

T0351
1987/DS

ORSAY
n° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE d'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

le grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul Friedel

Sujet: Etude par photoémission X et UV du nettoyage et de la passivation en plasma multipolaire d'une surface (100) de semiconducteur III-V.

soutenue le 27 Mai 1987 devant la Commission d'examen:

MM. R. Castaing
G. Demoment
G. Gautherin
M. Lannoo
Y. Pétroff
A. Ricard
J.B. Theeten

Président

A Brigitte,
Marie, Guillaume et Vincent.

A mes parents.

Remerciements

Cette thèse a été préparée aux Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée dont le directeur est Monsieur J.P. HURAUULT. Je voudrais remercier Monsieur HURAUULT ainsi que Monsieur J. BONNEROT, directeur du L.E.P. au début de la thèse, de m'avoir donné les moyens d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions.

Monsieur J.B. THEETEN a dirigé et suivi ce travail avec beaucoup de compétence et de gentillesse. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude pour ses encouragements et les connaissances qu'il m'a fait partager très généreusement.

Je remercie Monsieur le Professeur R. CASTAING de l'honneur qu'il me fait d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse et des conseils qu'il m'a donnés lors de nos rencontres au L.E.P. J'ai été très sensible à l'atmosphère très chaleureuse dans laquelle se sont déroulées nos discussions sur le manuscrit de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur G. GAUTHERIN d'avoir pu consacrer une partie de son temps à l'examen de ce manuscrit et de participer au jury de cette thèse.

Monsieur M. LANNOO, rapporteur de cette thèse et membre du jury, m'a beaucoup aidé dans ce travail. Il m'a fait bénéficier de son expérience et de ses précieuses compétences scientifiques. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour le temps qu'il m'a consacré et l'amitié dont il m'a fait l'honneur.

Mon travail de recherche a été l'occasion de mener des expériences au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique. Je dois beaucoup à Monsieur Y. PETROFF, Directeur du L.U.R.E., qui a toujours été très accueillant et qui m'a aidé dans les moments difficiles. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à exprimer à Monsieur A. RICARD ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour les collaborations fructueuses qu'il nous a permis d'établir avec le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas dont il est le directeur ainsi que pour sa participation au jury.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur G. DEMOMENT pour la richesse des discussions que nous avons eues à l'occasion de ce travail. Je lui sais gré d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Ma reconnaissance va à P. THIRY, J. BONNET et R. PINCHAUX du L.U.R.E., à G. ALLAN et C. PRIESTER de l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans ce travail.

Je voudrais remercier J.P. CABANIE et F. GAUCHE-DAUMET pour leur soutien efficace et amical qui m'a été d'une aide précieuse.

J. FRIEDEL, B. LEGRAND, R. MABON et B. FRIEDEL ont relu le manuscrit et m'ont fait profiter de leurs conseils. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré à cette analyse détaillée.

Je remercie Messieurs A. et P. PUGLIESI qui ont assuré la reproduction de cette thèse, ainsi que Messieurs R. VAN AGT, A. LECOINTRE et M. GUYON pour leur participation à l'élaboration des épreuves de ce texte.

Ce travail a été financé en partie par les contrats suivants:

- numéro 84E1133 avec la DESTI,
- numéro 8631017 avec le MRES/PMFE.

Table des matières

INTRODUCTION	1
Chapitre 1. L'arséniure de gallium - volume et surfaces	3
1.1 La face (110) clivée	5
1.2 La face (100) obtenue par épitaxie	5
1.3 Les problèmes posés par les interfaces avec GaAs	6
1.3.1 Chimie de l'interface oxyde-arséniure de gallium	6
1.3.2 Propriétés électriques de l'interface oxyde-arséniure de gallium.	8
1.3.3 Origine physique des états	8
1.3.4 Les buts visés pour une méthode de passivation	9
PREMIERE PARTIE. OUTIL EXPERIMENTAL : LA PHOTOEMISSION	11
Chapitre 2. Photoémission de niveaux de cœur	13
2.1.1 Information chimique près de la surface en ESCA	13
2.1.2 Information sur la courbure de bande	13
2.1.3 Quantification en ESCA	15
2.1.4 Autres informations présentes dans le signal:	16
Chapitre 3. Photoémission de bandes de valence	17
Chapitre 4. Montages expérimentaux et particularités	19
4.1 L'ensemble expérimental du LEP	20
4.1.1 Les cannes de transfert	20
4.1.2 Le porte-substrat et les embouts des manipulateurs	21
4.1.3 Le manipulateur-sas dans le croisillon	21
4.2 La chambre à plasmas multipolaires	22
4.3 Le montage de photoémission du LEP	23
4.3.1 La chambre d'analyse; pompage, manipulateur	23
4.3.2 La chambre d'analyse; sources de rayons X et analyseur d'électrons	23
4.3.3 L'analyseur; le pilotage de l'expérience par un PDP11/34 sous RSX11M	26
4.3.4 L'analyseur; stabilité de la rampe de tension	32
4.4 Le montage de photoémission angulaire	32
DEUXIEME PARTIE. MOYENS D'INTERPRETATION DES RESULTATS	35
Chapitre 5. Déconvolution des spectres de niveaux de cœur	37
5.1 Méthode de filtrage à entropie maximum	38
5.1.1 La démarche de déconvolution	38
5.1.2 Discussion des conditions d'application de l'approche par filtre autorégressif	40
5.1.2.1 Stationnarité du signal	40

5.1.2.2	Assimilation de la transformée de Fourier à une autocorrélation	41
5.1.3	Choix de l'ordre du filtre	41
5.1.4	Evaluation des largeurs de gaussienne et de lorentzienne.	41
5.1.5	Effet des erreurs de largeurs de gaussienne et de lorentzienne.	43
5.1.6	Effet de taille de la fenêtre de mesure et de calcul.	44
5.2	Méthodes de moindres carrés	45
Chapitre 6.	Calculs des déplacements chimiques sur les matériaux III-V	49
6.1	Référence des mesures, référence des calculs. nécessité de se limiter à des positions relatives des niveaux de cœur	49
6.1.1	Echantillon conducteur	49
6.1.2	Echantillon isolant, gaz	50
6.1.3	La référence dans les calculs	50
6.1.4	Il vaut mieux mesurer des déplacements	50
6.2	Démarches par analogie	52
6.3	Théories des déplacements de niveaux de cœur	52
6.3.1	La référence pour des échantillons mauvais conducteurs	53
6.3.2	Les théories, de la plus compliquée à la plus simple	54
6.3.3	Modèle thermodynamique.	56
6.3.4	Modèle à un électron	60
6.3.4.1	Le calcul de déplacement de niveaux de cœur par liaisons fortes	61
6.3.4.2	Les résultats sur les surfaces de GaAs	62
6.3.5	Conclusion.	63
TROISIEME PARTIE.	NETTOYAGE ET PASSIVATION	65
Chapitre 7.	Le nettoyage chimique	69
7.1	L'arsenic après les nettoyages chimiques	70
7.1.1	Les composantes visibles sur les niveaux de l'arsenic	70
7.1.2	Interprétation du pic à 0,7 eV sur l'arsenic	75
7.2	Le gallium après le nettoyage chimique	77
7.3	L'oxyde après le nettoyage chimique	78
7.3.1	Epaisseur de l'oxyde	78
7.3.2	Le carbone sur la surface	80
7.4	Les différences entre les nettoyages étudiés	81
Chapitre 8.	Le plasma d'hydrogène	83
8.1	Les effets majeurs d'un plasma d'hydrogène	84
8.2	Effet du plasma d'hydrogène sur les contaminants principaux (O et C)	84
8.2.1	Le plasma d'hydrogène permet-il de réduire les oxydes?	85
8.2.2	Qu'en est-il du carbone?	88
8.2.3	Quelle est l'espèce réductrice du plasma d'hydrogène?	89
8.3	Le plasma d'hydrogène et la stœchiométrie près de la surface	89
8.3.1	Chimie différenciée de l'hydrogène sur l'arsenic et sur le gallium	89
8.3.1.1	Les conditions de plasma	89
8.3.1.2	Les niveaux de cœur de l'arsenic et du gallium sur une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires après le plasma d'hydrogène	90
8.3.1.3	La surface vue par diffraction d'électrons	93
8.3.1.4	Les bandes de valence sur la surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires soumise au plasma d'hydrogène	94
8.3.1.5	Résultats théoriques	96

8.3.1.6	Discussion des résultats	99
8.3.1.7	La stœchiométrie après le plasma sur des surfaces "réalistes"	100
8.3.2	Le plasma d'hydrogène et l'arsenic élémentaire	104
8.3.3	Le plasma d'hydrogène grave-t-il la surface?	104
8.4	Le lien avec le niveau de Fermi	105
8.4.1	Les mouvements du niveau de Fermi; type n, type p	105
8.4.2	Etude de la diffusion de H dans le substrat; effet sur le dopage	108
8.5	Morphologie de la surface après plasma d'hydrogène.	109
8.6	Conclusion	109
Chapitre 9. Nitruration plasma de la surface (100) de GaAs		113
9.1	Le problème posé par la nitruration	113
9.2	La nitruration étudiée sur une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires	113
9.2.1	Les résultats	113
9.2.2	Discussion	117
9.2.2.1	Le mouvement du niveau de Fermi	117
9.2.2.2	La stabilité des nitrures	118
9.2.3	Conclusion	119
9.3	Chimie du plasma d'azote sur la surface de l'arséniure de gallium	119
9.3.1	Oxyde ou nitrure?	119
9.3.2	Quels nitrures?	120
9.4	Le plasma d'azote et la rugosité de l'interface	120
9.5	Niveau de Fermi après nitruration	122
CONCLUSIONS		125
Les résultats; un résumé		125
Le nettoyage et la passivation de l'arséniure de gallium		125
Les résultats immédiats		125
Un sous-produit: la meilleure connaissance de la surface propre		126
La photoémission		126
Sur le plan expérimental		126
Sur le plan théorique		127
L'originalité de notre approche		127
Perspectives		127
ANNEXES		129
Annexe A. Caractéristiques du plasma multipolaire.		131
A.1	Le modèle de plasma	132
A.2	La fonction de distribution des électrons	135
A.3	La composition du plasma multipolaire d'hydrogène	136
Annexe B. Filtrage par entropie maximum		137
B.1	Une approche statistique de la déconvolution	137
B.2	Une approche axiomatique de l'entropie maximum.	138
B.3	Application à la radioastronomie - méthode variationnelle	139
B.4	Estimation spectrale par un filtre autorégressif.	140

B.4.1	Filtre linéaire - filtre autorégressif.	140
B.4.2	Densité spectrale d'un signal autorégressif.	141
B.4.3	Estimation spectrale par filtrage autorégressif - moindres carrés.	142
B.4.3.1	Equations de Yule-Walker pour un signal réel.	142
B.4.3.2	Algorithme de Levinson - résolution récurrente du système de Yule-Walker. . .	144
B.4.4	Equivalence entre le filtre autorégressif et l'entropie maximum	145
B.4.5	Le problème de l'ordre	146
B.4.6	Résumé	146
Annexe C. Calculs des densités d'états locales par liaisons fortes		147
C.1	Approximation de liaisons fortes	147
C.2	Méthode de récursion	149
Annexe D. Le plasma de fréon 14 sur la surface d'arséniure de gallium		151

Liste des illustrations

Figure 1.	Structure de bandes de GaAs.	3
Figure 2.	Densité locale d'états en volume dans GaAs.	4
Figure 3.	Le modèle de dimérisation pour la face (100) de GaAs	6
Figure 4.	Diagramme de phase du système Ga-As-O	7
Figure 5.	Schéma type des montages expérimentaux	20
Figure 6.	Cannes de transfert, leur embout, liaison avec le porte-substrat	21
Figure 7.	Manipulateur et porte-échantillon de la chambre d'analyse du LEP	24
Figure 8.	Détail de la chauffelette par bombardement électronique	25
Figure 9.	Schéma de l'interface PDP/analyseur.	28
Figure 10.	Le multiplexeur/démultiplexeur et la rampe de balayage	29
Figure 11.	Chronogramme de l'expérience.	30
Figure 12.	Niveau 3d de l'argent; transformée de Fourier	38
Figure 13.	Niveau 3d de l'arsenic; déconvolution	39
Figure 14.	Choix de la gaussienne	42
Figure 15.	Raie $K\alpha$ de l'aluminium	43
Figure 16.	Déconvolution par des fonctions erronées	44
Figure 17.	Stabilité de la déconvolution	45
Figure 18.	Effet de bords	46
Figure 19.	Mesure du travail de sortie par photoémission	51
Figure 20.	Résistivité de Si, Ge et GaAs	55
Figure 21.	Modèle thermodynamique.	57
Figure 22.	Cliché de l'interface nitrurée	66
Figure 23.	Nettoyage chimique de la surface de GaAs; spectre d'ensemble	70
Figure 24.	Nettoyage chimique de la surface de GaAs; arsenic	71
Figure 25.	Nettoyage chimique de la surface de GaAs; gallium	72
Figure 26.	Etude détaillée de l'oxyde natif de GaAs	73
Figure 27.	Comparaison de deux spectres d'arsenic sensibles à la surface	74
Figure 28.	La contribution à 0,7 eV visible à plus haute résolution	75
Figure 29.	Séquence de plasmas d'hydrogène après nettoyage chimique	76
Figure 30.	Plasma d'hydrogène sur une surface à température ambiante	85
Figure 31.	Effet du plasma d'hydrogène à froid mesuré au synchrotron	86
Figure 32.	Effet de l'hydrogène à chaud sur le gallium et l'arsenic	87
Figure 33.	Evolution des niveaux de cœur par exposition au plasma d'hydrogène sur une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires	91
Figure 34.	Déconvolution des spectres 3d de As et de Ga sur la surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires avant et après le plasma d'hydrogène	92
Figure 35.	Bandes de valence en émission normale pour différents plasmas	93
Figure 36.	Bandes de valence en dehors de l'émission normale	94
Figure 37.	Dispersion des bandes de valence en fonction de l'énergie	95
Figure 38.	Bandes de valence calculées sur les surfaces hydrogénées	97
Figure 39.	Bandes de valence calculées sur les surfaces hydrogénées	97
Figure 40.	Corrélation entre la quantité de carbone et le rapport As/Ga	101
Figure 41.	Déplacement d'ensemble des niveaux	107
Figure 42.	Position du niveau de Fermi avant et après un plasma d'hydrogène	108

