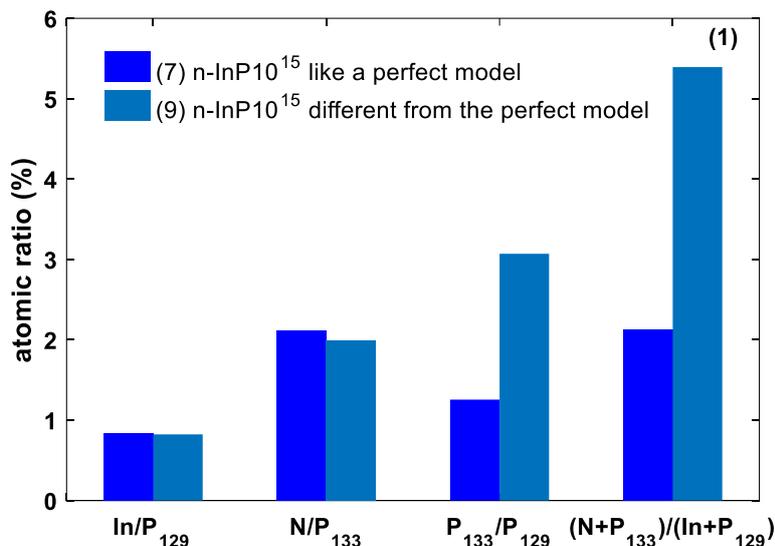


Figure 1 : Comparaison des rapports atomiques de l'échantillon (9) n-InP 10¹⁵ (rapports atomiques éloignés de ceux du cas idéal) par rapport à ceux de l'échantillon (7) n-InP 10¹⁵ (rapports atomiques proches de ceux du cas idéal).

On détermine les écarts (pouvant être < ou > 0) en rapports atomiques au modèle idéal tels que :

- In /P₁₂₉ = 1 devenant 1 + α avec [0.80 < In /P₁₂₉ < 1.2]
- N/P₁₃₃ = 2 devenant 2 + ε avec [1.90 < N /P₁₃₃ < 2]
- P₁₃₃/P₁₂₉ = 1 devenant ~ 1 + β avec [1 < P₁₃₃/P₁₂₉ < 3]
- (N+P₁₃₃) / (In+P₁₂₉) = 2 devenant ε' avec [2 < (N + P₁₃₃) / (In + P₁₂₉) < 5.39]

De ces écarts, on constate que la différence se situe surtout au niveau de la contribution en phosphore en haute énergie de liaison. Sur la figure (2) sont donc comparés les spectres P2p des deux échantillons.

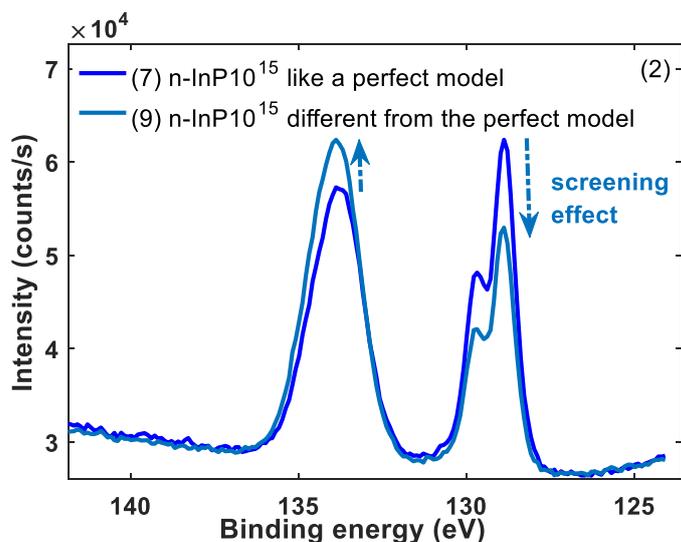


Figure 2 : Comparaisons des spectres du niveau de cœur P2p de deux échantillons numéros (7) et (9) qui ont été dans NH₃ liquide. Les rapports atomiques de l'échantillon (7) n-InP 10¹⁵ possède des rapports atomiques extrêmement proches du modèle idéal tandis que ceux du (9) n-InP 10¹⁵ largement loin du modèle idéal.

Une forte contribution du phosphore en haute énergie de liaison de (9) n-InP 10^{15} est observée. Lorsque l'intensité de ce phosphore en haute énergie augmente, celle en basse énergie diminue. Son phosphore de matrice est écranté. Cet effet d'écrantage explique aussi le rapport atomique de In / P₁₂₉ inférieur à 1. L'étape suivante consiste à déterminer la ou les liaisons probablement formées grâce à cet excès de phosphore. Pour cela, une reconstruction du spectre est faite sur la figure (3). Cette reconstruction est calquée sur la figure 73 du chapitre II, où l'échantillon possède les caractères du modèle idéal.

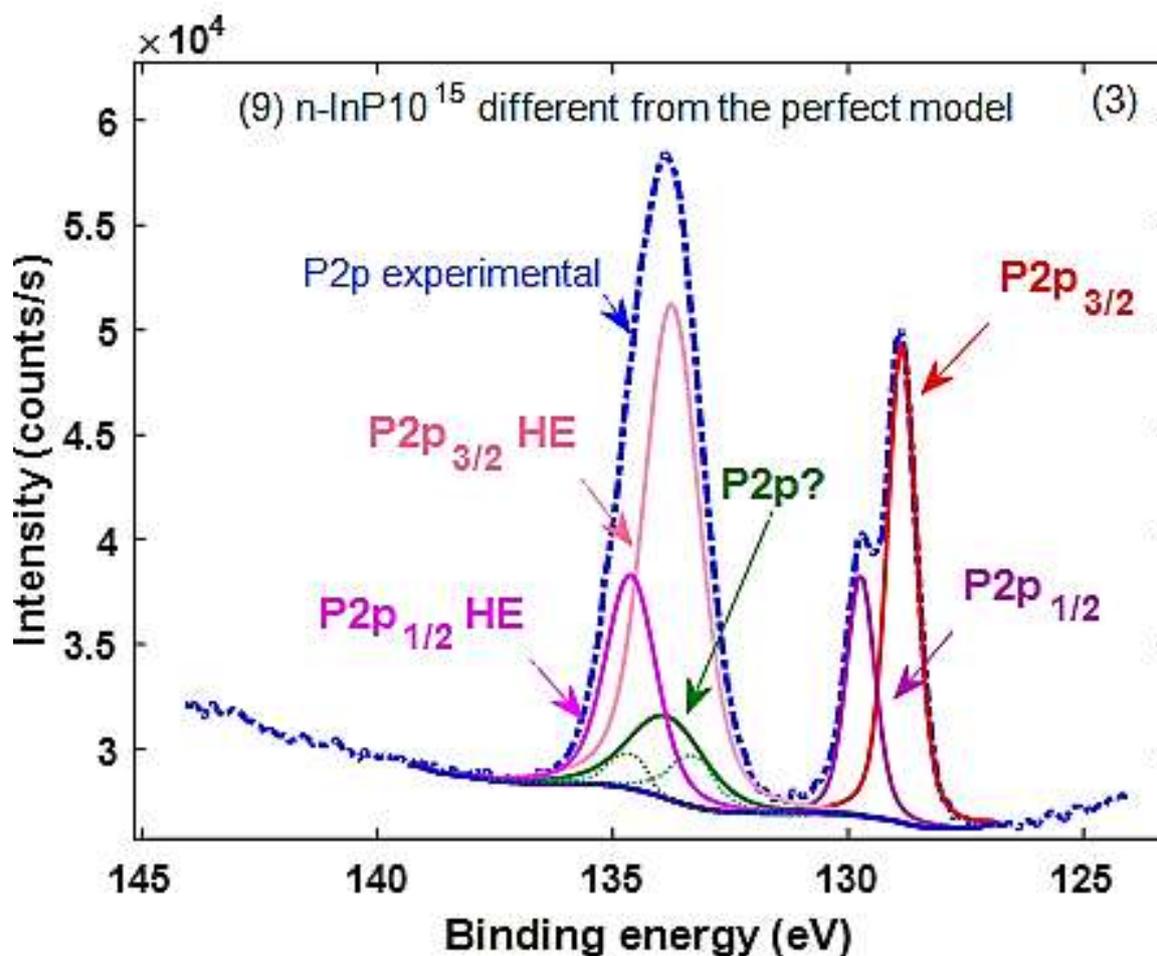


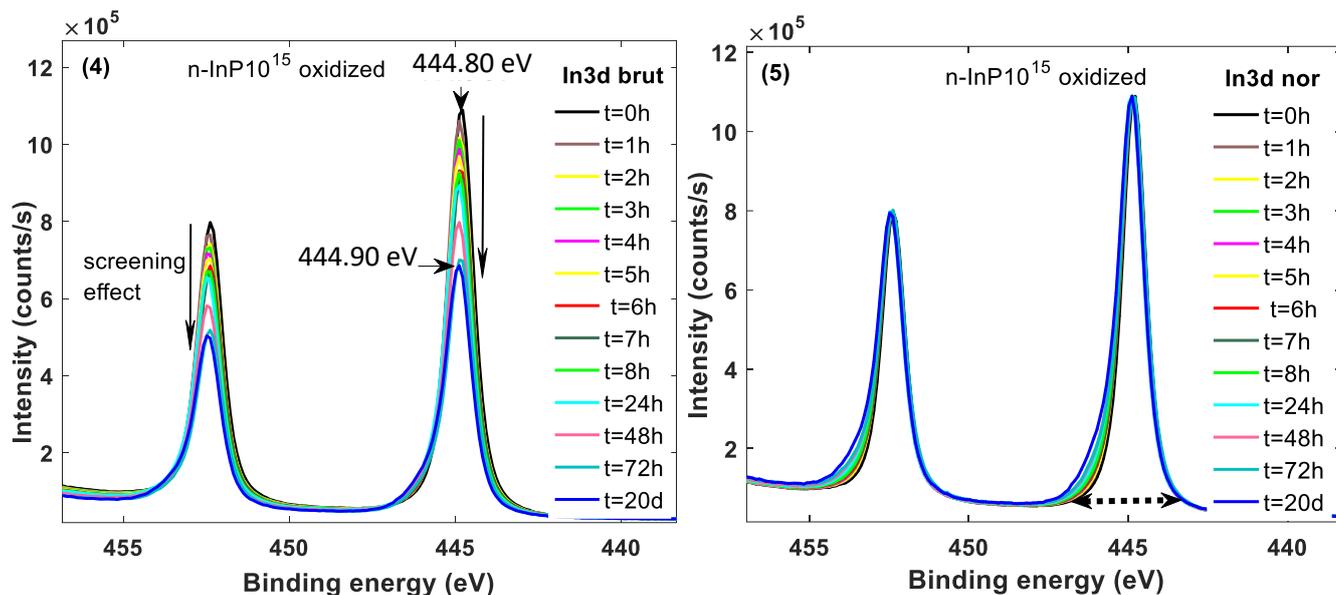
Figure 3 : Reconstruction du spectre P2p (en pointillés) de (9) n-InP 10^{15} après traitement anodique dans NH_3 liquide.

La reconstruction du spectre P2p après extraction des pics appartenant au modèle idéal ($\text{P2p}_{1/2}$ HE, $\text{P2p}_{3/2}$ HE, $\text{P2p}_{1/2}$, $\text{P2p}_{3/2}$) fait apparaître un nouveau pic centré à environ 133.70 eV. Selon la littérature, à cette même énergie de liaison peut se trouver des oxydes d'InP de type InPO_4 [6]. Ainsi, on choisit de suivre l'évolution à l'air de n-InP non modifié afin d'identifier les signatures XPS qui sont dédiées à ces oxydes natifs.

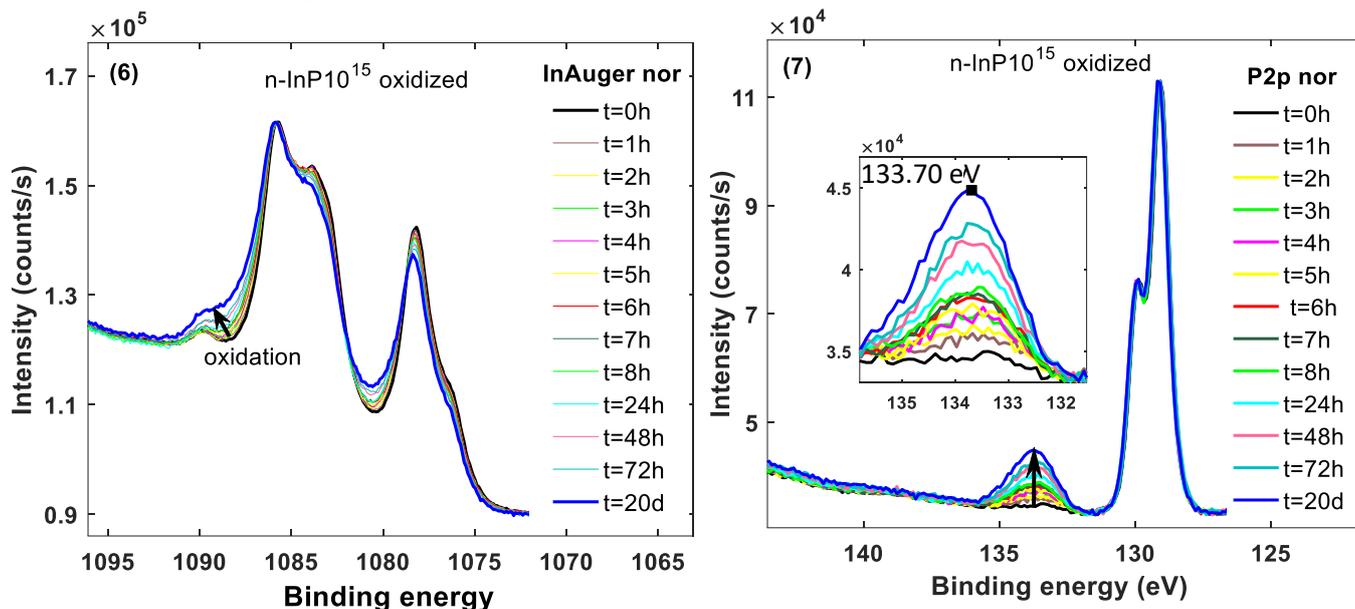
1.1. Signatures XPS de l'oxyde natif de type InPO_4

Pour mieux connaître les signatures XPS de l'oxyde natif d'InP, de type InPO_4 inhomogène [5,6], un suivi de l'oxydation à l'air de n-InP 10^{15} initialement décapé avec du HCl est réalisé. Des spectres XPS sont enregistrés à intervalles réguliers pour une taille de spot de 400 μm (0h, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 7h, 8h) puis

au bout de, 24h, 48h et 480 h (soit 20 jours). Sur les figures 4 à 5 sont représentés les spectres des niveaux de cœur de l'In3d (bruts et normalisés), figure 6 du P2p et figure 7 les transitions Auger de l'indium (In MNN).



Figures 4 et 5 : (4) - Evolution des spectres **bruts** et (5) - des spectres normalisés du niveau cœur de l'indium au cours de l'oxydation à l'air de 0h à 8h, puis au bout de 24h, 48h et 20 jours.



Figures 6 et 7 : (6) - Evolution des spectres normalisés de la transition Auger de l'indium et (7) - des spectres normalisés du niveau cœur de P2p au cours de l'oxydation à l'air de 0h à 8h, puis au bout de 24h, 48h et 20 jours.

Une modification progressive dans le temps est identifiée sur ces spectres du substrat d'InP. Une observation des spectres des indiums bruts (figure 4) montre une diminution progressive de l'intensité du signal de l'indium 3d avec le temps allant de $1.09 \times 10^6 \text{ counts/s}$ à $6.85 \times 10^5 \text{ counts/s}$ pour une durée respective écoulée de $t = 0$ heure, $t = 20$ jours. Le signal provenant de la matrice est donc de plus en plus atténué avec le temps. On note un léger déplacement très lentement des pics jusqu'à 100 meV au bout de 20 jours. Un élargissement de la largeur à mi-hauteur de 0.92 eV à 0.95 eV est observé (figure 5). Le pic de l'indium 3d

perd son caractère symétrique. Cette perte de symétrie est la signature d'une oxydation. Cette oxydation se traduit aussi par un épaulement plus prononcé sur l'effet de la transition Auger de l'indium (figure 7) à 1090 eV. Sur la figure 8 sont présentés les spectres O1s et C1s en fonction du temps.

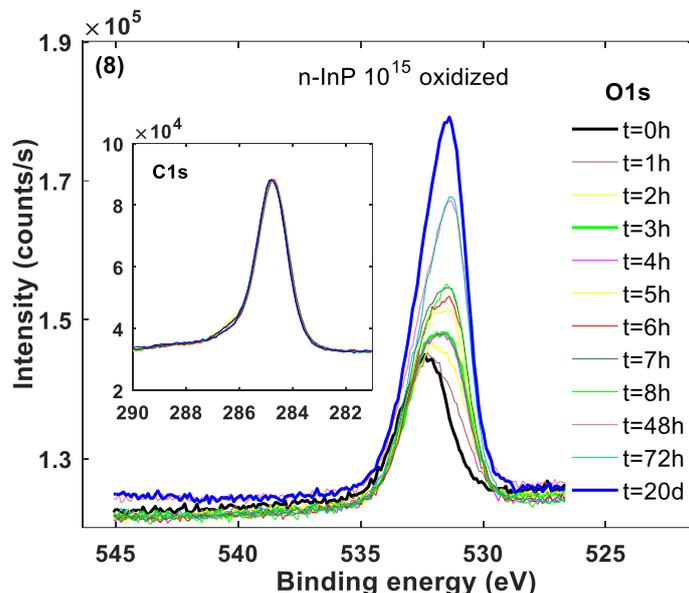


Figure 8 : Evolution des spectres du niveau cœur de O1s, avec ceux de C1s au cours de l'oxydation à l'air de 0h à 8h, puis au bout de 24h, 48 et 20 jours.

On observe un enrichissement en oxygène en fonction du temps. Ceci est à l'origine de cette diminution de l'intensité du pic de l'indium qui devient de plus en plus atténué (figure (4)). La reconstruction du spectre O1s obtenue au bout de 20 jours est présentée en figure (9).

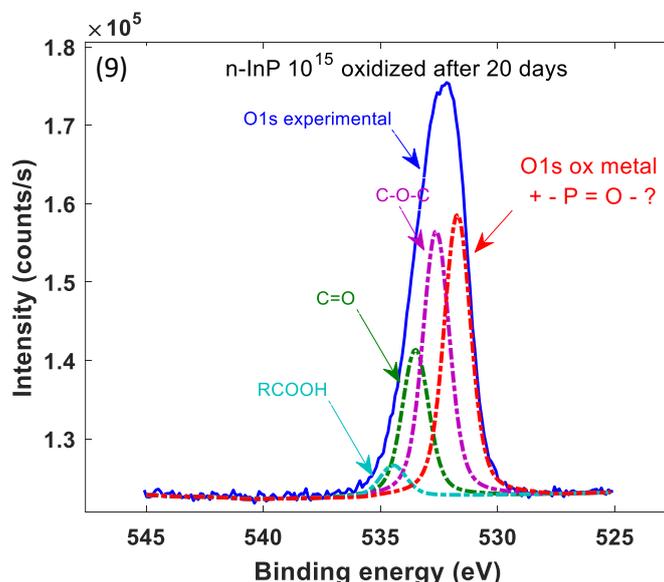


Figure 9 : Reconstruction du spectre du niveau cœur de O1s oxydé après 20 jours.

La reconstruction de l'oxygène nécessite l'ajout d'une nouvelle contribution à basse énergie de liaison associée à l'oxydation de la matrice.

Parallèlement à cette modification des spectres d'indium et d'oxygène, on observe l'apparition d'une nouvelle contribution à haute énergie de liaison sur le spectre du phosphore P2p à 133.70 eV (figure 7),

notée P2p HE, associée à la création de liaisons $-P = O -$ (électronégativité de l'oxygène 3.44) et donc à la croissance de l'oxyde natif. L'évolution de ce rapport atomique $P2p_{HE} / P_{129}$ en fonction du temps est présentée sur la figure 10.

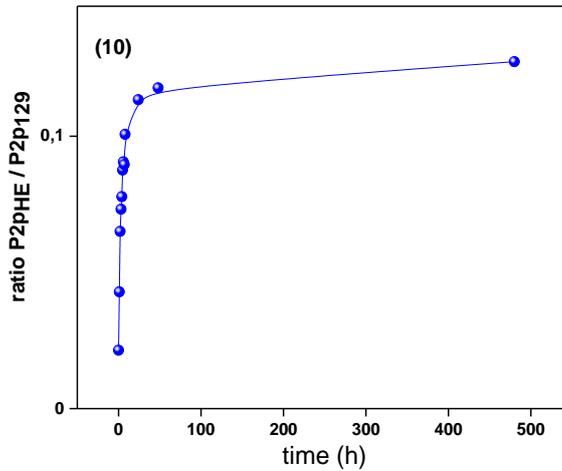


Figure 10 : Evolution cinétique de l'apparition d'oxyde natif en fonction du temps.

De 0h à 24h, le rapport $P2p_{HE} / P_{129}$ augmente rapidement de façon linéaire. Entre 24h et 20 jours, ce rapport semble tendre vers un plateau. Au bout de 20 jours, la contribution en aire sous le pic du phosphore oxydé ne représente que $1/5$ de celle du phosphore de la matrice. La détermination de son épaisseur (éq 68, chapitre II) à partir du pic $P2p_{HE}$ montre que ce film est inférieur à 1.27 nm ($\lambda = 2.30 \text{ nm}$) [Tougaard]. Cette courbe permet d'estimer la cinétique d'oxydation d'InP. Il s'agit d'un paramètre clé dans le processus de passivation car la présence d'oxydes a une influence sur la croissance du film de polyphosphazène (cf partie II). L'oxyde de phosphore est réputé stable dans ce solvant [3].

Ce comportement est identique peu importe la concentration des dopants et le type de dopage (n ou p). Sur la figure 11, on montre cette apparition en haute énergie de liaison du phosphore sur n-InP 10^{18} et p-InP 10^{17} .

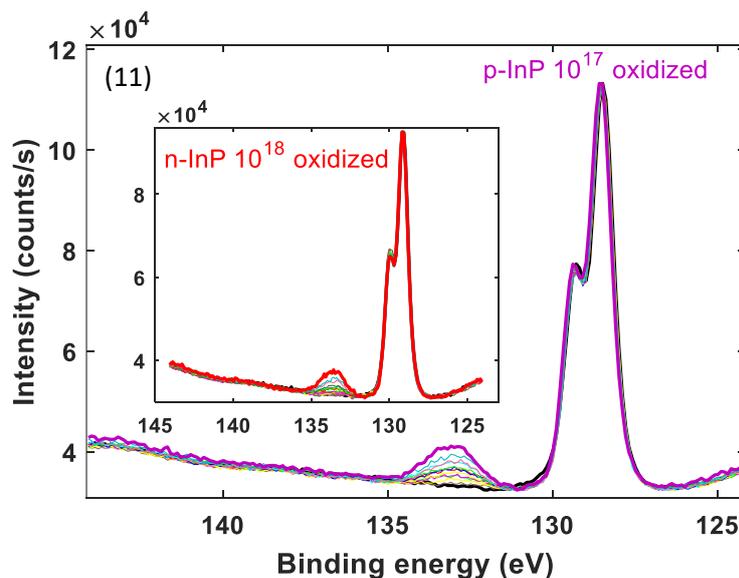
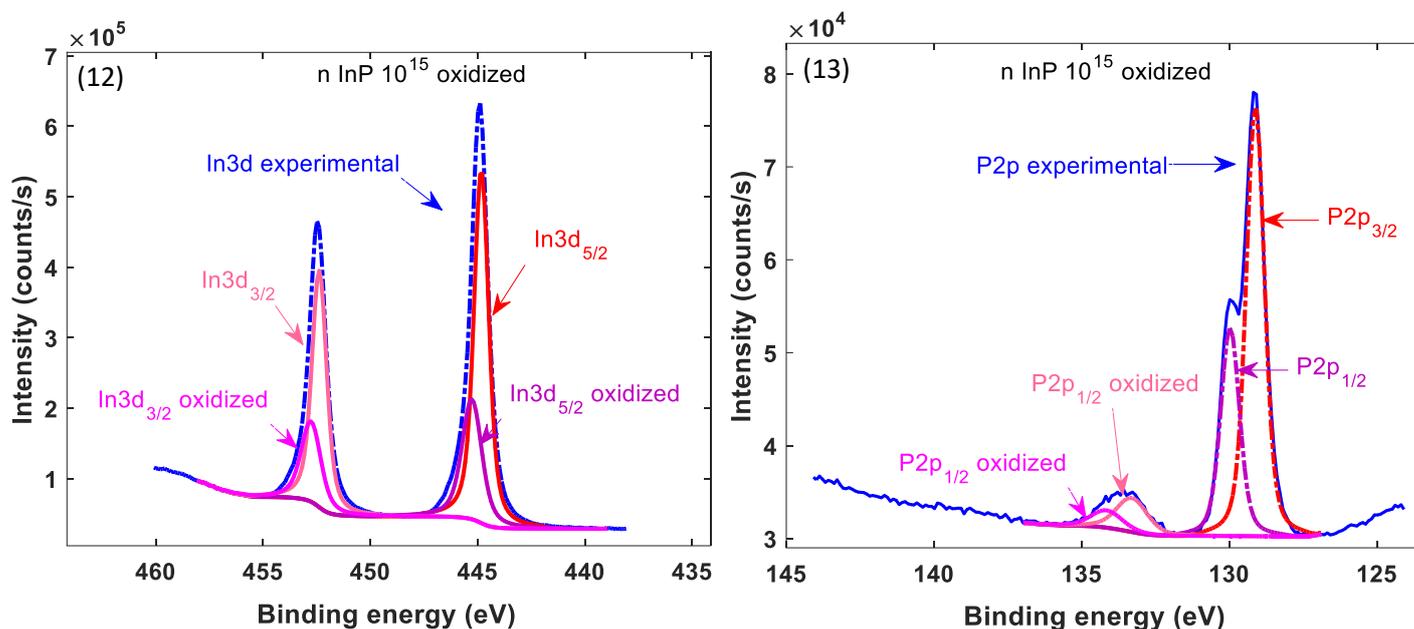


Figure 11 : Evolution des spectres normalisés du niveau cœur de P2p au cours de l'oxydation à l'air de 0h à 8h, puis au bout de 24h, 48h et 20 jours en fonction de la concentration des éléments dopants (n-InP 10^{18} et p-InP 10^{17}).

Une reconstruction des spectres de l'indium In3d et du phosphore P2p est réalisée sur les figures 12 et 13. On applique sur ces spectres, les mêmes paramètres de fit (couplage spin-orbite) que ceux obtenus pour un échantillon exempt d'oxyde après traitement HCl 3M (figure 63 et 65; chapitre II).



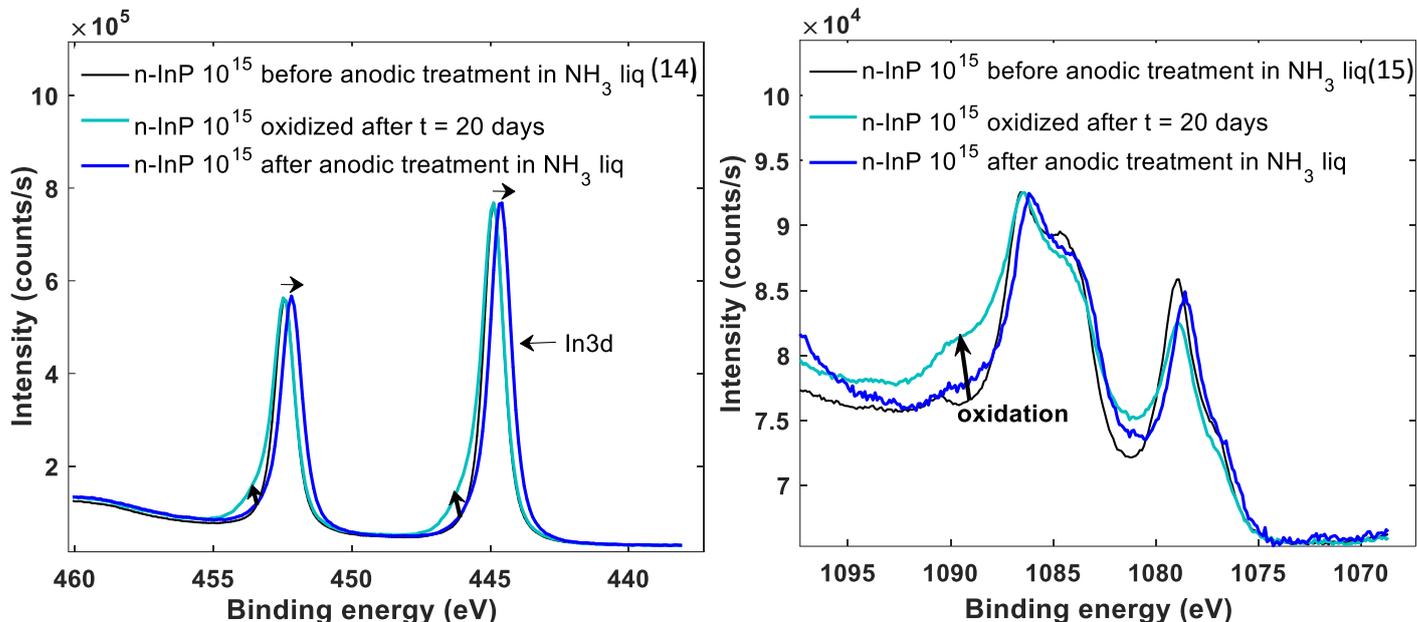
Figures 12 et 13 : **(12)** - reconstruction des spectres du niveau cœur In3d et **(13)** - P2p après 20 jours d'exposition du substrat d'InP à l'air. Les spectres bruts sont en pointillés.

Les pics In3d_{3/2} à 452.50 eV et de l'In3d_{5/2} à 444.90 eV obtenus précédemment ne sont pas suffisants pour reconstruire le spectre d'indium en pointillés (expérimental). L'ajout d'une seconde contribution à plus haute énergie de liaison, respectivement à 452.80 eV et 445.20 eV, est nécessaire. Elle est associée à la présence de l'oxyde natif.

Concernant le spectre du phosphore P2p, il est également reconstruit avec un doublet supplémentaire à haute énergie de liaison (P2p_{1/2} à 134.30 eV et P2p_{3/2} à 133.30 eV). Nous avons donc mis en évidence les signatures XPS caractéristiques d'un oxyde natif sur InP.

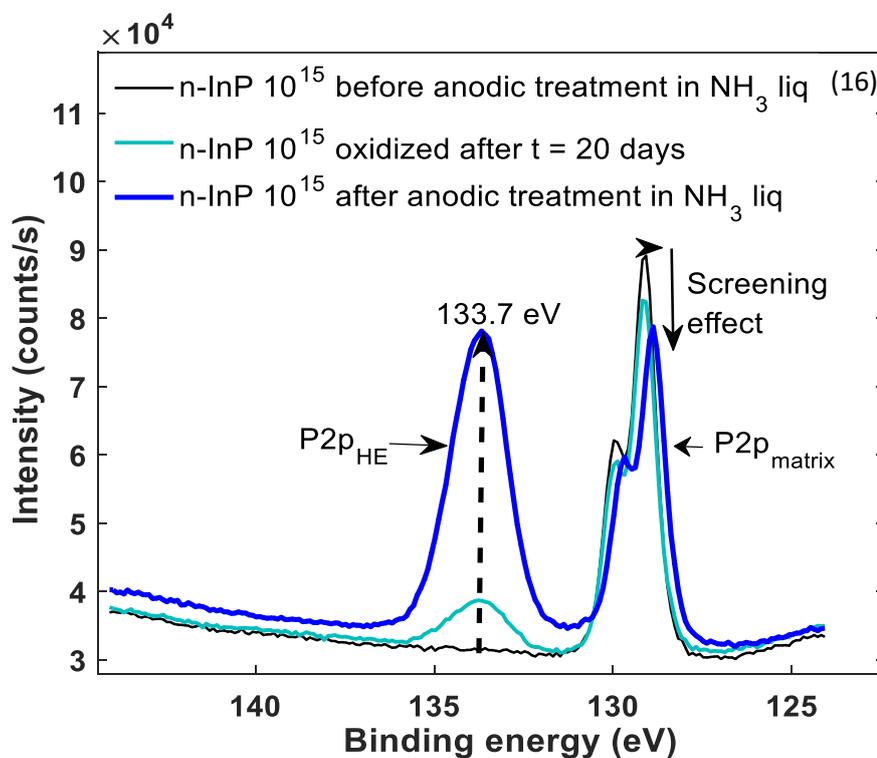
I.1.1. Comparaison des signatures XPS de l'oxyde natif/et du modèle idéal

L'objectif principal de ce paragraphe est de démontrer qu'il est possible de distinguer les signatures XPS d'un échantillon anodisé relevant du modèle idéal avec des signatures XPS stables dans le temps : (7) n-InP 10¹⁵, de celles d'un échantillon oxydé spontanément à l'air pendant 20 jours. En effet, le comportement du phosphore P2p à haute énergie de liaison est similaire dans les deux cas. Les figures 14 et 15 comparent les spectres In3d et InMNN de n-InP 10¹⁵ de référence après traitement acide avec n-InP 10¹⁵ après traitement anodique dans NH₃ liquide, et de n-InP 10¹⁵ après exposition à l'air pendant 20 jours.



Figures 14 et 15 : (14) - comparaison des spectres de In3d et (15) - de la transition Auger de l'indium de n-InP 10^{15} de référence (découpage HCl), de n-InP 10^{15} après traitement anodique dans NH_3 liquide, et de n-InP 10^{15} après exposition à l'air pendant 20 jours.

On observe une modification notable de la largeur à mi-hauteur des pics après exposition à l'air. Elle passe de 0.92 eV à 0.95 eV. Un épaulement à haute énergie de liaison est détecté sur la transition Auger de l'indium traduisant une oxydation. L'analyse de la transition Auger de l'indium semble être efficace pour vérifier l'état d'oxydation du SC avant et après anodisation. La figure 16 présente le spectre du niveau cœur P2p pour les trois échantillons.



(12) -

Figure 16 : Comparaison des signatures XPS des spectres de P2p de n-InP 10^{15} de référence (découpage HCl), après traitement anodique dans NH_3 liquide, ainsi qu'après une oxydation à l'air après 20 jours.

La position en énergie de liaison du phosphore engagé dans l'anodisation et celui pris dans l'oxydation est identique : 133.70 eV . Ce recouvrement rend difficile leur distinction. En effet, leur électronégativité est relativement proche à 3.04 pour l'azote et à 3.44 pour l'oxygène.

On constate également que l'intensité du phosphore de matrice est plus intense quand InP est passivé que quand il est oxydé ou quand il n'est ni oxydé ni passivé.

Sur la figure 17 sont présentés les rapports atomiques de n-InP 10^{15} de référence (décapage HCl), après traitement anodique dans NH_3 liquide, ainsi qu'après une oxydation à l'air pendant 20 jours.

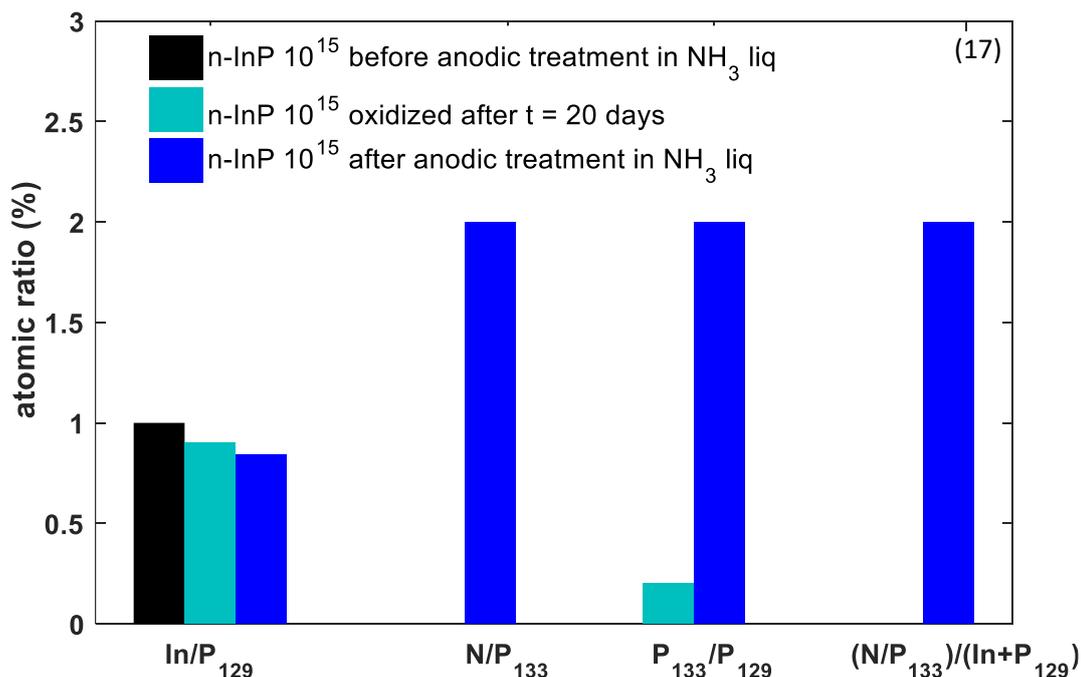


Figure 17 : comparaison des rapports atomiques des trois échantillons (non-passivé non-passivé et oxydé et passivé).

Le rapport $\text{P}_{133}/\text{P}_{129}$ de l'échantillon oxydé représente 15 % du rapport atomique de l'échantillon passivé. Les liaisons $-P = N$ sont beaucoup plus nombreuses que les liaisons $-P = O$. Les oxydes semblent être sous forme d'îlots. Pourtant, l'épaisseur de l'oxyde (1.27 nm) est cinq fois plus importante que l'épaisseur de la monocouche du polyphosphazène (0.24 nm). De plus, la matrice est plus atténuée par le polyphosphazène que par l'oxyde. Ceci ne peut s'expliquer que par la présence d'un encombrement stérique créé par la double liaison $-P = N$ en configuration plane dans la structuration du film.

On conclut que la superposition du phosphore en haute énergie de liaison de la passivation et de l'oxydation ne permet pas de distinguer ces deux contributions. Cependant, on peut se référer aux spectres de l'indium (3d et Auger) et de l'oxygène pour identifier la présence d'une éventuelle oxydation.

À partir de cette étude, on souhaite démontrer sur un échantillon anodisé que cette présence d'oxyde natif peut être minimisée ou même réduite.

I.1.2. Décapage d'un échantillon anodisé

Dans cette partie, l'échantillon (9) n-InP 10^{15} dont les rapports atomiques sont éloignés du modèle idéal est étudié plus en détails. Nous venons de démontrer que la signature XPS de l'oxyde natif d'InP sur le spectre P2p se recouvre avec celle du polyphosphazène. Ce constat pourrait expliquer pourquoi certains échantillons ont un excès de P_{133} par rapport au modèle idéal.

(9) n-InP 10^{15} est donc plongé dans une solution de HCl à 3 M pendant 3 min, puis nettoyé avec de l'eau ultra-pure et séché à l'argon. Il est ensuite immédiatement analysé en XPS. Les figures 16 et 17 présentent respectivement les spectres de la transition Auger de l'indium et du niveau cœur P2p de (9) n-InP 10^{15} anodisé dans NH_3 liquide avant et après traitement HCl.

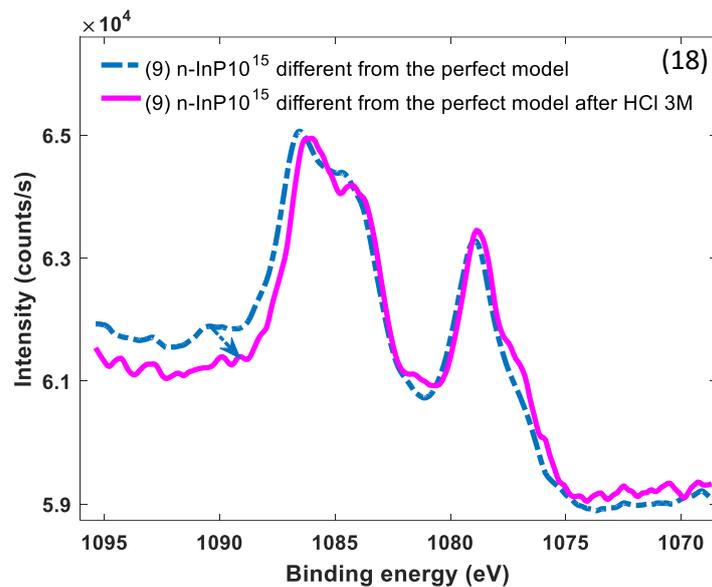


Figure 18 : Comparaison des spectres InMNN après traitement anodique dans NH_3 liquide et après un décapage HCl 3M.

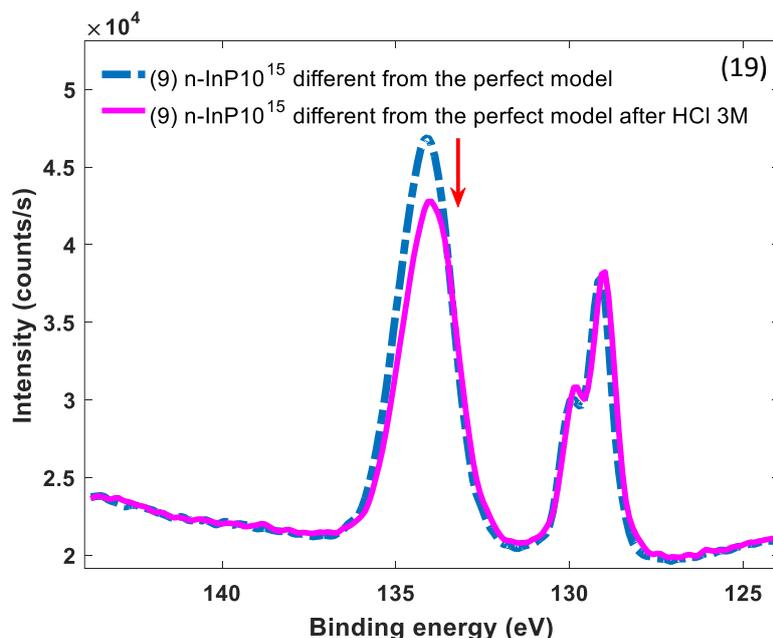


Figure 19 : Comparaison des spectres P2p après traitement anodique dans NH_3 liquide et après un décapage HCl 3M.

Après traitement acide, on remarque que le petit épaulement à haute énergie de liaison observé sur le spectre de la transition Auger de l'indium est moins visible (figure 18). Par ailleurs, la contribution en phosphore P_{133} a diminué, tandis que l'intensité du pic en P_{129} devient plus important (figure 19). Le rapport atomique P_{133}/P_{129} passe de 3.20 à 2.60. Une hypothèse consiste à penser que nous avons dissous de l'oxyde natif d'InP. Cette dissolution se traduit par un film de polyphosphazène qui n'est pas entièrement couvrant. Par ailleurs, le rapport atomique de P_{133}/P_{129} obtenu est toujours supérieur à celui du modèle idéal, qui est de 2. Que pourrait représenter cette contribution ? On évoque une hypothèse d'un épaissement du film. La conséquence que peut avoir cet épaissement est une modification de la photoémission des électrons secondaires. De ce fait une comparaison des surveys de n-InP 10^{15} non anodisé, de (7) n-InP 10^{15} anodisé (modèle idéal), de (9) n-InP 10^{15} anodisé (modèle non idéal) et de (9) n-InP 10^{15} anodisé HCl 3 M est réalisée sur la figure 20.

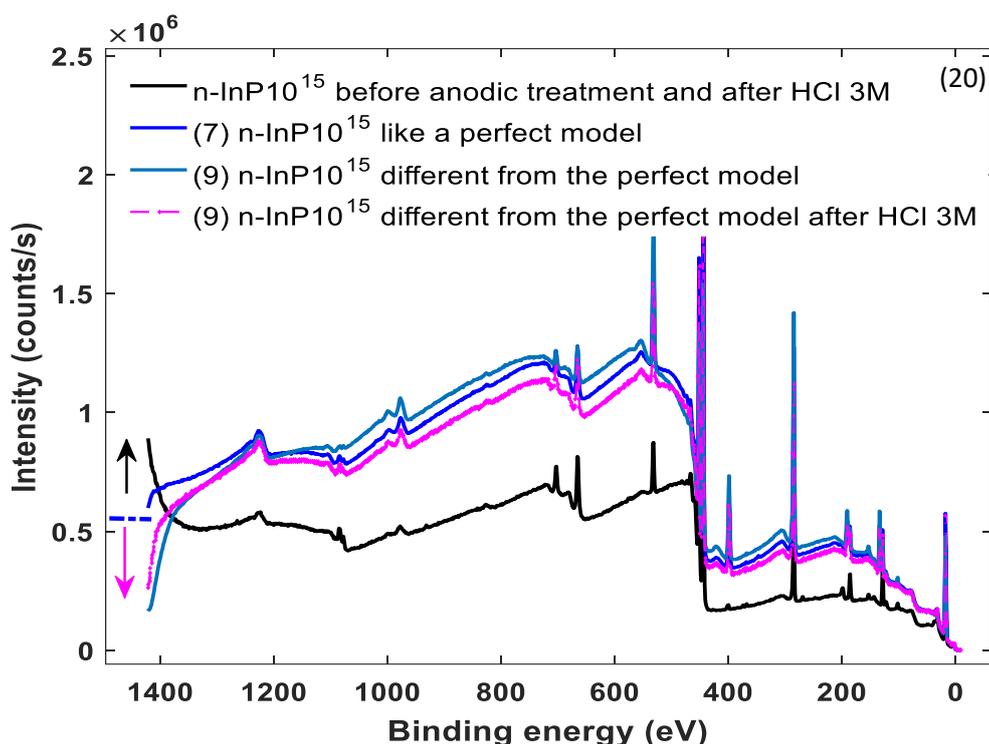


Figure 20 : Comparaison des surveys de n-InP 10^{15} non anodisé, de (7) n-InP 10^{15} (modèle idéal), de (9) n-InP 10^{15} anodisé (modèle non idéal) et de (9) n-InP 10^{15} anodisé (modèle non idéal) + traité dans HCl à 3 M.

Lorsque n-InP 10^{15} n'est pas anodisé, mais traité en milieu acide (HCl 3M), le signal des électrons secondaires à basse énergie cinétique est important.

Lorsque InP est modifié anodiquement, avec des signatures XPS très proches de celles du modèle idéal, le signal des électrons secondaires à basse énergie cinétique est fortement diminué. Le film réalise un véritable effet d'écrantage.

Dans le cas où les rapports atomiques seront en forte fluctuation par rapport au modèle idéal (n-InP 10^{15} anodisé et traité par acide), on constate un effondrement de la photoémission des électrons secondaires. Ceci peut s'interpréter par un écrantage plus important dû à un film plus épais que dans le cas idéal. Des analyses supplémentaires sont en cours au sein du groupe EPI pour mieux comprendre ce mécanisme.

À la différence des électrodes qui ont toujours été montées sous forme de bouton (1), le substrat d'InP (2) utilisé dans la partie suivante est de surface plus grande, soit de 1.30 cm^2 par rapport à 0.10 cm^2 .

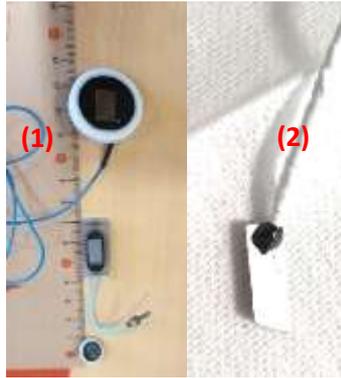


Figure 21 : Nouveau montage d'un échantillon

L'idée étant de pouvoir réduire la quantité de résine employée pour un gain de temps. Mais surtout afin de faciliter le détachement de l'échantillon pour son transport dans les salles blanches (éviter leur contamination), et de faciliter la faisabilité des caractérisations opto-électroniques (IPVF et C2N). Minimiser cette contribution en résine est également un atout considérable pour les analyses XPS, qui nécessite une pression à l'ultravide. De plus, une augmentation de la taille de substrat réduit les défauts de surface. Elle permet également de montrer la faisabilité et la maîtrise des techniques de passivations sur une surface plus grande. Le défi majeur à cette utilisation est l'obtention et le maintien d'une surface exempte d'oxyde. Grâce à la faisabilité de la désoxydation d'InP anodisé, une nouvelle stratégie est apportée pour une réparation d'InP déjà modifié. Cette stratégie consiste à mettre de nouveau minutieusement l'échantillon anodisé dans l'ammoniac liquide après décapage. Il faut donc éviter le choc thermique, car l'échantillon était à température ambiante et revient dans un milieu à $-55 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans cette optique, la cellule électrochimique a été modifiée, en rajoutant des entrées d'une part de gaz en argon afin de garder le milieu toujours inerte chimiquement et d'accompagner la descente progressive de l'échantillon dans le solvant.

II. Augmentation du taux de couverture : auto-réparation du film et suivie XPS

Une représentation possible d'un échantillon présentant un écart au modèle idéal est sur la figure 22.

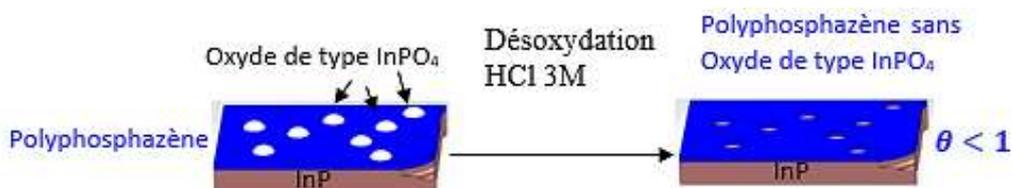


Figure 22 : sélectivité du film dans l'ammoniac liquide

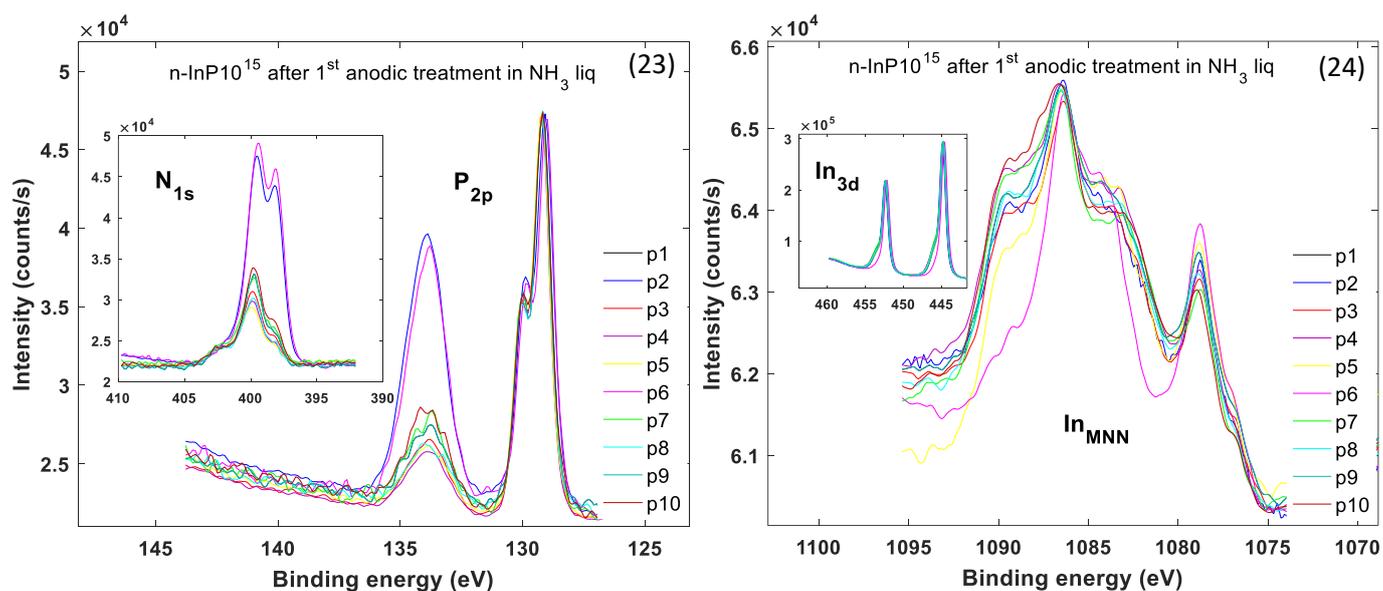
L'oxyde natif non soluble dans l'ammoniac liquide laisse un état partiellement modifié du SC après son traitement électrochimique. Autrement dit le film empêche la croissance d'oxyde. Dans ce cas, le taux de

couverture d'InP par le film est inférieur à 1. Après traitement acide, pour dissoudre les îlots d'oxyde, une nouvelle anodisation est envisagée pour tenter d'améliorer ce taux de couverture. Mais apporter une seconde sollicitation électrochimique à l'interface InP/Film/NH₃ liquide ne risque-t-elle pas d'interférer avec la rigidité du film ?

Au cours de cette étude d'auto-réparation, la méthode voltamétrie cyclique sera favorisée. Il a été démontré précédemment que cette méthode se fait de manière douce et engendre une très faible charge. Cette méthode est très avantageuse pour moins solliciter l'échantillon.

Un échantillon n-InP 10¹⁵ de grande taille est traité dans l'ammoniac liquide. Ce nouveau design demande une attention particulière pour un éclairage homogène de l'interface InP/NH₃ liquide. Le flux imposé est de 5 %. L'étude des voltamogrammes et des droites de MS ont montré que les signatures électrochimiques de la modification interfaciale sont complètes (figure 25 et 27). Pour vérifier cette modification interfaciale et notamment son homogénéité, l'échantillon est analysé en XPS avec 10 points d'analyses notés p1 à p10 répartis sur l'ensemble de la surface.

Les figures 23 et 24 montrent la comparaison des spectres pour chaque élément constitutif du matériau analysé.

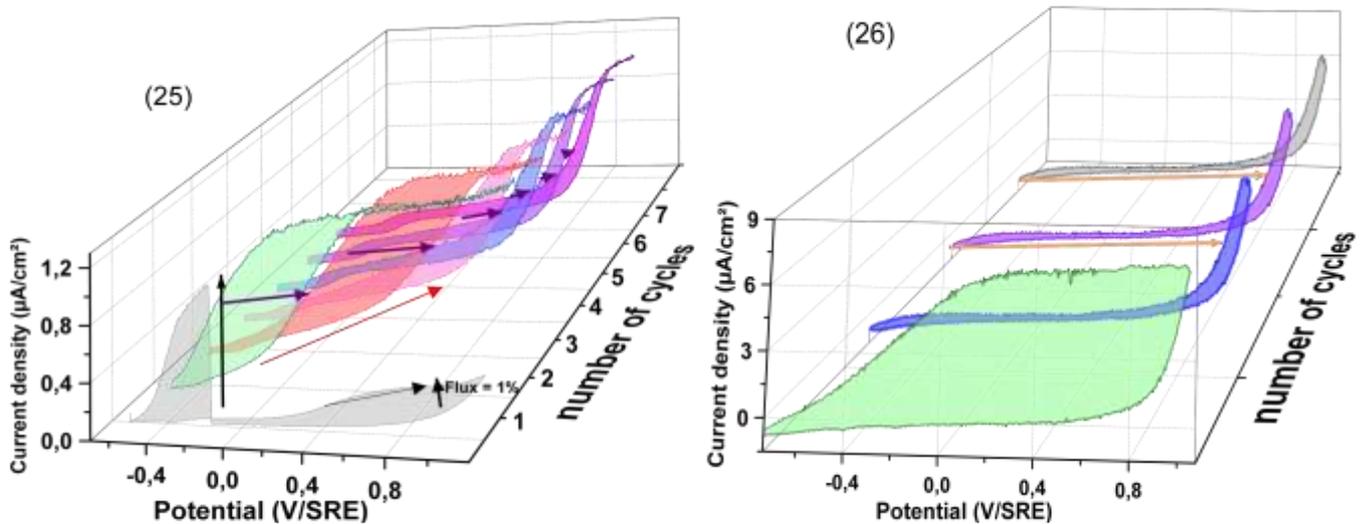


Figures 23 et 24 : **(23)** - comparaison des spectres normalisés P_{2p} / N_{1s} et **(24)** - de la transition Auger de l'indium / In_{3d} après la 1^{ère} anodisation dans NH₃ liquide. 10 points (noté p1 à p10) d'analyses sont faits placés tout au long de la surface d'InP modifié.

On observe que la majorité des contributions P₁₃₃ possède une faible aire sous les pics, à l'exception de deux spectres appartenant respectivement aux points p2 et p6. La contribution en azote évolue de la même manière. On en déduit d'après ces spectres normalisés de P_{2p} (spécialement de P₁₃₃ figure 23) et de N_{1s} (figure 24) une croissance inhomogène du film à la surface d'InP.

Cependant, le rapport de N/P_{133} est globalement de 2. Une apparition simultanée de l'azote tertiaire et secondaire est probable mise en évidence dès le déclenchement de la réaction anodique et au cours de la croissance du film. Mais cette hypothèse est remise en question si on tient compte de l'état très oxydé de la transition Auger InMNN et de l'In3d (sauf pour p6). On distingue un troisième pic à 1090 eV. En effet, à P_{133} est attribué la somme de la liaison $-P = N$ et la liaison $-P = O$. Une oxydation de l'échantillon, diminue donc la contribution du P_{133} dans le rapport atomique N/P_{133} . Il devient inférieur à 2.

La complexité de la séparation des réponses des liaisons $-P = N$ et $-P = O$, renvoie directement au traitement acide. Ce traitement assure la dissolution de l'oxyde natif avant une nouvelle anodisation. Cette dernière a pour objectif une tentative de réparation de l'échantillon. Après vérification de l'efficacité de la désoxydation en XPS, l'échantillon est traité une seconde fois dans l'ammoniac liquide. On reporte sur les figures 25 et 26 la comparaison de deux voltamogrammes obtenue au cours de la première et la deuxième anodisation. Cette comparaison permettra de vérifier si les réponses électrochimiques ont évoluées.



Figures 25 et 26 : (25) - Tracé des cycles voltamétrie lors du premier traitement anodique, (26) - et de la deuxième anodisation dans l'ammoniac liquide d'InP, type n et dopé 10^{15} atomes. cm^{-2} à 20 mV s^{-1} avec $[NH_4Br] = 5.10^{-2}\text{ M}$, et à $T=-55^{\circ}C$, $pH=1,3$.

Au cours des deux traitements anodiques, le photocourant apparaît à -500 mV/SRE avec une densité de courant différente. Elle est de $1.10\text{ }\mu A.cm^{-2}$ au cours de la première anodisation tandis qu'elle est de $6\text{ }\mu A.cm^{-2}$ à la deuxième anodisation. On retrouve le même déplacement en potentiel du front monté du photocourant à 1.30 V/SRE après le dernier cycle effectué. On remarque très distinctement une zone sans courant après chaque passage du cycle. La similitude de ces signatures électrochimiques ne peut s'expliquer que pour 2 raisons :

- Une bonne réception de l'éclairement par le SC
- La partie occupée par l'oxyde au cours du premier traitement anodique est bien dissoute par HCl. La partie initialement non anodisée répond au traitement électrochimique.

Un tracé des droites de Mott-Schottky est faite sur la figure 27 pour apporter une étude complémentaire à cette modification de l'interface InP/NH₃ liquide.

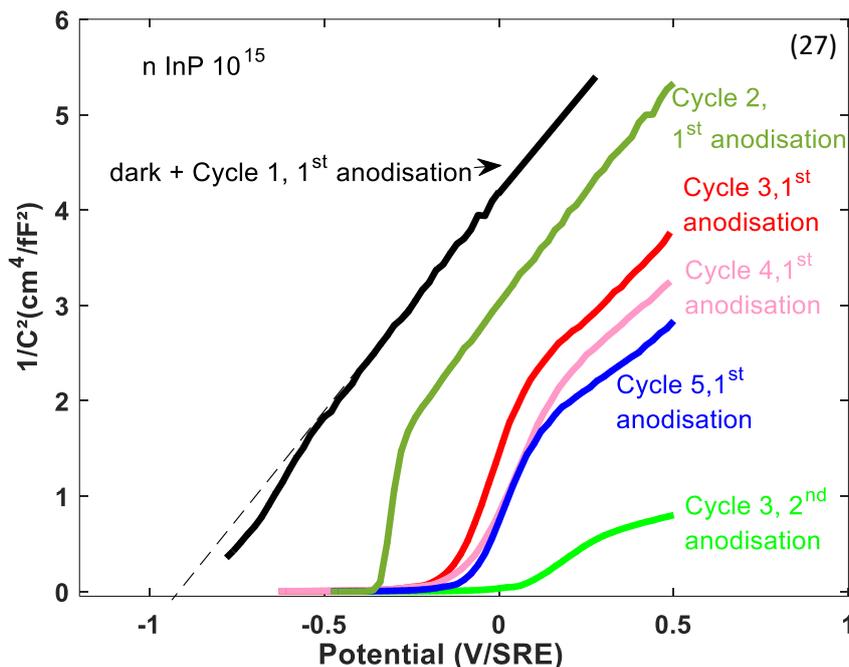


Figure 27 : tracé du C^{-2} lors du premier et second traitement anodique dans l'ammoniac liquide d'InP, type n et dopé 10^{15} atomes. cm^{-2} à 20 mV s^{-1} avec $[NH_4Br] = 5.10^{-2}\text{ M}$, et à $T=-55^{\circ}C$, $pH=1,3$.

Un aplatissement en continu et progressif de la droite de Mott-Schottky est identifié entre la fin de la première et la seconde anodisation. Un résumé du déplacement en potentiel de circuit ouvert et de bandes plates est fait dans le tableau 2 suivant :

	1^{ERE} ANODISATION	2^{NDE} ANODISATION
ΔV_{OCP} (en mV)	545	790
ΔV_{bp} (en mV)	500	775

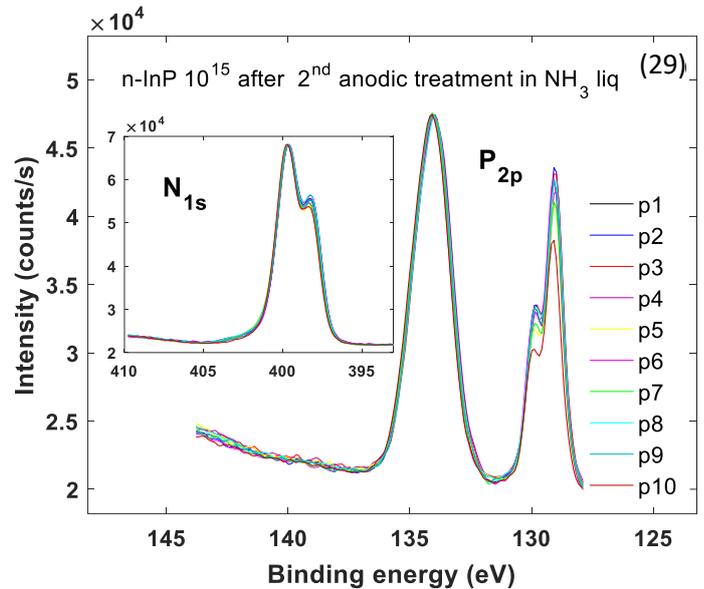
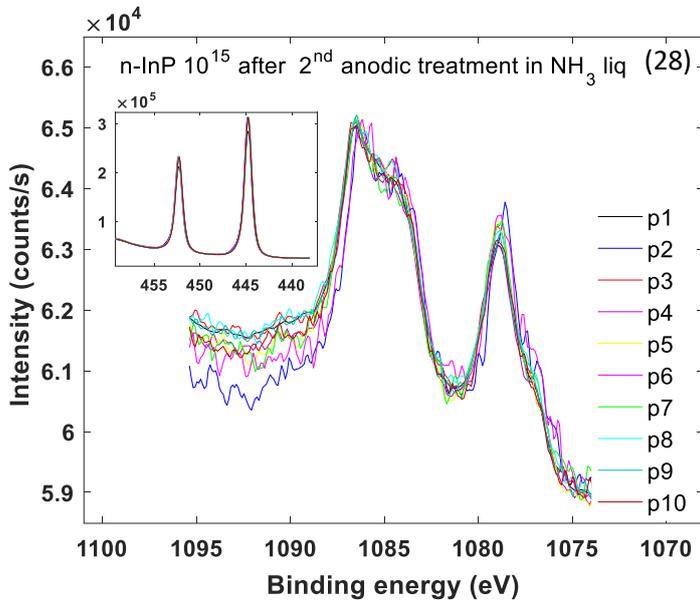
Tableau 2 : données expérimentales issues du tracé de MS à l'obscurité dans l'ammoniac liquide au cours des anodisations.

Les ΔV_{OCP} et ΔV_{bp} continuent à augmenter entre les deux anodisations. Cela signifie que le premier traitement anodique n'a pas été suffisant pour achever la modification surfacique et de l'interface InP/NH₃ liquide.

Les charges accumulées sont respectivement de 0.55 mC. cm^{-2} et de 4.85 mC. cm^{-2} .

Après avoir observé ces modifications sur les réponses électrochimiques, l'échantillon est analysé en XPS. Notons que l'emplacement de la position des points d'analyses p1 à p10 à la surface d'InP sont identique à la première analyse.

Sur les figures 28 et 29 sont comparés les spectres pour chaque élément constitutif du matériau analysé, soit respectivement de l'indium (de la transition de l'Auger et du niveau de cœur In3d) et du phosphore (de l'azote).



Figures 28 et 29 : (28) - comparaison des spectres normalisés de la transition Auger de l'indium / In3d et (29) - du P2p / N1s après la 2^{nde} anodisation dans NH₃ liquide. 10 points (noté p1 à p10) d'analyses sont faits placés tout au long de la surface d'InP modifié.

Le résultat majeur pouvant être déduit sur la figure 28 est la disparition du troisième pic à 1090 eV. L'oxydation a pu être réduite. Sur la figure 29, l'apport en P₁₃₃ est conséquent. On observe un effet d'écrantage au niveau du P₁₂₉ de la matrice. Le rapport P₁₃₃/ P₁₂₉ devient supérieur à $2 \pm [0 \text{ à } 0.99]$. Malgré cette fluctuation de la valeur attendue, l'homogénéité du film s'est améliorée. Les spectres d'azote se superposent. On peut donc en conclure que le taux de couverture par le film peut être amélioré par une seconde anodisation dans l'ammoniac liquide.

Conclusion partielle : L'objectif de ce chapitre était d'identifier l'origine de la fluctuation des signatures XPS. Nous avons démontré que cette fluctuation peut être due à la présence d'oxyde natif à la surface d'InP. Du point de vue XPS, la position en énergie de liaison du phosphore engagé dans la passivation et dans l'oxydation est identique. Pour mieux observer la présence d'oxyde natif, il faut se référer à l'indium 3d et surtout à la transition Auger de l'indium. L'avantage d'avoir identifié la présence de cet oxyde était de pouvoir réaliser une réparation du film, pour améliorer son taux de couverture. Cette réparation semble concluante. Cependant, le phosphore en haute énergie de liaison ne s'était pas réellement redressé à la valeur de l'idéalité. Un épaissement du film est donc suggéré. La comparaison de la photoémission des électrons secondaires favorise cette hypothèse.

On peut également conclure qu'une augmentation de la taille de l'échantillon a permis de faciliter l'étude de l'homogénéité du film (faire suffisamment de point en XPS). Ce film qui semble homogène permet de conclure que la technique de passivation sur un échantillon de plus grande surface est maîtrisée.

Chapitre IV : Caractérisations

ex-situ

Les semiconducteurs de type III-V sont reconnus pour leur haute mobilité électronique ($4600 \text{ cm}^2/\text{V/s}$), largement plus élevée que celle du silicium ($1350 \text{ cm}^2/\text{V/s}$). Ils ont donc toute leur place dans le secteur industriel et plus particulièrement dans les domaines de l'optoélectronique et de la microélectronique. Ils sont les matériaux actifs des diodes électroluminescentes, lasers, cellules solaires ou encore transistors. Cependant, ils ont tendance à s'oxyder spontanément à l'air. Cette oxydation dégrade leurs propriétés électroniques et optiques par la création d'une zone isolante qui piège les porteurs de charge avant leur arrivée à la surface.

Dans le cas d'InP, nous venons de montrer que des traitements photoélectrochimiques contrôlés dans NH_3 liquide peuvent être effectués pour prévenir de cette oxydation. Ce procédé est à l'origine de la formation d'une couche mince qui, d'après les résultats obtenus par les techniques de photoémission (XPS), est formée par un réseau atomique de type polyphosphazène globalement couvrant. Un suivi temporel de l'oxydation à l'air libre de ce système montre que le semiconducteur est stable et ne s'oxyde pas. La formation d'une liaison forte, covalente entre InP et le film en est l'origine.

Une étude de la reproductibilité de la passivation a été réalisée. Elle révèle que dans la plupart des cas la passivation d'InP est couvrante. Néanmoins, l'étude met en évidence quelques comportements variables des signatures XPS. En dépit de ces variabilités, du point de vue électrochimique et après analyse XPS, le film est stable et la surface du semiconducteur est non oxydée.

Pour rendre InP totalement apte à son incorporation dans des dispositifs opto- et micro-électroniques, il est crucial d'étudier les propriétés de la structure hybride d'InP-polyphosphazène. Il est intéressant d'étudier le rôle que joue ce film sur les propriétés électroniques et optiques d'InP.

Dans ce but, deux types de caractérisations complémentaires *ex-situ* sont décrites dans ce chapitre :

- 1) Une caractérisation chimique, par le biais de la fonctionnalisation/complexation réalisée en collaboration avec le groupe d'Electrochimie, Catalyse et Chimie Organique (ECCO) de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE) à Thiais.
- 2) Une caractérisation optique par étude de la photoluminescence : TRPL (PhotoLuminescence à Temps Résolu) et MPL (PhotoLuminescence Modulé) effectuée avec nos collaborateurs de l'Institut Photovoltaïque d'Île-de-France (IPVF) à Palaiseau.

Concernant l'aspect fonctionnalisation/complexation, une première étude a été déjà conduite au sein du groupe EPI. Un échantillon n-InP 10^{18} , ayant subi un traitement par galvanométrie, est immergé dans une solution oxydante de platine de formule chimique K_2PtCl_4 à 3 mmol/L . Ce procédé repose sur la présence de groupements de type amine à l'extrême surface du polyphosphazène, notés « NH_2 terminaux ». Ce groupement est une plateforme pour un greffage du platine. Le choix du platine s'est imposé car il est facilement identifiable en XPS même à très faible concentration. L'analyse XPS a montré la présence

effective de Pt en surface. L'étude du niveau de cœur Pt4f a démontré une coordination au platine de degré d'oxydation II, Pt (II). Les pics du doublet Pt4f_{7/2} et Pt4f_{5/2} sont centrés respectivement à 72,50 eV et 76 eV. Le rapport atomique N_{1s} / Pt_{4f} évalué à 2 indique que deux atomes d'azote sont liés à un atome de platine. Le platine coordonné sur les sites du groupement NH₂ est donc sous la forme de PtCl₂. L'homogénéité de la modification de surface a également été contrôlée et confirmée sur des lignes de points en utilisant un spot de rayons X de 400 μm. Ces résultats ouvrent la voie à une investigation systématique de la réactivité de ce film par un usage des fragments organiques ou inorganiques.

I. Fonctionnalisation : nouvelle sonde *ex-situ*

Les échantillons qui sont choisis pour cette étude de fonctionnalisation sont des substrats n-InP 10¹⁵ anodisés ayant des rapports atomiques les plus proches du modèle idéal préalablement prédéfini.

Bien que le film élaboré par voie électrochimique sur InP (type n ou p) se révèle stable au contact de l'air, il n'est pas exclu qu'en solution cette stabilité soit perturbée. En effet, une fonctionnalisation des groupements de surface du film ne peut se dérouler qu'en solution. Par conséquent, une vérification de la stabilité du polyphosphazène et de sa compatibilité dans différents solvants est primordiale. En posant l'hypothèse d'une présence de « NH₂ terminaux » en surface du film (selon le modèle idéal), une étude de la faisabilité de cette fonctionnalisation est réalisée sur n-InP 10¹⁵. Pour optimiser cette fonctionnalisation, une analyse de réactivité chimique variée est effectuée.

Différents paramètres sont étudiés :

- La durée d'immersion de l'échantillon dans le solvant afin de favoriser la réceptivité d'InP passivé à la modification chimique
- La concentration de la solution
- Le réactif ou complexe métallique engagé.

Après la réaction ou la complexation par immersion, les échantillons sont analysés en XPS. Les résultats avant et après cette modification chimique sont comparés. Un suivi de vieillissement de l'échantillon à l'air est réalisé pour observer comment les métaux greffés évoluent dans le temps.

I.1. Etude de la stabilité du film dans différents solvants

La fonctionnalisation est une nouvelle sonde *ex-situ* pour :

- Confirmer la présence de « NH₂ terminaux » et d'étudier sa réactivité chimique avec différents complexes. La faible épaisseur du film nous offre une opportunité d'avoir un large choix des métaux de transition.
- Vérifier le taux de couverture d'InP par le film. La technique adoptée est de quantifier le métal fonctionnalisé/compléxé grâce aux analyses XPS.

- Améliorer les propriétés physiques d'InP (voir bibliographie). Le métal fonctionnalisé/compléxé peut servir de contact électrique lors de l'intégration d'InP dans une structure hybride. Cela nécessite l'utilisation de métaux à fort potentiel oxydant.

Les solvants choisis ne devraient pas interférer, ni dégrader, ni oxyder la structuration basique de la matrice et du polyphosphazène. Les réponses XPS devraient être maintenues similaires à celles décrites au chapitre II. Le choix du solvant est fait en fonction de la solubilité du sel métallique à fonctionnaliser/compléxer. Il est alors utilisé dans des conditions expérimentales qui accentuent le pouvoir de solubilité pour augmenter la vitesse de la réaction.

Le solvant le plus évident à tester est l'eau. Dans l'eau, la majorité des sels de métaux de transition est soluble. L'eau n'impacte ni la matrice ni le film. C'est le cas de K_2PtCl_4 (fonctionnalisation du Pt^{2+}).