Figure 43. Interface nitrure/semiconducteur en microscopie à haute résolution	110
Figure 44. Bandes de valence de GaAs après nitruration plasma	114
Figure 45. As 3d et Ga 3d après nitruration de la surface (100)-	115
Figure 46. Niveaux de cœur après le plasma d'azote en absence d'oxygène	121
Figure 47. Niveaux de cœur après le plasma d'azote en présence d'oxygène	122
Figure 48. Déplacement du niveau de Fermi comparé en surface et en volume	123
Figure 49. Fonction de distribution	132
Figure 50. Fonction de distribution en fonction du courant de décharge	133
Figure 51. Fonction de distribution en fonction de la pression	133
Figure 52. Concentration des espèces en fonction de la tension de décharge	134
Figure 53. Concentration des espèces en fonction du courant de décharge	134

Références bibliographiques

1. P.FRIEDEL Thèse de troisième cycle, Orsay, 1980.
2. F.CAPASSO et G.F.WILLIAMS J.Electrochem.Soc., 129, (1982), 821
3. R.P.H.CHANG et S.DARACK App.Phys.Lett., 38, (1981), 898
4. J.C.SLATER et G.KOSTER Phys.Rev., 94, (1954), 1498
5. D.N.TALWAR et C.S.TING Phys.Rev., B25, (1982), 2660
6. C.B.DUKE Communication particulière en 1984.
7. L.SMIT, T.E.DERRY, et J.F.VAN DER VEEN Surf.Sci., 150, (1985), 245
8. A.HUIJZER et J.VAN LAAR Surf.Sci., 52, (1975), 202
9. J.M.PALAU, E.TESTEMALE et L.LASSABATERE J.Vac.Sci.Technol., 19, (1981), 192
10. R.W.NOSKER, P.MARK et J.D.LEVINE Surf.Sci., 19, (1970), 291
11. P.MASRI et M.LANNOO Surf.Sci., 52, (1975), 377
12. J.MASSIES, P.DELVOLDERE et N.T.LINH J.Vac.Sci.Technol., 16, (1979), 1244
13. P.K.LARSEN, J.H.NEAVE et B.A.JOYCE J.Phys., C14, (1981), 167
14. C.C.CHANG, B.SCHWARTZ et S.P.MURARKA J.Electrochem.Soc., 124, (1977), 922
15. R.P.H.CHANG, T.T.SHENG., C.C.CHANG et J.J.COLEMAN App.Phys.Lett., 33, (1978), 341
16. J.B.THEETEN et D.E.ASPNES Thin Sol.Films, 60, (1979), 183
17. C.O.THURMOND, G.P.SCHWARTZ, G.W.KAMMLOTT et B.SCHWARTZ J.Electrochem.Soc., 127, (1980), 1366
18. J.R.ARTHUR J.Appl.Phys., 38, (1967), 4023
19. H.J.RICHTER, W.KLEIN ET K.EISELE J.Vac.Sci.Technol., 14, (1977), 920
20. R.P.BURNS J.Chem.Phys., 44, (1966), 3307
21. W.E.SPICER, P.W.CHYE, P.R.SKEATH, C.Y.SU et I.LINDAU J.Vac.Sci.Technol., 16, (1979), 1422
22. H.HASEGAWA et T.SAWADA J.Vac.Sci.Technol., 16, (1979), 1478
23. C.LANDGREN, R.LUDEKE, J.F.MORAR, Y.JUGNET, et F.J.HIMPSEL Phys.Rev., B30, (1984), 4839
24. L.J.BRILLSON Surf.Sci.Rep., 2, (1982)
25. N.NEWMAN, W.E.SPICER, T.KENDELEWICZ et I.LINDAU J.Vac.Sci.Technol., B4, (1986), 931
26. J.L.FREEOUF, J.M.WOODALL App.Phys.Lett., 39, (1981), 727
27. R.P.H.CHANG, J.J.COLEMAN, A.J.POLAC, L.C.FELDMAN et C.C.CHANG App.Phys.Lett. 34, (1979), 237
28. S.GOURRIER, A.MIRCEA, J.B.THEETEN et M.BACAL 4th international symposium on plasma chemistry Zurich (1979) ed. S.Vepreck and J.Hertz, 1981
29. S.M.MAKRAM-EBEID, P.BOHER et M.LANNOO
30. D.STIEVENARD Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1986)
31. C.N.BERGLUND et W.E.SPICER Phys.Rev., 136, (1964), A1044
32. W.L.SHAISCH et N.W.ASHCROFT Phys.Rev., B3, (1971), 2452
33. C.CAROLI, D.LEDERER-ROZENBLATT, B.ROULET et D.SAINT-JAMES Phys.Rev., B8, (1973), 4552
34. B.FEUERBACHER dans Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, Introduction. Editeurs Feuerbacher, Fitton et Willis, J.Wiley & Sons, N.Y. (1978)
35. J.W.DAVENPORT Phys.Rev.Lett., 36, (1976), 945

36. M.CARDONA et L.LEY dans Topics in applied physics vol.26 Photoemission in solids, Introduction. Springer Verlag,München (1978)
37. K.L.KLIEVER même référence que³⁴, chap.3
38. A.LIEBSCH même référence que³⁴, chap.7
39. E.W.PLUMMER et W. EBERHART dans Adv.in Chem.Phys. vol.XLIX éd. I.Prigogine et S.A.Rice Wiley, (1982), 533
40. K.SIEGBAHN et al. ESCA, atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis IV(20),(1967)
41. D.R.PENN Phys.Rev., B13, (1976), 5248
42. M.P.SEAH et W.A.DENCH Surf.Interface Anal., 1, (1980), 2
43. H.GANT et W.MÖNCH Surf.Sci., 105, (1981), 217
44. W.SHOCKLEY Phys.Rev., 56, (1939), 317
45. J.H.SCOFIELD J.Electro.Spectro. and Rel.Phen. 8, (1976), 129
46. C.S.FADLEY, S.KONO, L.-G.PETERSSON, S.M.GOLDBERG, N.F.T.HALL, J.T.LLOYD, et Z.HUSSAIN Surf.Sci., 89, (1979), 52
47. I.LINDAU et W.E.SPICER dans Synchrotron Radiation Research chap.6,p.159, éd.Herman Winick et S.Doniach, Plenum Press, N.Y. and London 1980)
48. P.K.LARSEN, J.F.VAN DER VEEN, A.MAZUR, J.POLLMAN, et B.H.VERBEEK Sol.State Comm., 40, (1981), 459
49. T.C.CHIANG, J.A.KNAPP, M.AONO et D.E.EASTMAN Phys.Rev., B21, (1980), 3513
50. D.E.EASTMAN et al. Phys.Rev., B9, (1974), 3473
51. S.GOURRIER, A.MIRCEA et M.BACAL Thin Sol. Films, 65, (1980), 315
52. D.ARNOULT Thèse de Docteur Ingénieur, Lyon 1986
53. K.HUANG, M.AOYAGI, M.H.CHEN, B.CRASEMANN et H.MARK At.Data and Nucl.Data Tables, 18, (1976), 243
54. H.G.NÖLLER, H.D.POLASHEGG et H.SCHILLALIES J.El.Spectro. & Rel. Phenom., 5, (1974), 705
55. A.BARRIE et F.J.STREET J.El.Spectro. & Rel. Phenom., 7, (1975), 1
56. R.P.VASQUEZ, J.D.KLEIN, J.J.BARTON, et F.J.GRUNTHANER J.El.Spectro. & Rel. Phenom., 23, (1981), 63
57. J.P.BURG Proc. of the 37th Meeting of the Society of Exploration Geophysicists, Oklahoma City, 1967
58. E.T.JAYNES Proc.IEEE, 69, (1981), 1380
59. J.MAKHOUL Proc.IEEE, 63, (1975), 561
60. P.FRIEDEL, C.PAUVERT et J.P.LANDESMAN soumis à Surf.Interface Analysis
61. M.O.KRAUSE et J.G.FERREIRA J.Phys., B8, (1975), 2007
62. A.K.LIVESEY et J.SKILLING Acta Cryst., A41, (1985),113
63. G.HOLLINGER, G.HUGHES, F.J.HIMPSEL, J.L.JORDAN, J.F.MORAR, et F.HOUZAY Surf.Sci., 168, (1986), 617
64. F.J.GRUNTHANER, P.J.GRUNTHANER, R.P.VASQUEZ, B.F.LEWIS et J.MASERJIAN J.Vac.Sci.Technol. 16, (1979), 1443
65. H.IWASAKI, Y.MIZOKAWA, R.NISHITANI et S.NAKAMURA Jap.J.App.Phys 18, (1979), 1525
66. D.E.EASTMAN, T.C.CHIANG, P.HEIMANN et F.J.HIMPSEL Phys.Rev.Lett. 45, (1980), 656
67. C.SENEMAUD, E.BELIN, A.GHEORGHIU et M.L.THEYE Sol.State.Comm. 55, (1985), 947
68. J.C.RIVIERE INSTRUMENTATION dans Practical Surface Analysis, Ed. D.Briggs et M.P.Seah, Wiley N.Y.(1983)
69. S.M.SZE dans Physics of Semiconductor Devices, 2^{ème} Edition p.33, Wiley N.Y.(1981)
70. D.A.SHIRLEY ESCA dans Adv.Chem.Phys. XXVII Ed. I.Prigogine et S.A.Rice, Wiley N.Y.(1973)
71. D.SPANJAARD, C.GUILLOT, M.C.DESJONQUERES, G.TREGLIA et J.LECANTE Surf.Sci.Reports 5, (1985)

72. D.E.EASTMAN, F.J.HIMPSEL et J.F.VAN DER VEEN *J.Vac.Sci.Technol.* 20, (1982), 609
73. A.ROSENGREN et B.JOHANSSON *Phys.Rev.*, B21, (1980), 4427
74. W.MÖNCH *Sol.State.Comm.*, 58, (1986), 215
75. R.ENDERLEIN, W.A.HARRISON *Phys.Rev.*, B30, (1984), 1867
76. W.A.HARRISON *Phys.Rev.*, B24, (1981), 5835
77. W.GUDAT, E.E.KOCH, P.Y.YU, M.CARDONA ET C.M.PENCHINA *Phys.Stat.Sol.*, B52, (1972), 505
78. C.A.BARAFF, E.O.KANE et M.SCHLUTER, *Phys.Rev.*, B21, (1980), 5662
79. M.LANNOO et G.ALLAN *Sol.State Comm.*, 33, (1980), 293
80. C.PRIESTER, G.ALLAN et M.LANNOO *Phys.Rev.*, B33, (1986), 7386
81. T.CARETTE, M.LANNOO, G.ALLAN et P.FRIEDEL *Surf.Sci.* 164, (1985), 260
82. J.CHEVALLIER, W.C.DAUTREMONT-SMITH, C.W.TU, S.J.PEARTON *App.Phys.Lett.*, (1985)
83. K.STEEPLES, G.DEARNALEY et A.M.STONEHAM *Appl.Phys.Lett.*, 36, (1980), 981
84. P.FRIEDEL, S.GOURRIER, J.B.THEETEN, D.ARNOULT, M.TAILLEPIED et M.ERMAN *Surf.Sci.*, 168, (1986), 635
et
J.B.THEETEN, S.GOURRIER, P.FRIEDEL, M.TAILLEPIED, D.ARNOULT, et D.BENNAROCHE *Mat.Res.Symp.Proc.*, 38, (1985), 499
85. P.RUTERANA, P.FRIEDEL, J.SCHNEIDER et J.P.CHEVALLIER *Appl.Phys.Lett.*, 49, (1986) 672
86. S.GOURRIER, P.FRIEDEL et P.K.LARSEN *Surf.Sci.*, 152/153 (1985), 1147
87. D.E.ASPNES *J.Vac.Sci.Technol.*, A3, (1985), 1018
88. J.MASSIES et J.P.CONTOUR *J.Appl.Phys.*, 58, (1985), 806
89. R.P.VASQUEZ, B.F.LEWIS ET F.J.GRUNTHANER, *J.Vac.Sci.Technol.*, B1 (1983), 791
90. C.M.DEMANET et M.A.MARAIS, *Surf. and Interf. Analysis*, 7, (1985), 13
91. R.MABON, J.P.LANDESMAN, P.FRIEDEL, A.BARROIS, P.BOHER, J.SCHNEIDER, et Y.HILY, soumis à *Surf. and Interf. Analysis*
92. R.P.VASQUEZ et F.J.GRUNTHANER *Surf.Sci.*, 99, (1980), 681
93. R.P.VASQUEZ, B.F.LEWIS et F.J.GRUNTHANER *J.Vac.Sci.Technol.*, B1, (1983), 791
94. A.GOEDE, T.S.GREEN et B.SINGH 1977 *Proc.8thEur.Conf. on Controlled Fusion and Plasma Physics*, Prague p.114
95. P.FRIEDEL, P.K.LARSEN, S.GOURRIER, J.P.CABANIE et W.M.GERITS *J.Vac.Sci.Technol.* B2, (1984), 675
96. T.C.CHIANG, R.LUDEKE et D.E.EASTMAN *Phys.Rev.* B25, (1983), 6518
97. R.D.BRINGANS et R.Z.BACHRACH *Solid State Commun.* 45, (1983), 83
98. P.K.LARSEN et .POLLMANN *Solid State Commun.* 53, (1985), 219
99. G.ALLAN *J.Phys.*, C17, (1984), 3945
100. P.K.LARSEN, J.F.VAN DER VEEN, A.MAZUR, J.POLLMANN, J.H.NEAVE et B.A.JOYCE *Phys.Rev.*, B26, (1982), 3222
101. K.C.PANDEY *Phys.Rev.*, B14, (1976), 1557
102. C.PRIESTER, M.LANNOO et G.ALLAN à paraître
103. P.J.DOBSON, J.H.NEAVE et B.A.JOYCE *Surf.Sci.* 119, (1983), L339
104. J.M.VAN HOVE, P.I.COHEN et C.S.LENT *J.Vac.Sci.Technol.* A1, (1983) 546
105. M.ERMAN Thèse de 3^{ème} Cycle, Paris 1982
106. K.STEEPLES, G.DEARNALEY et A.M.STONEHAM *Appl.Phys.Lett.*, 36, (1980), 981
107. P.RUTERANA, J.SCHNEIDER, J.P.CHEVALLIER et P.FRIEDEL *J.Microsc.Electron.*, 11, (1986), 43a
108. P.RUTERANA, P.FRIEDEL, J.P.CHEVALLIER et N.BONNET *Microscopy of Semiconducting Materials VI*, Oxford, Avril 1987
109. Z.LILIENTHAL, O.L.KRIVANEK, J.F.WAGNER et S.M.GOODNICK *Appl.Phys.Lett.*, 46, (1985), 889
110. J.H.MAZUR, R.GRONSKY et J.WASHBURN dans *Microscopy of Semiconducting Materials*, édité par A.G.Cullis, dans *Inst.Phys.Conf.Ser.*, 67, (1983), 77

111. P.ALNOT Communication particulière, 1986
112. R.LIMPAECHER et K.R.MAC KENZIE Rev.Sci.Instrum., 44, (1973), 76
113. B.R.FRIEDEN J.Opt.Soc.Am., 73, (1983), 927
114. J.E.SHORE et R.W.JOHNSON IEEE, IT-26, (1980), 26 et correction dans IEEE, IT-29, (1983), 942
115. A.K.LIVESEY et J.SKILLING Acta Cryst., A41, (1985), 113
116. A.VAN DEN BOS I.E.E.E. IT17, (1971), 493
117. R.HAYDOCK, V.HEINE et M.J.KELLY J.Phys., C5, (1972), 2845
118. R.K.ARHENKIEL, L.L.KAZMERSKI, P.J.IRELAND, O.JAMJOUN, P.E.RUSSELL, D.DUNLAVY, R.S.WAGNER, S.PATILLO et J.JERVIS J.Vac.Sci.Technol., 21, (1982), 434

Préambule

La passivation fait partie des nombreuses technologies utilisées pour l'élaboration des dispositifs sur semiconducteurs. Elle influe fortement sur leur performances électriques.

Les dimensions latérales des dispositifs diminuent au fur et à mesure que la complexité et la densité d'intégration augmentent. Sur les courtes distances qu'ils parcourent, les électrons ne diffusent pas très profondément; ainsi, l'influence de la surface sur les performances s'accroît. La structure électronique de la surface dépend fortement des contaminants (impuretés, défauts, ...) qui peuvent s'y trouver. On pourrait réaliser dans une ambiance très propre (ultra-vide par exemple) des dispositifs dont les caractéristiques soient satisfaisantes; toutefois, l'exposition aux contaminants atmosphériques, le vieillissement de ces dispositifs sont générateurs d'effets parasites qui perturbent leur fonctionnement. On doit trouver un moyen de rendre la surface **passive** par rapport aux attaques extérieures. Généralement, la seule voie possible pour ainsi **passiver** la surface consiste à faire croître - par transformation ou par dépôt - une couche de matériau neutre électriquement. On est donc amené très naturellement au problème de former une interface isolant-semiconducteur la plus parfaite possible, où l'isolant soit de plus chimiquement stable.

Sur le silicium, ce problème est relativement simple car la silice obtenue par oxydation thermique conduit à une interface dont la structure électronique ne perturbe pas le fonctionnement des transistors. Le degré de perfection atteint a assuré le succès des dispositifs à grille Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOSFET, technologies CMOS).

Le cas des matériaux III-V (où l'un des atomes est de la colonne III du tableau périodique des éléments: B, Al, Ga, In, et l'autre de la colonne V: N, P, As, Sb) est beaucoup plus compliqué. L'oxyde engendre de très fortes densités d'états dans la bande interdite près de l'interface. Les perturbations engendrées sont multiples:

- impossibilité de moduler une structure MOS ou MIS*1,
- courants de fuite source-grille ou grille drain; dispersion en fréquence des caractéristiques des MESFETS*2: transconductance, commutation en deux temps,
- recombinaison non radiative par les pièges d'interface sur les miroirs des lasers en AlGaAs/GaAs
- etc...

En dépit d'études nombreuses tant du point de vue technologique que du point de vue fondamental, à notre connaissance, la passivation de ces matériaux n'a pas encore trouvé de solution satisfaisante. L'enjeu industriel est tellement important et les espoirs de protection industrielle efficace sont si minces, que ce domaine de recherche est devenu très secret. Il est couvert par un nombre restreint de communications scientifiques dans les conférences internationales. Les informations sont souvent obtenues par ouï-dire. Les avancées sur ce problème devraient se concrétiser dans les performances des dispositifs. A notre connaissance aucune augmentation des performances des

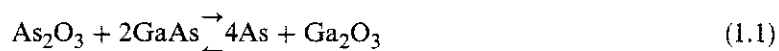
*1 MIS: Metal-Isolant-Semiconducteur.

*2 MESFET: MEtal-Semiconductor Field Effect Transistor.

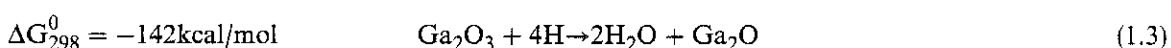
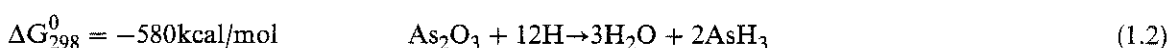
dispositifs publiés ne peut être attribuée directement à la passivation. De plus, aucun MOSFET de bonne qualité n'a vu le jour sur l'arséniure de gallium.

Dans notre thèse de troisième cycle¹ et dans un article contemporain² un schéma de passivation avait été proposé et quelques expériences préliminaires effectuées. Rappelons tout d'abord ce schéma.

La surface d'un échantillon d'arséniure de gallium typique est recouverte d'un oxyde. Un forte densité d'états bloque le niveau de Fermi au milieu de la bande interdite à l'interface entre l'oxyde et un substrat d'arséniure de gallium de type n; pour les substrats de type p, le blocage a lieu 0.25 eV plus bas dans la bande interdite. L'interface entre l'oxyde et le substrat semiconducteur contient probablement une couche d'arsenic en excès qui peut être produit par la réaction:



Avant tout, il nous a paru nécessaire de diminuer la quantité d'arsenic élémentaire et en même temps l'oxyde d'arsenic susceptible de produire à nouveau de l'arsenic élémentaire par la réaction (1.1). Le réducteur le plus simple est l'hydrogène. Capasso² propose comme mécanisme de réduction les trois réactions suivantes:



Ces réactions seraient endothermiques en présence d'hydrogène moléculaire. Il est possible de créer de fortes concentrations d'hydrogène atomique en utilisant un plasma³. Nous avons donc choisi de traiter nos échantillons par plasma. Nous devons nous attendre à l'issue de ce traitement à trouver une surface (presque) totalement libérée de l'oxygène où le niveau de Fermi pourrait être débloqué. Cette surface reste très réactive et doit être manipulée en ambiance ultra-vide. Pour la ressortir à l'atmosphère, il faut déposer ou faire croître une couche protectrice. On peut alors penser la protéger par un isolant à grande bande interdite tel que GaN. L'utilisation de l'azote est intéressante du fait que l'azote est un élément isoélectronique de l'arsenic et que l'on s'attend à ce que la surface soit appauvrie en arsenic. De plus, la formation d'un nitrure est compatible avec un dépôt ultérieur de nitrure de silicium pour lequel les techniques sont bien maîtrisées.

Nous avons donc établi une séquence de traitements pour la passivation de cette surface:

1. nettoyage chimique pour diminuer l'épaisseur d'oxyde présent en surface,
2. introduction dans un bâti ultra-vide pour les traitements en plasma,
3. exposition à un plasma réducteur, d'hydrogène par exemple de façon à préparer la surface de la façon la mieux contrôlée possible,
4. préparation de l'interface en maintenant aussi bien que possible la stœchiométrie sans rajouter d'oxygène; c'est le rôle du plasma d'azote,
5. Protection de l'interface ainsi obtenu par un dépôt épais de nitrure de silicium.

Nous avons cherché à aborder ce problème en centrant directement nos investigations sur l'interface en cours de croissance. Pour cela, nous avons eu recours à des techniques de caractérisation *in situ*. Nous ne nous sommes pas attaché à la dernière étape de la séquence détaillée plus haut. Le travail effectué se situe à la frontière entre la chimie, la physique des surfaces et l'électronique. Il a impliqué

- une part expérimentale importante:
 - Δ technologie ultra-vide: systèmes de transfert et de manipulation d'échantillons, chambre à plasmas,
 - Δ acquisition de données et premier traitement en temps réel dans un environnement multitâches,
- du traitement du signal:
 - Δ approche aux moindres carrés,
 - Δ filtrage par entropie maximum,
- et une part plus théorique
 - Δ calculs de densité locale d'états par liaisons fortes,
 - Δ quelques réflexions sur l'origine et le calcul des déplacements des niveaux de cœur.

Ce travail a abouti à une meilleure connaissance et un meilleur contrôle des surfaces (100) de l'arséniure de gallium et de l'arséniure double de gallium et d'indium et de leur interaction avec l'hydrogène et l'azote. Il a été effectué en liaison étroite avec des équipes du LEP travaillant sur les applications aux dispositifs électriques. Nous ferons référence à des expériences parallèles effectuées au LEP par d'autres équipes ou en partie par nous-même.

- ellipsométrie (Pierre Boher, Jacques Schneider, Yves Hily),
- mesures de caractéristiques électriques de dispositifs à effet de champ (Pierre Boher, Monique Renaud, Eliane Boucherez),
- microscopie électronique à transmission (Pierre Ruterana, Jean-Pierre Chevalier),
- spectroscopie de masse d'ions secondaires*3 (Patrick Deconinck, Jacques Chevallier),
- intégration de l'équation d'évolution dans les plasmas (Daniel Jacquin, Jean Bretagne).

Cette thèse a été le prétexte à des collaborations fructueuses avec:

- Michel Lannoo et Guy Allan de l'I.S.E.N. à Lille, pour les calculs de liaisons fortes,
- Poul Larsen du Nat'Lab' à Eindhoven et Leon Smit du F.O.M. à Amsterdam, pour les expériences sur les surfaces obtenues par épitaxie par jets moléculaires,
- Pierre Thiry et Robert Pinchaux du L.U.R.E. à Orsay, dans l'utilisation du rayonnement synchrotron,
- Franck Grunthaler du J.P.L. à Pasadena (Californie), pour les méthodes de déconvolution,
- Jean-Pierre Chevalier du C.N.R.S. à Vitry, pour la microscopie électronique à transmission dans le cadre de la thèse de Pierre Ruterana,
- Jacques Chevallier du C.N.R.S. à Meudon, sur le rôle du plasma d'hydrogène,
- et Jean Bretagne du L.P.G.P. à Orsay, pour les caractérisations et les modélisations des plasmas dans le cadre de la thèse de Daniel Jacquin.

C'est aussi un plaisir pour moi de remercier mes collaborateurs qui au fil de ces quelques années ont fait de cette thèse un travail d'équipe:

Serge Gourrier, Jean-Pierre Landesman, Jean-Pierre Cabanié, François Gauché-Daumet, Alain Barrois, Michel Girand, Pierre Ruterana, Daniel Jacquin, Sylvie Montpied, Gérard Gillardin, Christelle Pauvert.

L'ensemble de ce travail a permis une amélioration substantielle des performances de transistors MESFET sur GaAs et MISFET sur GaInAs.

*3 SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy.

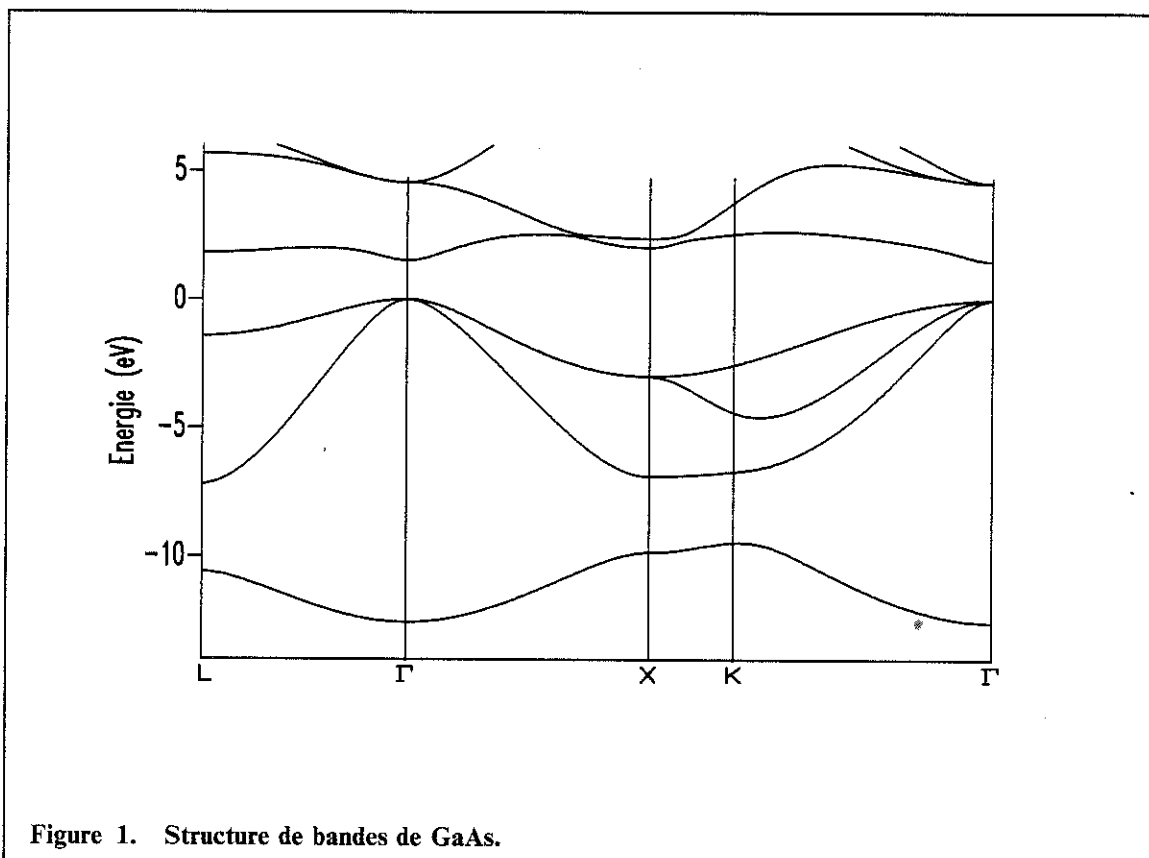
Introduction

Pour comprendre les détails de la formation de l'interface isolant-semiconducteur, il faudra faire référence à l'ensemble des résultats concernant les surfaces de l'arséniure de gallium et les interfaces avec d'autres solides. Si les surfaces non contaminées à faible indice (et surtout la face de clivage (110)) sont "relativement" bien connues, les interfaces les plus simples soient-elles sont l'objet d'interprétations multiples et souvent contradictoires. L'exemple de la barrière Schottky sur l'arséniure de gallium est parlant. Malgré sa simplicité apparente, ce contact redresseur métal-semiconducteur est toujours l'objet d'interprétations contradictoires. Qu'en sera-t-il pour les contacts isolant-semiconducteur où les effets d'ionicté et de covalence sont importants?