Le tétrahydrofurane (THF), le méthanol (CH_3OH) et l'éthanol (C_2H_5OH) sont des solvants couramment utilisés en chimie organique. Les analyses XPS ont montré que dans ces trois solvants, InP et le film passivant sont stables. Seul le méthanol altère légèrement la résine d'enrobage. Ils ont donc été choisis pour les études de fonctionnalisation de la surface passivée.

Le dichlorométhane (CH_2Cl_2) : ce solvant organique est sélectif : il n'attaque pas chimiquement le film. Ce solvant à l'avantage de dissoudre la résine d'enrobage. Cette désolidarisation de l'échantillon facilite son transfert en salle blanche (C2N) et permet la réalisation des étapes de la lithographie. L'élimination de cette résine facilite aussi la mise sous vide de l'échantillon pour les analyses XPS. Le processus expérimental est décrit de la manière suivante : l'électrode de travail passivée est immergée dans une solution de dichlorométhane. Elle reste en contact avec le solvant pendant 12 h. La résine se dissout totalement dans le solvant et libère le substrat d'InP. Des analyses XPS ont confirmé que le film est préservé en surface d'InP et les résultats obtenus sont similaires à ceux enregistrés avant immersion.

Maintenant que nous avons pris connaissance de ces différents solvants, abordons l'étude de la faisabilité de la fonctionnalisation.

I.2. Faisabilité de la fonctionnalisation

Précisons que la majorité des réactifs organiques et complexes métallique utilisés tout au long de cette thèse sont commerciaux à l'exception du complexe $NiBr_2Bipy$ dont la synthèse a été réalisée par le groupe ECCO de l'ICMPE à Thiais.

I.2.1. Technique de fonctionnalisation

Sur la photo 1 est présenté le montage expérimental.



Photo 1 : montage expérimental pour la fonctionnalisation/complexation.

Après avoir dissous le complexe métallique ou le réactif dans le solvant, l'échantillon est ensuite plongé dans cette solution. Pour les réactions nécessitant le chauffage, le montage est muni d'un réfrigérant. L'homogénéisation de la solution est assurée par une agitation magnétique. L'ensemble du montage est placé à l'obscurité, du fait du caractère sensible d'InP à la lumière.

La présence de « NH₂ terminaux » à la surface du polyphosphazène pourrait permettre d'envisager différentes fonctionnalisations :

- (1) La formation de liaison covalente azote-carbone entre le « NH₂ terminaux » nucléophile du polyphosphazène et un centre électrophile carboné. Par exemple, la 4,6-dichloropyrimidine a été choisi comme réactif pour sa grande réactivité vis-à-vis d'un nucléophile (réactif très étudié par le groupe ECCO de l'ICMPE). En effet, en présence d'un nucléophile, ici azoté, la 4,6-dichloropyrimidine peut réagir par substitution nucléophile aromatique (S_NAr) permettant la fonctionnalisation de l'échantillon phosphazène par formation de liaison covalente C-N. Pour notre étude, la réaction a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes : l'InP passivé est immergé dans une solution contenant de 400 mg de 4,6-dichloropyrimidine dans du méthanol absolu (4 mL) pendant 48 h à 64 °C sous agitation magnétique.
- (2) La complexation des sels métalliques de transition (Ni, Co, Pt, ...) avec azotes de « NH₂ terminaux » du polyphosphazène. Les liaisons formées pourront être de caractère covalent ou datif. Par exemple, le complexe NiBr₂ (Ni²⁺) avait été employé dans les conditions opératoires suivantes : l'n-InP 10¹⁵ est immergé dans un mélange de solvants méthanol/eau (3 mL/1 mL) contenant par 400 mg de NiBr₂ sous agitation magnétique pendant 48 h.

I.2.2. Etude de la sélectivité de la fonction azotée

Des études préliminaires sur la faisabilité de la fonctionnalisation sont évaluées dans ces solvants (eau, THF, méthanol, dichlorométhane) pour différents complexes comme NiBr₂ (Ni²⁺), NiBr₂Bipy (Ni²⁺), CoBr₂ (Co²⁺), K₂PtCl₄ (Pt²⁺), AuCl₃ (Au³⁺), AgNO₃ (Ag⁺) et CuSO₄ (Cu²⁺). La figure 2 présente quelques résultats XPS de cette faisabilité. Les résultats que nous avons choisi de présenter sont les moins prometteurs

(NiBr₂Bipy) et les plus prometteurs (NiBr₂ et AgNO₃). Les rapports atomiques obtenus avec le platine, étudiés au sein du groupe, y ont été intégrés. Les rapports atomiques de chaque échantillon avant fonctionnalisation y sont reportés. Cela permet de suivre l'influence de cette modification chimique sur le caractère protecteur du film contre l'oxydation. Les échantillons qui seront fonctionnalisés sont de type n-InP 10¹⁵ (dont les numéros sont (1), (2), (7) et (10) traités dans l'ammoniac liquide par voltamétrie cyclique.

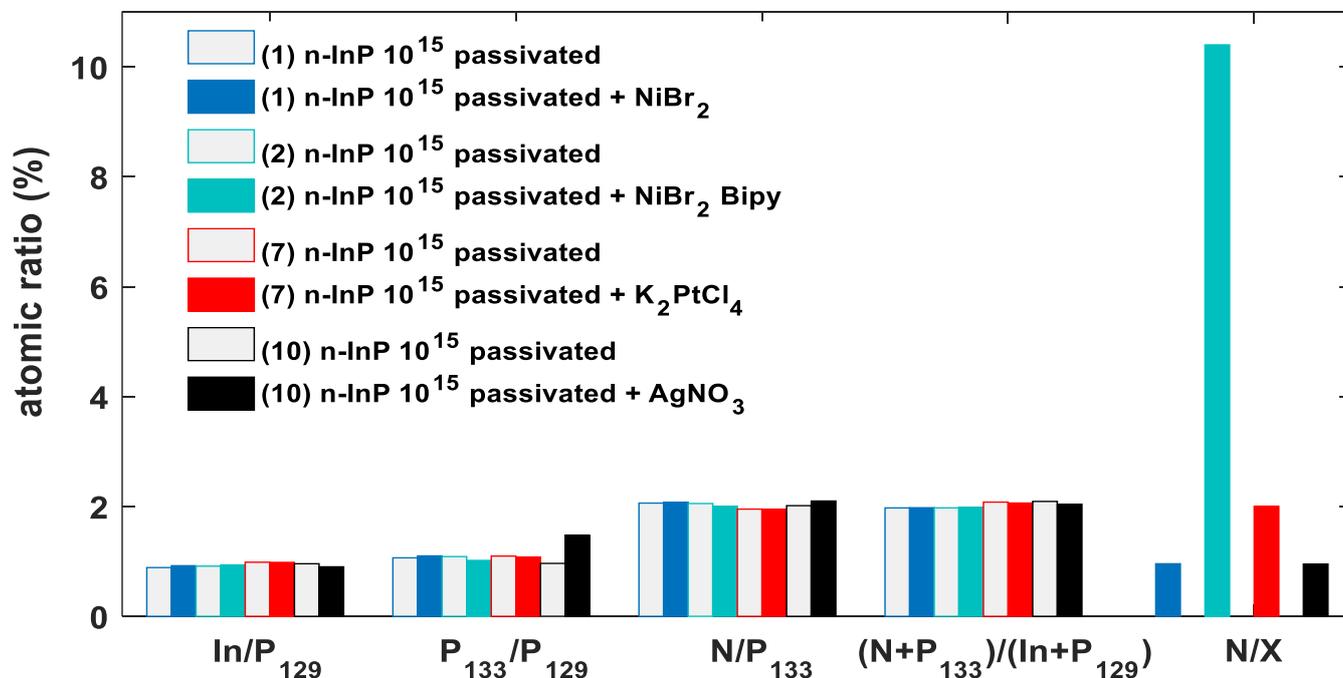


Figure 1 : comparaison des rapports atomiques obtenus en XPS des échantillons n-InP 10¹⁵ passivé avant et après fonctionnalisation/complexation de NiBr₂, NiBr₂Bipy, K₂PtCl₄ (Pt²⁺) et AgNO₃ (Ag⁺) pour différents solvants.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous.

	<i>Solvants</i>	<i>T°C</i>	<i>Agitation</i>	<i>Durée</i>	<i>DO avant complexation</i>
NiBr ₂ (400 mg)	Méthanol (4 mL)	Ambiante	oui	48	+II
NiBr ₂ Bipy (400 mg)	Méthanol 3 mL + eau 1 mL	Ambiante	oui	48	+II
K ₂ PtCl ₄ (3 mmol. L ⁻¹)	Eau	Ambiante	non	24	+II
AgNO ₃ (0.01 mmol. L ⁻¹)	Eau	Ambiante	non	24	+I

Tableau 1 : Récapitulatif des complexes/solvants et des conditions expérimentales adoptées au cours de la fonctionnalisation.

Sur la figure 1, la modification chimique du film est marquée par une contribution en rapport atomique N/X où X est le métal du complexe. On constate une bonne conservation des rapports atomiques N/P₁₃₃ et (N+P₁₃₃)/(In+P₁₂₉) après cette modification. Le traitement chimique de surface ne semble pas altérer le film. Il agit de manière douce. Le maintien du rapport N/P₁₃₃ dégage une information très importante. Selon le modèle idéal, si ce rapport est équivalent à 2, on a deux environnements atomiques différents de l'azote. Leur position en énergie de liaison relativement proche montre la présence d'un azote secondaire et ternaire. Ce dernier est supposé de formule NH₂. Sur cette fonction azotée, on souhaite démontrer que le métal est greffé. On note aussi sur cette figure 1, qu'en utilisant deux ligands différents avec le nickel (Br ou Br/bi-pyridine), le taux

de couverture métallique n'est pas identique. La fonctionnalisation est aussi concluante pour NiBr₂. Le rapport atomique N/Ni vaut 1, tandis qu'il est de 10 pour NiBr₂Bipy. Dans ce dernier rapport sont déduits les deux azotes engagés dans la bi-pyridine. On constate également que malgré le potentiel standard du nickel ($E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0.25 V$ en prenant NiBr₂), qui est moins important que pour d'autres métaux de transition comme l'argent ($E_{Ag^+/Ag}^0 = +0.80 V$), la complexation était efficace.

La différence frappante du rapport N/Ni en complexant le nickel par l'utilisation de NiBr₂ et NiBr₂Bipy suscite un intérêt particulier pour la compréhension du mécanisme de la complexation.

Deux hypothèses s'offrent à nous :

- L'encombrement stérique des ligands a un effet sur la vitesse de la réaction.
- L'optimisation du taux de recouvrement est possible en changeant les conditions expérimentales.

Pour vérifier ces deux hypothèses, nous avons choisi de travailler dans un autre solvant différent du méthanol initialement utilisé, pour le même complexe NiBr₂Bipy.

I.2.3. Choix d'étude parmi les métaux de transitions

Le choix d'étudier le cas de NiBr₂ Bi-pyridine provient également de son encombrement stérique qui potentiellement a de l'impact sur la vitesse de la réaction. Étant soluble dans plusieurs solvants, pourrait-on retrouver un taux de recouvrement d'InP-passivé par le métal identique lors de l'utilisation de NiBr₂ ?

I.2.3.1. Résultats expérimentaux

Deux échantillons sont utilisés dans deux différents solvants :

- (2) n-InP 10¹⁵ dans **de méthanol 3 mL + eau 1 mL** avec 400 mg de NiBr₂Bipy pendant 48h.
- (12) n-InP 10¹⁵ dans **de l'éthanol 3 mL + eau 1 mL** avec 400 mg de NiBr₂Bipy pendant 11h.

Dans un premier temps, nous allons observer en détail le cas de (2) n-InP 10¹⁵ immergé dans une solution de **3 mL méthanol et 1 mL d'eau** contenant 400 mg de NiBr₂Bipy dissout. L'expérience est réalisée sous agitation magnétique pendant 48 h. Sur la figure 3 sont comparés les « surveys » de l'échantillon (2) n-InP 10¹⁵ passivé avant et après le traitement chimique de surface.

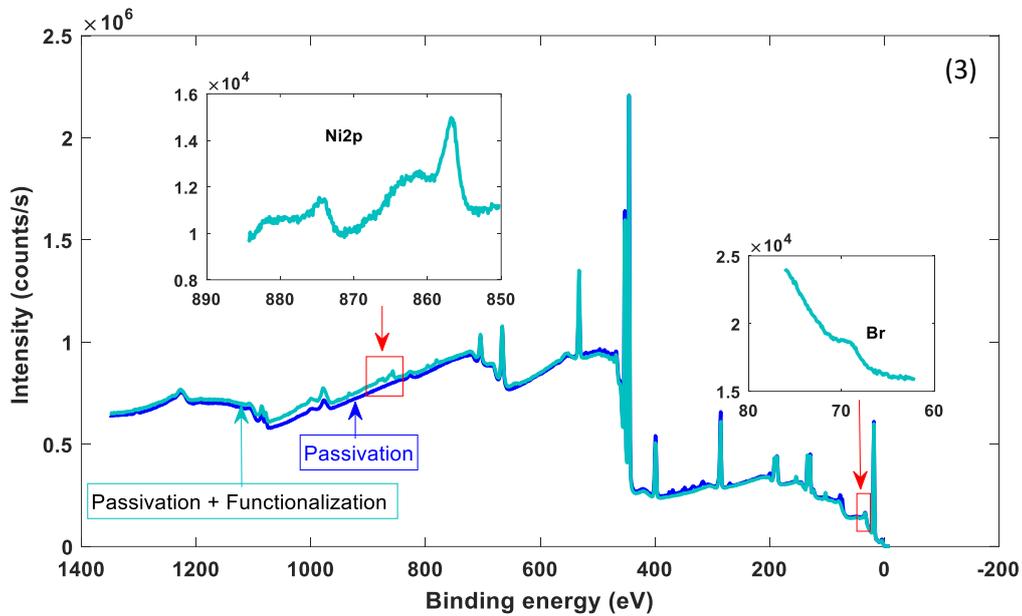


Figure 3 : comparaison des « surveys » de l'échantillon (2) n-InP 10^{15} passivé avant et après fonctionnalisation du NiBr₂Bipy.

Le résultat majeur déduit de cette comparaison de « surveys » est la détection du doublet du nickel Ni2p à 855 eV et celui du brome Br3d à 70 eV. Ceci dans un premier temps justifie définitivement que la fonctionnalisation a bien eu lieu. On remarque également une atténuation de la totalité des spectres de (2) n-InP 10^{15} passivé par rapport à (2) n-InP 10^{15} passivé et fonctionnalisé. Cela confirme la présence de centres métalliques en surface. Les spectres de niveaux cœurs P2p sont présentés sur la figure 4 pour montrer cet effet d'atténuation.

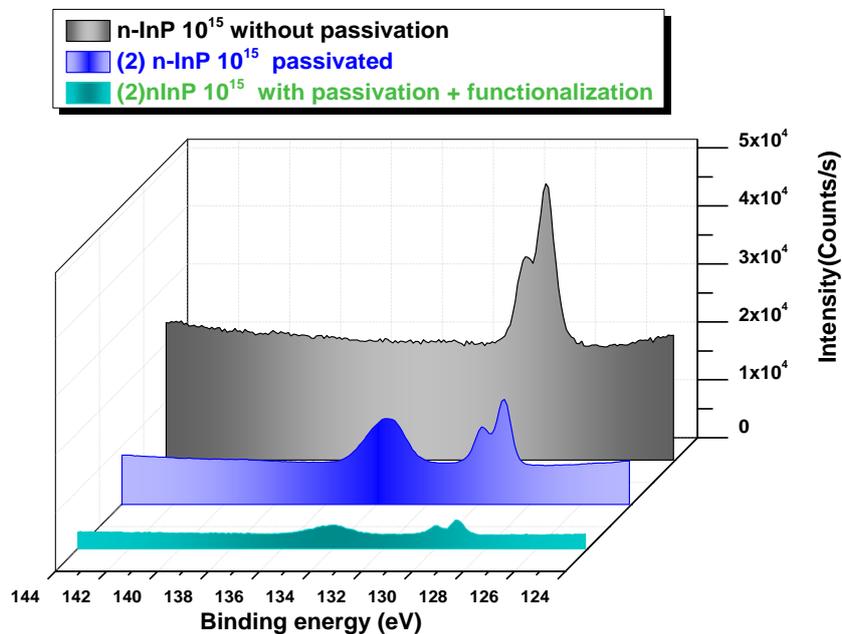


Figure 4 : Comparaison des spectres normalisés du phosphore P2p de n-InP 10^{15} non-passivé, (2) n-InP 10^{15} passivé et (2) n-InP 10^{15} passivé-fonctionnalisé.

La figure 4 montre parfaitement cette atténuation. Un critère essentiel à analyser suite à cette faisabilité de la modification chimique est la quantification de ces nouveaux éléments. Sur le tableau 2 est présentée la composition d'InP passivé et InP passivé modifié chimiquement.

PHOTOPIC	POURCENTAGE ATOMIQUE (%)	
	(2) n-InP10 ¹⁵ passivé	(2) n-InP 10 ¹⁵ passivé-fonctionnalisé
In3d	9.10	9
P2p (129)	9.40	9.40
P2p (133)	9.50	9.60
N1s (-N = P -)	9.50	9.80
N1s (-P = NH₂)	9.60	10.40
C1s	36.80	30
O1s	16	20.60
Ni2p	—	1
Br	—	0.10

Tableau 2 : comparaison des pourcentages atomiques de (2) n-InP 10¹⁵ passivé par rapport à (2) n-InP 10¹⁵ passivé puis fonctionnalisé dans un mélange d'eau/méthanol (1/3) contenant 400 mg de NiBr₂Bipy de à température ambiante, sous agitation magnétique pendant 48 h.

Le pourcentage atomique du nickel et du brome est très faible. Il ne représente que 2 % de la totalité des éléments constitutifs du matériau. Le rapport atomique de **N1s (-P - NH₂)/Ni** est de 10. Un atome de nickel est attribué à 10 atomes d'azote. Le taux de couverture du film par le nickel n'est pas donc total. Pour améliorer ce taux de couverture, on propose de modifier les conditions expérimentales initialement utilisées. Tout d'abord, si le méthanol est choisi pour sa faculté à bien solubiliser le complexe NiBr₂Bipy, il possède une constante diélectrique faible ($\epsilon_r = 33$ à 25 °C) par rapport à l'eau ($\epsilon_r = 78,5$ à 25 °C). Or, cette constante fixe le pouvoir de dissociation des espèces ioniques. Autrement dit, le méthanol est moins dissociant que l'eau. Par conséquent, ce solvant accède difficilement aux cations métalliques. Cependant, au bout de 48h, on constate un détachement de la résine qui enrobait InP, alors que cette résine protège sa face arrière. Sur cette face arrière d'InP est situé un fil établissant le contact électrique entre InP et les outils électrochimiques. Le fil est soudé à InP grâce à de l'indium métallique. Le maintien de cette résine est donc nécessaire :

- Dans la perspective d'analyses électrochimiques supplémentaires. Le contact électrique ne doit pas être démonté. Ce contact est très difficile à reproduire, car il nécessite une soudure à haute température, plus de 200°C. Ceci sollicite thermiquement la face arrière et peut hypothétiquement réduire le taux de couverture métallique.
- Pour éviter un dépôt de résine sur la surface InP passivé. En effet, celui-ci pourrait potentiellement la contaminer et par conséquent empêcher le métal de réagir avec le film.
- Pour éviter que l'indium métallique de la face arrière arrive en solution, et interagisse avec la surface d'InP passivé. Ceci peut perturber le mécanisme de fonctionnalisation.

Une option qui s'offrait à nous était de prédire la durée minimale avant que le méthanol attaque la résine. Cette durée est relativement courte. Elle est inférieure à 15 *min*. Cette durée est supposée insuffisante pour obtenir un meilleur taux de couverture métallique.

Par conséquent, une nouvelle stratégie est élaborée. Elle consiste à changer de solvant. Le solvant le plus proche du méthanol est l'éthanol. Ces deux solvants sont polaires et totalement miscibles à l'eau quelle que soit leur proportion. Sa constante diélectrique est légèrement inférieure au méthanol ($\epsilon_r = 24,3$ à 25°C). Un test de compatibilité de l'éthanol et de la résine est ainsi réalisé. L'échantillon d'InP dont la face arrière est protégée par la résine est immergé dans de l'éthanol durant 11h. On constate que ce solvant n'a pas d'impact sur la résine. Les nouveaux paramètres pris en charge sont donc un mélange de solvants éthanol/eau (3 mL/1 mL), sous agitation magnétique, à température ambiante et pendant 11h. L'échantillon (12) n-InP 10^{15} passivé (par voltamétrie cyclique) est immergé dans ce solvant (éthanol/eau) pour ces conditions prédéfinies. Le survey enregistré est parfaitement superposable à celui obtenu sur la figure 3. On observe toujours du nickel et du brome. Pour vérifier si le changement de ce mélange et du temps d'immersion a amélioré le taux de couverture du film par le nickel, on reporte sur le tableau 3, les pourcentages atomiques des éléments.

PHOTOPIC	POURCENTAGE ATOMIQUE (%)	
	(12) n-InP 10^{15} passivé	(12) n-InP 10^{15} passivé-fonctionnalisé
In3d	6.20	4.30
P2p (129)	6.90	4.90
P2p (133)	8.10	6.10
N1s (-N = P -)	8.20	6.60
N1s (-P = NH₂)	8.40	6.90
C1s	38.20	46.20
O1s	23.90	15.10
Ni2p	—	6.50
Br	—	3.50

Tableau 3 : comparaison des pourcentages atomiques de (12) n-InP 10^{15} passivé et de (12) n-InP 10^{15} passivé puis fonctionnalisé dans un mélange d'eau/éthanol (1/3) contenant 400 mg de NiBr₂Bipy dissout. L'immersion de l'échantillon est faite à température ambiante, sous agitation magnétique pendant 11h.

On note une augmentation du pourcentage atomique du nickel et du brome, qui devient 10 % de la composition totale. Une comparaison des rapports atomiques des éléments de (12) n-InP 10^{15} passivé et (12) n-InP 10^{15} passivé fonctionnalisé est réalisée sur la figure 5.

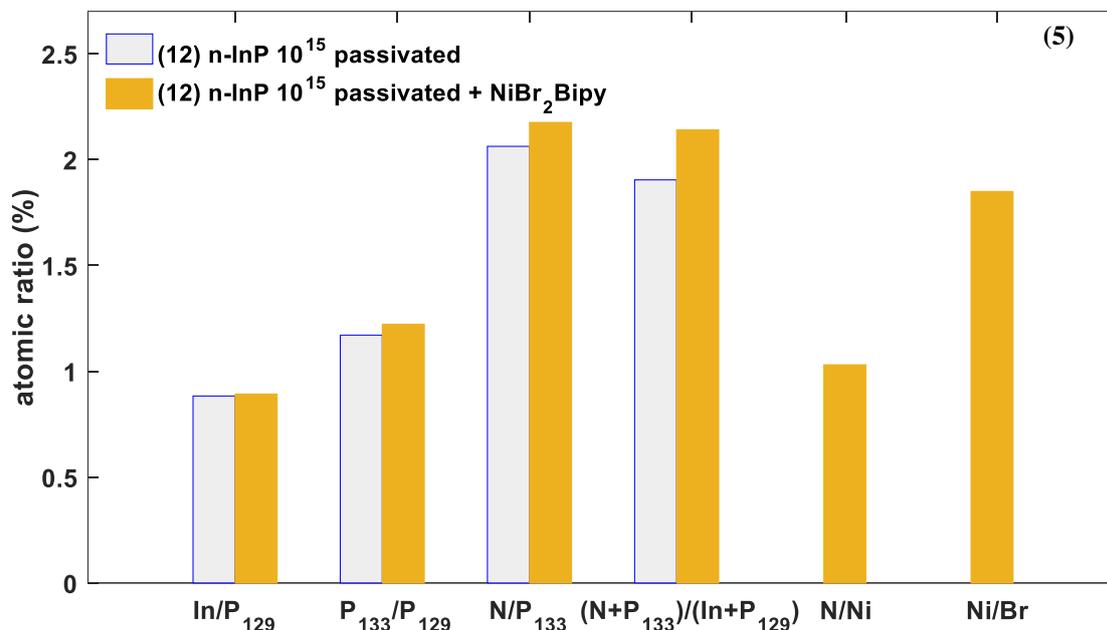
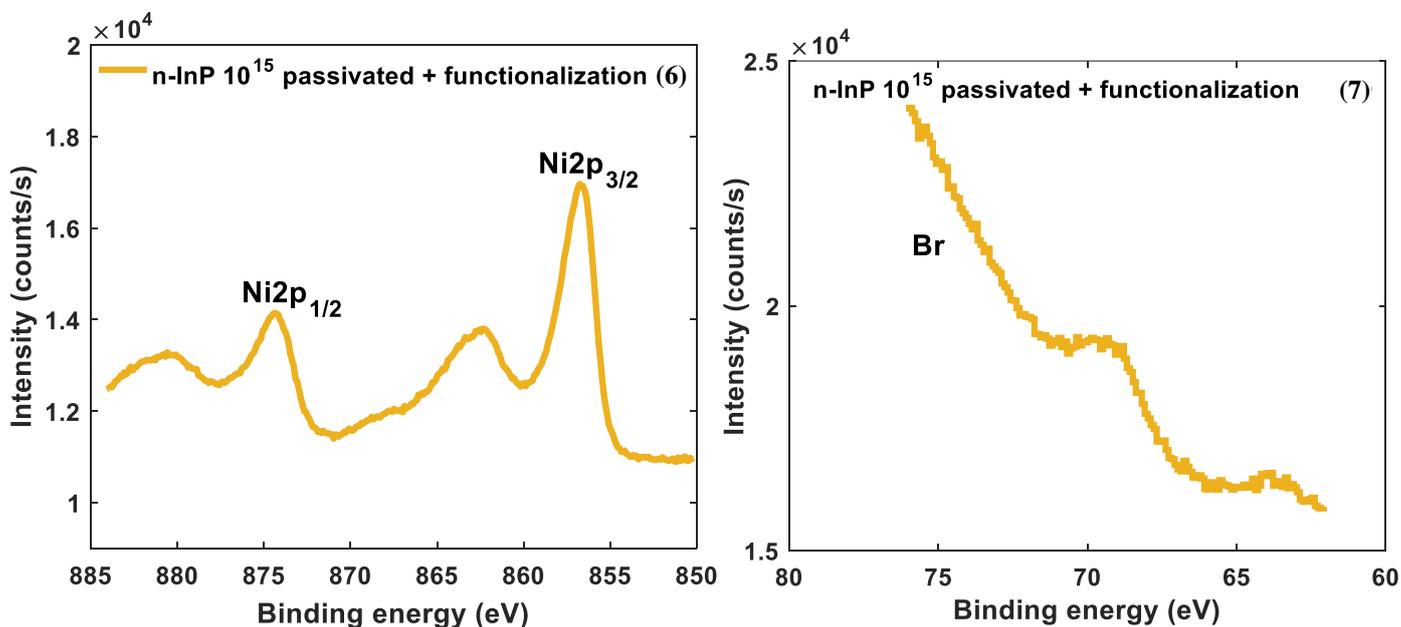


Figure 5 : Comparaison des rapports atomiques de (12) n-InP 10¹⁵ passivé et de (12) n-InP 10¹⁵ passivé + fonctionnalisé par NiBr₂Bipy après traitement chimique dans un mélange d'eau/éthanol (1/3), à température ambiante, sous agitation magnétique pendant 11 h.

Le rapport atomique $N1s (-P = NH_2)/Ni$ est de 1. Un nickel occupe un azote. Et le rapport atomique Ni/Br est de 2. Deux bromes occupent un nickel. Les spectres des niveaux de cœur Ni2p et Br3d sont présentés sur la Figure 6 et 7.



Figures 6 et 7 : (6) - Spectres du niveau cœur Ni2p et (7) - Br de (12) n-InP10¹⁵ passivé après un traitement chimique dans un mélange d'eau/éthanol (1/3) contenant 400 mg de NiBr₂Bipy dissout. L'immersion de l'échantillon est faite à température ambiante, sous agitation magnétique pendant 11 h.

Le spectre du doublet Ni2p montre la présence des deux pics $Ni2p_{3/2}$ et $Ni2p_{1/2}$ centrés respectivement à 856.70 eV et 874.30 eV. À plus haute énergie de liaison, les satellites sont bien visibles [28]. Le satellite le

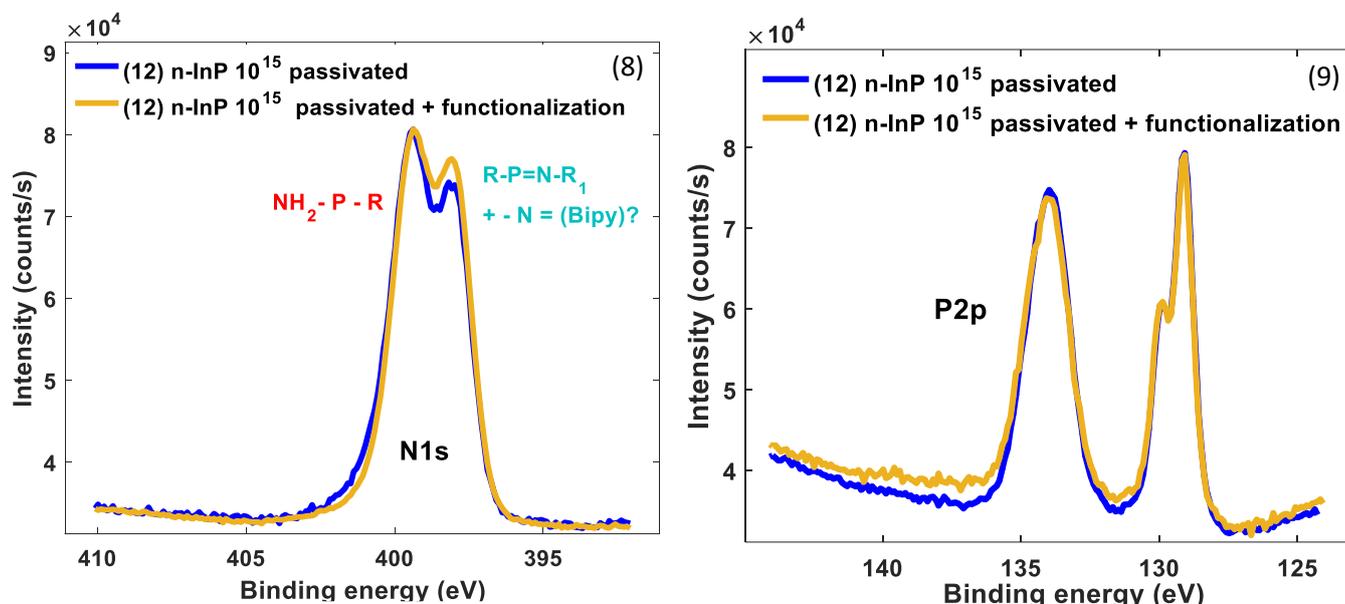
plus proche est situé à 6 eV des pics $Ni2p_{3/2}$ et $Ni2p_{1/2}$, soient respectivement 862.40 eV et 880.50 eV. Ces structures ne doivent pas être confondues avec des contributions de nickel oxydé. Ce satellite peut être associé à des résonances de plasmons de surface [22].

Le spectre du brome Br3d indique qu'il se positionne à une énergie de liaison située à 70 eV.

Sur la figure 5, on constate que les deux rapports atomiques N/P_{133} et $(N+P_{133})/(In+P_{129})$ ont évolué après le traitement chimique dans le mélange éthanol/eau en présence du complexe à base de nickel. Une augmentation du rapport atomique P_{133}/P_{129} est observé, mais reste très négligeable, tandis que le rapport In/P_{129} est constant. Une conservation des rapports P_{133}/P_{129} et In/P_{129} signifie que les trois éléments P_{133} , P_{129} et In ne sont pas à l'origine de cette augmentation en rapports atomiques de N/P_{133} et $(N+P_{133})/(In+P_{129})$.

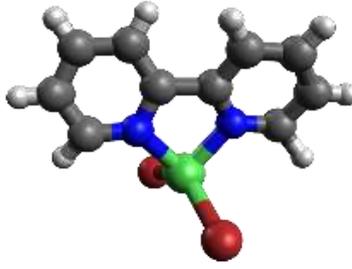
Ainsi, cet accroissement provient-il de la présence de la bi-pyridine apportée par le complexe $NiBr_2Bipy$?

Pour répondre à cette question, les spectres d'azote et de phosphore obtenus après traitement chimique d'InP passivé modifié sont reportés sur les figures 8 et 9.



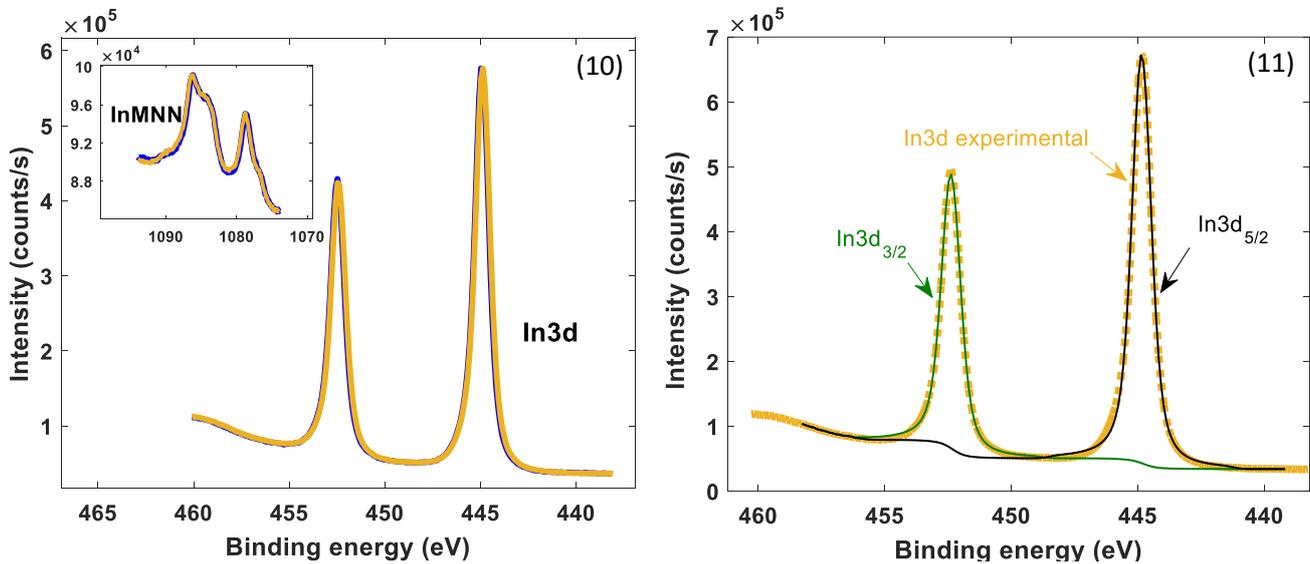
Figures 8 et 9 : (8) - Comparaison des spectres du niveau cœur N1s et (9) - P2p de (12) n-InP 10^{15} passivé avant et après un traitement chimique dans un mélange d'eau/éthanol (1/3) contenant 400 mg de $NiBr_2Bipy$ dissout. L'immersion de l'échantillon est faite à température ambiante, sous agitation magnétique pendant 11 h

La superposition des spectres de l'azote N1s de (12) n-InP 10^{15} passivé avant et après traitement chimique dans le mélange eau/éthanol (figure 8) révèle que le pic de la composante **N1s** affecté à la liaison $-P = N$ est devenu légèrement plus intense. Ceci marque une accentuation de la présence d'une double liaison liée à l'azote. La réévaluation de l'aire sous le pic du phosphore P_{133} (figure 9) confirme que cette contribution n'a pas évolué. Donc aucune nouvelle liaison $-P = N$ n'est créée après la fonctionnalisation. La double liaison formée avec l'azote ne peut donc provenir que de la bi-pyridine du $NiBr_2Bipy$ de formule 1 suivante :



Formule 1 : formule développée de NiBr_2Bipy .

Initialement, un des objectifs fixé était de démontrer à partir d'un traitement chimique de l'extrême surface que le film du polyphosphazène est parfaitement couvrant. De ce fait, il faut observer le comportement de l'indium de matrice. Si le film est parfaitement couvrant, cet indium de matrice ne doit subir aucune modification chimique. Sur la figure 10 sont présentés les spectres de l'indium 3d et de la transition Auger de l'indium. Pour apporter une analyse complémentaire aux informations qui seront obtenues de la figure 10, sur la figure 11 est réalisée la reconstruction du spectre de l'indim 3d.



Figures 10 et 11 : **(10)** – comparaison des spectres du niveau cœur In3d avec la transition Auger de l'indium de (12) n-InP¹⁵ passivé avant et après un traitement chimique dans un mélange d'eau/éthanol (1/3) contenant 400 mg de NiBr_2Bipy dissout. L'immersion de l'échantillon est faite à température ambiante, sous agitation magnétique pendant 11 h. Et **(11)** – reconstruction du spectre In3d.

Les spectres de l'indium 3d et ceux de la transition Auger de l'indium ne présentent aucun épaulement en haute énergie de liaison, ni aucun déplacement. On retrouve exactement les mêmes allures de spectres avant et après traitement chimique d'InP passivé. La reconstruction du spectre de l'indium 3d (figure 11) suggère que les pics sont symétriques et leurs largeurs à mi-hauteur sont de 0.92 eV. Ceci correspond à un indium dépourvu d'oxyde. On peut donc conclure que le polyphosphazène est couvrant puisque la matrice n'a pas été oxydée par le métal.