Les expériences en physique des surfaces sont difficilement reproductibles. Pourquoi? Contrairement au volume du matériau, la surface est très sensible aux contaminants extérieurs. Les échantillons sont donc des milieux fragiles et "volatils". La confirmation d'une mesure nécessite de faire subir à plusieurs substrats les mêmes traitements. Comment être sûr de la similitude exacte de deux expériences? Comment s'assurer que l'échantillon ne se dégrade pas lors des mesures? Comment s'assurer que les résultats publiés par d'autres équipes l'ont été dans des conditions identiques, voire seulement semblables, aux siennes propres? Ces questions ne sont pas nouvelles. Les progrès effectués en techniques de l'ultra-vide ont permis d'améliorer sensiblement la reproductibilité des expériences. La meilleure compréhension des mesures d'une même grandeur physique faites par différentes méthodes a permis de fixer des limites et des barres d'erreur aux valeurs trouvées. Il n'en reste pas moins qu'une très grande prudence doit être exercée lorsque l'on compare le résultat de deux expériences. Cette réserve est d'autant plus importante que l'on se réfère à des mesures effectuées par le passé. Un exemple caractéristique est la surface de l'arséniure de gallium dont on a établi le blocage du niveau de Fermi en 1975 seulement. Certaines personnes utilisent encore des valeurs d'énergie de liaison tirées d'articles publiés avant cette date sans précaution particulière. Il en résulte des erreurs de plusieurs dixièmes d'électron-volts sur les valeurs qu'ils utilisent dans des comparaisons avec des calculs.

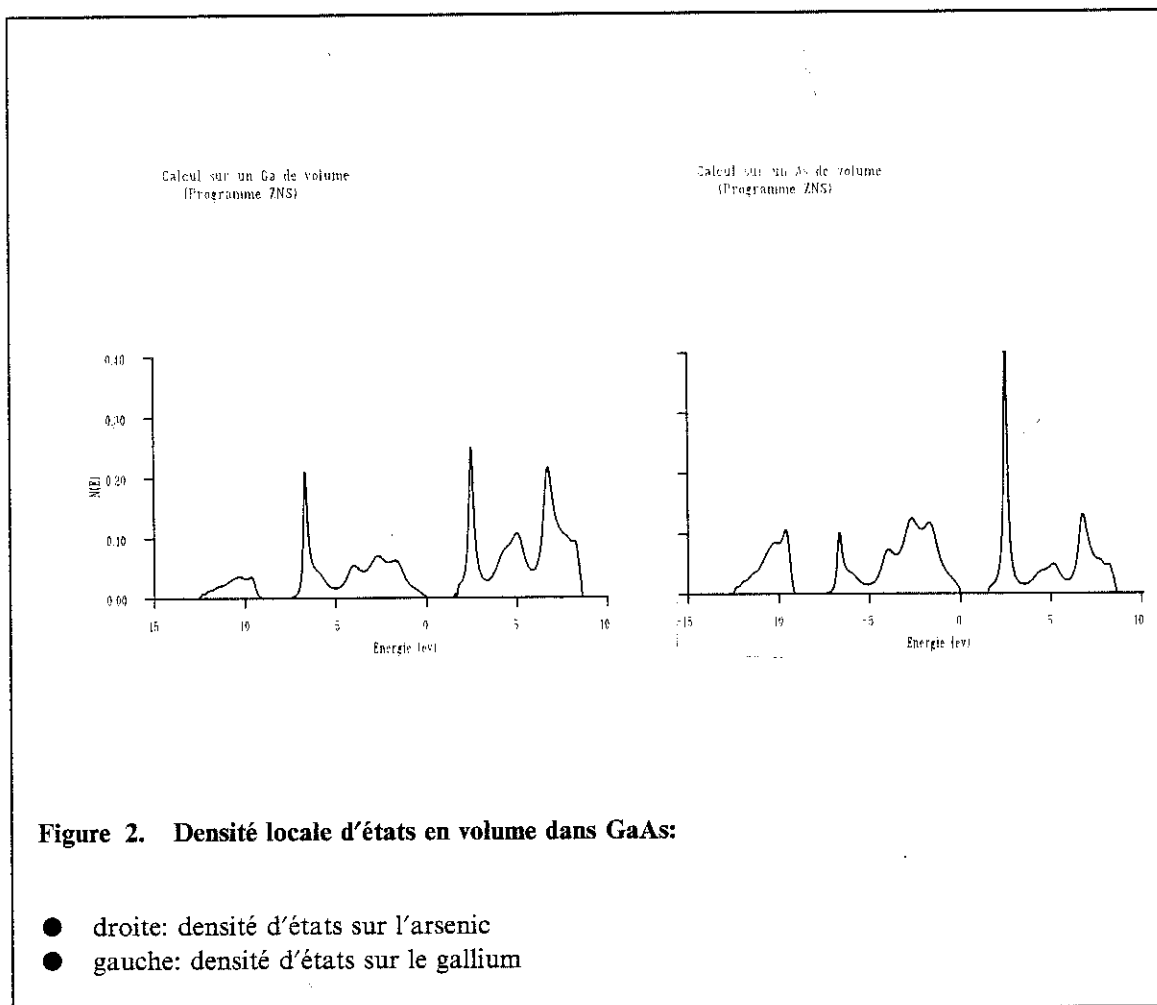
Nous rappellerons brièvement l'état des connaissances sur les surfaces de l'arséniure de gallium qui ont trait au problème des états de surface. Nous analyserons les causes possibles de blocage du niveau de Fermi. Enfin, cette introduction aboutira à plusieurs axes de recherche pour atteindre la passivation de la surface de GaAs. Nous choisirons la technique expérimentale qui nous semble bien adaptée à cette étude.

Chapitre 1. L'arséniure de gallium - volume et surfaces



L'arséniure de gallium cristallise dans la structure blende de zinc. Celle-ci est constituée de deux réseaux cubiques faces centrées décalés d'un quart de la diagonale du cube; un réseau contient les atomes de gallium, l'autre, ceux d'arsenic. Le groupe de symétrie T_d est celui du diamant d'où l'on exclut le centre d'inversion.

L'arséniure de gallium est un semiconducteur à bande interdite directe. La bande interdite vaut 1.43 eV à température ambiante. Nous avons calculé la structure de bandes par la méthode de Slater et Koster⁴ en utilisant les paramètres de Talwar et Ting⁵ (Figure 1). La traduction de ce diagramme de bandes en termes de densité locale d'états peut être obtenue par intégration des courbes de la Figure 1. Nous avons calculé cette densité d'états par la méthode de développement de la fonction de Green en fraction continue (voir "Annexe C. Calculs des densités d'états locales par liaisons fortes" page 147). Le résultat est représenté sur la Figure 2. L'analyse détaillée de la structure de bande révèle une deuxième bande interdite (que nous avons nommée peut-être improprement "gap hétéropolaire" dans nos publications) en bas de la bande de valence. L'existence de cette bande interdite n'affecte pas les propriétés de conduction de l'arséniure de



gallium. Elle est toutefois intéressante pour le spectroscopiste: des états de surface pourront éventuellement s'y trouver. Ces états localisés restent en général très fins.

Au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence sont observés, respectivement, une bande d'électrons ($m_e^* = 0,07m$) et deux bandes de trous: trous lourds ($m_{hh}^* = 0,45m$) et trous légers ($m_{lh}^* = 0,08m$).

L'arséniure de gallium peut être dopé. Le type n et le type p sont obtenus dans des gammes de dopage de 10^{13}cm^{-3} à 10^{19}cm^{-3} . Le matériau intrinsèque n'est jamais obtenu dans la pratique. Le plus proche que l'on puisse réaliser aujourd'hui est un matériau semi-isolant (impuretés compensées) de 10^{12} porteurs libres/ cm^3 .

Le matériau massif se clive suivant la face (110). La face la plus couramment utilisée en technologie est la face (100). Elle correspond en effet à la direction de croissance des lingots dans les techniques utilisées en général (tirage Czochralski). Cette face ne peut pas être obtenue par clivage. Pour obtenir une face (100) propre il faut avoir recours à des techniques d'épitaxie ou de nettoyage.

1.1 La face (110) clivée

La surface (110) est constituée de chaînes As-Ga. Elle est électriquement neutre dans sa géométrie idéale. En fait, cette surface est peut-être la mieux connue de toutes les surfaces des semiconducteurs. On observe une relaxation du premier, voire du second plan de surface. Des études de diffraction d'électrons lents et de photoémission résolue angulairement associées à des calculs d'énergie totale ont permis d'établir la structure de la surface. Les chaînes arsenic/gallium se réorientent de façon à ce que les atomes d'arsenic sortent du plan de surface et les atomes de gallium pénètrent vers l'intérieur du substrat. L'angle du dièdre formé par le plan de surface idéale et le plan contenant les chaînes arsenic-gallium de la surface relaxée est de 27° . Aujourd'hui, une controverse existe sur deux points:

- un angle de 7° permettrait de rendre presque aussi bien compte des résultats expérimentaux de diffraction d'électrons lents⁶,
- il n'est pas facile de déterminer la contraction ou l'élongation des liaisons des atomes de surface. De même, l'effet sur le deuxième plan est mal connu. Des méthodes expérimentales telles que la rétrodiffusion Rutherford⁷, le SEXAFS^{*4} ou la microscopie à effet tunnel ont pu ou pourraient contribuer à une meilleure connaissance de cette surface.

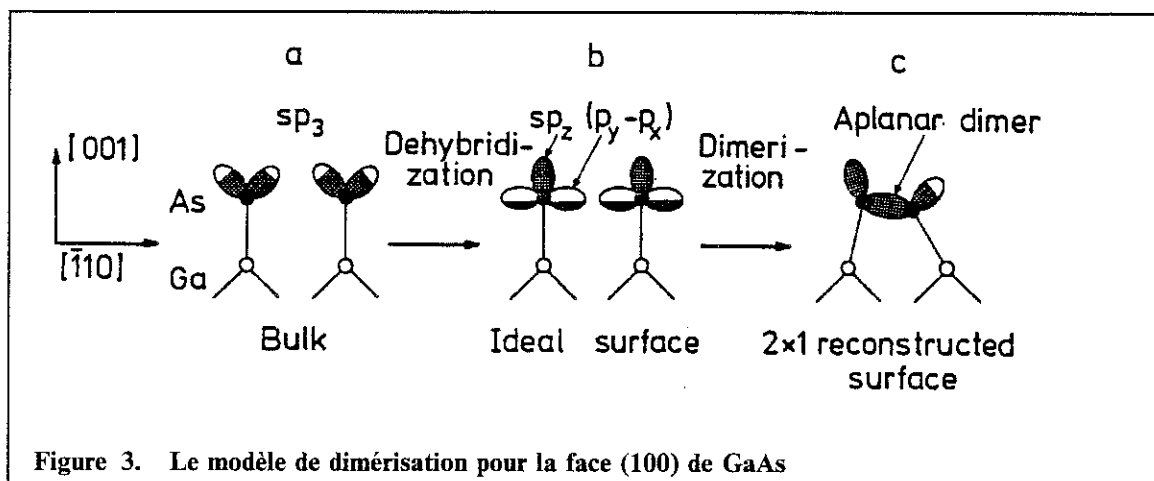
Dans la géométrie idéale (sans relaxation), les liaisons pendantes sont à l'origine de deux niveaux électroniques dans la bande interdite. La relaxation déplace ces niveaux; ils se trouvent alors dans la bande de conduction et dans la bande de valence. Huijser et Van Laar⁸ ont pu montrer pour la première fois que le niveau de Fermi en surface était situé à la même position qu'en volume dans la bande interdite. Ce résultat est une confirmation de l'absence d'états dans la bande interdite. Toutefois, lorsqu'une forte densité de marches est observée sur la surface, le niveau de Fermi est bloqué à la même position que sur une surface oxydée. La nature du dopant a une influence très importante sur la densité de marches sur la surface clivée. Lassabatère⁹ a montré des cartographies de travail de sortie qui mettent bien en évidence cette double corrélation.

1.2 La face (100) obtenue par épitaxie

La face (100) est polaire. C'est la face du cube de base de la mailles CFC. Les atomes sur le plan de surface sont tous du même type (As ou Ga). Pour assurer la stabilité de tels systèmes, Nosker¹⁰ a montré que de fortes concentrations de charge devaient être localisées sur les surfaces de l'échantillon. Dans le cas d'une surface (100), il faudrait un excès de charge de l'ordre de 1/2 fois la charge d'un plan de volume. Masri et Lannoo¹¹ ont effectué un calcul moléculaire autocohérent des états de surface intrinsèques sur les matériaux III-V et II-VI. Ils ont montré que, pour des matériaux à petite bande interdite tels que GaAs, les états de la surface idéale ne pouvaient pas contenir de tels excès de charge. Se posent alors les questions suivantes: peut-on obtenir un tel état de charge en conservant un plan de surface complet? Faut-il nécessairement retirer des atomes de la surface pour permettre cet ajustement de charges? La réponse n'est pas immédiate. Elle demande d'estimer assez proprement la charge réellement nécessaire. Aujourd'hui aucune réponse définitive n'a été donnée à cette question.

La structure atomique de la surface a été étudiée par des méthodes de diffraction. La plupart des résultats se limitent à la description des reconstructions dans l'espace réciproque. Pour une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires, une corrélation a été établie¹² entre la couverture en arsenic et la reconstruction de la surface. Si, dans ses détails, cette corrélation a été critiquée il semble que l'idée en soit acceptée. Dans notre étude nous utiliserons surtout les surfaces stabilisées en arsenic. A notre connaissance, une seule équipe, sous l'impulsion de P. Larsen, a

*4 SEXAFS: Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure.



étudié la structure atomique de cette face. Deux reconstructions ont été particulièrement détaillées. Dans sa reconstruction 2×4 , la surface présente une maille de surface double dans la direction (110) et quadruple dans la direction $(\bar{1}\bar{1}0)$. L'étude par photoémission résolue en angles est compatible avec la structure atomique de la Figure 3. La structure de bandes mesurée et la structure calculée par liaisons fortes sur un dimère asymétrique arsenic-arsenic sont comparables. Il faut tout de même conserver en mémoire les controverses sur la face (110); gardons-nous de penser que la structure de cette face-ci est définitivement établie*⁵ ! L'arrangement spatial des dimères est tel que l'on obtienne la périodicité de la reconstruction 2×4 . La reconstruction $C(4 \times 4)$ correspond à une surface encore plus couverte d'arsenic. L'étude des niveaux de cœur de l'arsenic a conduit P. Larsen¹³ à l'idée que la reconstruction 2×4 était saturée en arsenic. La reconstruction $C(4 \times 4)$ correspondrait alors à la formation d'une deuxième couche d'arsenic au dessus de la première. Ce point sera discuté en partie au cours de cette thèse.

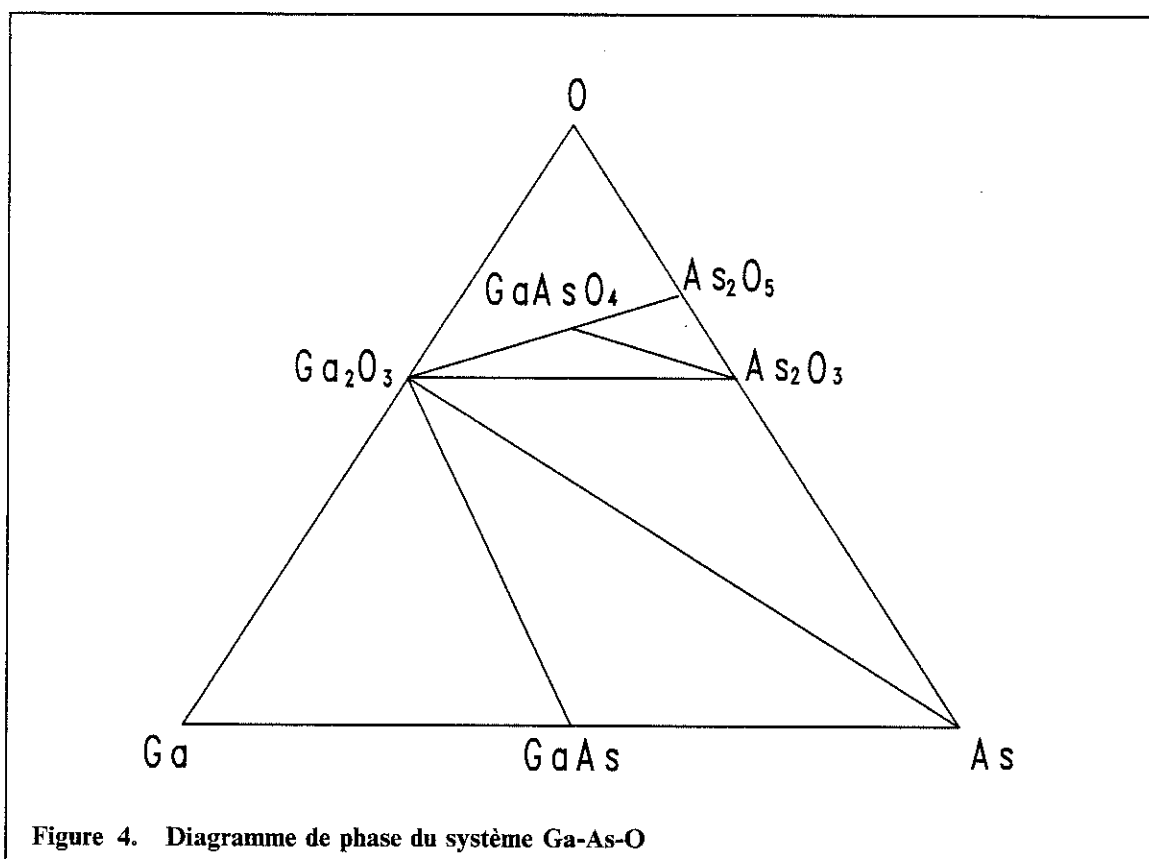
Du point de vue des états dans la bande interdite, cette surface a été beaucoup moins caractérisée que la face (110). Nous devons à nouveau à P. Larsen le seul résultat parvenu à notre connaissance sur ce sujet. Pour la reconstruction 2×4 le niveau de Fermi est trouvé à 0,4eV au dessus du maximum de la bande de valence. Toutefois le dopage de la couche épitaxiée est mal connu. Une analyse détaillée des spectres de la surface $C(4 \times 4)$ permet de penser que lors de l'adsorption d'arsenic, le niveau de Fermi se décale de 0,7eV au dessus du maximum de la bande interdite. Nous ferons référence à ce résultat qui corrobore ceux que nous obtenons dans cette thèse sur les surfaces oxydées.

1.3 Les problèmes posés par les interfaces avec GaAs

1.3.1 Chimie de l'interface oxyde-arséniure de gallium

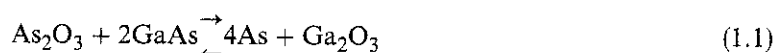
Les surfaces des dispositifs peuvent être recouvertes de métaux pour les contacts Schottky ou pour les contacts ohmiques. Elles peuvent être aussi recouvertes d'un isolant; isolant électrique et isolant pour les contaminations atmosphériques. Si aucune précaution n'est prise, la surface est recouverte d'un oxyde natif. L'oxyde est le premier isolant - le plus simple à obtenir -

*⁵ Au récent congrès de l'American Physical Society, le modèle de dimère a été très critiqué; de nombreuses équipes (dont Fawcett aux Bell Laboratories et Dobson aux Philips Research Laboratories de Redhill) tendent à montrer que la surface comporte des zones terminées par le gallium. La discussion porte sur la configuration exacte des zones de gallium: lacunes d'arsenic, terrasses de gallium? Nous discuterons plus en détail la structure de cette surface dans le chapitre sur le plasma d'hydrogène.



dont l'étude ait été faite sur ce substrat. Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'oxyde conduit à des interfaces isolant-semiconducteur qui dégradent les performances du dispositif. Quelles en sont les raisons?

En son volume, l'oxyde obtenu à basse température (inférieure à 450°C où l'oxyde d'arsenic se volatilise) par des méthodes hors d'équilibre thermodynamique est un mélange de Ga_2O_3 et de As_2O_3 en quantité à peu près équivalente¹⁴. Les oxydes d'arsenic sont toutefois légèrement déficients. Cette tendance s'accroît à plus haute température (oxydation thermique ou bien recuit après oxydation anodique). Par contre, un film d'arsenic en excès est trouvé à l'interface^{15,16}. Le diagramme de phase ternaire du système Ga-As-O (Figure 4) a été étudié en assez grand détail par G.Schwartz¹⁷. Le diagramme est très probablement incomplet, car des phases telles que Ga_2O peuvent exister et n'y sont pas reproduites. Le sous-oxyde Ga_2O a été identifié mais beaucoup moins étudié que les formes plus oxydées telles que Ga_2O_3 ou GaAsO_4 . Les tables de thermochimie les plus citées ne font généralement pas référence à ce composé. Par contre, il est systématiquement obtenu dans les expériences de thermo-désorption rapide qui ont été effectuées pour connaître la liaison entre l'oxygène chimisorbé sur une surface de GaAs^{18,19,20}. Elle a été reconnue dans des études spécifiques¹⁸. D'après ce diagramme, les seules phases stables en présence de GaAs sont Ga_2O_3 , As et Ga. En particulier, les oxydes As_2O_3 et As_2O_5 peuvent disparaître dans des réactions exothermiques en produisant de l'arsenic en excès¹⁷.



Nous verrons dans les paragraphes qui suivent que les écarts à la stœchiométrie qui s'ensuivent peuvent être la raison fondamentale des mauvaises propriétés électriques.

1.3.2 Propriétés électriques de l'interface oxyde-arséniure de gallium.

Les caractéristiques capacité-tension des structures MOS sur l'arséniure de gallium indiquent un blocage du niveau de Fermi à 0,75eV au dessus du maximum de la bande de valence sur type n et 0,30 eV plus bas sur type p à température ambiante. La conséquence évidente de ceci est qu'il est impossible de polariser un matériau de type n jusqu'à l'accumulation des porteurs près de l'interface. Le blocage du niveau de Fermi peut être induit par

- un état accepteur discret situé au milieu de la bande interdite et un état donneur à 0,30 eV plus bas, comme le suggère Spicer²¹,
- ou une bande d'états d'interface, comme le suggère Hasegawa²².

1.3.3 Origine physique des états

Plusieurs explications ont été avancées pour l'existence de ces états.

Le modèle "unifié": défauts induits par l'adsorbat. Le blocage du niveau de Fermi que nous venons de citer sur l'interface oxyde-arséniure de gallium est observé après des dépôts de différents métaux sur la face (110) de l'arséniure de gallium. La position de blocage est, dans une large mesure, indépendante de l'adsorbat. Ceci a conduit Spicer et ses collaborateurs²¹ à élaborer un modèle "unifié". Selon ces auteurs, l'adsorption s'accompagne de la création de défauts à la surface, responsables des états observés. Ce modèle assez simple suppose que l'atome adsorbé est localisé sur la surface de l'arséniure de gallium. La forme sous laquelle il se trouverait est encore l'objet de recherches.

Le modèle de Spicer est historiquement le premier à avoir été proposé. On lui fait encore souvent référence bien que certains résultats expérimentaux semblent en contradiction avec lui. Les résultats de Spicer concernent l'adsorption d'oxygène sur une surface clivée d'arséniure de gallium. Ludeke²³ récuse le modèle unifié. Il tend à montrer que l'oxygène diffuse dès les premiers moments de l'exposition dans le volume du substrat. Cette diffusion peut se faire par des dislocations. L'origine du blocage du niveau de Fermi remonterait alors aux liaisons effectuées par ces atomes d'oxygène.

Brillson²⁴ quant à lui, a cherché à relier les hauteurs de barrière Schottky à la chimie de l'interface pour différents métaux. Il a ainsi pu mettre en évidence des corrélations entre la réactivité d'un métal sur la surface et la hauteur de barrière Schottky. Cette différence de vue a été l'objet d'une littérature fournie ("comments on...", "reply on comments on...", etc...) d'où il ressort une interprétation revue par l'équipe de Spicer²⁵:

Le modèle de défauts n'est pas remis en cause; l'origine des états est toujours attribuée à des défauts indépendants de la nature de l'adsorbat. Toutefois, la différence d'électronégativité entre le métal et le substrat se traduit par un transfert électronique entre celui-ci et le défaut. Le potentiel du dipôle ainsi créé se rajoute à la hauteur de la barrière Schottky.

Rôle possible de l'arsenic élémentaire. Freeouf²⁶ a attiré l'attention sur la corrélation entre la hauteur de barrière Schottky et le travail de sortie de l'anion dans le matériau semiconducteur. D'après lui, le niveau de Fermi n'est pas bloqué par les états d'interface. La hauteur de barrière Schottky mesurée est due à une moyenne du travail de sortie de petits amas de l'anion. Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'interface oxyde-substrat a de bonnes raisons de contenir des amas d'arsenic. Le rôle de l'arsenic en excès à l'interface sur le blocage du niveau de Fermi avait été identifié par Chang¹⁵. De façon à équilibrer la chimie du cation et celle de l'anion, il a soumis la surface à un plasma mélangé de CF₄ et de O₂²⁷. Des mesures en ellipsométrie ont montré une réduction de la quantité d'arsenic élémentaire à l'interface²⁸. L'interface obtenue semblait présenter de meilleures caractéristiques électriques, au moins à 1MHz. L'arsenic en excès pourrait se placer en position

d'antisite" As_{Ga} où il remplacerait un atome de gallium. Ce défaut est relié au piège profond EL2 dont l'énergie est proche du milieu de la bande interdite^{29,30}. La position du niveau de blocage observé dans la bande interdite ainsi que sa réponse dans les spectroscopies de niveaux électroniques (DLTS*6) laissent penser que la relation entre le niveau EL2 et le niveau de blocage est plus qu'une simple coïncidence. La méthode de passivation par oxy-fluoruration citée plus haut est de portée pratique limitée en raison de la sensibilité de l'oxy-fluorure aux contaminants atmosphériques.

1.3.4 Les buts visés pour une méthode de passivation

De ce qui précède, nous pouvons définir trois axes dans lesquels nous avons dirigé notre travail:

- L'oxyde peut réagir avec le substrat pour former une couche d'arsenic élémentaire. Pour cette raison, nous devons retirer l'oxyde de la surface et faire croître une couche d'un autre isolant.
- L'arsenic en excès à l'interface (arsenic "élémentaire") peut être une cause de blocage du niveau de Fermi. Nous nous attacherons à l'étude particulière de cette question qui est centrale pour la passivation de l'arséniure de gallium. Nous agirons de façon à maintenir ou à créer **une stœchiométrie correcte près de l'interface**.
- L'existence de défauts topologiques près de l'interface est une source possible de dégradations des caractéristiques électroniques. Nous chercherons à produire une interface isolant-semiconducteur aussi démunie de défauts que possible (défauts ponctuels et défauts étendus).

Il ressort de façon claire que nous devons pouvoir sonder la chimie, les caractéristiques électriques (position du niveau de Fermi) et structurales (existence de défauts étendus) au voisinage de l'interface. Pour contrôler notre action nous devons avoir accès à cette information à toutes les étapes (nettoyage et croissance d'un isolant). Nous avons mis au point un ensemble de techniques de mesures associées à des techniques de traitement du signal et à des calculs de bandes que nous développerons avant de présenter et discuter les résultats.

*6 DLTS : Deep Level Transient Spectroscopy

Première Partie. Outil expérimental : la photoémission

Pour obtenir des renseignements à la fois sur la chimie et sur les propriétés électroniques de la surface, nous avons choisi la photoémission. Nous développerons dans les deux premiers paragraphes de ce chapitre les modes d'utilisation de cette technique qui nous ont servi pour notre étude. Nous décrirons alors les particularités des systèmes expérimentaux que nous avons utilisés. Rappelons avant tout des notions utiles concernant cette technique.

Le principe de la photoémission est d'éclairer un échantillon avec un rayonnement monochromatique et d'observer la répartition en énergie des électrons émis. Le modèle le plus simple a été proposé par Berglund et Spicer³¹ dans le cas d'un solide. Dans ce modèle, le processus de photoémission est analysé en trois étapes distinctes:

1. excitation optique des électrons dans le volume du solide,
2. transport de l'électron vers la surface, tenant compte de la probabilité de diffusion inélastique (libre parcours moyen inélastique),
3. diffusion à travers la barrière de potentiel de la surface.

Une simplification supplémentaire est obtenue en considérant l'excitation optique des électrons comme un processus à un électron. Dans ce modèle le spectre de photoémission doit reproduire la densité jointe d'états initiaux et d'états finaux.

Il faut être conscient que ce modèle est très schématique^{32,33}. Un traitement plus rigoureux du point de vue de la mécanique quantique imposerait de considérer l'ensemble du processus comme une seule étape. Cependant il rend compte d'un grand nombre de résultats expérimentaux^{34,35}; les cas où il est en défaut sont plutôt des exceptions³⁶. Ils concernent surtout les solides à forte densité d'électrons libres³⁷. Il est quand même nécessaire d'utiliser une approche plus raffinée (processus à une étape³⁸) pour les mesures où la profondeur d'analyse est petite devant la distance entre plans atomiques³⁶.

Le modèle à trois étapes permet de sérialiser la photoémission en étapes élémentaires: chocs entre deux particules, diffusion par un potentiel unidimensionnel. Il est surtout utilisé en tant que tel pour l'interprétation des spectres de bandes de valence en ultra-violet. Lors du choc entre l'électron et le photon, l'énergie totale et la quantité de mouvement totale sont conservées. Le photon a une quantité de mouvement très faible devant celle de l'électron; donc la quantité de mouvement de l'électron après le choc avec le photon est égale à sa quantité de mouvement avant le choc. La diffusion à travers la surface est supposée élastique. Ainsi l'énergie du photoélectron est conservée et, de plus, seule la composante de l'impulsion normale à la surface est modifiée. On peut donc effectuer une analyse en énergie des photoélectrons émis ainsi qu'une analyse partielle en impulsion sur la composante parallèle à la surface³⁹.