La fonctionnalisation est démontrée. Le nickel est détecté en quantité suffisante pour supposer que le pavage est couvrant. Une présence de brome est aussi mise en évidence. Le nickel et le brome vont-ils disparaître dans le temps ? Est-ce que le degré d'oxydation adopté leur permettra d'être stable dans le temps ?

Sur la figure 12 est présentée une comparaison de n-InP 10^{15} passivé/fonctionnalisé et n-InP 10^{15} passivé/fonctionnalisé exposé à l'air pendant 3 mois.

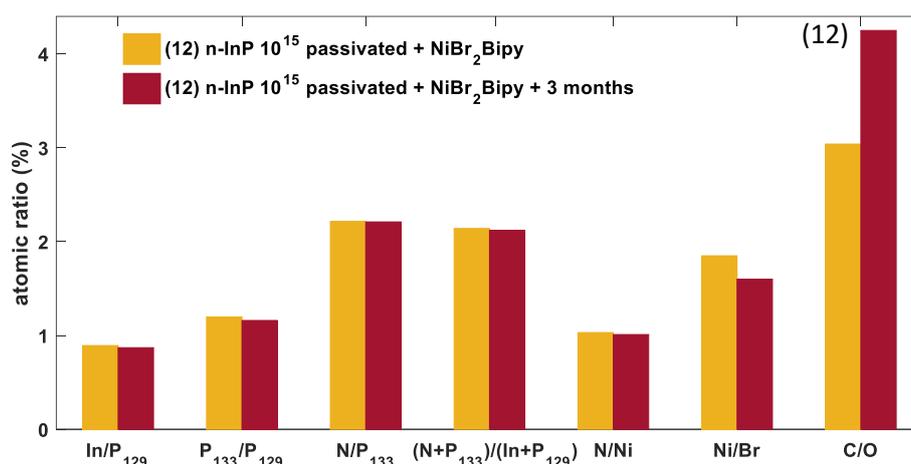
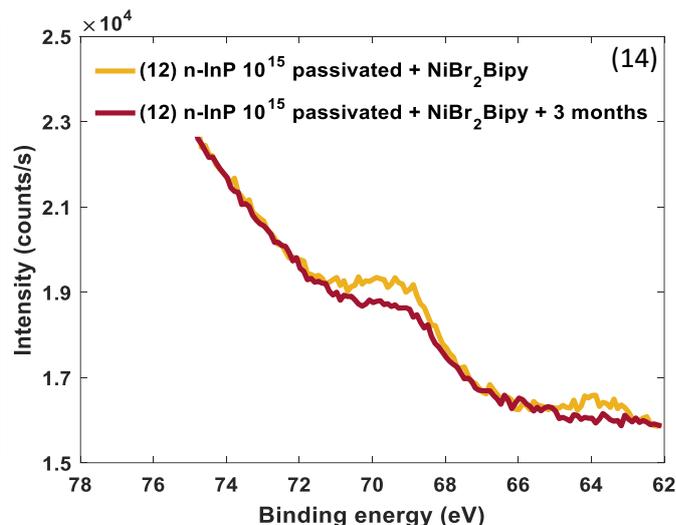
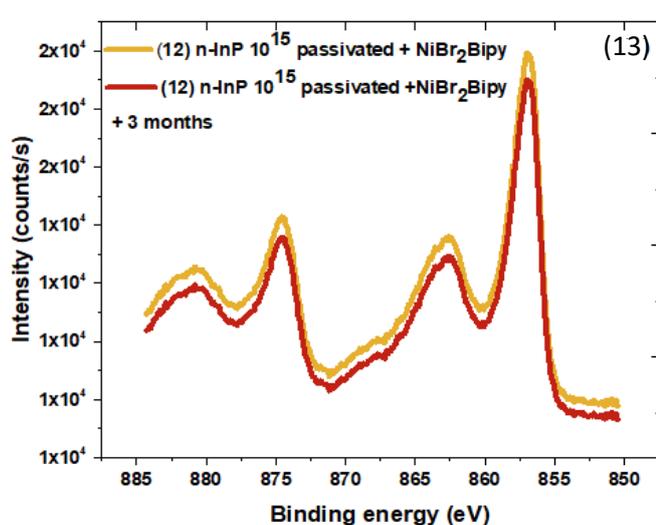


Figure 12 : Comparaison des rapports atomiques de (12) n-InP 10^{15} passivé + fonctionnalisé par du NiBr₂Bipy et de (12) n-InP 10^{15} passivé + fonctionnalisé par du NiBr₂Bipy après vieillissement de 3 mois.

L'étude du vieillissement de l'échantillon informe que les rapports atomiques se conservent à l'exception du rapport *Ni/Br*. On observe un fort enrichissement en carbone. Une comparaison des spectres de Ni2p (figure 13) et de Br (figure 14) avant et après vieillissement de 3 mois est présentée.

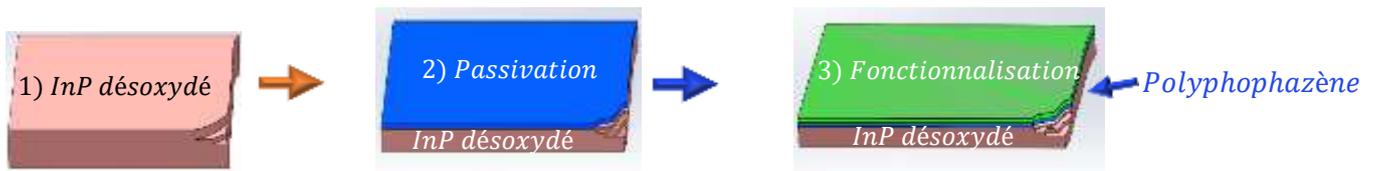


Figures 13 et 14 : **(13)** - suivie de vieillissement de (12) n-InP 10^{15} passivé + fonctionnalisé par du NiBr₂Bipy à l'air à $t = 0$ et $t = 3$ mois par observation du spectre du nickel et **(14)** - du brome.

L'aspect du spectre Ni2p sur la figure 13 est inchangé. On constate une légère diminution de l'intensité du pic. Étant donné qu'on retrouve le même rapport *N/Ni* avant et après vieillissement, le pavage est gardé couvrant. Cette atténuation peut alors s'expliquer par l'enrichissement en carbone (espèces physisorbées) qui a tendance à écranter la réponse de notre système. De ce fait, le nickel se montre donc stable. alors que, sur la figure 13 la contribution du brome diminue. Les questions qui restent en suspension sont les suivantes : le brome est-il instable ? quelle est la réaction mise en jeu au cours de ce traitement chimique dans le mélange eau/éthanol en présence du complexe NiBr₂Bipy pour induire cette perte en brome?

I.3. Discussion sur les résultats

Rappelons dans le schéma suivant les étapes importantes à suivre pour accéder au meilleur taux de couverture par l'élément métallique :



La première étape nécessite un InP exempt d'oxyde pour que la passivation soit totalement couvrante. En prenant un échantillon relevant du modèle idéal, le film est de type polyphosphazène ce qui donne accès à des groupements « NH₂ terminaux ».

La réaction recherchée lors de cette fonctionnalisation est une substitution nucléophile de ces amines sur des dérivés halogénés. Du fait de la basicité importante des amines, ces dernières vont réagir avec le nickel. Cette interaction pourrait engendrer un détachement du brome et/ou un déplacement de la bi-pyridine, qui par conséquent pourrait se lier de manière covalente au brome. Dans le cas où la bi-pyridine ou le brome resterait attaché au nickel après la fonctionnalisation, on peut identifier deux autres types de réactions. Trois mécanismes sont donc possibles. Ils peuvent être de formes suivantes :

- 1) $NiBr_2Bipy + 2NH_2 - (P = N - InP)_n \rightarrow Bipy - Ni \dots 2NH - (P = N - InP)_n + 2HBr$
- 2) $NiBr_2Bipy + NH_2 - (P = N - InP)_n \rightarrow Ni \dots NH - (P = N - InP)_n + 2HBr - Bipy$
- 3) $NiBr_2Bipy + NH_2 - (P = N - InP)_n \rightarrow 2HBr - Ni \dots NH - (P = N - InP)_n + H - Bipy$

Une optimisation de la géométrie de ces modèles est réalisée à partir du logiciel Avogadro et Diamond. Les structures sont représentées par modélisation moléculaire de type semi-empirique additionnée à l'approche mécanique moléculaire sur la figure 15.

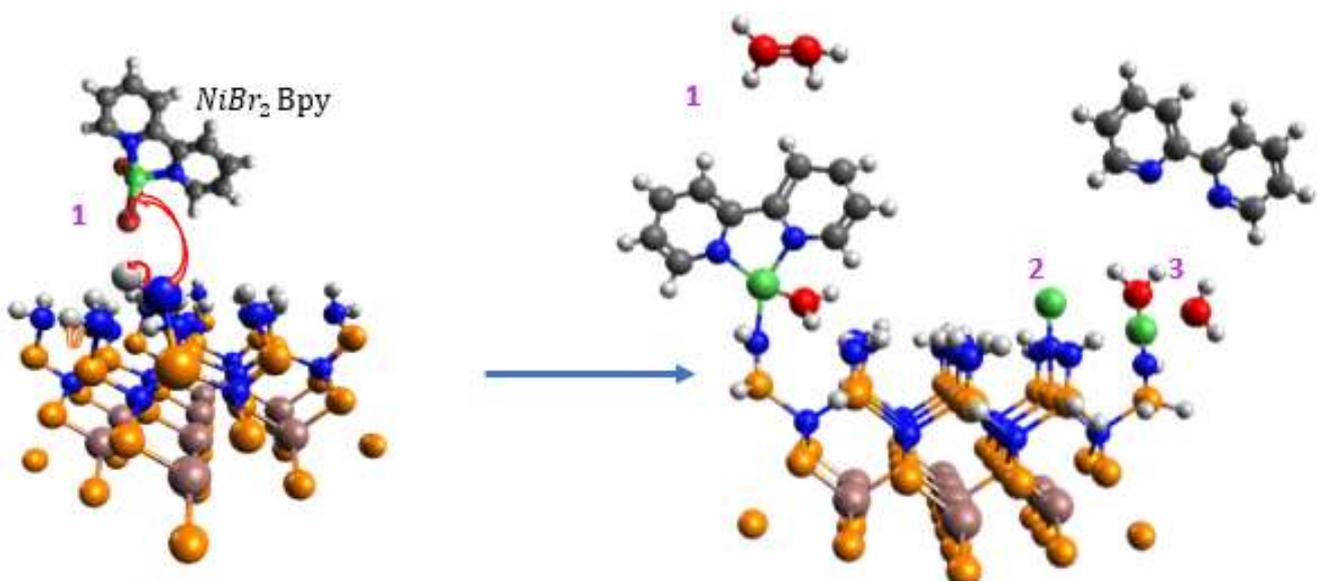
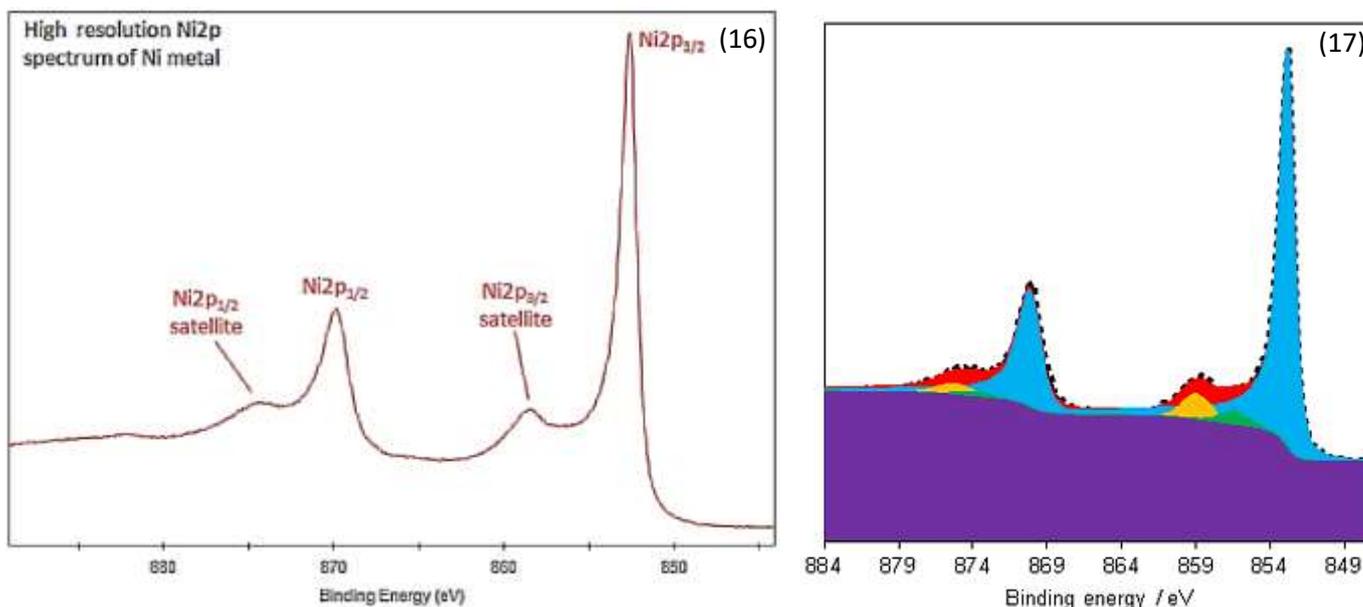


Figure 15 : Simulation/optimisation des liaisons chimiques susceptibles d'intervenir au cours de la fonctionnalisation/complexation.

Deux types de liaisons peuvent donc être formées soit une liaison dative, soit une liaison covalente. La formation de ces liaisons dépend fortement des propriétés du métal, car le degré d'oxydation du métal est étroitement lié à son environnement électronique. Ceci permet d'anticiper ses propriétés physiques. La détermination de ce degré d'oxydation renseigne aussi sur la stabilité prévisionnelle du métal fonctionnalisé sur les amines libres [28 ; 29]. Ces amines sont considérées comme assez réactives pour faciliter la sélectivité de la réaction.

Selon les résultats que nous avons obtenus précédemment, il a été défini qu'un nickel est lié à un azote. Autrement dit un atome d'hydrogène a été remplacé par le métal de transition. Ce système est très courant, il se fait grâce à une délocalisation favorisée d'un ou de plusieurs électrons sur le système InP passivé-métal-ligand [27]. Mais tous les hydrogènes ne semblent pas être liés à un azote. Cette confirmation est difficile à justifier, car l'hydrogène n'est pas détectable en XPS. Cependant, le nickel obtenu n'est pas de type métallique. Un exemple de nickel métallique est donné sur la figure 16 et 17.



Figures 16 et 17 : **(16)** - Spectre métallique du nickel [23] et **(17)** - sa reconstruction [24,25,26].

Le spectre du nickel métallique se compose d'un pic intense asymétrique accompagné d'un pic satellite à +6 eV associé aux plasmons de surface. Ces caractéristiques ne sont pas visibles en figure 13. Notre spectre se rapproche plus de la signature d'un oxyde de nickel (pic large). Les oxydes les plus courants sont $Ni(OH)_2$, $NiOOH$ et NiO . Sur la figure 18 sont représentés les spectres de NiO et $Ni(OH)_2$:

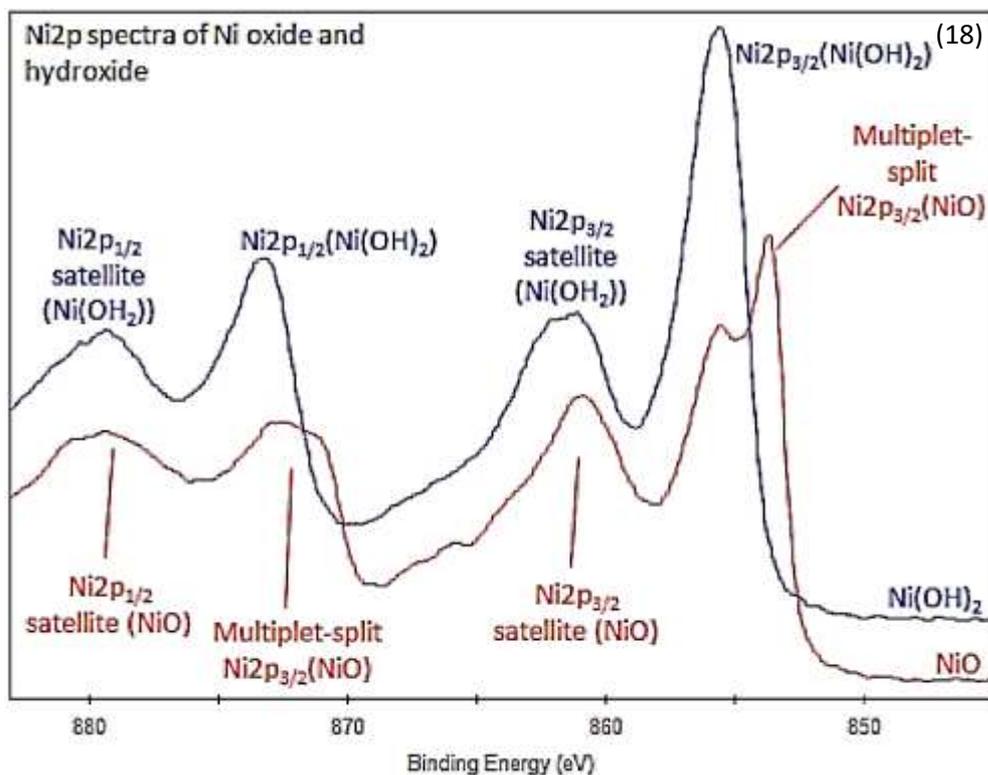


Figure 8 (c) : spectres oxydé de nickel [23].

Notons que l'allure des spectres $Ni(OH)_2$ et $NiOOH$ (non présenté ici) est très proche et semble correspondre davantage à la signature de notre nickel (absence de multiplets). On se propose de comparer la position en énergie de liaison respective de leur pic $Ni2p_{3/2}$ [31] dans le Tableau 4.

	NiO	$Ni(OH)_2$	$NiOOH$	$NiBr_2Bipy$
Energie de liaison de $Ni2p_{3/2}$ (en eV)	853.50	855.60	856.10	856.70

Tableau 4 : Comparaison de la position en énergie de liaison des oxydes de nickel comparé à celle apportée par $NiBr_2Bipy$

La position en énergie de liaison du pic du nickel apporté par le complexe $NiBr_2Bipy$ ne correspond pas aux oxydes de référence. De nombreuses études déjà réalisées sur ces spectres de nickel $Ni(OH)_2$ et $NiOOH$ démontrent que la structure du pic principal peut être simulée à la fois par une reconstruction du nickel de degré d'oxydation (+II) et de (+III) [28 ; 29 ; 30 ; 31]. Il est donc très difficile de conclure sur le degré d'oxydation Ni^{3+} ou Ni^{2+} . Dans les deux cas, le nickel est stable et la liaison formée peut être à la fois covalente et dative.

Si l'on tient compte de la présence de deux atomes de brome pour un atome de nickel, cela signifiera qu'une majorité du nickel est engagée dans deux liaisons avec le brome. Pour ce type de nickel, le degré d'oxydation (+III) est exclu.

La caractérisation XPS a mis en évidence la présence d'azote en excès par rapport aux atomes d'azote engagés dans le polyphosphazène. Ceci a permis de déduire que sur certains bromes, la bi-pyridine n'est pas

déplacée. Par ailleurs, ce léger excès est probablement dû au fait que la bi-pyridine présente un fort encombrement stérique. Le temps d'immersion a aussi probablement joué un rôle important. La durée d'immersion (11h) ne serait pas suffisante pour déplacer la totalité de la bi-pyridine.

Et enfin, l'accès aux signaux de la matrice en XPS signifie que la couche obtenue après fonctionnalisation/complexation est de faible épaisseur.

Conclusion partielle : Nous avons démontré que la fonctionnalisation du polyphosphazène est possible pour différents complexes dans différents solvants. Les analyses XPS montrent la présence de métaux de transition en surface du film et confirment ainsi la présence de groupements « NH₂ terminaux ». Les rapports atomiques caractéristiques du film sont préservés, signe de l'application d'une chimie douce. Dans le milieu organique, le meilleur taux de « complexation » est attribué au nickel. La réalisation d'une étude particulière sur un nickel avec deux différents ligands, a montré que l'encombrement stérique ne défavorise pas la mise en place d'une couverture complète du film par le métal de transition. La détermination du degré d'oxydation exact du nickel (Ni^{3+} ou Ni^{2+}) est complexe d'autant plus qu'il n'y a pas de consensus à ce sujet dans la littérature ni dans la communauté XPS. Nous avons démontré par ailleurs que le nickel greffé sur « NH₂ terminaux » est stable dans le temps. En ce qui concerne le milieu aqueux, le meilleur taux de complexation est obtenu pour AgNO₃ ($E_{Ag^+/Ag}^0 = +0.8 eV$) avec un rapport N/Ag~1. Cette fonctionnalisation avec « Ag⁺ » est prometteuse notamment pour la réalisation de nano-résonateur par le laboratoire partenaire C2N nécessitant la présence d'une couche métallique en contact avec un diélectrique.

II. Caractérisation opto-électronique : nouvelle sonde *ex-situ*

Dans les chapitres précédents, des techniques de passivations électrochimiques de surface ont été étudiées. La stabilité du film formé, dit polyphosphazène et son taux de recouvrement ont été démontrés par des études en XPS et par la fonctionnalisation de surface. De nombreuses techniques de traitement de surface ont été développées pour améliorer les propriétés d'InP (comme la désoxydation dans du HCl 3M). Cependant, la non-maîtrise de la physique de surface et de l'interface (InP/air; InP/film; film/air) d'InP pourrait empêcher une meilleure étude de ses performances électroniques et optiques. Par conséquent, des méthodes avancées de caractérisations par photoluminescence se sont avérées intéressantes. Elles permettent de déterminer la dynamique des porteurs et les mécanismes de recombinaisons associées aux différents états de surface. Des études ont été menées en collaboration avec Baptiste Bérenguier (Ingénieur de recherche) et Wei Zhao (Post-doc) de l'IPVF portant sur la comparaison d'échantillons à différentes surfaces. Ces études, qui ont été publiées dans Journal of Applied Physics [32], confirment le rôle protecteur du polyphosphazène.

Ainsi, au cours de cette thèse, deux techniques de caractérisations optiques et électroniques sont utilisées : La spectroscopie de photoluminescence résolue dans le temps (TRPL) et la spectroscopie de photoluminescence modulée à haute fréquence (HF-MPL)

Leur principe de fonctionnement et les équations utilisées pour la simulation numérique associée aux données expérimentales sont décrits et définis dans la partie annexe.

II.1.1. Résultats et Discussions

En utilisant ces deux techniques, le début des analyses est effectué sur deux échantillons dont un désoxydé et un passivé. La décomposition TRPL/HF-MPL est enregistrée au même point d'échantillonnage pour des intensités d'excitations différentes (niveau d'injection) allant de 8×10^8 à $9.60 \times 10^{11} \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ en TRPL et de 10^{17} à $10^{20} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ avec un facteur de 10 en MPL.

II.1.1.1. Choix de modèle de simulations sur *n-InP désoxydé et passivé*

Pour un premier ajustement des données expérimentales, on utilise le modèle le plus simple. Ce modèle consiste à simuler deux paramètres d'ajustement qui sont :

- La durée de vie dans le bulk des porteurs minoritaires,
- La durée de vie de la SRV.

Une fois ces paramètres d'ajustements extraits, le taux d'injection maximal des porteurs est calculé pour chaque intensité de flux lumineux à partir des équations 15 à 32 (définies en annexe). Les résultats sont résumés sur la figure 19 ci-dessous :

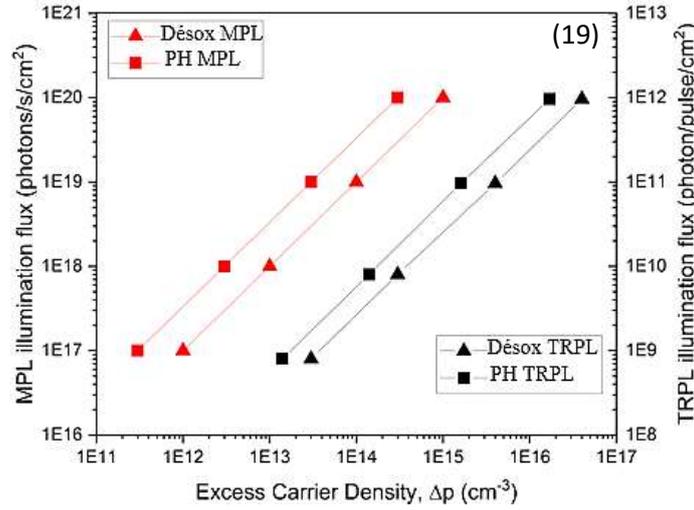


Figure 19 : Niveau d'injection maximal simulé présentée par la densité de porteur excessif en fonction de la puissance d'éclairage pour les échantillons TRPL et MPL pour un échantillon désoxydé et un échantillon passivé (PPP).

On peut observer pour ces échantillons que, les densités excédentaires des porteurs de charge (*Eq. 29 et 30*, définies en annexe) dépendent linéairement de l'intensité du flux lumineux. Cela implique une recombinaison mono-moléculaire des porteurs minoritaires. En MPL et en TRPL, ce type de recombinaison indique que le niveau d'injection pour la concentration de trous photo-induits est inférieur à la concentration totale d'électrons libres car $\Delta p < n_0$. Les résultats des premières simulations HF-MPL et TRPL (avec un modèle simple) réalisées sur n-InP 10^{18} désoxydé sont représentés sur les figures 20, 21 et 22. Ces résultats expérimentaux et les courbes d'ajustements sont mis en fonction de l'intensité de flux du laser.

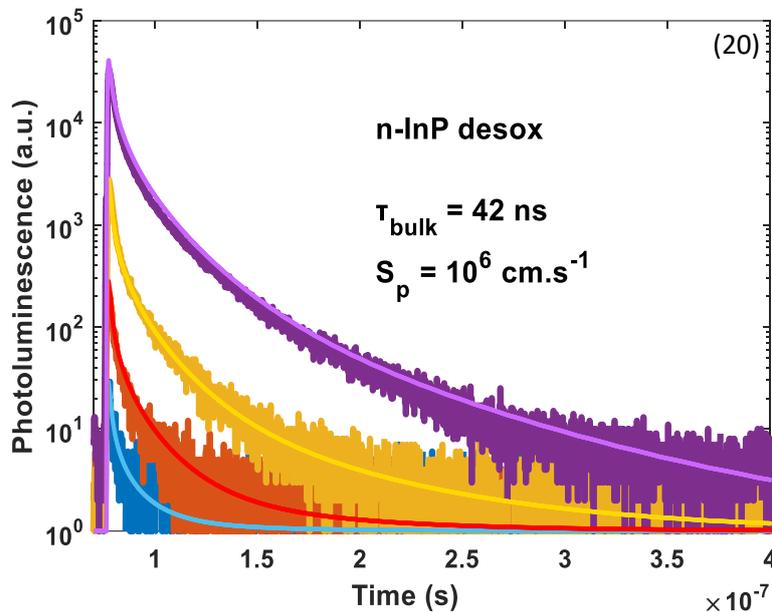
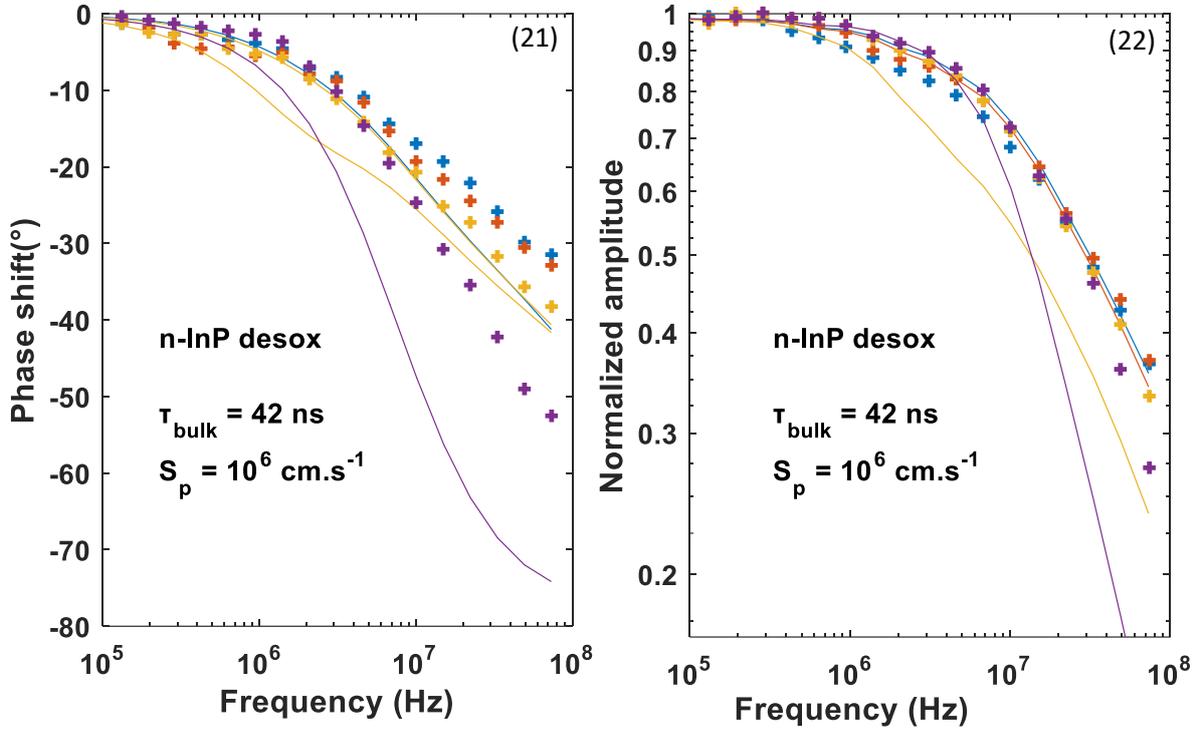


Figure 20 : décroissance exponentielle de la durée de vie des porteurs avec seulement deux paramètres (pour un modèle simple : bulk et SRV) obtenus en TRPL pour n-InP 10^{18} désoxydé. Les données expérimentales sont en symboles et les courbes d'ajustement sont en ligne. Les intensités de flux lumineux utilisées sont respectivement $8 \times 10^8 \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, $8 \times 10^9 \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, $9.60 \times 10^{10} \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, et $9.60 \times 10^{11} \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.



Figures 21 et 22 : (21) - décrit la phase obtenue en HF-MPL et (22) - décrit l'amplitude obtenue en HF-MPL pour **n-InP 10^{18} désoxydé**. Les données expérimentales sont en symboles et les courbes d'ajustement sont en ligne. Les intensités de flux lumineux utilisées sont : $10^{17} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $10^{18} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $10^{19} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, et $10^{20} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Sur ces trois figures, on observe que les courbes d'ajustements en TRPL se superposent avec les données expérimentales. Par contre, celles de la phase et de l'amplitude en HF-MPL semblent présenter un écart majeur. Après simulation une durée de vie des porteurs dans le volume de 42 ns est toutefois déterminée avec un SRV de 10^6 cm.s^{-1} . Selon la littérature :

- la durée de vie maximale de la recombinaison radiative doit être de 15 ns , ce qui donne une borne supérieure à la durée de vie totale à obtenir.
- La constante de recombinaison k_{rad} doit varier de 2×10^{11} à $1.20 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ [18,19].

La valeur dans la littérature de cette constante de recombinaison est très différente de celle que nous avons obtenue. Cela remet en question le modèle utilisé lors de notre procédure d'ajustement. Par conséquent, un modèle plus complexe est exploré en faisant l'hypothèse d'une existence d'un phénomène de piégeage/dépiégeage à la surface. Pour cela un défaut surfacique est introduit, ce qui implique la prise en charge de 5 paramètres :

- La durée de vie des porteurs minoritaires dans le bulk : τ_{bulk} ,
- La densité de défaut : N_T ,
- La section efficace transversale de capture des électrons : σ_n ,
- La section efficace transversale de capture des trous : σ_p
- Le niveau en énergie du défaut : E_t .

Sur les figures 23, 24 et 25 sont représentés les nouveaux résultats TRPL/HF-MPL en utilisant ces 5 paramètres.

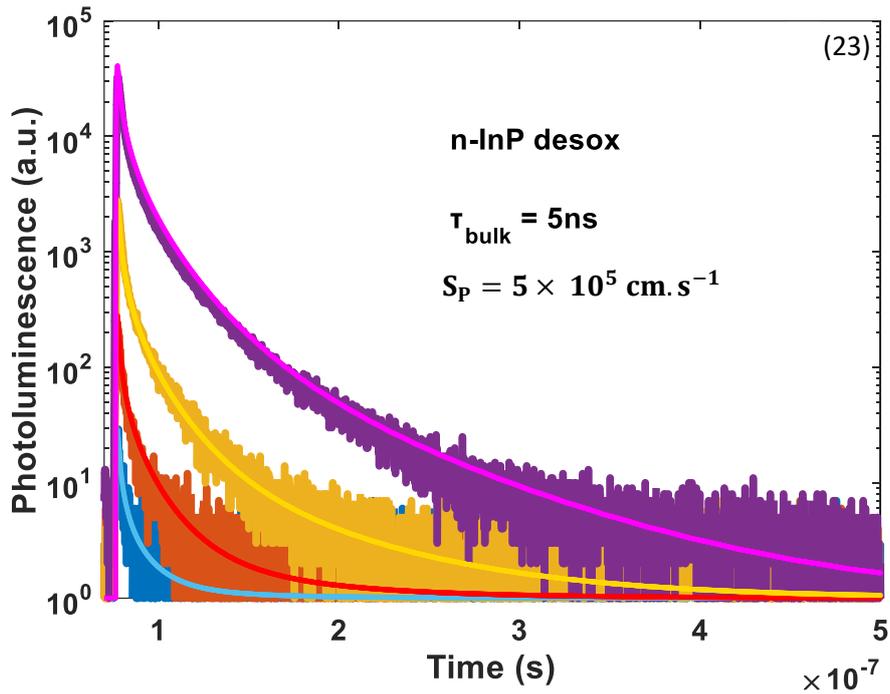
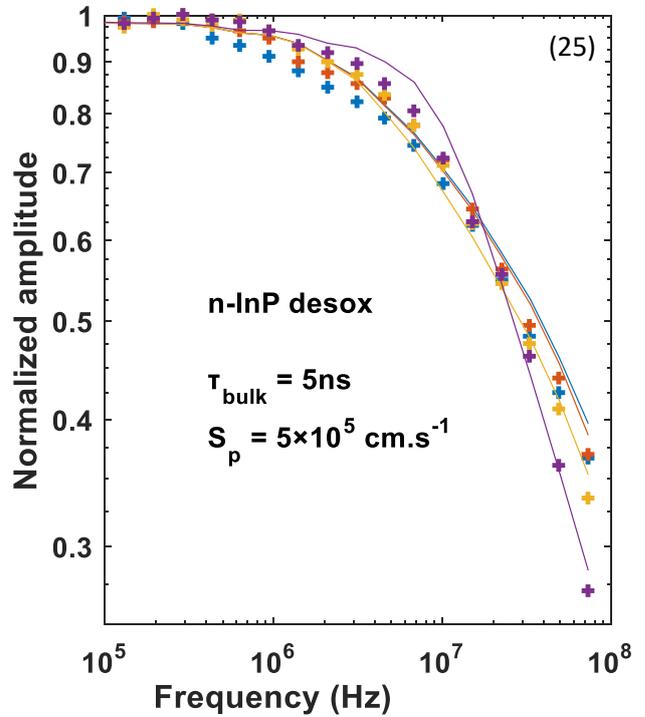
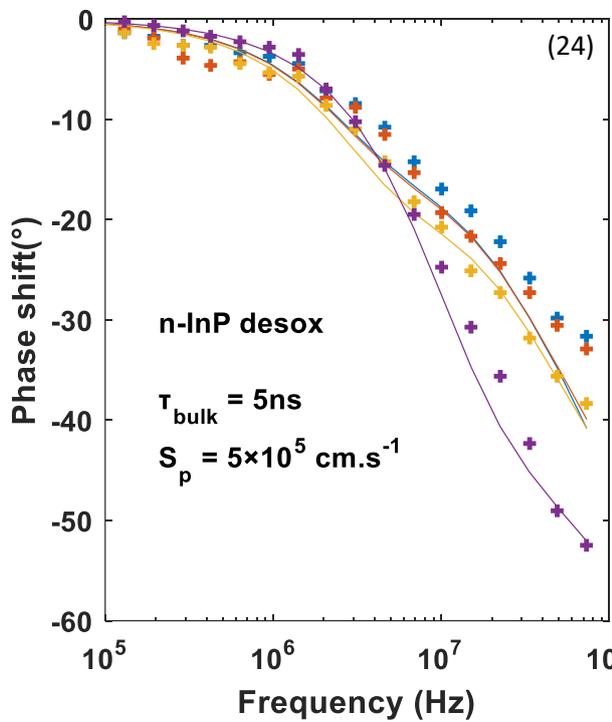


Figure 23 : décroissance exponentielle de la durée de vie des porteurs obtenus en TRPL pour **n-InP 10¹⁸ passivé (PPP)**. Les données expérimentales sont en symboles et les courbes d'ajustements sont en ligne. Les intensités de flux lumineux utilisées sont : **8 × 10⁸ photons.pulse⁻¹.cm⁻²**, **8 × 10⁹ photons.pulse⁻¹.cm⁻²**, **9.60 × 10¹⁰ photons.pulse⁻¹.cm⁻²**, et **9.60 × 10¹¹ photons.pulse⁻¹.cm⁻²** respectivement.