Chapitre 2. Photoémission de niveaux de cœur

La forte sensibilité des énergies de niveaux de cœur à la chimie locale autour de chaque atome a été reconnue par K.Siegbahn⁴⁰ et a donné naissance à une technique expérimentale appelée ESCA^{*7}

2.1.1 *Information chimique près de la surface en ESCA*

Bien que l'interprétation exacte de l'effet qui est à l'origine des décalages des niveaux de cœur selon l'environnement de l'atome soit encore le sujet de recherches actives (voir le "Chapitre 6. Calculs des déplacements chimiques sur les matériaux III-V" page 49), l'utilité pratique de cette technique est indiscutable. Des tabulations de décalages chimiques pour divers composés nous permettent d'interpréter les spectres de niveaux de cœur comme des signatures de la chimie proche de la surface. Nous rassemblons dans le tableau 1 les valeurs qui sont utiles pour les composés que nous avons étudiés.

La sensibilité à la surface est due aux faibles valeurs du libre parcours moyen inélastique des électrons pour les énergies cinétiques que nous utilisons -comprises entre 50 et 1500 eV. L'évaluation du libre parcours moyen peut être faite dans un cadre purement théorique⁴¹ qui tient compte des interactions inélastiques électron-électron. L'effet des interactions élastiques peut être négligé lorsque le libre parcours moyen élastique est supérieur à 0,5 nm. Les résultats de ces modèles généraux reproduisent bien les variations du libre parcours moyen inélastique en fonction de l'énergie cinétique, mais les valeurs exactes que l'on en tire sont assez écartées des valeurs mesurées. Des estimations statistiques ont été effectuées⁴². Outre le fait qu'elles ne contiennent aucun support physique, elles présentent le même désavantage que le modèle cité plus haut, bien que les écarts par rapport à l'expérience soient plus réduits. Nous préférons donc utiliser les valeurs expérimentales qui ont été mesurées par divers auteurs sur le matériau que nous étudions et qui sont rassemblées dans un article récent⁴³.

On peut amplifier la contribution de la surface en sélectionnant les électrons selon une direction rasante par rapport à la surface. En négligeant la diffusion ainsi que les effets de réfraction des électrons analysés, leur trajectoire dans le solide est une droite inclinée d'un angle égal à l'angle d'analyse par rapport à la normale à la surface. La profondeur moyenne d'où proviennent les électrons est alors la projection du libre parcours moyen inélastique sur la normale à la surface. De façon à éviter toute confusion on appelle **profondeur d'échappement** la projection du libre parcours moyen inélastique sur la normale à la surface.

2.1.2 *Information sur la courbure de bande*

Dans les semiconducteurs, des excès de charge en un point sont à l'origine de potentiels à longue distance. La surface peut être le siège de déséquilibres de charges. La rupture de symétrie

^{*7} ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Dans cette thèse nous utiliserons exclusivement ce terme qui est synonyme des sigles XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) ou du terme français de Photoémission X.

Déplacements de niveaux de cœur			
ligand	Ga 3d		As 3d
H	?		?
C	?		?
N	GaN	?	AsN
O	Ga ₂ O	?	?
	GaAsO ₂	?	GaAsO ₂
	GaAsO ₃	?	GaAsO ₃
	Ga ₂ O ₃	1,2	As ₂ O ₃
	GaAsO ₄	2,1	GaAsO ₄
As	GaAs	0,3	AsAs
	surf(110)		
Ga	GaGa	-0,8	GaAs
			surf(110)

Tableau 1. Composés et déplacements de niveaux de cœur contenant du gallium, de l'arsenic ou de l'indium. Les énergies sont donnés en électron-volts et sont référencées au niveau de cœur en volume.

de translation due à la surface⁴⁴ crée des niveaux d'énergie électronique qui peuvent se situer dans la bande interdite. Lorsque l'on prolonge le niveau de Fermi de volume jusqu'à la surface, des états vides peuvent se trouver plus bas que le niveau de Fermi, et inversement des états remplis peuvent être au dessus. Des transferts de charges peuvent se produire entre le volume du semi-conducteur et les états de surface. Un potentiel macroscopique résulte de la charge d'espace ainsi créée en volume. Il est connu sous le nom de courbure de bandes du fait de sa forme en première approximation parabolique (charge d'espace constante). Ce potentiel est uniforme à l'échelle atomique. L'addition d'un potentiel constant ne modifie pas les fonctions d'onde de l'atome. Les valeurs propres du hamiltonien peuvent être déterminées en perturbation du premier ordre. Les niveaux de cœur sont alors déplacés d'une valeur constante égale à l'énergie à un électron dans le potentiel perturbateur. Ils peuvent de ce fait renseigner assez directement sur la courbure de bandes présente près de la surface du semiconducteur. On peut donc aboutir par la détermination de la position des niveaux de cœur à une information sur la position du niveau de Fermi.

Quelques problèmes expérimentaux: Il n'est pas toujours très simple de savoir à quelle origine attribuer un décalage de niveau de cœur. Nous pourrions différencier les décalages chimiques et les décalages dus à la courbure de bandes en notant que dans ce dernier cas, tous les niveaux doivent être déplacés de la même quantité. Notons toutefois que certains niveaux tels que les niveaux 1s de l'oxygène et du carbone peuvent correspondre à des atomes physisorbés sur la surface. Dans ce cas il n'y a pas de transfert de charges entre cet atome et le substrat; la référence naturelle des niveaux de cœur de ces atomes est le niveau du vide et non le niveau de Fermi (voir une plus ample discussion de ce problème de référence au paragraphe 6.1.3.). L'effet de la courbure de bandes sur les niveaux d'atomes physisorbés sera sans doute très différent de celui sur les atomes liés chimiquement.

Pour des substrats conducteurs, le courant de photoélectrons est compensé par un courant d'électrons au niveau de Fermi. Dans le cas des substrats isolants, le courant de photoélectrons non compensés peut donner naissance à un potentiel électrostatique qui s'ajoute aux effets de courbure de bandes. Dans le cas d'un montage de photoémission conventionnelle, la source est séparée de

l'échantillon par une fenêtre métallique fine. Cette fenêtre rayonne des photoélectrons qui peuvent partiellement compenser la perte d'électrons à la surface de l'échantillon.

Le potentiel de surface correspond aux valeurs respectives des trois courants d'électrons à l'état stationnaire. Les positions des pics sont alors fonction de l'intensité de la source. On dispose ainsi d'un moyen de diagnostic. Nous pouvons avoir confiance dans la position des pics de photoémission lorsque l'intensité de la source ne les modifie pas. Dans le cas de sources monochromatiques ou du rayonnement synchrotron on peut s'attendre à observer un mouvement des pics durant la mesure.

2.1.3 Quantification en ESCA

La photoémission de niveaux de cœur permet des estimations quantitatives de la composition des solides étudiés.

L'intensité intégrée des pics de photoémission est proportionnelle à la densité atomique du solide étudié. Dans la relation entre ces deux grandeurs interviennent des facteurs qui peuvent rendre la détermination de la densité d'atomes cherchée difficile. Examinons une forme simplifiée de cette relation, dans l'équation (2.1). Nous avons volontairement omis les termes spécifiques de la géométrie de la source et de l'analyseur.

$$I_A = \sigma_A^X T(E_A) \int_{\rho=0}^R \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{z=0}^{\infty} L_A(\phi) N_A(\rho, \phi, z) \exp\left[\frac{-z}{\lambda(E_A) \cos \theta}\right] d\rho d\phi dz \quad (2.1)$$

- le terme σ_A^X est la section efficace optique de photoémission du niveau de cœur X de l'atome A. Nous avons utilisé les valeurs calculées par Scofield⁴⁵.
- R est le rayon de la tache analysée,
- Le terme T est la fonction de transmission de l'analyseur.
- Le terme L_a est la répartition angulaire des photoélectrons. En limitant les paramètres dont il dépend à l'azimut ϕ , nous supposons implicitement qu'il est constant pour tous les points qui contribuent à l'intensité mesurée. Ce terme représente les effets de diffraction des photoélectrons⁴⁶. Nous devons en tenir compte particulièrement pour les surfaces dont les premières couches sont bien ordonnées. Dans le cas de surfaces amorphes, nous pouvons nous attendre à ce que ce terme dépende peu de ϕ .
- Le terme N_A est le nombre d'atomes A dans le volume $d\rho d\phi dz$ autour du point d'émission (x, y, z) .
- Enfin, le terme dans l'exponentielle représente l'effet de perte d'intensité dans une profondeur de l'ordre du libre parcours moyen inélastique.

Cette expression permet d'évaluer des épaisseurs de couches fines de composition différente de celle du substrat, au moins lorsque les effets de diffraction ne dominant pas. Nous avons utilisé cette technique en photoémission conventionnelle pour laquelle les sections efficaces et la fonction de transfert de l'analyseur sont assez bien connues.

2.1.4 *Autres informations présentes dans le signal:*

Le spectre de photoémission contient d'autres contributions qui peuvent apporter des informations supplémentaires:

- l'interaction **spin-orbite** qui scinde les niveaux de nombre quantique orbital supérieur ou égal à 1 en sous-niveaux de structure fine. Dans certains cas l'interaction spin-spin par interaction d'échange entre les électrons paramagnétiques et le trou de photoémission peut entraîner un dédoublement des niveaux de cœur dans les édifices paramagnétiques.
- la durée de vie de la paire **électron-trou** créée par l'excitation optique qui peut induire un élargissement lorentzien.
- les interactions **électron-phonon** lors de la diffusion de l'électron vers la surface. La perturbation associée est de forme gaussienne.
- les pertes d'énergie plus importantes qui génèrent un fond d'électrons secondaires sur plusieurs électron-volts. Le profil correspondant s'étend vers les énergies cinétiques plus faibles que celle de l'électron primaire. Les interactions **électron-électron** ou **électron-plasmon** sont à l'origine de ces pertes.

Il serait intéressant de pouvoir déterminer individuellement les diverses contributions au spectre. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe "Chapitre 5. Déconvolution des spectres de niveaux de cœur" page 37.

Pour résumer, la photoémission de niveaux de cœur nous renseigne assez directement et de façon quantifiable sur les liaisons chimiques et sur la position du niveau de Fermi près de la surface. Les spectres contiennent d'autres contributions qui, si elles peuvent apporter des informations par elles-mêmes, sont toutefois des causes de dégradation du signal (position des pics) que nous recherchons.

Chapitre 3. Photoémission de bandes de valence

L'utilisation de photons de basse énergie (inférieure à 100eV) permet d'atteindre des sections efficaces de photoémission importantes pour les électrons des bandes de valence⁴⁷. La double exigence de sensibilité à la surface et de forts rapports signal sur bruit conduit à deux choix contradictoires de l'énergie de photon. Le meilleur compromis est en général obtenu pour des énergies de photon comprises entre 20 et 30 eV.

Le choix de l'énergie du photon, de l'énergie de liaison de l'état initial et de l'angle d'émission est dicté par les relations entre l'énergie cinétique finale et les composantes du vecteur d'onde initial³⁹:

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{cin}}} \sin \theta$$
$$k_{\perp} = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \{E_{\text{cin}} \cos^2 \theta + U_0\} \right)^{1/2}$$

U_0 est le potentiel interne. Il permet de rendre compte de la réfraction sur la barrière de surface. C'est un paramètre empirique.

On sélectionne ainsi un point (k_x, k_y) de la zone de Brillouin de surface. Cette technique expérimentale, Angular Resolved Ultra-violet Photoemission Spectroscopy (ARUPS) offre la possibilité de tracer les dispersions des bandes d'énergie à un électron dans la zone de Brillouin de surface. En outre Larsen⁴⁸ a pu montrer que les états finals suivaient une dispersion parabolique sur les surfaces d'arséniure de gallium obtenues par épitaxie aux jets moléculaires et pour des énergies de photon comprises entre 20 et 60 eV. Ce résultat comporte plusieurs implications pratiques. En premier lieu, il confirme que le modèle à trois étapes représente bien le processus de photoémission sur ces surfaces. De plus, nous savons qu'une bande d'électrons quasi-libres conduit à une densité d'états parabolique. L'excitation optique de l'électron contribue à l'intensité du spectre par un terme proportionnel à la densité jointe d'états initiaux et finals. On peut donc attribuer les pics observés en photoémission aux détails de la densité d'états initiaux.

Comme pour les niveaux de cœur, la diffusion de l'électron dans le volume s'accompagne de collisions inélastiques. On observe donc un élargissement de tous les pics de la densité initiale d'états et l'apparition d'un fond d'électrons secondaires qui rehausse l'intensité mesurée à basse énergie cinétique.

La section efficace de photoémission peut avoir de grandes variations sur la fenêtre de mesure habituelle (~20 eV sous le niveau de Fermi). Les états s de l'anion dans les matériaux III-V ont une section efficace très faible pour des énergies de photons inférieures à 25 eV⁵⁰. Ils contribuent très largement à la bande de valence inférieure. Il sera donc très difficile d'observer le gap hétéropolaire à ces énergies de photons.

Les spectres de photoémission de bandes de valence peuvent être traduits en termes de densités d'états initiaux sur les surfaces qui nous intéressent. En utilisant le modèle à trois étapes, la photoémission résolue en angle donne un accès aux dispersions des bandes dans la zone de Brillouin de surface. La

détermination de la structure de surface n'est pas directe. Elle nécessite des calculs de structure de bandes dont les résultats sont alors comparés aux spectres expérimentaux.

Chapitre 4. Montages expérimentaux et particularités

Les exigences des deux modes d'analyse de nos surfaces par photoémission présentés dans les paragraphes précédents nous ont conduits à la conception et à la construction de deux ensembles expérimentaux distincts. L'un utilisé au LEP offre les facilités d'un système de photoémission classique. Le second est destiné à des mesures de photoémission résolue en angle au synchrotron du LURE.

La disposition, commune aux deux montages, est représentée sur la Figure 5. Un système d'introduction couplé à deux cannes de transfert permet le déplacement sous ultra-vide (quelques 10^{-9} Torr) de l'échantillon d'une chambre de plasmas multipolaires à une chambre d'analyse. La conception en croix de nos systèmes permet d'éviter les remontées de pression trop importantes dans la chambre d'analyse. Elle offre une souplesse de travail en nous permettant d'intervenir sur l'une des deux chambres sans pour autant paralyser tout le système. L'ensemble utilisé au LURE a été conçu en collaboration avec P. Larsen. La chambre d'épitaxie par jets moléculaires et de photoémission existait avant nos expériences. Le système de transfert a été développé en collaboration avec P. Larsen. Il permet de transporter l'échantillon

- sur un manipulateur de la chambre d'analyse où l'on dispose des facilités suivantes:
 - Δ chauffage de l'échantillon,
 - Δ rotation de l'échantillon selon la perpendiculaire au plan engendré par le faisceau incident et les électrons analysés,
 - Δ rotation propre de l'échantillon de 360° ,
 - Δ translations de 20mm dans trois axes perpendiculaires.
- dans la chambre de plasma où l'échantillon reste fixé à la canne de transfert. Il peut être polarisé électriquement.