Figures 24 et 25 : (24) - Décrit la phase obtenue en HF-MPL et : (25) - l'amplitude obtenue en HF-MPL pour **n-InP 10¹⁸ desox**. Les données expérimentales sont en symboles et les courbes d'ajustements sont en ligne. Les intensités de flux lumineux utilisés es sont : **10¹⁷ photons.cm⁻².s⁻¹**, **10¹⁸ photons.cm⁻².s⁻¹**, **10¹⁹ photons.cm⁻².s⁻¹**, et **10²⁰ photons.cm⁻².s⁻¹** en HF- MPL.

Cette nouvelle simulation a montré, un fractionnement parfait des courbes expérimentales de la TRPL et HF-MPL aux courbes d'ajustements en fonction des différents niveaux d'injections. Autrement dit, les paramètres d'ajustements imposés aux deux méthodes ont pu être maintenus à l'identique. Et ceci, malgré une superposition imparfaite des courbes d'ajustements avec les courbes expérimentales en HF-MPL.

La durée de vie des porteurs minoritaires est ré-évaluée à 5 ns pour un SRV de $5 \times 10^5 \text{ cm. s}^{-1}$. Ces valeurs sont plus proches de celles de la littérature [18,19]. Les paramètres sont donc améliorés. En d'autres termes, l'ajustement n'est valable que lorsqu'on applique un modèle de défaut de surface au cours de la procédure. Particulièrement, il semble être relié à la densité de défaut N_T . On a constaté que, lorsque cette densité atteint 10^{11} cm^{-2} , la discrimination des courbes à différents niveaux d'injection commence à fusionner. Ce comportement peut probablement s'interpréter par la présence d'un centre de piégeage proche de la BV dont le niveau de Fermi est situé à $1.0 \pm 0.1 \text{ eV}$. Ce centre piège et dé-piège les porteurs minoritaires. Ce défaut a été assimilé à un donneur et aucune autre solution adaptée aux modèles a été possible.

On utilise le même modèle contenant les cinq paramètres à un échantillon passivé par le film de type polyphosphazène pour avoir un premier aperçu de son comportement. Sur les figures 26, 27 et 28 sont présentées les simulations TRPL/HF-MPL.

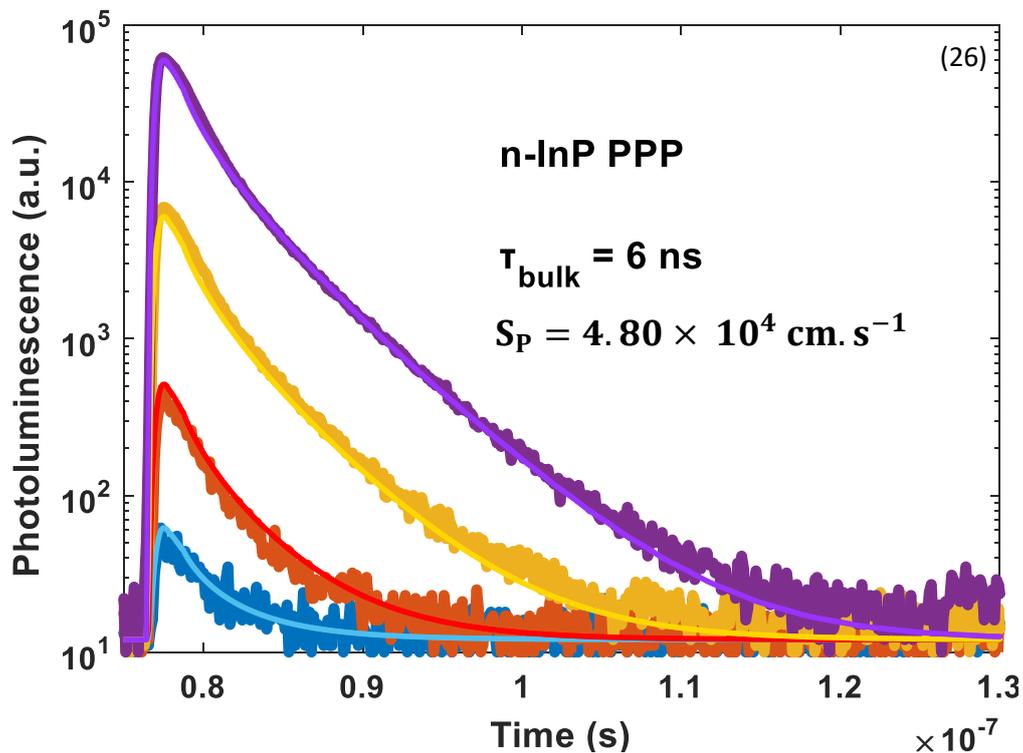
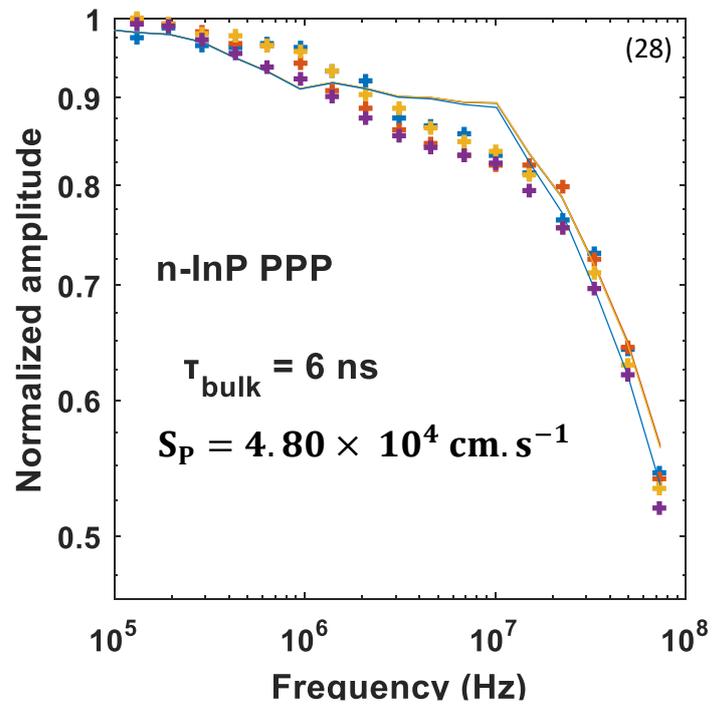
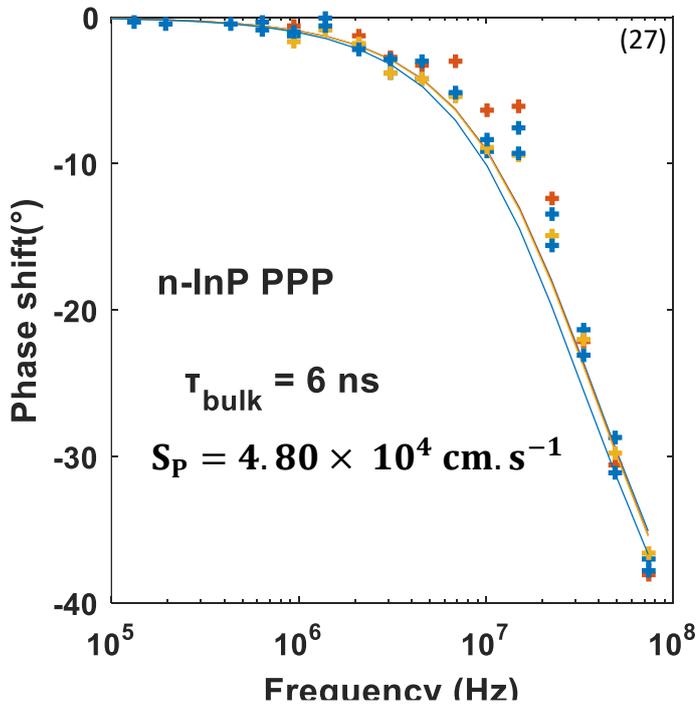


Figure 26 : décroissance exponentielle de la durée de vie des porteurs obtenus en TRPL. Les intensités de flux lumineux utilisés sont : $8 \times 10^8 \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, $8 \times 10^9 \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, $9.60 \times 10^{10} \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, et $9.60 \times 10^{11} \text{ photons.pulse}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.



Figures 27 et 28 : (27) - Décrit la phase obtenue en HF-MPL et (28) - l'amplitude obtenue en HF-MPL pour **n-InP 10^{18} passivé (PPP)**. Les données expérimentales sont en symboles et les courbes d'ajustements sont en ligne. L'intensité de flux lumineux utilisé sont : 10^{17} photons.cm⁻².s⁻¹, 10^{18} photons.cm⁻².s⁻¹, 10^{19} photons.cm⁻².s⁻¹, et 10^{20} photons.cm⁻².s⁻¹.

Sur la figure 26, les courbes d'ajustement de la TRPL sont toujours en corrélation avec les données expérimentales. Tandis que les courbes d'ajustement de la phase et de l'amplitude en HF-MPL (figures 27 et 28) ne correspondent pas exactement aux données expérimentales.

La durée de vie des porteurs minoritaires dans le bulk est estimée à 6 ns pour un SRV de 4.80×10^6 cm.s⁻¹. Contrairement à un échantillon désoxydé et non passivé, l'ajustement est satisfaisant avec des pièges semblables à la fois à des donneurs et à des accepteurs. Par contre, leur niveau d'énergie est difficile à évaluer car il semble varier partout dans le gap. En d'autres termes, il n'est pas possible de déterminer la valeur du niveau d'énergie de Fermi avec une précision suffisante. Mais avant d'élargir l'interprétation des données, l'échantillon est retourné en XPS pour vérifier si le traitement en TRPL et HF-MPL a altéré avec le film. Il a été conclu, que les signatures XPS du film sont bien maintenues. Cependant, une forte contamination en d'autres éléments chimiques a été observée. Probablement dû au rinçage de l'échantillon réalisé dans des verreries pouvant être contaminées. Ainsi, pour mieux comprendre les mécanismes intervenants aux cours de ces analyses TRPL/HF-MPL, de nouveaux échantillons sont traités.

Cette fois-ci, on observe la réponse numérique en TRPL et en HF-MPL d'InP avant épitaxie de l'échantillon. L'objectif étant d'obtenir une réponse brute d'InP, mais également de vérifier si la surface du SC n'est pas initialement contaminée ou passivée.

Une étude est aussi réalisée sur un échantillon (non-passivé) préalablement désoxydé et réoxydé à l'air libre pendant 2 semaines. Après analyse de l'oxydation, l'échantillon est désoxydé de nouveau pour vérifier s'il

retrouve son état initial. Le mécanisme de désoxydation utilisé est toujours le même, tout au long de cette thèse. Ces démarches permettront :

- D'identifier et de différencier la signature de l'oxydation à la passivation électrochimique.
- De démontrer l'efficacité de la désoxydation et confirmer les résultats XPS.

Cependant, nous sommes conscients que les analyses TRPL et MPL sont plus sensibles aux états de surfaces que les analyses en XPS.

Et enfin, un nouvel échantillon passivé est aussi traité. Le tableau 5 **ci-dessous** récapitule les informations basiques des échantillons pour les mesures expérimentales et les simulations utilisées. Le nom attribué à ces échantillons est en fonction du traitement chimique et électrochimique effectué. Quelques informations physico-chimiques sur ces échantillons sont y résumées. Rappelons que « Epi » désigne l'état initial du SC qui n'a pas été traité chimiquement par le fournisseur avant l'épitaxie. « Désox », lorsque InP a subi un traitement chimique dans un milieu HCl à 3 M pour minimiser la quantité d'oxyde en surface. « Réox », lorsque l'échantillon désoxydé est laissé dans un environnement propre (salle blanche) pendant 2 semaines en contact avec l'air. Et « PPP », désigne le polyphosphazène. Notons que, l'état de passivation du film a été vérifié en XPS, l'échantillon est choisi pour des signatures du polyphosphazène avec des rapports atomiques proches du modèle l'idéal.

<i>Echantillons</i>	<i>Epi</i>	<i>Desox</i>	<i>Réox</i>	<i>PPP</i>
<i>Nettoyage HCl (3M)</i>	non	oui	Non (vieillessement 2 semaines à l'air libre)	non
<i>Passivation (polyphosphazène)</i>	non	non	non	oui
<i>Densité des éléments dopants (atomes. cm⁻³)</i>			3×10^{18}	
<i>Epaisseur d'InP (μm)</i>			350	
<i>E_{gap}(eV)</i>			1.30	
<i>permittivité relative ε_r</i>			12.50	
<i>affinité électronique (eV)</i>			720	
<i>Mobilité des électrons μ_n(cm².V⁻¹.s⁻¹)</i>			80	
<i>Mobilité des trous μ_p(cm².V⁻¹.s⁻¹)</i>			80	
<i>Vitesse thermique des électrons v_n(cm. s⁻¹)</i>			3.90×10^7	
<i>Vitesse thermique des trous v_p(cm. s⁻¹)</i>			1.70×10^7	
<i>Densité d'états de la BC et BV v_n(atome. cm⁻¹)</i>			5.70×10^{17} et 1.10×10^{19}	

Tableau 5 : récapitulatif de quelques données physico-chimiques sur n-InP 10¹⁸ pour les mesures expérimentales et les simulations.

II.1.1.2. Comparaison des échantillons (Epi, Desox, Reox et PPP)

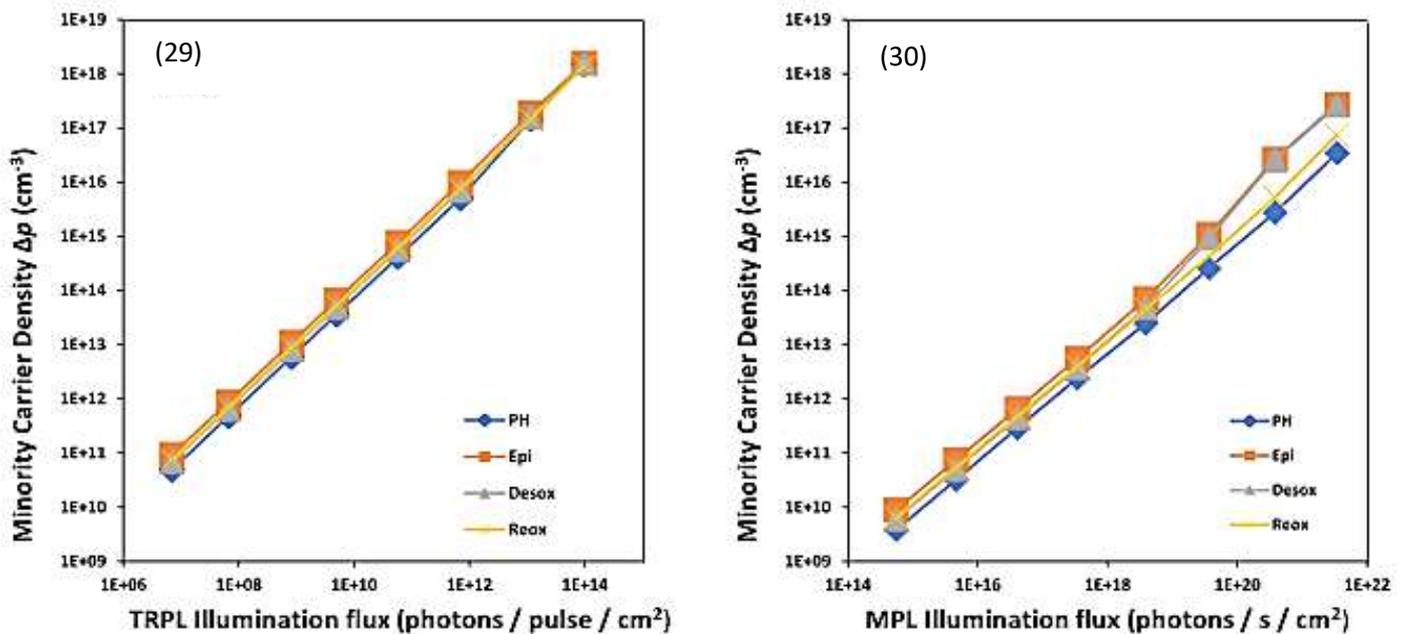
La spécificité de cette nouvelle analyse après les acquisitions des données réside sur le choix d'introduire qu'un seul niveau de défaut au lieu d'une distribution continue d'énergie. En conséquence, le taux de recombinaison de surface peut être représenté par quatre paramètres (τ_{bulk} , N_T , σ_n , et σ_p). Cette hypothèse reste à confirmer. Les valeurs des paramètres d'ajustements extraites sont reportées sur le tableau 6 suivant :

PARAMÈTRES D'AJUSTEMENT	EPI	DESOX	REOX	PPP
$\tau_{bulk} (ns)$	12 (10 – 13)			
$N_T (10^{10} cm^{-2})$	20 – 50	40 – 80	300 – 600	3 – 100
$\sigma_n (cm^2)$	$0.70 - 2 \times 10^{-17}$	$4 - 8 \times 10^{-19}$	$2 - 6 \times 10^{-17}$	$4 - 100 \times 10^{-17}$
$\sigma_p (cm^2)$	$1 - 2 \times 10^{-15}$	$0.80 - 2 \times 10^{-13}$	$0.30 - 1 \times 10^{-13}$	$1 - 18 \times 10^{-13}$

Tableau 6 : Valeurs de paramètres d'ajustements extraits et détaillés pour une simulation des données HF-MPL/TRPL conjugué sur les quatre échantillons.

Sur ce tableau 6, une plage correspondante à l'intervalle de confiance de 95 % est extraite des valeurs hypothétiquement possibles. On constate que la section efficace de capture des électrons est plus petite de plusieurs ordres de grandeur que la section efficace de capture des trous. L'extraction des paramètres montre que la densité de défaut présente, ainsi que les sections efficaces de captures (d'électrons et des trous) varient selon l'échantillon. Pour une forte injection des photons, l'intensité de la photoluminescence (éq. 34 à 39, définies en annexe) dépend des sections efficaces de capture. Cette dépendance révèle la différence entre la surface des quatre échantillons. Ces valeurs extraites sont cohérentes avec d'autres travaux déjà réalisés sur des SC [20 ; 21].

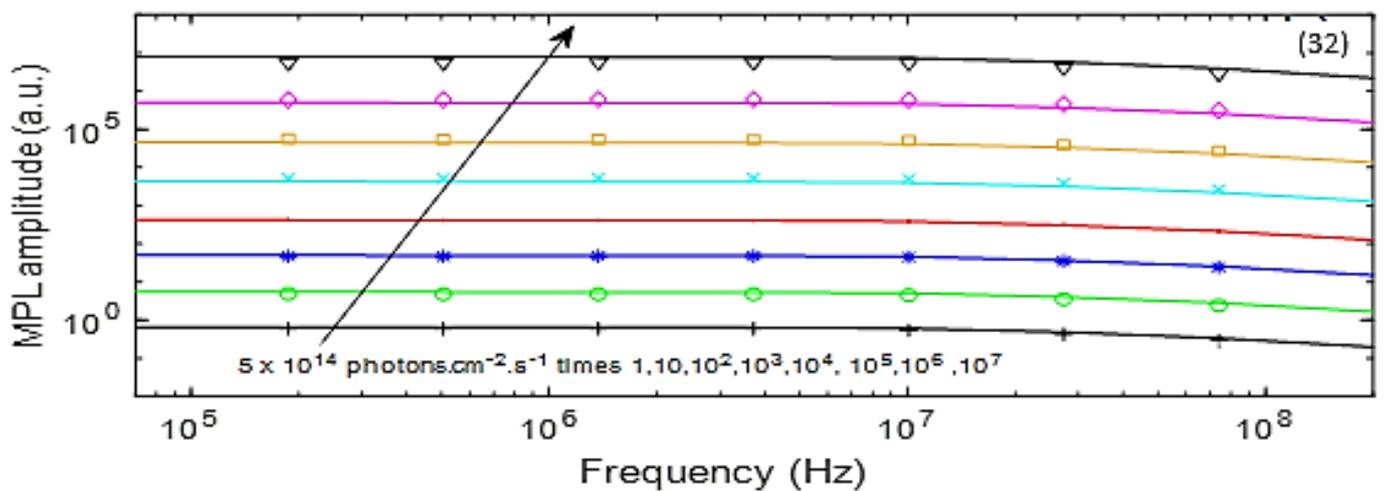
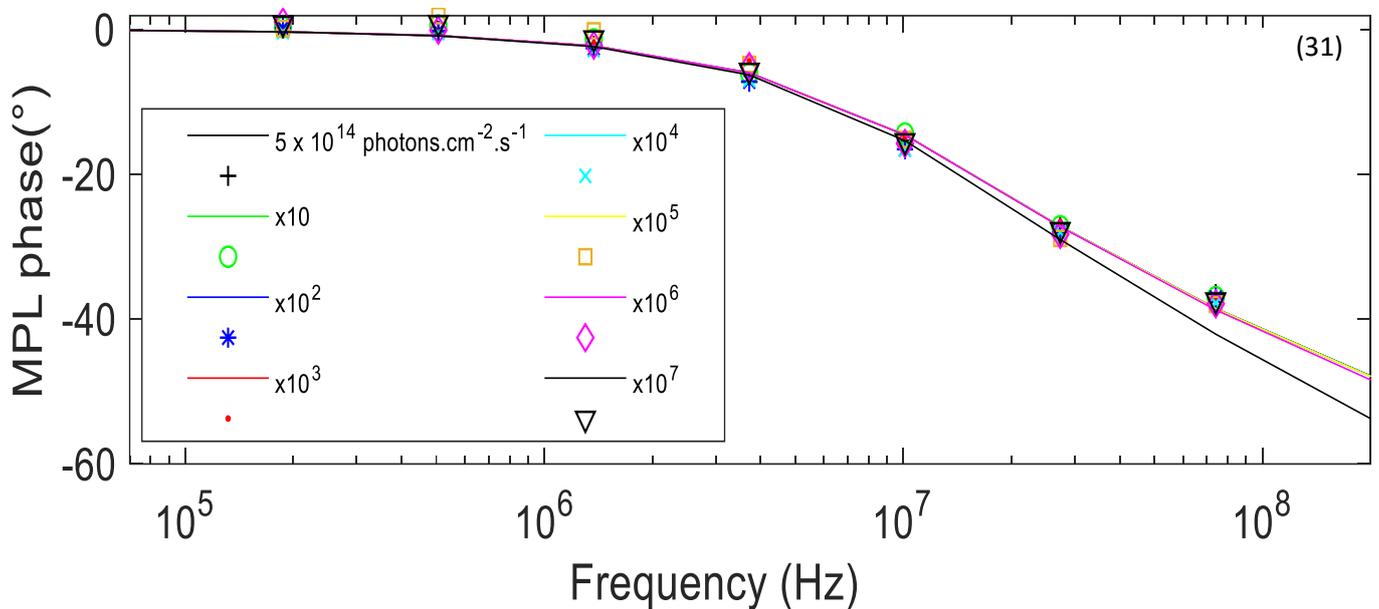
Une fois ces paramètres d'ajustements extraits, la densité maximale des porteurs minoritaires en excès pour chaque intensité de flux lumineux est calculée à partir des éq. 31 à 49 (définies en annexe). Les valeurs sont reportées sur les figures 29 et 30.



Figures 29 et 30 : (29) - Niveau d'injection maximal simulé présenter par la densité de porteur excessif en fonction de la puissance d'éclairage pour les échantillons TRPL et (30) – MPL pour un échantillon avant épitaxie « Epi », désoxydé « Desox », réoxydé « Reox » et passivé (PPP).

On retrouve de nouveau la dépendance linéaire de la densité des porteurs minoritaires en fonction du taux d'injections des photons. Ce niveau d'injection est toujours inférieur à la concentration des éléments dopants.

On observe également que la durée de vie du bulk τ_{bulk} pour tous les échantillons est comprise entre 10 à 13 ns. Étant donné qu'InP utilisé est fortement dopé, on peut extrapoler la valeur de la constante radiative à celle du minimum de la littérature [4]. On en déduit que cette constante radiative est du même ordre de que la valeur la plus faible de la littérature, elle est de $2 \times 10^{11} \text{ cm.s}^{-1}$. Une augmentation de cette constante radiative entraîne un raccourcissement de la décroissance exponentielle en TRPL, et une réduction de la phase en MPL. Cela favorise l'identification de la modification de la surface du SC. On observe par exemple une déphase beaucoup plus accentuée sur un échantillon désoxydé ($\varphi = -70$, figure 21) par rapport à un échantillon qui est passivé ($\varphi = -55$; figure 24). Pour mieux, observer les signatures du film, sur les figure 31, 32 et 33 sont présentées les données expérimentales d'InP passivé « PPP » et les courbes obtenues lors des simulations numériques en TRPL et HF-MPL.



Figures 31 et 32 : Ajustement simultané MPL/TRPL conjugué avec défaut de surface sur échantillon PPP. (31) – La phase MPL, (32) - L'amplitude MPL. Les données expérimentales sont sous forme de symboles et les courbes d'ajustements sont alignées.

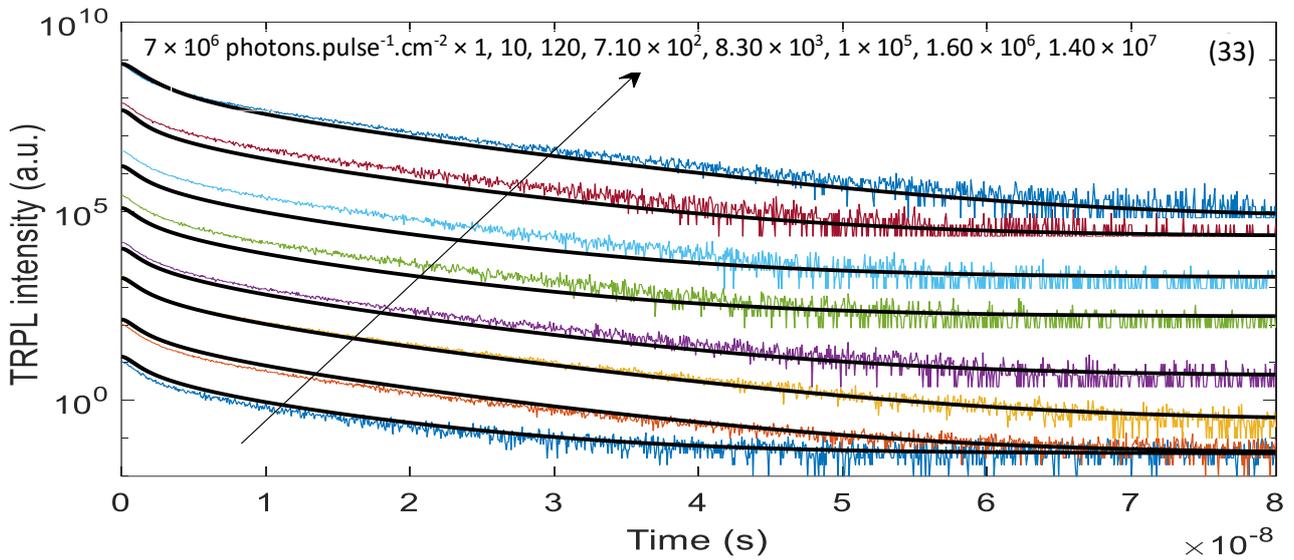


Figure 33 : TRPL se désintègre et s'ajuste. Les résultats d'ajustement détaillés sont présentés dans les tableaux 6 et 7.

On constate une réponse temporelle similaire sur les huit ordres de de l'intensité du flux lumineux en TRPL et en HF-MPL. Ce résultat révèle une très haute stabilité chimique du film. Cela est probablement dû en partie à ces sections efficaces de capture (des électrons et des trous) légèrement plus importantes que sur les trois autres échantillons (tableau 6). La recombinaison de surface semble être améliorée, ce qui empêche la saturation des porteurs piégés en surface. Sur le tableau 6 est extrait la vitesse de recombinaison de ces porteurs comparés à un InP désoxydé, oxydé et Epi.

PARAMÈTRES D'AJUSTEMENT	EPI	DESOX	REOX	PPP
$S_n (cm.s^{-2})$	200	12	6×10^3	2×10^3
$S_p (cm.s^{-2})$	5×10^4	1×10^5	4.5×10^3	1×10^6

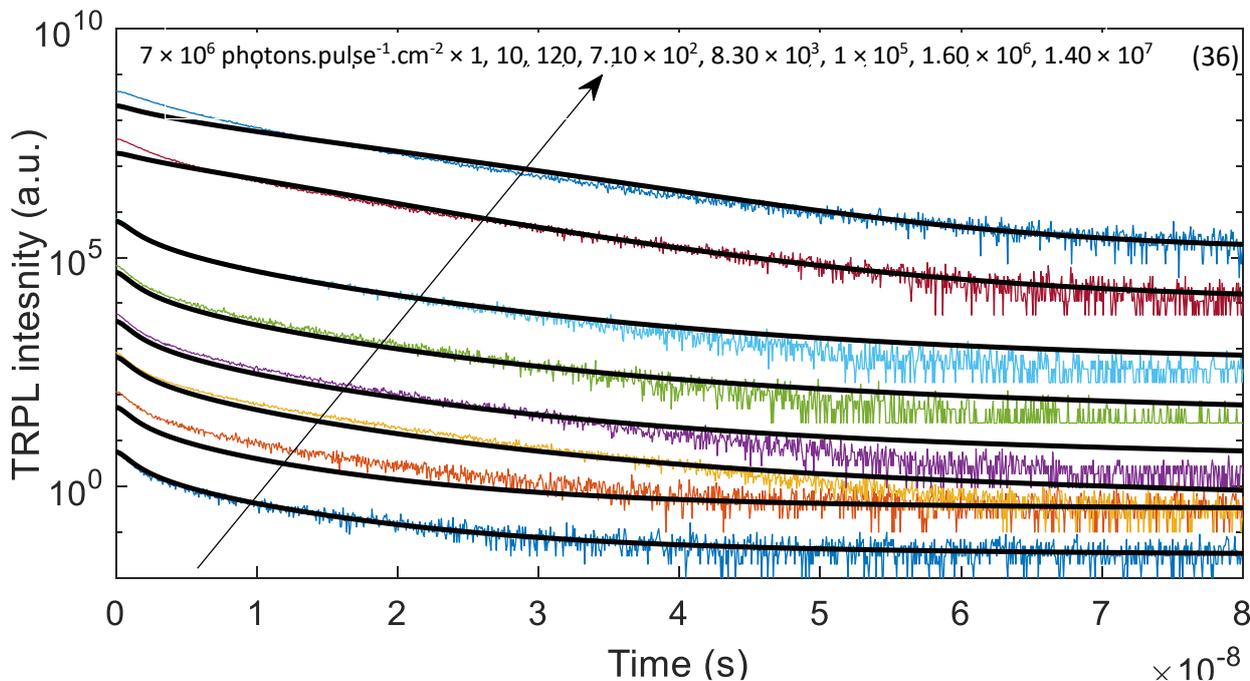
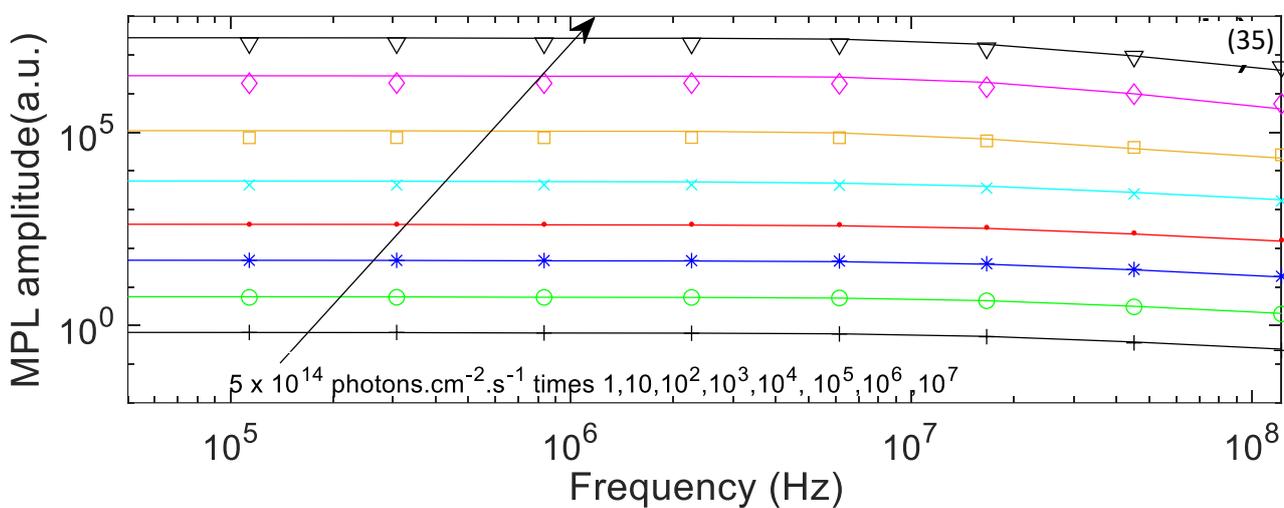
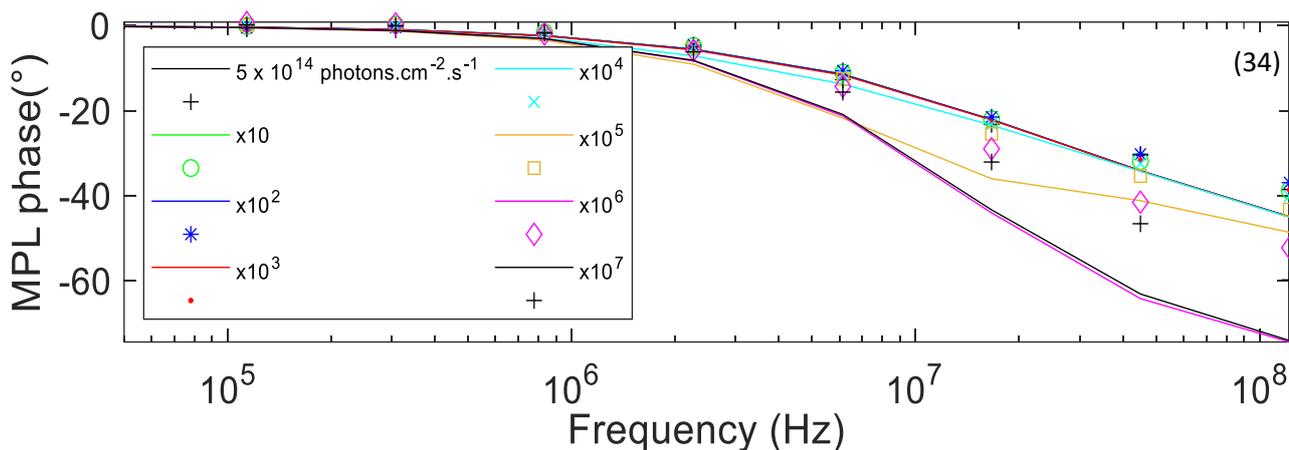
Tableau 6 : Détermination de la vitesse de recombinaisons de surface des porteurs issus des données HF-MPL/TRPL conjugué sur les quatre échantillons.

En ce qui concerne les porteurs majoritaires (électrons), on note que l'échantillon réoxydé a une vitesse de recombinaison plus importante qu'un échantillon désoxydé et Epi. Par contre cette vitesse de recombinaison est dans le même ordre de que celle du passivé.

Pour les porteurs minoritaires, la vitesse de recombinaison de surface d'InP passivé est plus élevée que celle des autres échantillons. Le polyphosphazène semble posséder un caractère recombinant.

La résolution numérique des équations éq. 34 à 49 (définies en annexe) a aussi permis de déterminer la position du trou du quasi-niveau de Fermi. Pour un maximum d'intensité de flux lumineux, elle se trouve à 1.26 eV de la BV en TRPL tandisqu'elle est à 1.22 eV de la BV en MPL. Ces valeurs démontrent que le système de défauts de surface peut se trouver sur la totalité de la bande interdite qui est de 1.35 eV. Pour comparer la stabilité chimique du film à une surface d'InP non passivé (comparé à oxydé dans l'annexe),

nous choisissons de présenter sur les figures 34, 35 et 36 les résultats expérimentaux d'InP désoxydé, Desox et les courbes obtenues lors des simulations numériques en TRPL et HF-MPL.



Figures 34, 35 et 36 : Ajustement simultané MPL/TRPL conjugué avec défaut de surface sur échantillon désoxydé. (34) – La phase MPL, (35) – L'amplitude. Les données expérimentales sont sous forme de symboles et les courbes d'ajustements sont alignées ; (36) – TRPL se désintègre et s'ajuste. Les résultats d'ajustement détaillés sont présentés dans le tableau 5 et 6.

De manière générale, on constate que l'échantillon présente une dépendance d'injection à la fois sur la signature TRPL que sur la signature HF-MPL (très marquée sur la déphasage figure 34). On remarque également que les ajustements ne sont pas complètement satisfaisants à très hautes fluences (deux dernières décroissances TRPL et toutes les courbes représentant la phase en MPL). Ce comportement est aussi identifié sur InP oxydé après 22 jours (4 dernières décroissances exponentielles, voir figure anexe). Il peut alors s'interpréter par une évolution surfacique d'InP au cours de nos expériences. Une réoxygénation photo-induite de la surface à de forts flux d'éclairages est en train de se produire. Une apparition d'autres mécanisme de recombinaison radiative ou Auger est à l'origine de ces instabilités des signatures, ce qui définit l'oxydation. Cependant, l'incompatibilité des ajustements peut être aussi dû à l'incertitude de mesure.

Ainsi, pour différencier la réponse de la passivation à l'oxydation, il faut se référer à la stabilité et à un bon ajustement des données numériques pour des paramètres qui sont définis.

Conclusion partielle : En utilisant deux techniques puissantes (TRPL et MPL) sur le même échantillon, nous avons développé une approche de caractérisation combinée pour révéler le mécanisme de piégeage des porteurs. Cette approche combinée fournit des informations complémentaires sur la recombinaison des porteurs et l'effet de passivation d'InP par le polyphosphazène. Quatre échantillons de surface différents ont été étudiés : InP à surface nue fortement dopé de type n dans trois états d'oxydation, et InP passivé de type n fortement dopé. Nous avons établi une approche de modélisation à partir d'un modèle de dérive-diffusion (définie en annexe). Cette approche considère les différents mécanismes de recombinaison de défauts (créant un état dans le gap). Parmi ces mécanismes, nous avons introduit : le centre de recombinaison SRH de surface avec la densité de défaut, les sections efficaces de capture (des électrons et des trous) et le coefficient de recombinaison radiative. L'étude du niveau d'injection indique une recombinaison monomoléculaire de porteurs minoritaires dans le bulk. Les taux de recombinaison de la surface ont été caractérisés avec succès. Pour différentes surfaces d'InP, les SRV des porteurs minoritaires ont été calculées à partir des densités des pièges et des sections efficaces de capture. Elles varient de 10^4 à $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Le taux de recombinaison augmente avec les sections efficaces de capture, ce qui signifie que le polyphosphazène modifie la cinétique de la recombinaison. Nous avons également souligné que le polyphosphazène permettait une réponse temporelle similaire sur huit ordres de densité de porteurs minoritaires. Cette réponse se traduit par une stabilité chimique du film en présence d'une forte intensité d'éclairage ou du niveau d'injection des porteurs. Ces comportements sont favorables pour un commutateur électronique rapide ou un laser.

Références :

- [1] Bothra, S. and al (1991). Surface recombination velocity and lifetime in InP. *Solid-State Electronics*, Volume 34, Issue 1, 47-50.
- [2] Moison, J. M. and al (1986). Influence of the near-band-edge surface states on the luminescence efficiency of InP. *Applied Physics Letters*, Volume 48, Issue 20 : 10.1063-1.96910 .
- [3] Moison, J. and al (1987). Surface recombination, surface states and Fermi level pinning. *Rev. Phys. Appl.*, Volume 22, Numéro 5, 293-297.
- [4] Liu, A. and Rosenwaks, Y. (1999). Excess carriers lifetime in InP single crystals: Radiative versus nonradiative recombination. *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, 430.
- [5] Bérenguier, B. (2019). Defects characterization in thin films photovoltaics materials by correlated high-frequency modulated and time resolved photoluminescence: An application to Cu (In, Ga) Se₂. *Thin Solid Films*, Elsevier, Vol. 669 : 520-524.
- [6] Choi, K. B. and al (2017). Modulated Photoluminescence Lifetime Measurement of Bifacial Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 7, issue 6 : 1687-1692.
- [7] Reklaitis, I. and al (2016). Photoluminescence Decay Dynamics in Blue and Green InGaN LED Structures Revealed by the Frequency-Domain Technique. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 45, 3290–3299.
- [8] Reklaitis, I. and al (2017). Differential carrier lifetime in InGaN-based light-emitting diodes obtained by small-signal frequency-domain measurements. *Journal of Applied Physics*, Vol. 121 : 035701
- [9] Berenguier, B. and al (2019). in *IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. USA : Chicago, IL, 352-358
- [10] Zhao, W. and al (2019). *Surface Passivation Characterization of InP probed by High Frequency Modulated*. session vidéo: ACTES des JNPV, Journée nationales du PhotoVoltaire 2019.
- [11] Farrell, P. and al (2016). Numerical methods for drift-diffusion models. *Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik Leibniz-Institut im Forschungsverbund Berlin e. V.*, 2263.
- [12] Ibrahim, S. and al (2010). *Modélisation et caractérisation des cellules photovoltaïques à haut rendement à base d'hétérojonctions combinant silicium cristallin et couches minces polymorphes*. Paris 11: Université de Paris-Sud. Faculté des sciences d'Orsay (Essonne) .
- [13] Hindmarsh, A. C. (2005). SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, Vol. 31, Issue 3 : 363–396.
- [14] Falco, C. D. and al (2010). Analytical and numerical study of photocurrent transients in organic polymer solar cells. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 199, issue 25-28 : 1722-1735.
- [15] Aberle, A. G. and al (1999). *Crystalline silicon solar cells : advanced surface passivation and analysis*. Sydney : Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales.
- [16] Rosenwaks, Y. and al (1994). Photogenerated carrier dynamics under the influence of electric fields in III-V semiconductors. *Physical Review B*, Vol 50, 1746.
- [17] Hindmarsh, A. C. and al (2005). SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, Vol. 31, Issue 3 : 363–396.
- [18] Shockley, W. and al (1952). Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*, Vol. 87 : 835.
- [19] Anne-Marie Gonçalves, N. M. (2010). Fully Protective yet Functionalizable Monolayer on InP. *Chemistry of Materials*, 22(10).

- [20] Science, S. and al (2002). Determination of InP surface state density distribution from excitation-power-dependent photoluminescence spectra using genetic algorithm-based fitting procedure. *Miczek, M.*, Volumes 507–510 : 240-244.
- [21] Miczek, M. and al (2001). Computer analysis of photoluminescence efficiency at InP surface with U-shaped surface state continuum. *Vacuum*, Volume 63, Issues 1–2 : 223-227.
- [22] Grosvenor, A. P. and al (2006). New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science, Elsevier*, Vol. 600 : 1771–1779.
- [23] <https://www.jp.xpssimplified.com/elements/nickel.php>
- [25] Bullen, G. J. and al (1965). The Crystal and Molecular Structure of Bis(acetylacetonato)nickel (II). *Inorganic Chemistry*, Vol. 4, issue 4 : 456–462.
- [26] <https://www.harwellxps.guru/knowledge-base/nickel/>
- [27] Hengne, A. M. and al (2018). Ni–Sn-Supported ZrO₂ Catalysts Modified by Indium for Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Omega*, Vol. 3, issue 4, 3688–3701.
- [28] Hengne, A. M. and al (2018). Ni–Sn-Supported ZrO₂ Catalysts Modified by Indium for Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Omega*, Vol. 3, issue 4, 3688–3701.
- [29] Weidler, N. and al (2017). X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited NiO_x, NiO_x(OH)_y, and CoNiO_x(OH)_y: Influence of the Chemical Composition on the Catalytic Activity for the Oxygen Evolution Reaction. *The Journal Physical Chemistry*, Vol. 121, issue 12 : 6455–6463.
- [30] Payne, B. P. and al (2009). The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 175, issue 1-3 : 55-65.
- [31] X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages: Nickel (xpsfitting.com)
- [32] Zhao, W. and al (2021). Coupled time resolved and high frequency modulated photoluminescence probing surface passivation of highly doped n-type InP samples. *Journal of Applied Physics*, Vol. 29 : 215305.

Conclusion Générale

Pour démarrer ce travail de thèse, nous avons **un modèle idéal** de la passivation de n-InP 10^{18} après traitement anodique dans l'ammoniac liquide (-55°C , Patm). Ce modèle idéal recense les signatures électrochimiques et XPS dont l'objectif final est de donner une représentation chimique de la passivation en surface.

Les signatures électrochimiques sont identiques pour les techniques de passivation (voltamétrie cyclique, galvanométrie, potentiométrie). Ces signatures sont :

- Un gain en potentiel d'environ 1 V.
- Un déplacement du potentiel de bandes plates et du potentiel de circuit ouvert d'environ 500 mV après aplatissage de la droite de MS.

En XPS ces signatures sont :

- Le rapport des aires sous les pics de : : In/P = 1, N/P₁₃₃ = 2, P₁₃₃/P₁₂₉ = 1 et (N+P₁₃₃)/(In/P₁₂₉) = 2.
- Le film est dit de type polyphosphazène, et une structure idéale est proposée :

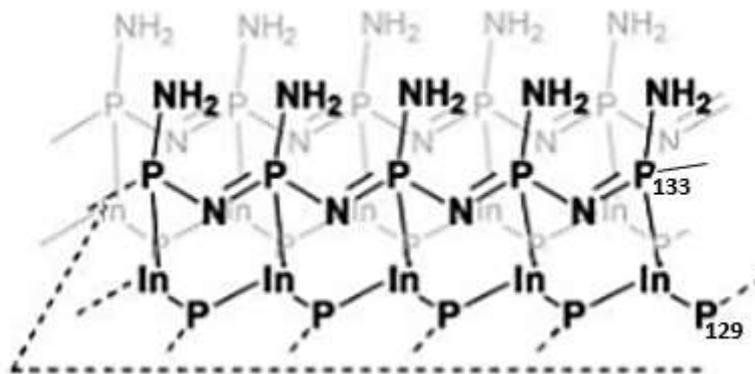


Figure 1 : structure développée de la polyphosphazène

Cependant, on observe une forte disparité de la charge anodique sur n-InP 10^{18} en fonction de la technique électrochimique utilisée :

- Par voltamétrie cyclique, cette charge anodique est comprise entre 6 et 10 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- Par galvanométrie elle est de l'ordre de 0.70 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- Par chronoampérométrie elle atteint une valeur de 4 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Et une observation de la fluctuation des rapports atomiques, impliquant les relations suivantes :

- In /P₁₂₉ = 1 devenant $1 + \alpha$,
- P₁₃₃/P₁₂₉ = 1 devenant $1 + \beta$,
- N/P₁₃₃ = 2 devenant $2 + \varepsilon$,
- (N+P₁₃₃) / (In+P₁₂₉) = 2 devenant $2 + \varepsilon'$.

Avec les constantes α , β , ε et ε' (peuvent être $<$ ou $>$ 0) qui permettent d'accéder au modèle réel.

Ces études ont permis de conclure que le film passivant formé ne suit pas toujours le modèle idéal (figure 1).

Ces incertitudes sur la charge anodique (signature électrochimique) et ces imprécisions sur les rapports atomiques rendent complexe la détermination du mécanisme fondamental de formation du film (nombre de h^+ par unité d'InP) et ainsi que l'évaluation de son épaisseur.

Au cours de cette thèse, des stratégies expérimentales ont donc été mises en place pour clarifier ces signatures électrochimiques et nuancer les réponses XPS. Un recours systématique aux données statistiques s'est avéré essentiel pour évaluer le taux de réponses (électrochimie et XPS) qui s'écarte du modèle idéal.

La première stratégie était de minimiser la charge accumulée au cours du traitement anodique dans l'ammoniac liquide. Elle nous a permis de limiter les réactions secondaires anodiques telle que l'oxydation de l'ammoniac liquide, en limitant les surtensions positives à l'interface.

Pour minimiser cette charge, nous avons choisi de travailler sur n-InP 10^{15} (sous éclairage et à faible flux lumineux) et p-InP 10^{17} . Cela nous a permis de modifier de façon drastique les conditions expérimentales de la passivation dans l'ammoniac liquide (faible surtension positive par voltamétrie cyclique). Les résultats expérimentaux étaient systématiquement comparés à ceux obtenus sur n-InP 10^{18} .

Avant de travailler dans l'ammoniac liquide, nous avons effectué des études préliminaires dans du H_2SO_4 (0.50 M). Ces études sont essentielles pour déterminer la densité du photocourant nécessaire à la photoanodisation sur n-InP 10^{15} . Elles ont défini la quantité de charge qui a traversé l'interface. Une étude par voltamétrie cyclique a démontré les atouts pour la passivation sur n-InP 10^{15} . Ces atouts sont :

- L'élargissement de son domaine d'appauvrissement en porteurs majoritaires.
- L'apparition tardive de son courant à l'obscurité. Cette réponse tardive est avantageuse pour déterminer le nombre de trous impliqué dans la photodissolution.
- Une apparition beaucoup plus tôt du photocourant en potentiel à $-0.50 V/SRE$ sous éclairage par rapport un $+0.50 V/SRE$ pour un n-InP 10^{18} .
- Une meilleure réponse d'InP à faible flux lumineux. Dans l'ammoniac liquide, pour n-InP 10^{15} en présence d'un faible flux lumineux, on n'obtient plus une vague anodique suivie d'un mur d'oxydation, mais d'un plateau de photocourant bien distinct. De très faibles charges anodiques sont alors accessibles, ce qui est impossible sur n-InP 10^{18} .

Pour observer la modification interfaciale, ces analyses sont couplées à une technique électrochimique non destructive. Cette technique est réalisée de manière *in-situ* pour suivre l'évolution de la capacité interfaciale InP/électrolyte. Elle utilise la relation de Mott-schottky ($C^{-2} = f(V)$). On peut ainsi définir les signatures électrochimiques associées au traitement anodique :

- Un gain en potentiel moyenné à $1.30 V/SRE$ par voltamétrie cyclique (limite en potentiel du front de monté en photocourant à $1.20 V$) et de $1.70 V/SRE$ par galvanométrie.
- Un aplatissement de la droite de Mott-Schottky s'accompagnant d'un déplacement progressif du ΔV_{bp} et du ΔV_{ocp} vers le potentiel positif de l'ordre de $600 mV$, en fonction du taux de couverture du film passivant ($0 < \theta \leq 1$).

La modification interfaciale associée à une anodisation pourrait s'interpréter par une évolution de la courbure de bandes d'InP. En effet, au cours du traitement anodique, les bandes se « décourbent » petit à petit, puisqu'elles « tendent » à se rapprocher de la position du potentiel de bandes plates (quasi perte du photo-potential). Par ailleurs, si ces bandes ne sont pas assez décourbées lors de l'anodisation, les porteurs minoritaires auront des difficultés à migrer vers la surface malgré un flux lumineux de 15 %. Cela est le cas de n-InP 10^{15} lorsqu'il est traité dans l'ammoniac liquide par galvanométrie. La densité du courant nécessaire devient 200 fois ($200 \mu A.cm^{-2}$) plus importante que celle imposée lors de l'anodisation de n-InP 10^{18} ($1 \mu A.cm^{-2}$ avec 15 % de flux lumineux) et p-InP 10^{17} ($1 \mu A.cm^{-2}$ et à l'obscurité). Après un traitement anodique de n-InP 10^{15} en voltamétrie cyclique à 15 % de flux lumineux, pour $1 \mu A.cm^{-2}$ extrapolé sur le voltamogramme, on se retrouve à un potentiel largement inférieur à ΔV_{ocp} . Cette différence de potentiel explique la nécessité d'augmenter la densité du courant imposée. La conséquence de cette dernière, est l'obtention d'une importante charge accumulée par l'interface InP/film/électrolyte.

Se positionner à faible flux, a permis aussi de travailler sur la relation de Gartner. Cette relation s'exprime par une proportionnalité entre la densité du photocourant et l'intensité du flux lumineux. Au cours de l'anodisation, on montre une légère déviation de cette relation suivant le modèle de Gartner. La densité du photocourant obtenue est beaucoup plus élevée. Cette augmentation (à bas flux lumineux) pourrait s'interpréter par la stabilité des intermédiaires radicalaires dans l'ammoniac liquide. Ces derniers, étant stables, peuvent injecter un électron dans BV après une première étape photo-induite. Ce phénomène peut être traduit par l'effet doubleur. Ce comportement disparaît dès que l'intensité du flux lumineux augmente. Par ailleurs, une fois la surface d'InP totalement modifiée, la densité du photocourant est parfaitement proportionnelle à l'intensité du flux lumineux. Cela se traduit par une stabilité chimique du film. La charge accumulée après chaque étude de n-InP 10^{15} en voltamétrie cyclique dans l'ammoniac liquide était inférieure à $1.20 mC.cm^{-2}$.

Les réponses électrochimiques sont très reproductibles pour les deux techniques utilisées lors des traitements anodiques dans l'ammoniac liquide en dépit d'une grande différence au niveau de la charge accumulée. Cette charge est divisée en deux parties soit :

$$Q_{A\ totale} = Q_A^{Polyphosphazène} + Q_A^{réactions\ parasites\ secondaires}$$

On déduit que la charge nécessaire pour dissoudre une monocouche d'InP d'épaisseur $\sim 0.26 \text{ nm}$ pour un nombre de trous impliqué dans la dissolution de $n_{h^+} < 6$ est de $Q_A^{mc} < 0.56 \text{ mC.cm}^{-2}$. En effet cette estimation n'est valable que si les résultats XPS démontrent que le film formé (sur le premier plan atomique dissous) est couvrant ($\theta = 1$). En voltamétrie cyclique, on peut admettre que 1 à 2 monocouches se dissolvent par anodisation. Tandis qu'en galvanométrie, la forte charge accumulée impliquerait plus de 100 monocouches dissoutes. Cela est difficile à concevoir (mécanisme anodique très différent selon le taux de dopage). On envisage alors la présence de réactions secondaires responsable d'une partie des charges consommées à l'interface. Parmi ces réactions secondaires nous avons envisagé l'oxydation de l'ammoniac et l'épaississement du film.

Pour identifier les nouveaux éléments apportés par l'anodisation, des études de caractérisation de surface sont réalisées par XPS. Ces dernières montrent l'apparition d'une nouvelle contribution en azote et en phosphore à haute énergie de liaison. Les signatures XPS sont basées sur l'étude des rapports des aires sous les pics des spectres des éléments constitutifs du matériau étudié. Ces signatures ont permis d'élaborer un modèle idéal de la nature du film à partir des études antérieures. On suppose que le film est de type polyphosphazène. On a démontré que pour un échantillon suivant ce modèle idéal, d'une très faible charge de 0.42 mC.cm^{-2} , d'épaisseur du film 0.35 nm , le film est totalement couvrant. Il est également stable chimiquement dans le temps. Cette charge est associée à $5 h^+$ impliquée dans l'anodisation. Ainsi, on déduit :

$$Q_A^{\text{Polyphosphazène}} = 0.42 \text{ mC.cm}^{-2}$$

Une étude statistique sur les signatures XPS de n-InP 10^{15} révèle une fluctuation des rapports atomiques vis-à-vis du modèle idéal. Or cette fluctuation n'est pas propre à n-InP 10^{15} . Elle est aussi observée lors des études statistiques portant sur la reproductibilité des signatures XPS de p-InP 10^{17} et n-InP 10^{18} . Cette fluctuation a permis de réaliser les relations suivantes (avec les constantes α , β , ε et ε' des réels, (peuvent être $<$ ou $>$ 0)):

- $\text{In}/\text{P}_{129} = 1$ devenant $1 + \alpha$,
- $\text{P}_{133}/\text{P}_{129} = 1$ devenant $1 + \beta$,
- $\text{N}/\text{P}_{133} = 2$ devenant $2 + \varepsilon$,
- $(\text{N}+\text{P}_{133})/(\text{In}+\text{P}_{129}) = 2$ devenant $2 + \varepsilon'$.

Ces reals sont définis dans le tableau 1 ci-dessous:

	n-InP 10^{15}		n-InP 10^{18}	p-InP 10^{17}
	Voltamétrie cyclique	Galvanométrie	Galvanométrie	Galvanométrie
α	[0 ; 0.20]	[0 ; 1.50]	[0 ; 0.20]	[0 ; 0.10]
β	[0 ; 0.96]	[0 ; 8]	[0 ; 1.90]	[0 ; 1.20]
ε	[0 ; 0.90]	[0 ; 2.50]	[0 ; 1.50]	[0 ; 0.50]
ε'	[-0.20 ; 1.40]	[0 ; 10]	[0 ; 1.50]	[0 ; 0.50]

Tableau 1: Comparaison des différentes valeurs prises par les constantes α , β , ε et ε'

Ainsi, il a été nécessaire de faire de nombreuses études statistiques pour estimer le pourcentage d'échantillon qui suit le modèle idéal. Nous avons montré ainsi que le modèle idéal n'est suivi que par 40% des n-InP 10^{15} traités en voltamétrie cyclique, 4 % des n-InP 10^{15} , 40 % pour p-InP 10^{17} et 26 % pour n-InP 10^{18} traités en galvanométrie. On a aussi démontré qu'il existe une autre configuration chimique de ce film passivant (différent du modèle idéal en figure 1). Il a été primordial de connaître l'origine de cet écart.

La stratégie mise en place était d'observer minutieusement chaque spectre caractéristique d'InP modifié. Nous avons observé sur le spectre du niveau cœur P2p, une augmentation significative de l'air sous le pic du P2p en haute énergie de liaison se trouvant à 133 eV. Ce pic d'après la littérature, correspondait au pic de l'oxyde d'InP de forme InPO_4 . Nous nous sommes donc intéressés particulièrement à la formation d'un oxyde natif d'InP en fonction du temps. Ceci est réalisé dans l'optique de pouvoir identifier les signatures XPS de cette oxydation spontanée. Nous avons démontré qu'il est difficile de séparer la contribution du phosphore en haute énergie prise dans l'oxydation et celle prise dans la passivation, car elles se confondent. Cependant, le comportement du spectre de l'indium 3d et surtout de la transition Auger de l'indium est suffisamment informatif. En effet, l'oxydation d'InP est marquée par un épaulement en haute énergie de liaison de chaque pic. Ces résultats nous a permis d'identifier l'oxydation à la passivation. Ainsi nous avons procédé à la désoxydation d'InP passivé dans une solution de HCl 3M. Une observation des spectres en XPS a montré que la contribution en P2p à haute énergie de liaison a diminué. Cette contribution est accompagnée de la disparition de l'épaulement sur les spectres de l'indium 3d et de la transition Auger de l'indium. L'échantillon est donc désoxydé, ce qui nous a permis d'élaborer une nouvelle stratégie pour travailler sur les rapports atomiques en XPS. Après décapage HCl, le taux de couverture du film est incomplet. Pour cela, nous avons retravaillé l'échantillon dans l'ammoniac liquide, de manière à favoriser la réparation du film. Les résultats XPS montrent que le spectre de l'indium 3d et celui représentant la transition Auger de l'indium ne sont plus oxydés. Par contre, le P2p (à 133 eV) a toujours une contribution légèrement plus importante que dans le modèle idéal. Nous avons émis une hypothèse d'un épaissement du film. Cette hypothèse a pu être vérifiée en travaillant sur la photoémission des électrons secondaires. En effet, on constate un effondrement de cette photoémission lorsque l'échantillon ne suit pas le modèle idéal. L'effet d'écrantage est donc plus important, ce qui pourrait se traduire par un épaissement du film.

Afin de comprendre le pavage de la surface, des études complémentaires par fonctionnalisation chimique sont effectuées. Ces études étaient réalisées sur des n-InP 10^{15} pour lesquels les signatures électrochimiques et XPS suivent le modèle idéal. Ces études ont permis :

- D'accéder aux groupements azotés dit « NH_2 terminaux » sur lesquels les métaux ont été greffés.
- De comparer les résultats à ceux obtenus sur n-InP 10^{18} en utilisant un sel de platine (travail antérieur du groupe).

Dans le cas de n-InP 10^{18} , cette fonctionnalisation par le sel de platine a été démontrée comme étant couvrante et stable dans le temps. On retrouve le même comportement sur n-InP 10^{15} . Ceci a permis d'élargir les études sur d'autres métaux de transition de potentiel standard très différents (pouvoir rédox) et des complexes plus ou moins volumineux. La faisabilité de la fonctionnalisation s'est révélée efficace. Cependant, son pavage dépend des conditions expérimentales. Ces conditions sont : le choix du solvant, la température, l'agitation magnétique et le temps d'immersion. En ce qui concerne le sel de nickel, nous avons utilisé deux complexes : NiBr_2 et NiBr_2Bipy . Pour ces deux complexes, le pavage était différent selon le solvant et selon le temps d'immersion. Le meilleur taux de collage (un nickel pour un azote) de Ni^{2+} est obtenu en utilisant NiBr_2 dans un mélange eau/méthanol (1 ml /3 ml) pendant 48h. Alors que le meilleur taux de collage (un nickel pour un azote) de Ni^{2+} en utilisant NiBr_2Bipy est dans un mélange eau/éthanol (1 ml /3 ml) pendant 11h. Ainsi, la présence de l'encombrement stérique dû à "Bipy" n'a pas défavorisé la faisabilité de la fonctionnalisation. Par contre, nous n'avons pas pu déterminer avec exactitude le degré d'oxydation du nickel après cette modification chimique. La position en énergie de liaison de Ni^{2+} et Ni^{3+} sont très proche (d'une différence de 0.60 eV), ce qui rend très complexe leur identification. Cependant, dans le temps, nous avons démontré que l'oxyde de nickel greffé sur les « NH_2 terminaux » est stable. Nous avons également confirmé à partir des réponses XPS que la fonctionnalisation n'oxyde pas la matrice, ce qui signifiait que le polyphosphazène est initialement couvrant. Et que la fonctionnalisation est apportée de manière douce.

Enfin, en parallèle de toutes ces techniques de caractérisations, nous avons aussi réalisé une caractérisation physique (TRPL et MPL) couplée à des modélisations de la dynamique des porteurs de charge ainsi que leur vitesse de recombinaison. Cette approche (combinée les résultats expérimentaux avec une modélisation numérique) nous a permis de révéler le mécanisme de piégeage des porteurs. Nous avons pu démontrer que le film se manifeste comme un état dans la bande interdite. Cet état piège les porteurs qui ensuite se recombinent. La vitesse de recombinaison de surface des porteurs minoritaires a été calculée à partir des densités des pièges et des sections efficaces de capture (variant de 10^4 à $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) selon la surface d'InP. Nous avons trouvé une durée de vie des porteurs de 6 ns. Cette vitesse de recombinaison et cette durée de vie sont plus importantes que celles d'InP non passivé, soit respectivement de $5 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et de 5 ns. Le polyphosphazène modifie la cinétique de la recombinaison, ce qui est synonyme d'une modification surfacique d'InP. Nous avons réussi donc à démontrer avec succès la stabilité chimique du film en présence d'une forte intensité d'éclairage ou d'une forte concentration de porteurs injectés. Le polyphosphazène révélait une réponse temporelle similaire sur huit ordres de grandeur de densité de porteurs minoritaires. Ces comportements sont favorables pour un commutateur électronique rapide ou un laser.

En résumant en quelques phrases ces résultats expérimentaux, nous avons donc un film qui est stable chimiquement dans un solvant (aqueux : dichlorométhane, éthanol, méthanol, THF, et eau, non aqueux : l'ammoniac liquide), en contact de l'air, après une modification chimique (fontionnalisation) et en présence d'une forte intensité d'éclairage ou un important niveau d'injection des porteurs. Ce film de faible épaisseur

est très réceptif aux métaux après une fonctionnalisation. Ceci signifie qu'il peut être un siège de contact électrique avec d'autres matériaux. Le film est également sélectif, car il ne s'établit que sur InP. Ces résultats nous montrent que diverses opportunités peuvent être explorées à la suite de cette thèse. Notamment sur la fabrication d'un nanorésonateur ou d'une nanodiode qui consiste à mobiliser une partie du SC par une couche d'oxyde comme l'oxyde de silicium. On crée ainsi un système film/oxyde/film. Ce système hybride est en cours de réalisation avec notre collaborateur C2N.

Annexes

I. Mesures électrochimiques: quantification de l'oxygène

Au cours d'un traitement anodique, nous avons toujours travaillé à un début de polarisation supérieure à V_{OCP} pour éviter toute réaction secondaire comme la réduction de l'oxygène (aux alentours de -500 mV/SRE) à la jonction InP/ammoniac liquide.

De ce fait, il était donc important de vérifier, de quantifier et de suivre cette teneur en oxygène pour qu'elle soit minimale. Dans cette optique, la nouvelle cellule électrochimique a été modifiée, en rajoutant des entrées d'une part de gaz en argon pour minimiser l'oxygène et d'autre part d'un système d'entrée pour sa quantification grâce à l'utilisation d'une microélectrode de platine de $20 \mu\text{m}$ de diamètre. Le choix de cette microélectrode a été stratégique, car en raison de sa faible surface, elle permet d'étudier la composition électrochimique d'espèces électroactives faiblement dissoutes dans le solvant. Elle donne accès à de très faibles courants pour limiter la chute ohmique, en présence d'un sel conducteur de concentration largement suffisante ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$). Contrairement à une macroélectrode auxquelles les densités de courant mesurées sont très élevées grâce à une meilleure sensibilité de la réponse électrochimique. La faible taille de la microélectrode induit une diminution du courant capacitif. Sur une microélectrode, le courant se définit en deux contributions :

$$i = \frac{n F D_m C \pi a^2}{\sqrt{\pi D_m t}} + n F D_m C a \quad \text{Eq. 1}$$

Avec : $\frac{n F D_m C \pi a^2}{\sqrt{\pi D_m t}}$ représente le courant transitoire de type Cottrell Eq. 2

$n F D_m C a$, un courant stationnaire.

F : constante de Faraday

n : nombre d'électrons échangés

a : le rayon de l'électrode

D_m : coefficient de diffusion du dioxygène

C : concentration d'espèce dissout dans la solution

Cette intensité du courant dépend directement du temps. Ainsi pour une forte vitesse de balayage exprimée en mV.s^{-1} , on ne tiendra compte que de la contribution de type Cottrell. Et réciproquement pour un faible balayage, seule la contribution en courant stationnaire sera considérée dans le cas de la réduction de l'oxygène sur platine, le courant est limité par le transport de matière. A faible vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} , on obtient donc un courant stationnaire :

$$i = n F D_m C a \quad \text{Eq. 3}$$

Où l'intensité du palier du courant est directement proportionnelle à la concentration en dioxygène comme montre la figure 1.

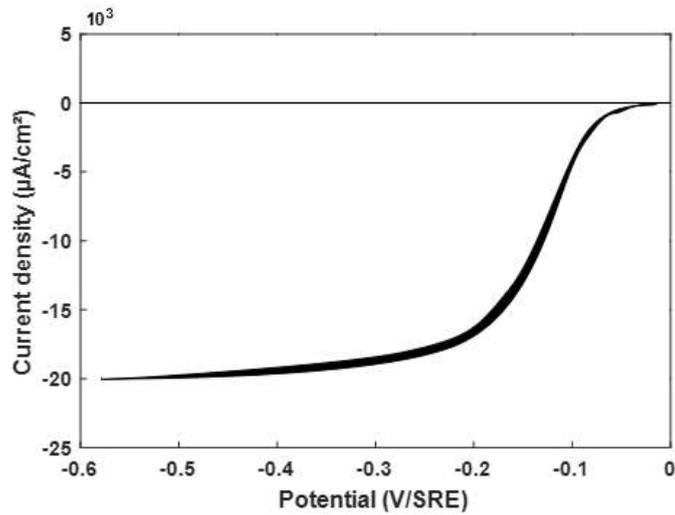


Figure 1 : Réduction de l'oxygène sur microélectrode de platine dans NH_3 liquide $\text{pH}=1.3$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 5.10^{-2} \text{ M}$; -55°C , à 20 mV/s .

Ainsi, la détermination de la concentration du dioxygène peut se faire :

$$C = \frac{i}{n F D_m a} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec une équation de la réduction telle que :



Pour $i = \text{densité de courant} \times \text{surface} = 20 \times 10^3 \times \pi a^2$

On déduit la concentration du dioxygène correspondant à ce photocourant de réduction :

$$C = 93.75 \text{ mmol.l}^{-1}$$

II. Caractérisation chimique de surface en XPS

II.1. Principe de fonctionnement de la spectrométrie de photoélectrons X

Avant toute définition de la spectroscopie, nous allons commencer par définir la notion de surface.

II.1.1. Définition d'une surface

D'un point de vue géométrique, une surface a deux dimensions et représente l'ensemble des points limitant une portion finie ou infinie de l'espace répondant à une même propriété définie. Pour un solide, elle se définit comme la partie, la face externe apparente « peu profonde » délimitant l'objet. Il s'agit d'une région s'étendant sur quelques plans atomiques qui sépare l'intérieur du matériau du milieu extérieur : en général, le vide ou un gaz. Si le milieu extérieur est une autre phase dense, liquide ou solide, on parle plutôt d'interface. Elle peut donc être de l'ordre de quelques Angströms [1].

Les propriétés physiques et chimiques de la matière en surface sont souvent distinctes de celles du matériau massif (bulk). Par exemple, la coordinence des atomes en surface est inférieure à celle des atomes du reste du matériau, ce qui implique une réactivité particulière de ces derniers. Ainsi, la surface peut être influencée par deux paramètres : l'environnement avec lequel elle interagit (entraînant des substitutions ou insertion atomiques) et les contraintes/déformations auxquelles elle est soumise.

II.1.2. Photoémission des rayons X

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui permet d'accéder à la composition chimique, l'environnement chimique ou degré d'oxydation des éléments présents en surface du matériau. Il s'agit d'une méthode d'analyse non-destructive basée sur l'effet photoélectrique. Ce processus se déroule en trois étapes :

- **(1)** : Illumination de la surface par des rayons X d'énergie $h\nu$ (photons X).
- **(2)** : Absorption des photons par le matériau.
- **(2)** : Interaction entre un photon et un électron d'un niveau d'énergie donné d'un atome du matériau (niveau de cœur) irradié entraînant la création d'un état excité qui s'ionise.
- **(3)** : Ionisation qui induit un passage d'un électron d'un niveau lié vers un niveau libre accompagné d'une émission de photoélectron.

La figure 2 présente les étapes du processus de photoémission.

Source excitatrice (RX) ayant une énergie de photon incident suffisante pour arracher un électron d'un niveau de cœur

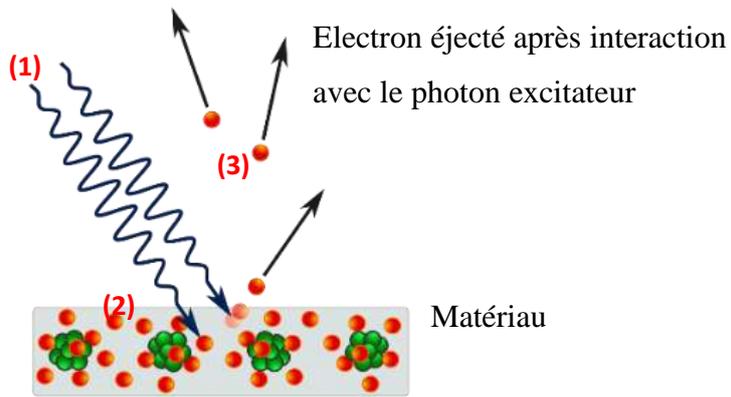
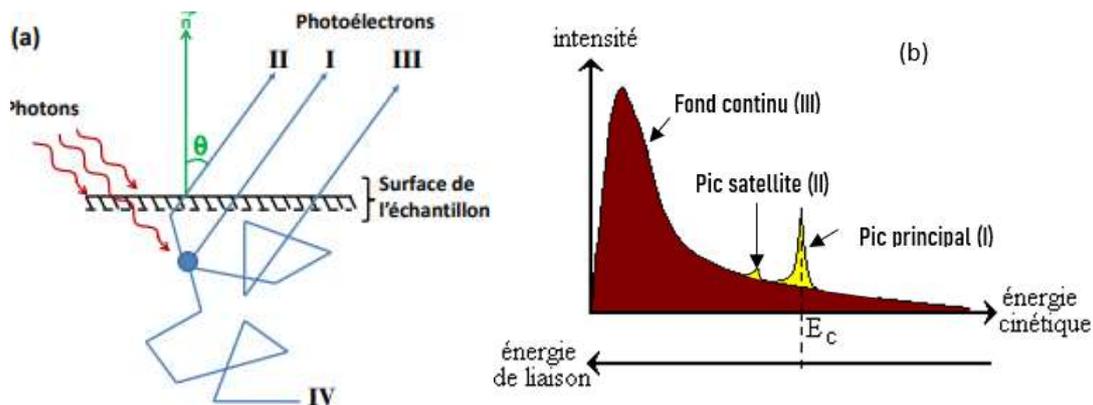


Figure 2 : Principe de l'effet photoélectrique

La profondeur d'échappement d'un photoélectron dépend de son libre parcours moyen inélastique (λ) et du milieu qu'il traverse. Le libre parcours moyen se définit par la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques. Il représente la moyenne d'une distribution. Sur la figure 3 (a) est présentée le processus d'interaction photoélectrons-vide au voisinage de la surface, après irradiation d'un rayonnement-X. Et sur la figure 3 (b) est la représentation schématique d'un spectre de photoémission. Quand l'électron subit un choc, il change d'énergie de façon aléatoire et il contribue à former le bruit de fond (cas III, figure 3). Les électrons qui sortent de la matière sans choc inélastique forment les pics. Dans ce cas, on parle d'une interaction élastique qui donne lieu au pic principal de la photoémission (cas I).