Ce système présente plusieurs désavantages. Les temps de transfert entre la chambre d'analyse et la chambre plasma sont très variables. Ceci est dû à la fragilité du système de baïonnette qui assure la liaison entre le porte-substrat et le manipulateur de la chambre d'analyse; c'est aussi dû à la difficulté d'aligner les baïonnettes avec les orifices qui les accueillent sur le manipulateur. L'absence de manipulateur dans la chambre plasma impose d'effectuer les expositions au plasma en laissant la vanne du croisillon central ouverte. Lors du transfert de retour dans la chambre d'analyse, le vide diminue alors plus lentement qu'on ne le désire. Par contre l'avantage de ce système est sa légèreté et sa simplicité. Ceci permet de le modifier et de le reproduire sans engager de dépenses excessives.

Avec l'expérience ainsi acquise, nous avons conçu au LEP un système plus solide qui permet des déplacements fiables et rapides.

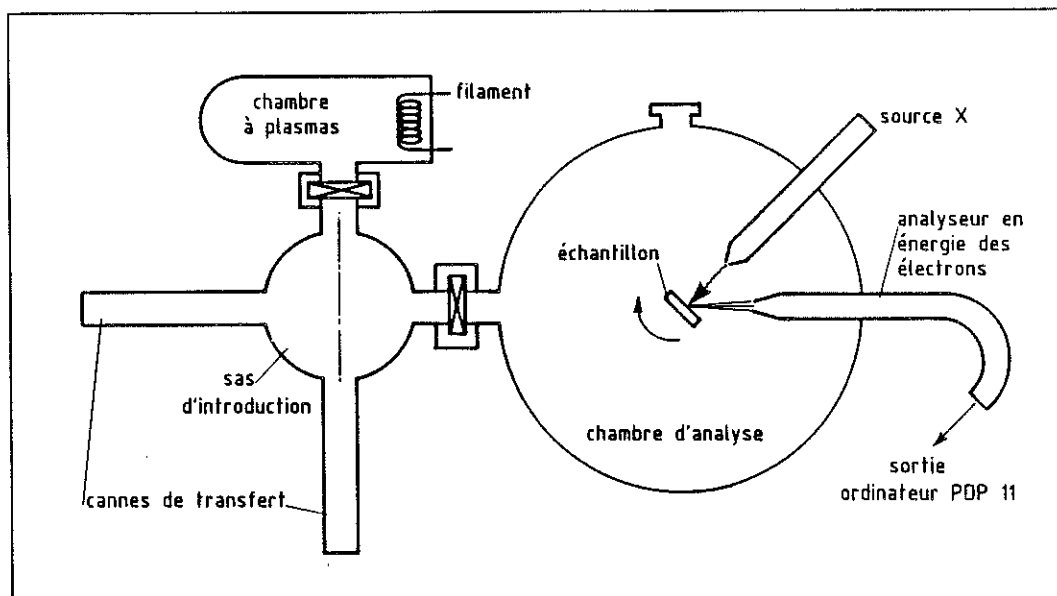


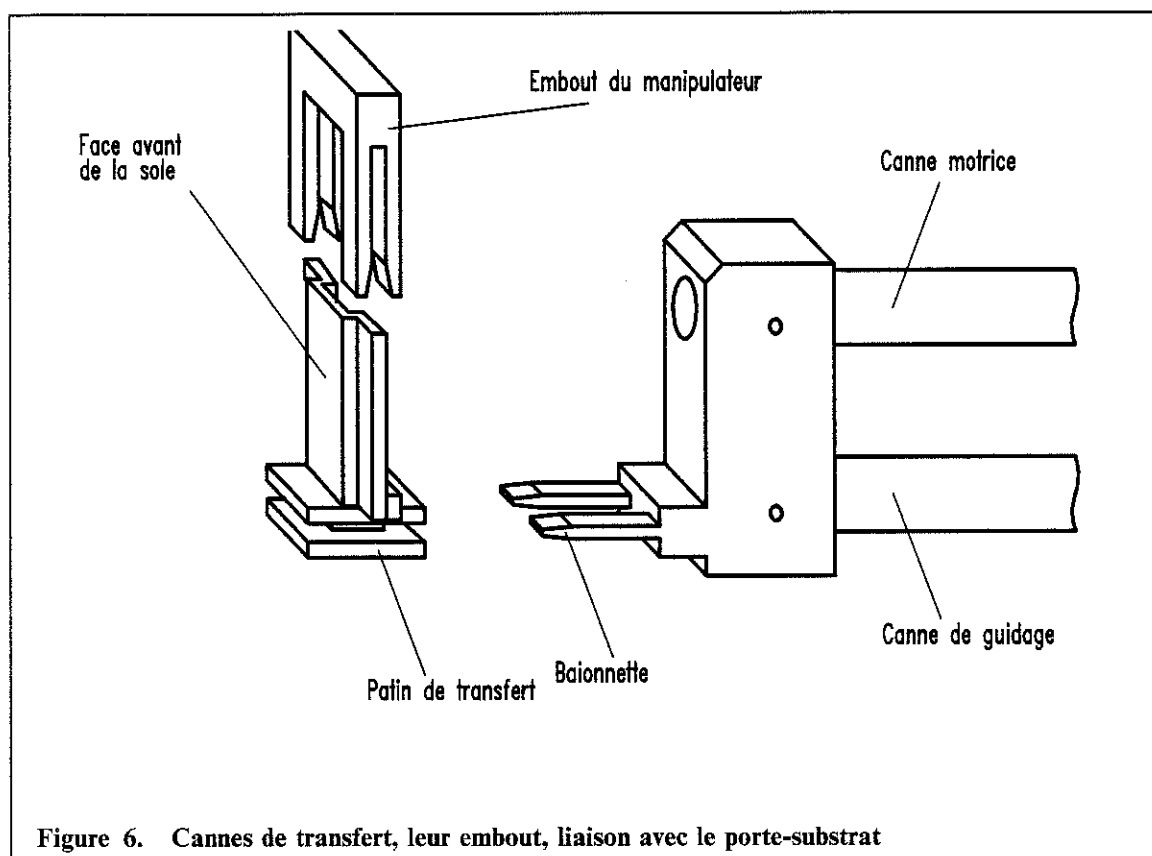
Figure 5. Schéma type des montages expérimentaux: On montre ici la disposition commune aux deux montages expérimentaux. Le cas particulier de cette figure est celui de l'expérience de photoémission du L.E.P. utilisant une source de rayons X conventionnelle.

4.1 L'ensemble expérimental du LEP

Le système de transfert du LEP est constitué de deux cannes de transfert orthogonales montées sur un bloc en acier inoxydable qui sert de sas d'introduction. Cet ensemble communique avec les chambres de plasma et d'analyse par des vannes manuelles. Il est équipé d'une pompe turbomoléculaire Leybold-Heraeus de 220l/s qui crée dans les meilleures conditions un vide de 8×10^{-9} Torr. Il permet de transférer un échantillon monté sur une sole en molybdène de l'une à l'autre chambre. L'échantillon et son porte-substrat sont alors fixés à des manipulateurs présents dans chacune des chambres.

4.1.1 Les cannes de transfert

De façon à assurer une meilleure reproductibilité des conditions de transfert nous avons séparé la fonction guidage et la fonction entraînement sur les cannes de transfert (Figure 6). Chaque canne est constituée de deux tiges reliées entre elles à chaque extrémité. La tige supérieure est rectifiée et coulisse dans des roulements à translation. Une crémaillère est usinée sur la tige inférieure. Elle est manœuvrée par une roue dentée reliée à un passage en rotation. La longueur des cannes est de 540mm vers la chambre de plasma et de 640mm vers la chambre d'analyse. Les cannes sont couplées au bâti par des brides ultra-vide de 64mm. En utilisant ce système, nous pouvons reproduire une position de l'échantillon à un dixième de millimètre près en bout de course sur les deux cannes. Ceci



est une aide très appréciable pour effectuer des transferts assez rapides. Le temps nécessaire au passage de l'échantillon de la chambre d'analyse à la chambre de plasma est de l'ordre de 2 minutes.

4.1.2 *Le porte-substrat et les embouts des manipulateurs*

L'usinage de la sole en molybdène permet d'introduire les bords de celle-ci dans deux glissières solidaires des embouts des manipulateurs. La forme en U renversé permet d'affleurer la surface du porte-substrat et celle des glissières. Ceci est essentiel pour permettre des mesures de diffraction d'électrons (photoélectrons ou électrons de haute énergie en réflexion). La sole est liée par deux vis à un patin en acier inoxydable dans lequel peuvent s'engager les baïonnettes plates des embouts de cannes de transfert. De petites billes sur les glissières sont repoussées par des lames flexibles contre la sole en molybdène. Elles s'encliquètent dans des orifices pratiqués sur les bords de la sole lorsque celle-ci est convenablement positionnée dans les glissières. Leur rôle est d'éviter la chute du porte-substrat dans le bâti.

4.1.3 *Le manipulateur-sas dans le croisillon*

Pour passer le porte-substrat d'une canne à l'autre, il est nécessaire de le tenir momentanément par les bords de la sole en molybdène. Dans le croisillon central nous avons donc installé un manipulateur vertical qui assure cette fonction intermédiaire. La translation verticale de ce manipulateur est aussi mise à profit pour l'introduction des échantillons. L'échange d'une canne de transfert à l'autre se fait en position médiane. A son extension maximale le manipulateur isole par une cloche à joint Viton un volume très réduit du croisillon situé juste au dessus de l'orifice de pompage. Cette disposition offre l'avantage de ne pas remettre à l'air tout le sas lors des introductions d'échantillon; une solution plus ergonomique aurait pu être trouvée, dans la mesure où l'on doit démonter une bride ultra-vide de 100mm à chaque introduction. Ceci a retardé la réalisation d'une boîte à gants pour le transport des échantillons.

4.2 La chambre à plasmas multipolaires

Le plasma multipolaire⁵¹ est un plasma froid. Il est provoqué par une décharge cathode chaude associée à un confinement magnétique des électrons. Ce choix de plasma permet une grande latitude de réglage des différents paramètres : pression, densité du plasma, énergie primaire des électrons, température et potentiel de surface de l'échantillon. Il est dense à basse pression, homogène sur plusieurs centimètres-carrés. Nous reportons le lecteur à l'annexe A pour une information plus détaillée sur ce plasma obtenue par Daniel Jacquin.

L'enceinte est un cylindre de 150mm de diamètre et de 200mm de haut en acier inoxydable. Une pompe turbomoléculaire assure un vide de base dans la gamme 10^{-9} Torr. La paroi extérieure est recouverte d'une coque en alliage d'aluminium dans laquelle sont logées les colonnes d'aimants parallèles à l'axe du cylindre. Les aimants d'une colonne ont tous la même orientation et leur polarité est alternée d'une colonne à l'autre. Cette disposition crée un miroir magnétique qui confine les électrons.

La décharge est assurée par un filament de tungstène thorié de $300\mu\text{m}$ de diamètre. Il est chauffé par un courant de 5 à 10A et polarisé jusqu'à -75V.

Les gaz proviennent de bouteilles Matheson (pureté recherche). Ils sont introduits par des microfuites ou débitmètres lorsque l'on désire faire des mélanges. L'ensemble de la rampe de gaz est dans une hotte aspirante et relié à un détecteur de gaz, pour les gaz toxiques ou explosifs. La pression des gaz est mesurée par une jauge à ionisation pour ce qui est du vide de base et par une jauge à décharge Penning lors des plasmas. On couvre ainsi la gamme de 10^{-10} à 10^{-3} Torr.

L'échantillon est tenu sur un manipulateur à deux axes de translation et un axe de rotation vertical. En position normale, il est dos au filament. On évite ainsi de l'exposer aux projections éventuelles de matériau de la cathode. Il fait face à une lampe de chauffage (10A, 200W) placée au foyer d'un réflecteur parabolique en or. Un filtre optique est interposé entre la lampe et l'échantillon. Il atténue la contribution de la lampe à la longueur d'onde ($5\mu\text{m}$) du pyromètre de mesure de la température. Le pyromètre est placé à l'extérieur du bâti; il vise l'échantillon à travers un hublot en saphir. Il peut être corrigé en fonction de l'émissivité du solide étudié. Compte tenu de l'atténuation due au hublot en saphir (0,85) et de l'émissivité de l'arséniure de gallium à $5\mu\text{m}$, nous réglons cette correction à 0,6. Nous avons utilisé dans tous les cas des échantillons fortement dopés (type n^+ et p^+) pour lesquels les mesures par pyromètre infrarouge sont les plus fiables⁵². Le cas de $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ pose de graves problèmes de mesure de la température. Les échantillons de $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ sont des couches épitaxiales sur un substrat d'InP. L'épaisseur des couches est de l'ordre de quelques microns. On doit donc s'attendre à des effets d'interférence qui modifient les intensités émises par l'échantillon à la longueur d'onde du pyromètre. La mesure peut donc être totalement faussée.

Compte tenu de la puissance de la lampe et des pertes thermiques sur la sole en molybdène, l'échauffement de l'échantillon est lent. On atteint 140°C en 30s et 230°C en 5mn. La chambre utilisée au LURE ne permet pas de chauffer l'échantillon durant le plasma.

L'échantillon est en général mis au potentiel de la terre. Les quelques expériences faites au potentiel flottant ($\approx -10\text{V}$) ont donné des résultats identiques. Nous verrons plus loin que les espèces neutres sont probablement les plus actives. Le potentiel de l'échantillon est donc peu important tant qu'il reste trop faible pour créer des défauts par le bombardement ionique de la surface.

4.3 Le montage de photoémission du LEP

4.3.1 La chambre d'analyse; pompage, manipulateur

Le vide de la chambre d'analyse du LEP est maintenu dans la gamme 10^{-10} Torr par une pompe ionique de 200l/s précédée d'un sublimateur de titane. Les sublimations sont effectuées exclusivement en l'absence de l'échantillon. On évite ainsi une contamination mal contrôlée de la surface. La pompe est suffisamment éloignée de l'échantillon pour que son champ magnétique ne perturbe pas la trajectoire des électrons. Elle peut être isolée du bâti par une vanne ultra-vide de 150mm de diamètre lors des remises à l'air. Le bâti est remis à l'air à peu près une fois tous les trois mois pour le changement de l'anode de la source X. Une pompe ionique de 25l/s est consacrée au pompage de la source X. Elle pompe un volume isolé du reste du bâti:

d'un côté, par la fenêtre en aluminium de la source X,
de l'autre, par une vanne ultra-vide de 38mm de diamètre.