En conséquence, les seuls électrons qui réussissent à s'échapper du matériau sont ceux qui sont générés proches de la surface de l'échantillon. Dans certains cas, ils sont même émis hors du matériau avec une énergie cinétique légèrement plus faible qu'après le processus de photoémission (interactions avec des plasmons de surface, la bande de valence...) et vont contribuer aux pics satellites (cas II, figure 3).



Figures 3 a et b : (a) – Processus d'interaction photoélectrons-vide au voisinage de la surface, après irradiation d'un rayonnement-X, (b) – Représentation schématique d'un spectre de photoémission [2].

Les électrons traversant la matière sont soumis à une loi d'absorption de la forme :

$$P(d) = \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad \text{Eq. 6}$$

Avec $P(d)$: la probabilité que l'électron émis arrive en surface et d : la profondeur d'émission.

Pour connaître le pourcentage d'électrons provenant d'une profondeur comprise entre 0 et λ , il suffit de calculer l'intégrale de la fonction $P(d)$ entre les bornes 0 et λ :

$$I = \int_0^{\lambda} P(d) \quad \text{Eq. 7}$$

La Figure 4 montre l'évolution de cette probabilité en fonction de la profondeur d'émission.

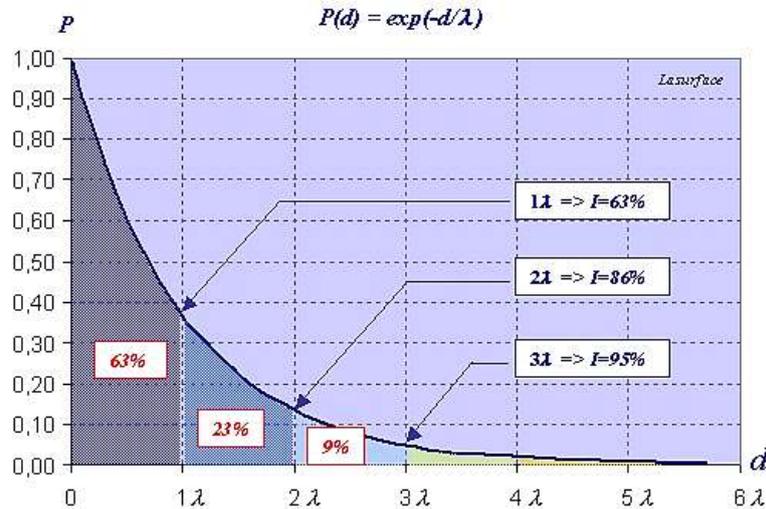


Figure 4 : Distance moyenne parcourue par un électron dans un matériau donné et détermination du pourcentage d'électron provenant de la profondeur comprise entre 0 et $n\lambda$. [3]

D'après le graphe 4 le pourcentage d'électron émis augmente avec la distance parcourue en exemple pour $1\lambda \rightarrow I = 63\%$, à $3\lambda \rightarrow I = 95\%$. Tandis que la probabilité de sortie de l'électron diminue, soit $1\lambda \rightarrow P(d) = 63\%$, à $3\lambda \rightarrow P(d) = 9\%$. Au-delà de 5λ , on ne peut plus détecter la présence d'électron émis. La profondeur d'échappement confère à l'XPS son caractère d'analyse surface. Exemple, pour une profondeur d'échappement 1 à 2 nm, l'XPS peut sonder de 5 à 10 nm.

II.1.3. Energie de liaison

L'XPS permet de sonder les niveaux de cœur de la plupart des éléments chimiques à l'exception de l'hydrogène et l'hélium. Ces deux derniers éléments ne comportent que des électrons de valence donc ils ne peuvent pas être observés en XPS.

Selon la loi de conservation de l'énergie, la mesure de l'énergie cinétique E_C des photoélectrons permet de déterminer l'énergie de liaison E_l du niveau de cœur, duquel les électrons sont issus :

$$h\nu = E_l + E_C \quad \text{Eq. 8}$$

Avec E_l , l'énergie de liaison. En tenant compte du travail de sortie ϕ_{ech} qui est la barrière de potentiel que doit franchir l'électron pour s'extraire du matériau, la loi de conservation de l'énergie devient :

$$h\nu = E_C + E_l + \phi_{ech} \quad \text{Eq. 9}$$

De plus, comme l'échantillon est électriquement connecté au spectromètre, une égalisation des niveaux de Fermi du spectromètre et de l'échantillon s'impose. L'énergie de liaison d'un électron dans une orbitale peut se définir par rapport au niveau du vide. En revanche, connaissant le travail de spectromètre noté ϕ_{spect} , l'énergie des photons et l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons $E_{C,mes}$, il est possible d'accéder à l'énergie de liaison du photoélectron en considérant la loi de conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_{C,mes} + E_l + \phi_{spect} \quad Eq. 10$$

Un résumé schématique du principe de la spectroscopie de photoémission et les contributions énergétiques sont décrits sur la figure 5 ci-dessous.

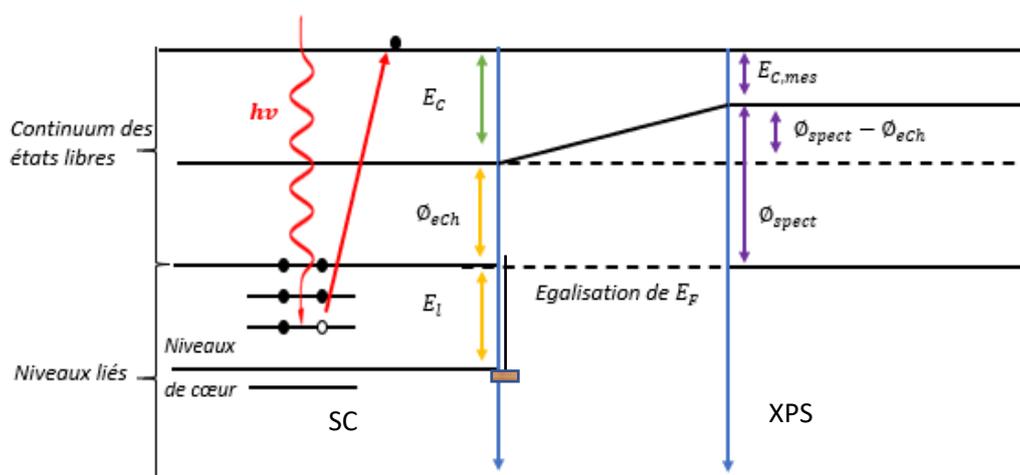


Figure 5 : Représentation schématique des niveaux d'énergie lors d'une acquisition montrant une égalisation des niveaux de Fermi lors de la connexion électrique de l'XPS avec le semiconducteur [4].

Un déplacement relatif du niveau de Fermi peut être aussi dû à une modification du type et de la concentration des éléments dopants du SC.

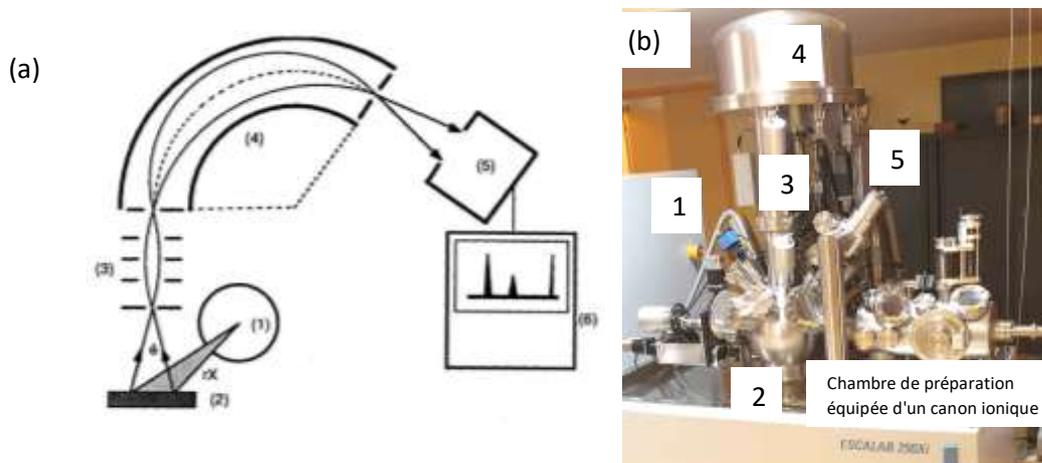
II.1.4. Instrumentation

L'XPS classique de laboratoire nécessite le recours à un vide poussé dans la chambre d'analyse. On parle d'ultravide (Ultra High Vacuum 10^{-7} - 10^{-9} mbar). Il permet de limiter les interactions entre les photoélectrons et les molécules de gaz résiduelles dans la chambre (comme O_2 par exemple), les collisions inélastiques qui feraient perdre les informations liées au matériau étudié. Par ailleurs, travailler en UHV permet de maintenir l'état de surface constant au cours de l'analyse [5]. En effet, sans un abaissement de pression, une couche résiduelle de gaz peut être absorbée par l'échantillon en quelques secondes.

La source d'excitation utilisée est constituée d'un filament de tungstène chauffé par effet joule. Il induit la thermo-ionisation des électrons qui sont accélérés à un potentiel pouvant atteindre 20 kV sur une anode métallique (Al). Les spectres XPS (présentés dans ce manuscrit) sont obtenus en irradiant les échantillons

avec une source de rayons X de type Al K α Monochromatée (dont l'énergie cinétique des photoélectrons est comprise entre **0 à 1486.6 eV**).

Le schéma représentatif du principe d'un appareil XPS est sur la figure 6a, et le spectromètre XPS du CEFS2 de l'ILV est sur la figure 6 (b).



Figures 6 a et b : (a) - Schéma représentatif du principe d'un appareil XPS [8], (b) - Thermofisher Scientific ESCALAB 250Xi du Centre d'Etude et de Formation en Spectroscopie électronique de Surface (CEFS2) de l'Institut Lavoisier de Versailles (UMR 8180 CNRS-UVSQ).

Sur cette figure 6 (a et b), on trouve (1) Source de rayons X ; (2) Chambre d'analyse avec l'échantillon ; (3) colonne de focalisation électronique ; (4) Analyseur hémisphérique ; (5) Détecteur ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

Les photoélectrons générés par l'interaction du matériau avec le faisceau de RX passent dans un système de focalisation électronique pour ensuite traverser un spectromètre et être finalement analysés par un détecteur d'électrons.

L'analyseur permet une sélection en énergie des photoélectrons (énergie de passage 20 eV). Il est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centrée sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. À la sortie de l'analyseur se trouve donc un détecteur pour compter les photoélectrons. Le nombre des photoélectrons émis sera relié directement à la concentration de l'électron émetteur.

En traçant le nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie de liaison, on obtient un spectre XPS.

II.2. Description des spectres

En règle générale, la première analyse effectuée sur un échantillon est une analyse globale dite « survey » qui permet de mettre en évidence les éléments chimiques en surface des échantillons.

II.2.1. Indexation des photopiques sur un « survey »

La figure 7 présente un « survey » d'un substrat d'InP. À partir de ce spectre, chaque pic peut être identifié, c'est-à-dire associé à l'élément dont il provient et au niveau du cœur correspondant (1s, 2s, 2p...).

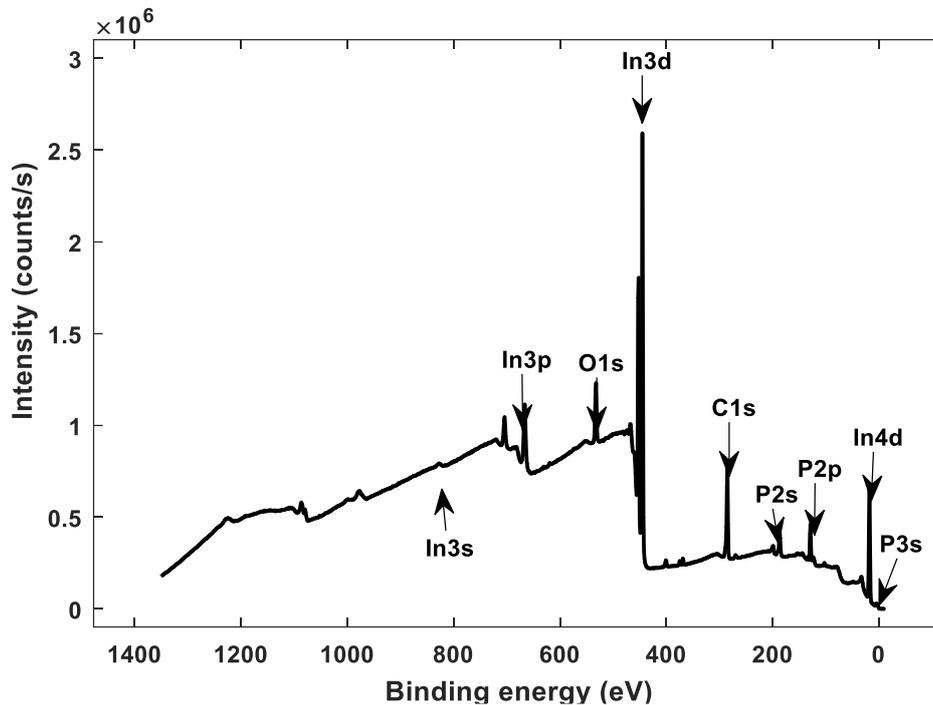


Figure 7 : Spectre XPS représentant le spectre global d'un substrat d'InP type n ($5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) avant traitement anodique

Au cours des analyses XPS peuvent être aussi identifiés quelques spectres de transition Auger si leur énergie de sortie les autorise.

II.2.2. X-AES (spectroscopie d'électron Auger)

La Figure 8 représente le principe de l'émission de la transition Auger. Ce dernier résulte d'une ionisation d'un niveau cœur (1s). Elle laisse une place vacante et se remplit par un électron appartenant à une couche de plus haute énergie (2p). Ceci s'accompagne d'une émission d'énergie. Cette énergie est transmise à un troisième électron (3p) qui à son tour est alors éjecté de l'atome.

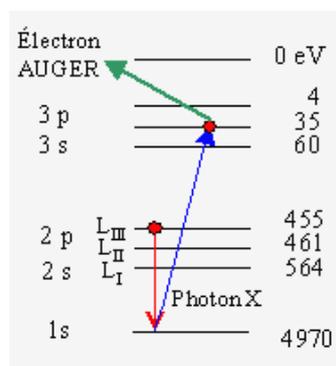


Figure 8 : Schéma de principe de l'émission d'électrons Auger [6].

Chaque électron Auger émit est le résultat de transitions définies et répertoriées. Dans notre cas sur la figure 8, il s'agit d'une transition KLM, en raison des couches impliquées dans les différents mécanismes de la transition. Cependant, l'émission d'un électron ne met pas fin au phénomène et que celui-ci se perpétue jusqu'au retour de l'atome à l'équilibre énergétique. Pour un élément donné, on peut donc observer plusieurs émissions Auger. L'intérêt de travailler sur la transition Auger est qu'elle est plus surfacique, c'est-à-dire que cette phénomène permet de mieux observer ce qui se passe en surface. Comme par exemple, une oxydation de surface même si l'oxyde est en petite proportion. Cette oxydation peut être aussi à l'origine d'un déplacement en énergie de liaison de l'atome.

II.2.3. Déplacement chimique

L'énergie de liaison est la somme de l'énergie d'orbitale ε_l et de l'énergie de relaxation E_R des électrons lors d'un processus de photo-ionisation d'un électron en couche interne. Ce phénomène peut conduire à un écrantage total ou partiel de la lacune de cœur. En tenant compte du niveau de Fermi comme référence, l'énergie de liaison peut s'écrire :

$$E_l = E_F + \varepsilon_l + E_R \quad \text{Eq. 11}$$

Cette expression permet de déterminer dans deux sites chimiques non-équivalents ΔE_l la différence d'énergie de liaison entre deux atomes identiques. Elle détermine aussi le déplacement chimique $\Delta \varepsilon_l$ de la modification du potentiel ressenti par l'électron lors de la création de la liaison chimique entre deux atomes. Soit :

$$\Delta E_l = \Delta E_F + \Delta \varepsilon_l + \Delta E_R \quad \text{Eq. 12}$$

Prenons un exemple en se basant sur la figure 9.

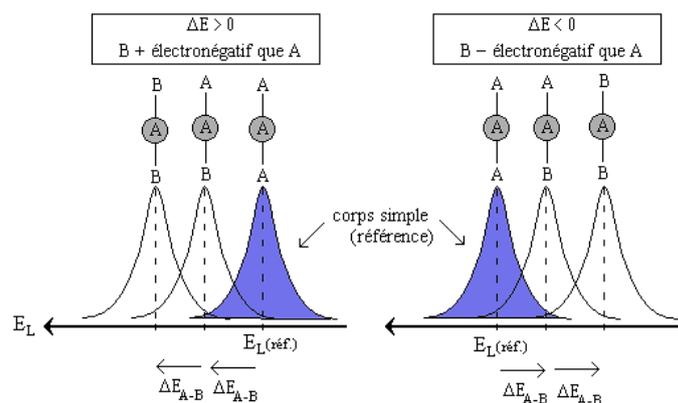


Figure 9 : Exemple de déplacement chimique de deux éléments A et B [58].

Notons $E_l(ref)$, l'énergie de liaison d'un photoélectron provenant d'un atome A appartenant à un solide donné. B est son environnement atomique. A peut-être lié à B, mais leur composition chimique est légèrement différente. L'énergie de liaison est notée E_l . Le déplacement chimique est alors équivalent à :

$$\Delta\varepsilon_l = E_l(ref) - E_l$$

Eq.13

Les règles assez simples permettent une interprétation des spectres XPS [2] :

- le déplacement chimique (au maximum de quelques eV) est identique pour tous les niveaux électroniques d'un atome.
- $\Delta\varepsilon_l > 0$ si B est plus électronégatif que A ; $\Delta\varepsilon_l < 0$ si B est moins électronégatif que A.
- les effets des différents voisins B de l'atome A sont additifs.

II.2.4. Reconstruction des spectres

L'étude des déplacements chimiques est traitée en grande partie grâce à la reconstruction des spectres. Dans cette thèse, le traitement des spectres est réalisé sur le logiciel « Avantage », qui permet aussi l'acquisition des données. La reconstruction des spectres nécessite premièrement une sélection d'un type de ligne de base adapté. Cette de ligne de base permet d'éliminer la contribution des signaux de fond due à d'autres électrons diffusés. Elle permet une mesure plus correcte de l'intensité maximale. Il existe plusieurs méthodes de soustraction de ligne de base : Linéaire, Shirley, Smart, et Tougaard. La Smart propre au logiciel de traitement Avantage est généralement recommandée pour une utilisation de routine car elle est moins sensible au positionnement de la plage de la ligne de base [7].

1) Ligne de base de type linéaire

Il s'agit d'une méthode de soustraction simple. Elle est basée sur l'hypothèse que la ligne de base correspond à une ligne droite définie entre les deux extrémités du spectre. Cette méthode est utilisée quand aucun grand changement dans la hauteur de fond du pic a besoin d'être traité. Un grand changement dans les hauteurs de la ligne de base peut entraîner des variations relativement importantes de la surface de crête mesurée.

2) Ligne de base de type Tougaard (ou l'approche universelle de la section Tougaard)

L'option de la ligne de base de type Tougaard est destinée à fournir un modèle empirique du processus de perte d'énergie électronique, qui est une description plus précise des processus physiques. Il est le plus recommandé pour supprimer une ligne de base d'un spectre à large gamme d'énergie. Il n'est pas largement utilisé pour la quantification générale ou la soustraction de fond des régions du spectre.

3) Ligne de base de type Shirley

La ligne de base de type Shirley est une méthode d'approximation pour déterminer la ligne de base sous un pic XPS. Le code interne du logiciel utilise des algorithmes qui traitent la ligne de base de façon active tout en ajustant les spectres de photoémission. L'intensité de la ligne de base est optimisée pendant le processus d'ajustement, en même temps que l'intensité des pics est évaluée. L'avantage de cette méthode réside sur le

fait que le positionnement des points de départ et d'extrémité soit proche d'un arrière-plan linéaire. La ligne de base de Shirley peut ne pas converger si l'intensité se situe dans la plage de la ligne de base sélectionnée.

4) Ligne de base de type Smart

L'option ligne de base de type Smart est basée sur celle de Shirley avec une contrainte supplémentaire. Cette contrainte est que la ligne de base ne doit pas être d'une intensité supérieure à celle des données réelles à n'importe quel point de la région. Si la ligne de base est supérieure aux données, elle est redéfinie pour suivre les données. Le point de départ effectif de type Shirley est déplacé plus loin à l'intérieur de la région définie. Cela rend la ligne de base calculée moins sensible à la sélection de ces extrémités. Les changements de chimie, les changements dans les positions des pics et la présence d'un chevauchement des pics compliquent la sélection de cette ligne de base. Ce problème est évité lors de l'utilisation de la ligne de base « Smart ». La facilité d'utilisation de la ligne de base de type Shirley et Smart a entraîné l'adoption généralisée de ces deux techniques en ajustement des spectres XPS.

La sélection d'une ligne de base s'accompagne de la reconstruction des photopics par un produit dit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne. La Gaussienne regroupe la contribution des diffusions inélastiques en plus de celles de l'appareillage (résolution instrumentale de la source et de l'analyseur d'électrons). Tandis que la fonction lorentzienne met en évidence la forme naturelle d'un niveau de cœur. Une relation d'incertitude d'Heisenberg relie sa largeur à mi-hauteur et la durée de vie du trou de cœur. La figure 10 présente un exemple de reconstruction du spectre P2p.

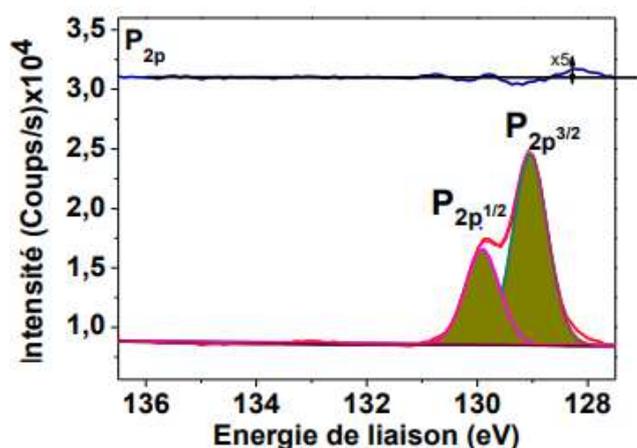


Figure 10 : Reconstruction du doublet P2p du phosphore mesuré sur un substrat d'InP type n (10^{18} cm^{-3}) après traitement acide.

Le spectre P2p est un doublet caractérisé par un couplage spin orbite de 1 eV (écart en énergie entre les deux contributions) représenté par $P_{2p_{1/2}}$ et $P_{2p_{3/2}}$ d'énergie de liaison respective à 130 eV et 129 eV. La largeur à mi-hauteur des deux pics est identique et fixée à 0.76 eV. Cette figure 10 renseigne aussi sur la nature du phosphore détecté. Dans ce cas le phosphore est impliqué dans le réseau d'InP.

En XPS, toutes les transitions, à l'exception de l'orbitale s , présentent une structure de pic en doublet. L'origine de ce phénomène s'explique par des considérations de mécanique quantique et plus particulièrement le couplage spin-orbite. Il s'agit d'une interaction entre le spin de l'électron et son mouvement qui crée un champ magnétique interne. Elle met en évidence une interaction faible (effet spin-orbite ou couplage spin-orbite ou couplage L.S) entre le moment angulaire d'orbitale l et le moment angulaire de spin s . Cette interaction induit des décalages dans les niveaux d'énergie électroniques. Sous l'influence du champ électrique nucléaire, l'effet Zeeman a pour conséquence la levée de la dégénérescence. Les états électroniques deviennent (l, s, J, M_j) correspondant à un groupe de $(2J + 1)$ états dits propres, identifiés par (l, s, J) . Où J est le moment angulaire total, de formule :

$$\vec{j} = \vec{L} + \vec{S} \text{ avec } l - s \leq J \leq l + s \quad \text{Eq. 14}$$

Cette notion du spin-orbite est très importante en XPS car elle influence la forme des raies observées. Par conséquent, certaines raies peuvent se dédoubler, comme celui du niveau p du phosphore, soit : Pour $l = 1$ et $s = \frac{1}{2}$, alors $\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{3}{2}$ conduisant une orbitale p avec 2 niveaux d'énergie différents soient $p_{\frac{1}{2}}$ et $p_{\frac{3}{2}}$.

II.3. Quantification

La limite de détection des éléments en XPS est d'environ 0,10 % atomique.

La faisabilité des analyses XPS dépend de la probabilité de transition d'un électron d'un niveau d'énergie donné vers le niveau du vide. Cette probabilité de transition est proportionnelle à la section efficace de la photo-ionisation sous influence de l'énergie du photon incident et de l'atome concerné. Cette section efficace varie avec l'énergie de la source excitatrice.

Un facteur essentiel en XPS est l'intensité des pics de photoémission. Cette intensité représente le nombre de photoélectrons détectés provenant d'une couche d'épaisseur notée dz situé à une distance z et émis dans une direction θ . Soit :

$$dI = \Phi \cdot N \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Omega_0 \cdot T \cdot e^{-\frac{z}{\lambda \cos\theta}} \cdot \frac{dz}{\cos\theta} \quad \text{Eq. 15}$$

Avec : Φ : qui est le flux de photons incidents,

N : la concentration en volume de l'élément atomique considéré,

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$: la section efficace différentielle de photo-ionisation tenant compte de la détection des photoélectrons dans un angle solide $d\Omega$, Ω_0 : est l'angle solide d'acceptation de l'analyseur,

T : le facteur de transmission de l'analyseur pour une énergie de passage,

$e^{-\frac{z}{\lambda \cos\theta}}$: 'atténuation du signal dans le solide. Pour $\theta = 0$, l'intensité des rayons X est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et à l'électron émis

Les rapports d'intensité des pics informent sur le pourcentage atomique des éléments constitutifs du matériau analysé. En effet, l'abondance d'un élément chimique est proportionnelle à l'aire I du pic correspondant, affectée de l'inverse du facteur de sensibilité du photoélectron. Soit :

$$Atomic\% = \frac{\frac{I_A}{S_A}}{\sum_1^i \frac{I_i}{S_i}} \quad Eq.16$$

Avec $S_A = \Phi \times \sigma_A \times \lambda_A$ et $S_i = \Phi \times \sigma_i \times \lambda_i$. et S_A et S_i représentent les facteurs de sensibilités.

La librairie utilisée dans ces travaux de thèse est celle du constructeur du spectromètre XPS Thermofisher Scientific à savoir ALTHERMO1.

III. Méthodologies appliquées pour la simulation utilisée en TRPL/ HF-MPL

III.1. Les physiques du semiconducteur

De manière générale, la détermination de la recombinaison surface/interface des porteurs est très complexe. Lorsque la concentration des états de surface sont en densité trop faible pour une mesure par UPS (Spectrométrie Photoélectrique UV), il n'existe pas de technique simple de caractérisation sans contact direct avec le SC pour mesurer et déterminer leurs propriétés physiques avec suffisamment de précision. La quantification des états de surface est donc toujours réalisée de manière indirecte. Les techniques utilisées consistent à appliquer des modèles mathématiques pour accéder à l'interprétation des données expérimentale. Les modèles les plus couramment appliqués font intervenir la notion de vitesse de recombinaison de surface et la vitesse de recombinaison en volume. Ces deux vitesses donnent accès à la quantification totale des porteurs recombinés. Mais pour un élément solide, la principale difficulté réside dans la dissociation du taux de recombinaison des contributions surfaciques et volumiques. Il est donc important tout d'abord, de connaître les équations fondamentales régissant le transport de charge en surface et en volume du SC. L'étude de ces équations conduit à la compréhension de la formation de paires électrons-trous et à l'émission de la photoluminescence.

III.1.1. Caractérisation fondamentale du semiconducteur

III.1.1.1. Génération d'électrons-trous et de la photoluminescence

Lorsque le SC est éclairé par une source de photons possédant une énergie supérieure à son gap, une excitation d'un électron de la BV vers la BC est favorisée. Lorsqu'un photon interagit avec un électron, cela conduit à l'absorption partielle du photon. Cette absorption est associée au coefficient $\alpha(h\nu)$, telle que :

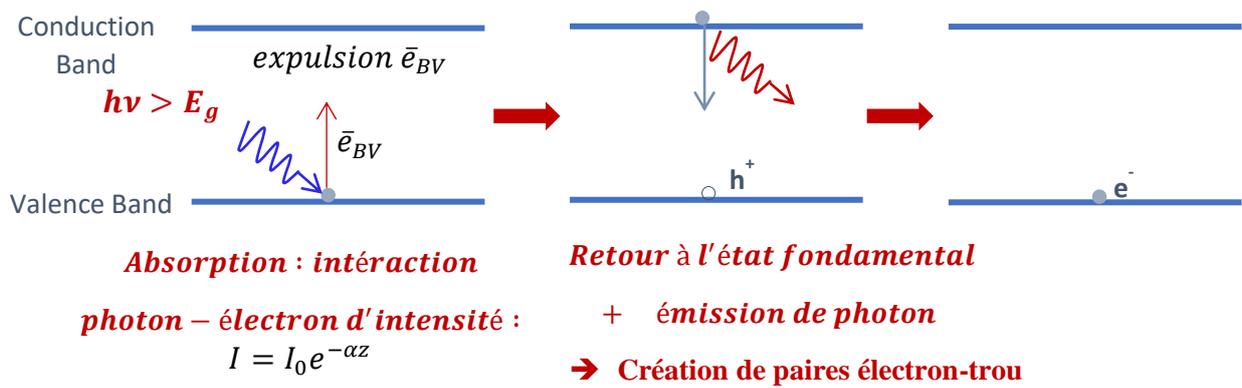
$$\alpha(h\nu) = a(h\nu - E_g)^2 \text{ avec } a \text{ une constante} \quad \text{Eq. 17}$$

L'intensité I de l'onde traversant le SC lors de cette interaction suit la loi de décroissance exponentielle de Beer-Lambert :

$$\alpha I = I_0 e^{-\alpha(h\nu) z} \quad \text{Eq. 18}$$

Avec z est la profondeur par rapport à la surface (cm) et I_0 est l'intensité du flux incident

Puis l'électron retourne à son état fondamental. Cette désexcitation émet un photon à une énergie différente de la source. Elle est à l'origine de la luminescence, on parle de photoluminescence. Ce processus génère la création des paires électrons-trous qui se recombinent de manière radiative ou non-radiative. Le mécanisme est résumé ci-dessous.



Théoriquement, la possibilité d'une création de paires électron-trou peut être quantifiée. Supposons implicitement la création d'une seule paire par photon. L'expression du taux de génération $G(z)$ en $cm^{-3}s^{-1}$ dans le cas de générateur homogène, par un éclairage monochromatique est donnée par la relation suivante :

$$G(z) = \frac{\phi_0 \int abs}{W} = \frac{I_0}{\theta} (1 - r) \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} \quad \text{Eq. 19}$$

Avec $\phi_0 = \frac{I_0}{\theta}$ ($photons\ cm^{-2}s^{-1}$) est le flux de photons incidents par unité de surface,

θ : la surface d'excitation en cm^2 ,

W : l'épaisseur du matériau en cm ,

$\int abs$: la fraction de photons absorbés par semiconducteur,

r ($photons\ s^{-1}$) : le coefficient de réflexion à la surface.

Le $G(z)$ dépend de la forme du faisceau et de la surface éclairée. L'intégrale sur tout le volume de $G(z)$ renseigne sur le nombre total de photons absorbés par seconde.

III.1.1.2. Mécanismes de recombinaison des porteurs de charge

Il existe trois principaux mécanismes de recombinaison de ces porteurs de charge.

a) La recombinaison des porteurs à travers les centres profonds surfacique et/ou volumique dits recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH)

La recombinaison SRH intervient lors d'une apparition des états électrostatiques permis dans le gap. Dans le volume, ils sont dus principalement par la présence de défauts cristallins et des atomes d'impuretés. Les états de surface peuvent être classés en deux catégories : intrinsèques et extrinsèques.

- Les états intrinsèques sont généralement créés par une rupture de la périodicité du cristal. Cette rupture induit la création des liaisons pendantes ou la discontinuité des liaisons chimiques. Ces états intrinsèques peuvent également être à l'origine des centres de recombinaisons non-radiatives. Ils favorisent la reconstruction de surface due aux changements de position des atomes, qui minimise l'énergie libre de

surface. Ils peuvent attirer des éléments étrangers s'adsorbant dans le réseau cristallin du SC et modifier les caractéristiques de celui-ci.

- Les états extrinsèques correspondent essentiellement à la contamination atomique des surfaces (carbone, oxygène ...). Ils sont générés par les adatoms pouvant être des donneurs ou des accepteurs d'électrons.

En fonction de leurs niveaux d'énergie située dans la bande interdite et de leur section efficace de capture d'électrons (ou de trous), ils peuvent prendre un caractère :

- De centres de piégeages (« shallow trapping ») à électrons (ou à trous) avant sa rémission du piège vers la BC (ou la BV).
- Des centres de recombinaisons de paires électrons-trous par capture d'électron de bande de conduction et de trou de la BC, souvent de type non-radiatif.

Les centres recombinants les plus actifs se situent au milieu de cette bande interdite.

Les états recombinants en volume possèdent un taux de recombinaison en régime permanent. Il est donné par la formule suivante :

$$R_{SRH}^{volume} = \frac{\Delta n_{SRH}^{volume}}{\tau_{SRH}^{volume}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad Eq. 20$$

R_{SRH}^{volume} : représente le taux de recombinaison des porteurs,

Δn_{SRH}^{volume} : la concentration de porteurs en excès,

p et n : les densités totales des trous et des électrons,

n_1 et p_1 : les densités des électrons et des trous à l'équilibre thermodynamiques,

n_i^2 : la concentration des porteurs intrinsèques,

τ_{n0} et τ_{p0} : les durées de vie des électrons et des trous respectivement,

τ_{SRH}^{volume} : est le temps associé pour effectuer cette recombinaison, c'est-à-dire le temps moyen pour la création d'une paire électron-trou. Il renseigne directement sur la durée de vie des porteurs de charge.

Notons que cette formule de R_{SRH}^{volume} correspond à la résolution en régime permanent d'un système d'équation différentielles temporelles en régime dynamique. Les équations dynamiques seront présentées plus loin.

La même formule peut également s'appliquer aux centres recombinants de surface en remplaçant les durées de vie par l'inverse de vitesses de recombinaison de surface.

$$R_{SRH}^{volume} = \frac{n_s p_s - n_{s0} p_{s0}}{\frac{1}{S_p}(n_s + n_1) + \frac{1}{S_n}(p_s + p_1)} \quad Eq. 21$$

n_s et p_s : les concentrations des électrons et des trous proches de la surface (cm^{-3})

S_p et p_s : la vitesse de recombinaison surfacique des porteurs minoritaires (trous et électrons)

La durée de vie des porteurs se trouvant en volume dépend du taux d'injection. Pour un SC de type n :

- En faible injection (où le taux de dopage du semiconducteur doit être strictement supérieur aux taux de photo-génération) les porteurs minoritaires (électron pour un type p et trous pour un type n) sont métastables, on considère que la durée de vie est de :

$$\tau_{SRH} = \tau_{p0} \quad \text{Eq. 22}$$

- Et à forte injection :

$$\tau_{SRH} = \tau_{p0} + \tau_{n0} \quad \text{Eq. 23}$$

Par analogie de ce qui est en volume, en surface pour un SC de type n :

$$R_{SRH}^{surface} = S_p \Delta p_s \quad \text{Eq. 24}$$

Les niveaux de surfaces se présentent souvent sous forme de continuum en fonction de la position énergétique. Mais l'utilisation d'une seule vitesse de recombinaison S_p simplifie ce continuum. De plus le type de porteurs minoritaires à la surface dépend fortement de la courbure de bandes et donc de la présence d'états de surface.

b) La recombinaison Auger

Le mécanisme de recombinaison Auger est un processus qui fait intervenir trois particules. Lors de ce processus, l'énergie libérée par la recombinaison d'un électron avec un trou n'est pas émise sous forme d'un photon. Elle est transférée à un autre porteur (électron (1) ou trou (2)) qui de cette manière est transmise à un niveau d'énergie plus élevé. Le taux total de la recombinaison Auger est donné par :

$$R_A = C_p \cdot p \cdot n^2 + C_n \cdot n \cdot p^2 \quad \text{Eq. 25}$$

C_p et C_n sont respectivement les coefficients de recombinaison Auger des trous et des électrons en $cm^3 s^{-1}$

Pour un régime à forte injection, ce mécanisme de recombinaison Auger est très influençant dans le cas d'un matériau fortement dopé, ou lorsque la densité des porteurs en excès est très élevée. Elle arrive à assurer une compétition entre les autres processus de recombinaisons. Et par conséquent elle peut réduire l'intensité de photoluminescence dans le cas où son taux de recombinaison serait du même ordre de grandeur que celui des autres mécanismes.

c) Les recombinaisons radiatives ou bande à bande

La recombinaison radiative bande à bande, notée R_{rad} est une transition d'un électron qui se fait directement de la BC vers la BV par émission d'un photon d'énergie égale à la valeur du gap. Cette recombinaison de type radiative dépend de la concentration des électrons n et trous p libres :

$$R_{rad} = k_r (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad \text{Eq. 26}$$

k_r : le coefficient de recombinaison radiative dépendant de la température,

n_0 et p_0 : les densités des porteurs à l'équilibre,

Δn et Δp : les excès de paires électron-trou,

- À faible injection de porteurs :

$$R_{rad} = k_r n_0 \Delta p \quad \text{Eq. 27}$$

- À forte injection de porteurs :

$$R_{rad} = k_r \Delta n \Delta p \quad \text{Eq. 28}$$

d) Somme des mécanismes de recombinaison

Le taux de recombinaison englobant le volume/surface est calculé par :

$$R_{eff} = R_{SRH}^{volume} + R_{Auger} + R_{rad} + R_{SRH}^{s,frontale} + R_{SRH}^{s,arriere} \quad \text{Eq. 29}$$

Et la durée de vie effective des porteurs dans le volume :

$$\frac{\Delta p}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta p}{\tau_{SRH}} + \frac{\Delta p}{\tau_A} + \frac{\Delta p}{\tau_{rad}} \quad \text{Eq. 30}$$

La quantification de la photoluminescence obtenue lors de la désexcitation de ces porteurs avant leur recombinaison fait appel à quelques équations fondamentales.

III.1.1.3. Rappel sur les équations fondamentales du semiconducteur utiles pour la PL

Pour calculer l'intensité de photoluminescence (I_{PL}), il est nécessaire de connaître la répartition des porteurs dans la profondeur du matériau. Cette répartition est gouvernée par l'équation de Poisson et les équations de continuités. Ces dernières décrivent les potentiels électrostatiques et les phénomènes de transport de charges électriques dans un SC. L'équation de Poisson est de la forme :

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_S} \quad \text{Eq. 31}$$

Avec : $\rho = p - n + N_D + N_A$,

ρ : densité de charge,

N_D et N_A : les concentrations des donneurs et accepteurs ionisés,

ϵ_S : la permittivité diélectrique du semiconducteur,

Les équations de continuité pour les électrons et les trous qui régissent la condition d'équilibre dynamique des porteurs de charge dans un SC, sont les suivantes :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n + \frac{1}{e} \text{div}(\mathbf{J}_n) - R_n \quad \text{pour les électrons} \quad \text{Eq. 32}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{1}{e} \text{div}(J_p) - R_p \text{ pour les trous} \quad \text{Eq. 33}$$

Avec : $G_n(G_p)$: taux de générations des électrons (ou trous),

$R_n(R_p)$: taux de recombinaison des électrons (trous),

$J_n(J_p)$: densité du courant des électrons (trous) en $(A \text{ cm}^{-1})$ avec :

$$J_n(J_p) = en\mu_{n(p)}\nabla E \pm eD_{n(p)}\nabla n(p) \quad \text{Eq. 34}$$

$\mu_{n(p)}$: la mobilité des électrons (ou des trous),

$D_{n(p)}$: le coefficient de diffusion des électrons (ou des trous),

$e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$: la charge électrique élémentaire.

L'expression de l'intensité du signal de photoluminescence détecté, dans le cas de l'approximation d'une diffusion unidimensionnelle des porteurs, est donnée par :

$$I_{PL} = C \cdot B_r \cdot \theta \cdot \int_{z_f}^{z_i} [N + \Delta n(z)][P + \Delta p(z)] dz \quad \text{Eq. 35}$$

I_{PL} : l'intensité de PL détectée ($photons \text{ s}^{-1}$),

C : le coefficient de collection de l'appareil de mesure,

B_r : coefficient de recombinaison radiative ($cm^{-3} s^{-1}$),

θ : la surface d'excitation en cm^2 ,

z_i et z_f : les limites respectives de la profondeur de la couche dont provient la photoluminescence (cm) (0 à épaisseur du wafer),

N et P : les concentrations de dopage type n et type p ($atome. \text{ cm}^{-3}$),

$\Delta n(z)$ et $\Delta p(z)$: les concentrations des électrons et trous excédentaires.

III.1.2. Montages expérimentaux

Sur la figure 11 est présenté un schéma de la configuration expérimentale HF- MPL/TRPL :

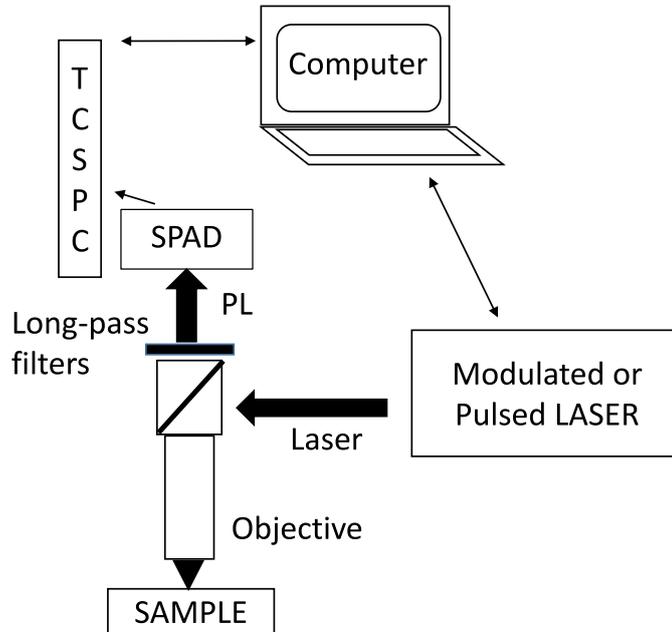


Figure 11 : Croquis de la configuration expérimentale HF- MPL/TRPL. La configuration est un microscope conventionnel utilisant des filtres passe-long pour séparer la lumière laser et la photoluminescence

III.1.2.1. Time Resolved Photoluminescence : TRPL

Une méthode classique appelée Time Resolved Photoluminescence a été couramment utilisée pour évaluer temporellement le mécanisme de recombinaison des porteurs. Elle se fait en présence d'une source lumineuse de courte durée (ultra-rapide sous un régime de nanoseconde ou picoseconde ici impulsion 80 ps). Cette source lumineuse est un laser Yag-doublé, de longueurs d'onde 638 nm et 532 nm correspondant aux énergies de transition de l'échantillon. La puissance maximum du laser peut aller jusqu'à $500\text{ }\mu\text{W}$. C'est une méthode non-destructive. Les échantillons sont excités avec un faisceau de diamètre $50\text{ }\mu\text{m}$. Cela assure un spot d'excitation plus grand que la longueur de diffusion. Par conséquent, elle évite le transport latéral des porteurs photogénérés qui pourrait influencer leur dynamisme. Pour détecter le signal PL avec une sensibilité optimale, nous avons opté pour un détecteur d'avalanche en « Single Photon », et un compteur de photon « PicoHarp 300 Time Correlated Single Photon Counter (TCSPC) ». Le taux de répétition est ajustable. Comme définit sur la figure 12, le laser arrive à la surface de l'échantillon. Puis il entraîne une excitation d'un (ou de plusieurs) électron (s) allant de la BV à la BC. La désexcitation de l'électron dans le sens inverse, donne un signal du type exponentiel qui décroît.

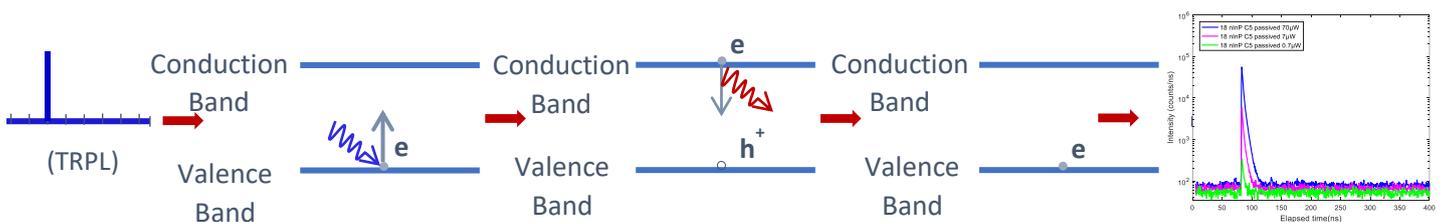
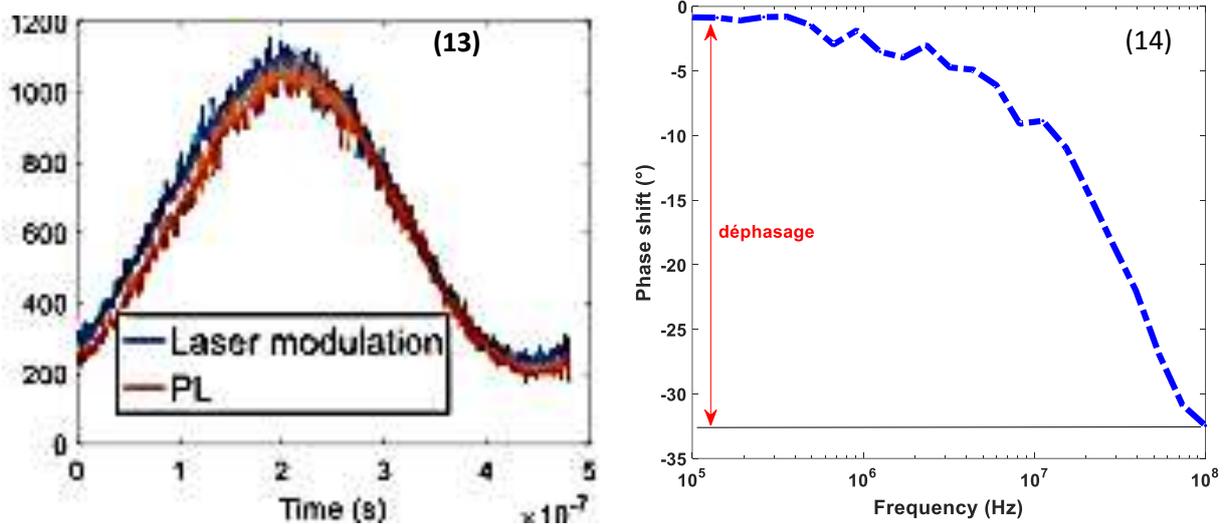


Figure 12 : Mécanisme d'obtention du signal PL d'un échantillon d'InP.

III.1.2.2. Modulated photoluminescence high-frequency: HF-MPL

La deuxième méthode est la photoluminescence en régime modulée de hautes fréquences. Les sources lumineuses sont identiques dont : un laser modulé d'intensité de 638 nm et un laser pulsé de 532 nm. Cette méthode permet de faire varier l'intensité d'une source sinusoïdale à fond continu autour d'un point de fonctionnement donné. Le rapport entre la partie modulée et la partie continue de la lumière est proche de 60 %. Le signal est de type alternatif, et de fréquences variables de 50 KHz à 200 MHz. La fréquence maximale est limitée par le modulateur du laser. Mais elle est largement suffisante (200 MHz) de telle sorte que la dynamique des porteurs de charge rapides soit plus accessible. On conserve ainsi une détection de haute sensibilité de la même manière qu'en TRPL. La méthode HF- MPL donne accès à des mécanismes de recombinaison beaucoup plus lents (cas de présence de centres de piégeage), car l'injection de porteurs est plus homogène en unités de volume grâce à l'utilisation d'une source continue.

Une utilisation d'un code interne LabVIEW permet de reconstruire une période du signal modulé en HF-MPL (et de reconstruire une décroissance en mode TRPL). Une fois le signal modulé est enregistré, la phase (figure 13) et l'amplitude du premier harmonique (figure 14) sont extraites par transformée de Fourier.



Figures 13 et 14 : (13) - Signaux modulés : mesure directe de la lumière laser (bleu) lors de la suppression des filtres passe-long, signal PL d'un échantillon d'InP (orange) présentant un déphasage (retard) par rapport à la modulation de la lumière laser ; (14) - Mesure du déphasage.

Un enregistrement de cette phase et de cette amplitude à chaque fréquence permet de calculer le déphasage entre le laser et la photoluminescence. Ce déphasage est lié à la durée de vie des porteurs (figure 14).

Un atout considérable de cette technique est qu'elle permet de travailler en régime quasi-permanent. Par exemple les intensités maximums de TRPL correspondent au taux d'injection au moment de l'impulsion tandis que celle de MPL correspondent plutôt au produit $G \times \tau$.

Lors d'un ajustement de courbes, les résultats obtenus en HF-MPL doivent toujours confirmer le modèle obtenu en TRPL. Les deux techniques sont complémentaires.

III.2. Etudes et analyses expérimentales

III.2.1. Généralités et description des échantillons

Lors d'une analyse de déclin de TRPL, une décroissance mono-exponentielle exprime une simple durée de vie des porteurs. Selon diverses études déjà effectuées sur InP, une vitesse de recombinaison de surface, notée SRV peut affecter ce temps de décroissance de la durée de vie. Il se produit un épuisement (ou une accumulation en fonction de la courbure de bandes) des porteurs proches de la surface d'InP, qui est en concurrence avec la recombinaison des porteurs du volume. Par conséquent, la décroissance temporelle ne se définit plus en mono-exponentielle.

Une première étude faite par Bothra et al. [1] a montré qu'une augmentation de la densité des éléments dopant (de $3 \times 10^{15} \text{ atomes.cm}^{-3}$ à $3 \times 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$ à température ambiante) entraîne une augmentation de la SRV (de 5000 cm.s^{-1} à $1 \times 10^6 \text{ cm.s}^{-1}$). De plus, il a été démontré que la SRV est limitée par la vitesse thermique des porteurs.

D'autres études comparatives utilisant des mesures de rendement quantique de photoluminescence faite de manière in situ sont effectuées sur des InP [2,3]. Des échantillons d'InP ayant une densité d'éléments dopants différente sont traités par différents procédés chimiques. Ces procédés sont : un polissage au dibromométhanol, un nettoyage et recuit (à 500°C), un bombardement ionique dû à la contamination en oxygène et enfin une oxydation chimique de surface. Ces différents traitements chimiques sont à l'origine de nouveaux états de surface. Ces études ont montré que les positions du niveau de Fermi sont fixes et la SRV reste constante. Un blocage du niveau de Fermi à environ 1 eV au-dessus du maximum de la bande de valence a été observé sur InP 10^{18} de type n et p (100) en dépit des traitements de surface.

Rosenwarks et al. ont également étudié la décroissance exponentielle de la durée de vie des porteurs au cours des analyses en TRPL sur n-InP 10^{18} , sans mentionner la SRV [4]. Les auteurs ont conclu que la recombinaison non-radiative et la durée de vie effective sont insensibles au niveau d'injection. De plus, pour l'InP non dopé, le coefficient radiatif s'avère être de $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 . \text{s}^{-1}$, ce qui est la valeur la plus faible rapportée.

Pour apporter des informations complémentaires à la TRPL, une analyse de la photoluminescence modulée sur différents SC a été déjà réalisée au sein de l'IPVF. Les SC qui sont fréquemment pris comme références sont les siliciums et le CIGS [5,6]. Cependant, ceux qui nous intéressent le plus sont à base d'indium et de phosphore. Une étude de la durée de vie des porteurs est réalisée sur une diode électroluminescence InGaN par photoluminescence modulée [5,6]. Cette étude est corrélée à la transformée de Fourier des modèles de la décroissance exponentielle obtenue en TRPL. De ce fait, l'excitation pulsée et l'excitation modulée doivent pouvoir être simulées par un même jeu de paramètres. C'est cette approche consistant à combiner la TRPL/MPL qui est adoptée au cours de cette thèse pour comparer le comportement d'InP avant et après

traitements chimiques et électrochimiques. L'étude est initiée sur n-InP 10^{18} pour s'approcher dans un premier temps des expériences réalisées précédemment.

III.2.1.1. Echantillons

Des échantillons de la même plaquette sont préparés. Le nom attribué à ces échantillons est en fonction du traitement chimique et électrochimique effectué. Quelques informations physico-chimiques sur ces échantillons sont résumées dans le tableau 1. Rappelons que « Epi » désigne l'état initial du SC qui n'a pas été traité chimiquement par le fournisseur avant l'épitaxie. « Désox », lorsque InP a subi un traitement chimique dans un milieu HCl à 3 M pour minimiser la quantité d'oxyde en surface. « Réox », lorsque l'échantillon désoxydé est laissé dans un environnement propre (salle blanche) pendant 2 semaines en contact avec l'air. Et « PPP », désigne le polyphosphazène. Notons que, l'état de passivation du film a été vérifié en XPS, l'échantillon est choisi pour des signatures du polyphosphazène avec des rapports atomiques proches du modèle l'idéal.

<i>Echantillons</i>	<i>Epi</i>	<i>Desox</i>	<i>Réox</i>	<i>PPP</i>
<i>Nettoyage HCl (3M)</i>	non	oui	Non (vieillessement 2 semaines à l'air libre)	non
<i>Passivation (polyphosphazène)</i>	non	non	non	oui
<i>Densité des éléments dopants (atomes. cm^{-3})</i>	3×10^{18}			
<i>Epaisseur d'InP (μm)</i>	350			
<i>E_{gap} (eV)</i>	1.30			
<i>permittivité relative ϵ_r</i>	12.5			
<i>affinité électronique (eV)</i>	720			
<i>Mobilité des électrons μ_n ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)</i>	80			
<i>Mobilité des trous μ_p ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)</i>	80			
<i>Vitesse thermique des électrons v_n ($cm.s^{-1}$)</i>	3.90×10^7			
<i>Vitesse thermique des trous v_p ($cm.s^{-1}$)</i>	1.70×10^7			
<i>Densité d'états de la BC et BV v_n (atome. cm^{-1})</i>	5.70×10^{17} et 1.10×10^{19}			

Tableau 1 : récapitulatif de quelques données physico-chimiques sur n-InP 10^{18} pour les mesures expérimentales et les simulations.

III.2.1.2. Niveaux d'éclairements

III.2.2. Procédures de simulations

Au cours de chaque analyse, des ajustements sur les données expérimentales en TRPL et en MPL sont développées et exploitées en utilisant « un simulateur de dérive-diffusion ». Cette méthode est développée au sein de l'IPVF pour l'étude du mécanisme de recombinaison de surface [9] (Eq. 31 à Eq. 33), de

recombinaison Shockley Read Hall (SRH) et des modèles optiques [10]. (Le coefficient d'absorption a été mesuré et pris en compte aussi bien lors de l'éclairement que la réabsorption de la photoluminescence).

Les ajustements ont été effectués à l'aide d'une procédure de minimisation des moindres carrés avec une erreur normalisée. Deux points importants sont à observer :

- Nous effectuons un ajustement simultané des données acquises à partir des deux techniques complémentaires (TRPL/MPL), en fonction de la puissance d'éclairement du laser.
- Nous corrigeons les données de la TRPL et de la MPL directement par rapport au système de transmission optique au lieu d'une normalisation des données à l'unité. Nous ajustons donc sur une intensité relative pour ne plus la normaliser.

Ces deux caractéristiques réduisent fortement le risque d'erreur de détermination des paramètres (existence de plusieurs solutions) au cours de la simulation et de la modélisation numérique.

Cette approche qui met en parallèle la partie expérimentale avec la modélisation, va au-delà d'une simple analyse des données TRPL/MPL. Il met en évidence une mesure de la *SRV* quantitative, la détermination de la durée de vie des porteurs minoritaires, la densité de défauts, la section efficace de capture pour les électrons et les trous ainsi que niveaux de défaut [10].

III.2.2.1. Simulation du volume

Pour reproduire les données HF-MPL/TRPL simultanément avec les mêmes paramètres, il a été nécessaire d'entrer le bon modèle dans le code Matlab élaboré au sein de l'IPVF. Ce code qui intègre les deux équations *Eq. 31 et Eq. 32* expriment :

- La conservation de charge en fonction du courant (définie dans *Eq. 33*).
- L'expression du taux de génération d'un éclairement monochromatique et homogène.
- La recombinaison des porteurs.

Le transport des porteurs se fait de manière unidimensionnelle dans un SC. Les équations de dérive-diffusion, couplées à une équation de Poisson (*Eq. 31*) représentent efficacement ce système de transport. Ainsi pour cette partie temporelle, le code utilise une discrétisation spatiale 1D des équations de dérive-diffusion [11,12] combinées aux solveurs d'équations algébriques différentielles (DAE).

Pour envisager les différents mécanismes possibles dans le volume, le code comprend à la fois les mécanismes de recombinaison radiative, Auger et SRH. La probabilité d'échappement des porteurs n (électrons) et p (trous) est quantifiée et exprimée par leurs profils de densité. Ces profils tiennent compte du profondeur d'échappement des porteurs et du potentiel électrique créé en cas de recombinaison.

Cependant, étant donné que la concentration des éléments dopants est élevée ($3 \times 10^{18} \text{ atomes.cm}^{-3}$), la quantité des porteurs injectée pendant les analyses en TRPL et MPL ne pourra jamais atteindre la concentration des éléments dopants. Dans ce cas, la recombinaison dans le volume est représentée par une simple durée de vie τ_{bulk} :

$$R^{bulk} = \frac{np - n_i^2}{n \tau_{bulk}} \quad \text{Eq. 36}$$

Il faut aussi tenir compte de la condition aux limites qui fait intervenir la face arrière du SC. Cela revient à considérer une présence d'électroneutralités totales, car ni les photons aux longueurs d'onde utilisées ni les porteurs générés n'atteignent jamais la face arrière. Par conséquent, seules les conditions limites qui feront référence à la surface (SRH) sont nécessaires.

III.2.2.2. Recombinaison de surface de SRH

Précédemment il est défini que la recombinaison de surface SRH en régime dynamique est régie par des équations différentielles dépendantes du temps (pris en compte dans le code de simulation). Une étude effectuée sur le silicium, du gradient électrique de surface en fonction du temps, créé par la différence des taux de captures des porteurs a été réalisée avec succès [16]. Cependant, d'autres études montrent que cette recombinaison de surface a été aussi réalisée avec succès sur le silicium en se plaçant en régime stationnaire [15]. Selon la littérature, utiliser la formule du régime stationnaire de SRH est donc tout à fait accessible et plus réaliste. Cependant, cette approche nous a paru erronée et a été abandonnée. Ainsi, notre choix est orienté vers l'utilisation du mécanisme de recombinaison de SRH en fonction du temps. Cela permettra de représenter la recombinaison intervenant à la surface d'InP ou à l'interface InP/polyphosphazène. Le mécanisme est exprimé par une distribution énergétique continue sous forme de centre de piégeage à la surface du SC. Pour chaque niveau d'énergie de la distribution, les taux d'émissions et de capture ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) des deux types porteurs (trous et électrons) situés à l'intérieur de la bande interdite sont classiquement exprimés ci-dessous selon la théorie de Shockley Read Hall [17].

- Pour les électrons de la BC en surface :

$$Emission_n = \sigma_n v_n n^* n_T(E) \quad \text{Eq. 37}$$

$$Emission_p = \sigma_p v_p p^* (N_T(E) - n_T(E)) \quad \text{Eq. 38}$$

- Pour les trous de la BV en surface :

$$capture_n = \sigma_n v_n n^* (N_T(E) - n_T(E)) \quad \text{Eq. 39}$$

$$capture_p = \sigma_p v_p p^* n_T(E) \quad \text{Eq. 40}$$

Avec $N_T(E)$: la densité de piège par unité de surface et par unité d'énergie,

$n_T(E)$: la densité d'électrons piégés par unité de surface,

$\sigma_{n(p)}$: représente les sections efficaces de captures des défauts de surfaces respectivement des électrons et des trous,

$v_{n(p)}$: représente les vitesses thermiques respectivement des électrons et les trous,

n^* et p^* : sont liés aux densités d'états équivalentes de N_c et N_v et de la bande interdite correspondant à E_c et E_v telles que :

$$n^* = N_c \exp - \frac{E_c - E}{kT} \quad \text{Eq. 41}$$

$$p^* = N_v \exp - \frac{E - E_v}{kT} \quad \text{Eq. 42}$$

L'ensemble des équations dépendantes du temps (issues des équations de dérive-diffusion Eq. 31 et Eq. 33 et des densités de courant Eq. 34) définit les systèmes d'équations suivantes pour chaque niveau d'énergie :

$$\frac{\partial n_T(E)}{\partial t} = \text{capture}_n - \text{Emission}_n + \text{Emission}_p - \text{capture}_p \quad \text{Eq. 43}$$

$$\frac{\partial J_{n(p)}}{\partial E} = \pm q (\text{capture}_{n(p)} - \text{Emission}_{n(p)}) \quad \text{Eq. 44}$$

On peut également déterminer la charge totale à la surface pour les pièges de types donneur ou accepteur, et les densités de courant des électrons et des trous en fonction de la charge élémentaire positive q :

$$Q_{\text{donneur}} = -q \int_{E_v}^{E_c} n_T(E) dE \quad \text{Eq. 45}$$

$$Q_{\text{accepteur}} = -q \int_{E_v}^{E_c} (N_T(E) - n_T(E)) dE \quad \text{Eq. 46}$$

$$J_{n(p)} = \int_{E_v}^{E_c} \frac{\partial J_{n(p)}}{\partial E} dE \quad \text{Eq. 47}$$

Le champ électrique de surface est donné par :

$$\varepsilon F_{\text{surface}} = Q_{\text{piegeage donneur/accepteur}} \quad \text{Eq. 48}$$

Étant donné que l'analyse est faite avec un seul niveau de distribution en énergie, et avec les équations dépendantes du temps, aucune étude de SRV stationnaire n'est réalisée. Par contre, les valeurs de la SRV stationnaire seront données pour une comparaison avec la littérature. On définit les vitesses de recombinaison de surface par :

$$S_{n(p)} = \sigma_{n(p)} v_{n(p)} N_T \quad \text{Eq. 49}$$

Additional figures

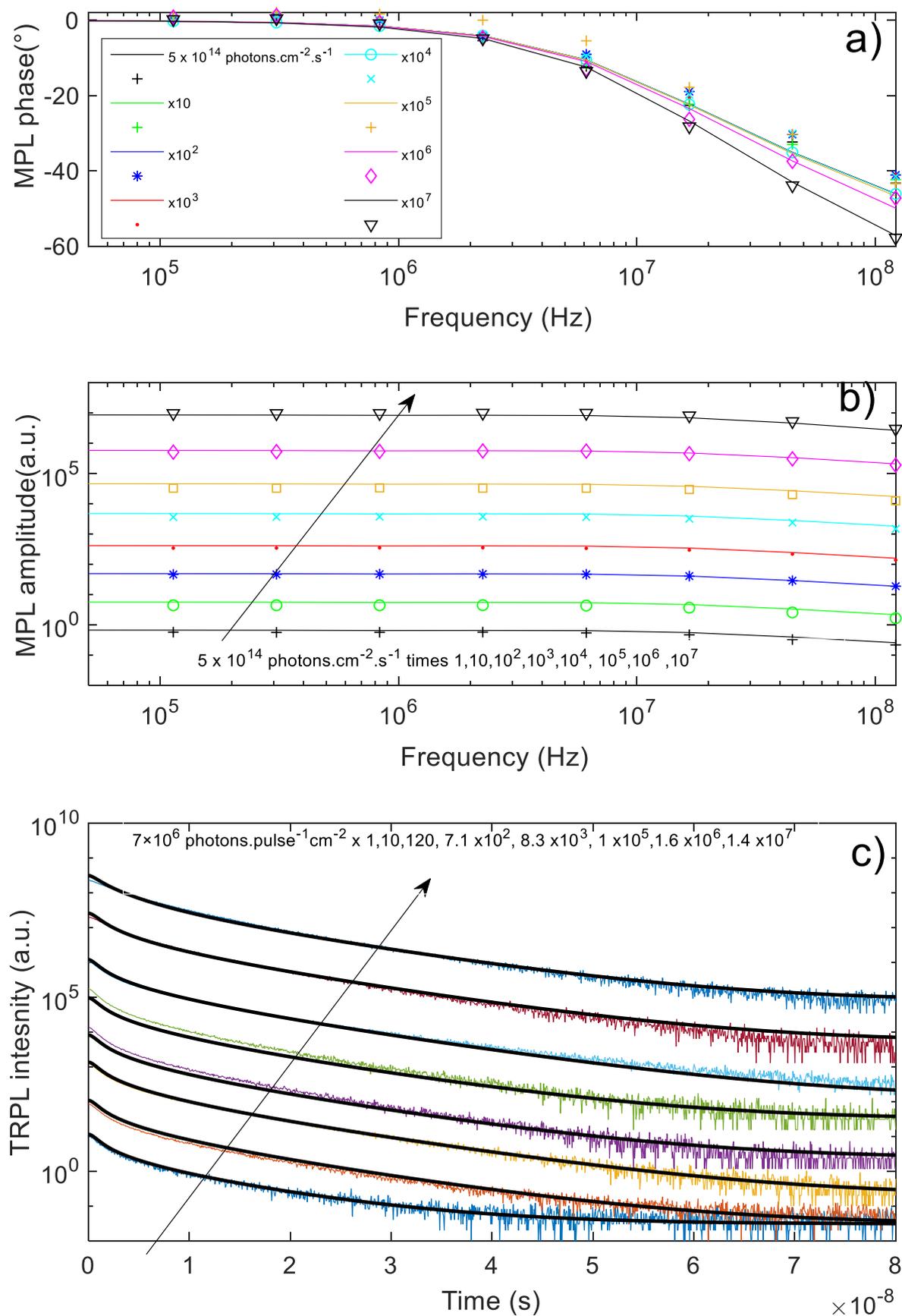


Figure 15. Conjugated MPL/TRPL simultaneous fitting with surface defect on **Reox** sample. Experimental data are in symbols and fitting curves are in line. MPL phase (a), amplitude (b); TRPL decays and fits (c).

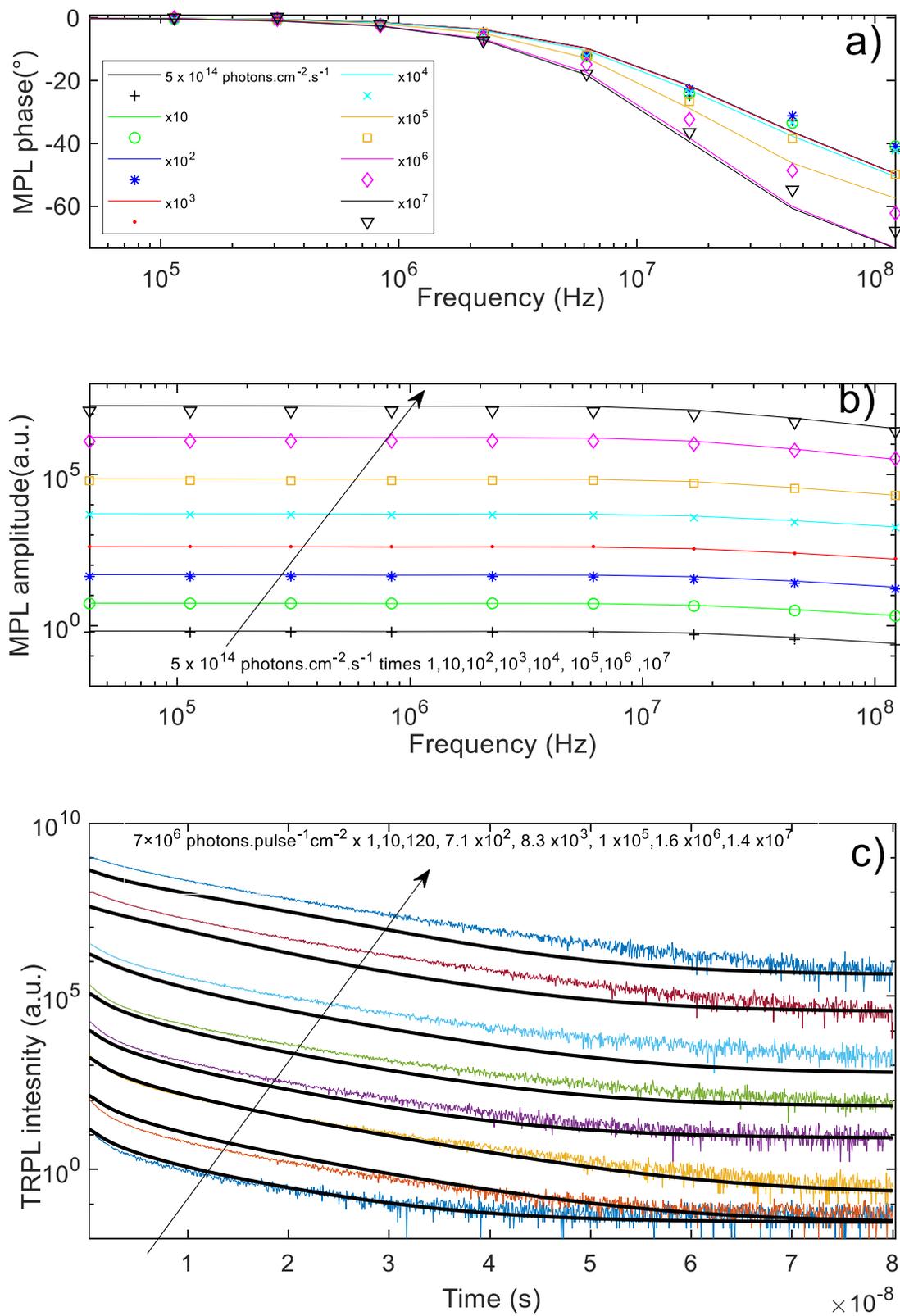


Figure 16. Conjugated MPL/TRPL simultaneous fitting with surface defects on the **Epi** sample. Experimental data are in symbols and fitting curves are in line. MPL phase (a), amplitude (b); TRPL decays and fits (c).

Références XPS :

- [1] <https://www.cnrtl.fr/definition/solide>
- [2] <http://olympiades.briand44.free.fr/olymp98/Partie2.htm>
- [3] <http://www.lasurface.com/xps/imfp.php?lang=fr>
- [4] <http://www.lasurface.com/xps/imfp.php?lang=fr>
- [5] https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_photo%C3%A9lectrique
- [6] http://www.uqac.ca/chimie_ens/Physique_atom/cadres/Cadre_chap_11.htm
- [7] <https://xpslibrary.com/tougaard-background-2/>
- [8] https://iramis.cea.fr/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=229

Références TRPL/HF-MPL :

- [1] Bothra, S. and al (1991). Surface recombination velocity and lifetime in InP. *Solid-State Electronics*, Volume 34, Issue 1, 47-50.
- [2] Moison, J. M. and al (1986). Influence of the near-band-edge surface states on the luminescence efficiency of InP. *Applied Physics Letters*, Volume 48, Issue 20 : 10.1063-1.96910 .
- [3] Moison, J. and al (1987). Surface recombination, surface states and Fermi level pinning. *Rev. Phys. Appl.*, Volume 22, Numéro 5, 293-297.
- [4] Liu, A. and Rosenwaks, Y. (1999). Excess carriers lifetime in InP single crystals: Radiative versus nonradiative recombination. *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, 430.
- [5] Bérenguier, B. (2019). Defects characterization in thin films photovoltaics materials by correlated high-frequency modulated and time resolved photoluminescence: An application to Cu (In, Ga) Se₂. *Thin Solid Films, Elsevier*, Vol. 669 : 520-524.
- [6] Choi, K. B. and al (2017). Modulated Photoluminescence Lifetime Measurement of Bifacial Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 7, issue 6 : 1687-1692.
- [7] Reklaitis, I. and al (2016). Photoluminescence Decay Dynamics in Blue and Green InGaN LED Structures Revealed by the Frequency-Domain Technique. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 45, 3290–3299.
- [8] Reklaitis, I. and al (2017). Differential carrier lifetime in InGaN-based light-emitting diodes obtained by small-signal frequency-domain measurements. *Journal of Applied Physics*, Vol. 121 : 035701
- [9] Berenguier, B. and al (2019). in *IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. USA : Chicago, IL, 352-358
- [10] Zhao, W. and al (2019). *Surface Passivation Characterization of InP probed by High Frequency Modulated*. session vidéo: ACTES des JNPV, Journée nationales du PhotoVoltaire 2019.
- [11] Farrell, P. and al (2016). Numerical methods for drift-diffusion models. *Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik Leibniz-Institut im Forschungsverbund Berlin e.V.*, 2263.
- [12] Ibrahim, S. and al (2010). *Modélisation et caractérisation des cellules photovoltaïques à haut rendement à base d'hétérojonctions combinant silicium cristallin et couches minces polymorphes*. Paris 11: Université de Paris-Sud. Faculté des sciences d'Orsay (Essonne) .
- [13] Hindmarsh, A. C. (2005). SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, Vol. 31, Issue 3 : 363–396.

- [14] Falco, C. D. and al (2010). Analytical and numerical study of photocurrent transients in organic polymer solar cells. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 199, issue 25-28 : 1722-1735.
- [15] Aberle, A. G. and al (1999). *Crystalline silicon solar cells : advanced surface passivation and analysis*. Sydney : Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales.
- [16] Rosenwaks, Y. and al (1994). Photogenerated carrier dynamics under the influence of electric fields in III-V semiconductors. *Physical Review B*, Vol 50, 1746.
- [17] Hindmarsh, A. C. and al (2005). SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, Vol. 31, Issue 3 : 363–396.
- [18] Ibrahim, S. and al (2010). *Modélisation et caractérisation des cellules photovoltaïques à haut rendement à base d'hétérojonctions combinant silicium cristallin et couches minces polymorphes*. Paris 11: Université de Paris-Sud. Faculté des sciences d'Orsay (Essonne) .