On peut ainsi faire les remises à la pression atmosphérique sans détériorer la fenêtre de la source X.

Un dessin éclaté du manipulateur et du porte-échantillon est présenté sur la Figure 7a. Les mouvements qu'il permet sont schématisés sur la Figure 7b.

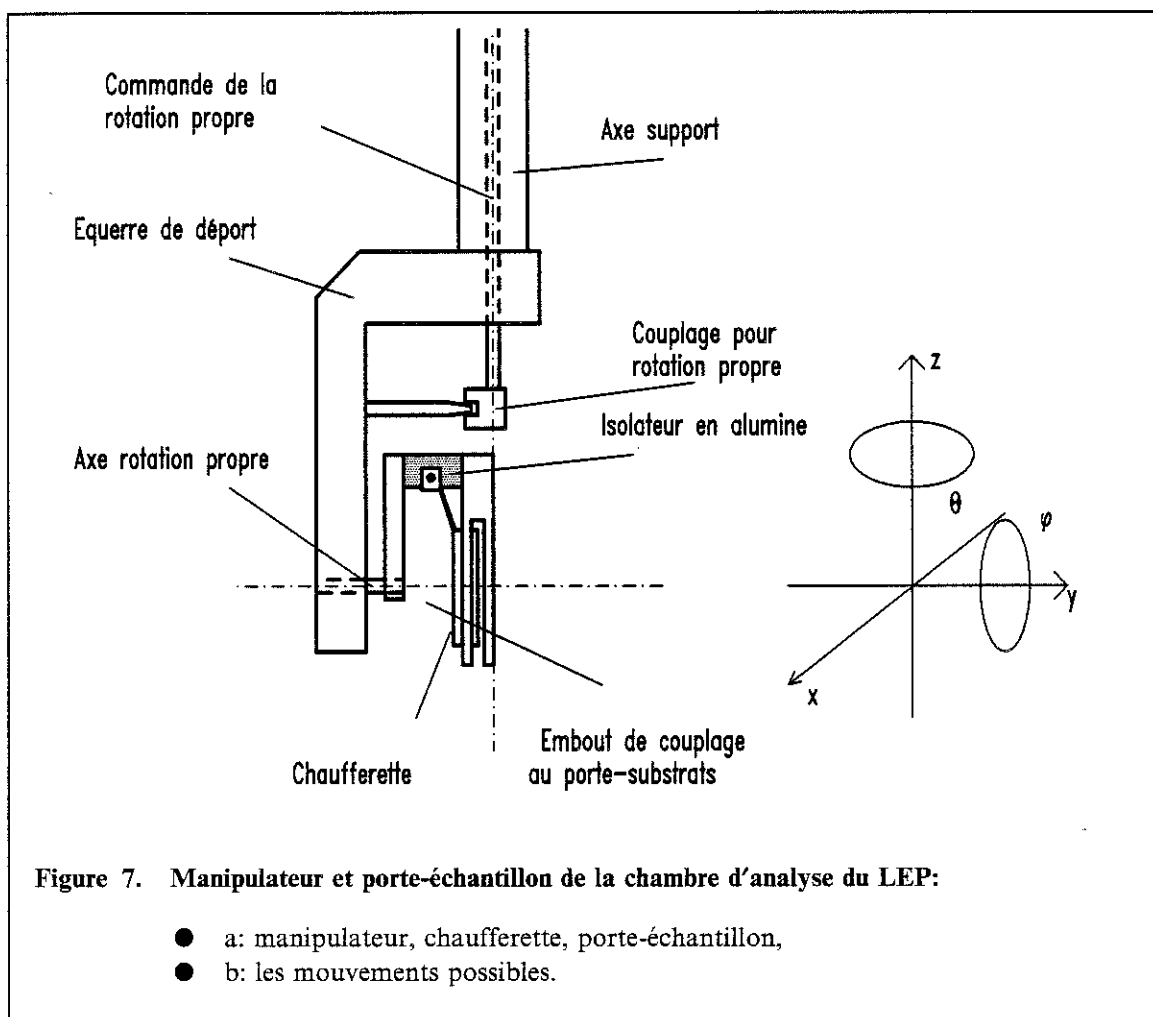
Le bloc de support est déporté par rapport à la canne de façon à ce que l'axe de la canne soit contenu dans le plan de surface de l'échantillon. On peut alors effectuer la rotation verticale θ sans changer le point analysé sur l'échantillon.

Un filament entouré d'une coque métallique est solidaire de la partie rotative du manipulateur (Figure 8a). Il peut être chauffé et polarisé de quelques centaines de volts par rapport à la masse. La coque métallique est portée au même potentiel que le filament tandis que l'échantillon est au potentiel de la masse. Ce système fonctionne donc comme un canon à électrons qui bombarde la face arrière du porte-échantillon mobile et chauffe l'échantillon. Des porte-échantillon évidés au centre (Figure 8b) ont été spécialement conçus pour permettre l'élévation rapide de la température. La durée pour passer de 20° à 400°C est à peu près de 10s. Ce système ne peut pas fonctionner à des pressions supérieures à 10^{-6} Torr. Il se produit alors des claquages. Il a l'avantage de chauffer de façon identique tous les échantillons, quels qu'ils soient. Le porte-échantillon peut accueillir des échantillons plats de dimension maximum $10 \times 15 \text{ mm}^2$. Les échantillons sont maintenus par un système mécanique (vis et pattes en acier inoxydable). Ce système a été choisi pour s'affranchir des problèmes de migration d'indium rencontrés dans les méthodes de collage habituelles.

4.3.2 La chambre d'analyse; sources de rayons X et analyseur d'électrons

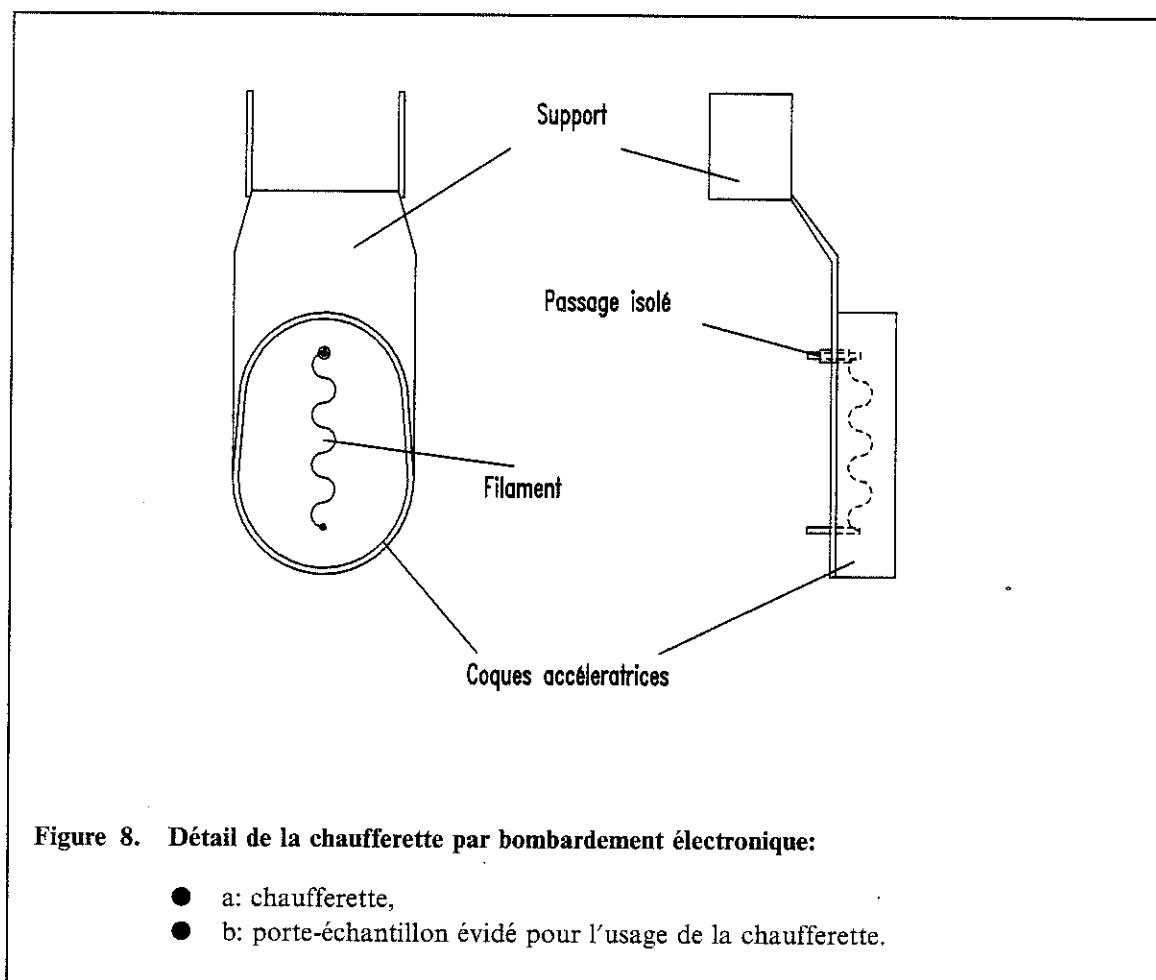
La chambre d'analyse du L.E.P. comporte une source à rayons X classique (constructeur: VSW, puissance: 300kW, anodes: Al $K\alpha$ et Mg $K\alpha$) incidente sur l'échantillon à 45° de l'axe de l'optique d'entrée de l'analyseur électrostatique hémisphérique (constructeur: Leybold, modèle: EA11).

L'utilisation d'un rayonnement d'assez forte énergie tel que les raies $K\alpha$ de l'aluminium (1486.7eV) ou du magnésium (1253.6eV) permet d'atteindre la plupart des niveaux de cœur des corps qui nous intéressent. Nous portons dans le tableau 2 l'énergie de liaison référencée au niveau du vide des niveaux de cœur qui nous ont été utiles, -obtenue par un calcul de Hartree-Fock relativiste



sur des orbitales relaxées⁵³. L'analyseur possède deux modes de fonctionnement. Il peut avoir une résolution constante sur toute sa gamme d'énergie (mode ΔE) ou une résolution proportionnelle à l'énergie cinétique (mode $\Delta E/E$). En mode $\Delta E/E$, la transmission de l'analyseur est proportionnelle à l'énergie cinétique des électrons. Elle y est inversement proportionnelle en mode ΔE ⁵⁴. Le mode $\Delta E/E$ est donc utile pour les mesures où le temps d'accumulation doit être court. On préférera le mode ΔE lorsque l'on désire la meilleure résolution. La largeur de la raie du magnésium (0,76eV) est inférieure à celle de l'aluminium (0,90eV). Comme les déplacements chimiques auxquels nous avons affaire sont souvent assez faibles (0,6 à 4eV) par rapport à ces élargissements, nous utilisons en général la source au magnésium. Toutefois, il peut être nécessaire de changer d'énergie des photons lorsque le pic de photoémission se trouve au voisinage d'un pic Auger pour l'une des sources: étant donné que les énergies de transition Auger ne dépendent pas de l'énergie primaire, le pic de photoémission s'en écarte lorsque l'on change l'énergie des photons.

La détection des photoélectrons est assurée par un photomultiplicateur placé derrière une fente de sélection. Il est possible d'augmenter considérablement les cadences de comptage en remplaçant le photomultiplicateur par un système de détection parallèle qui permet de collecter les électrons dans tout l'espace inter-sphères de l'analyseur. Nous n'avons pas pu mener à bien cette amélioration du système durant la période de notre thèse. Le gain en taux de comptage est alors tel que l'on peut associer un monochromateur à la source X sans perte de temps d'accumulation pour un nombre de canaux de mesure et un rapport signal sur bruit fixés.



Energie des niveaux atomiques											
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
C	296,9	18,1	9,5								
N	411,9	24,3	11,8 12,6								
O	545,4	31,6	14,1 14,7								
F	697,6	39,7	16,6 16,9								
Ga			1151,6 1124,4	170,5	117,4 113,6	24,9 24,4	11,1	5,4			
As			1368,0 1332,0	216,9	156,9 151,5	49,1 48,3	18,3	8,5 8,2			
In				837,6	713,4 674,8	458,5 450,9	138,5	96,4 89,6	23,9 23,0	10,1	5,2

Tableau 2. Niveaux de cœur atomiques de quelques corps, calculés dans un formalisme de Hartree-Fock (en électron-volts).

4.3.3 *L'analyseur; le pilotage de l'expérience par un PDP11/34 sous RSX11M*

Nous avons apporté un soin particulier à l'informatisation de l'expérience. Les possibilités de déroulement asynchrone de plusieurs tâches de façon quasi-simultanée font de RSX11M un système d'exploitation très bien adapté au pilotage d'expériences.

Cet ensemble de programmes que nous avons écrit en macro-assembleur, nous permet

- d'initialiser l'électronique de l'analyseur,
- de vérifier la stabilité des voltmètres utilisés,
- de lancer la mesure en fixant le nombre total de spectres à accumuler ou le rapport signal sur bruit à atteindre,

et sans ralentir la mesure

- de calculer pendant la n-ième accumulation le rapport signal sur bruit du résultat des (n-1) premières accumulations en faisant le rapport du premier terme de la transformée de Fourier par la moyenne des 10 derniers termes,
- de tracer le spectre en cours sur une console graphique,
- de sauvegarder de temps en temps les spectres pour prévenir une coupure éventuelle de courant,
- de transférer les résultats sur l'ordinateur central du L.E.P. pour les analyser avec nos outils de traitement du signal (voir le "Chapitre 5. Déconvolution des spectres de niveaux de cœur" page 37).

Avant de donner les détails du système de gestion de l'expérience nous devons rapidement décrire l'interface électronique que nous avons réalisée entre notre ordinateur PDP11/34 et l'expérience.

L'électronique de l'analyseur: L'analyseur est fourni avec une chaîne électronique qui permet son utilisation sans recours à un ordinateur. Elle est constituée de plusieurs coffrets:

L'unité de contrôle de l'analyseur peut être commandée par un ordinateur avec une logique TTL inversée. Elle permet le choix de la gamme d'énergie (0-2000 eV ou 0-200 eV); du mode de fonctionnement, ΔE ou $\Delta E/E$; de la polarité pour une analyse d'électrons ou d'ions positifs; d'une amplitude de modulation dans le cas d'une détection de la dérivée du signal. Une sélection manuelle doit être faite pour la valeur de la résolution d'analyse dans les deux modes ΔE ou $\Delta E/E$. Ce boîtier délivre des basses tensions à l'alimentation de puissance de l'analyseur que nous décrivons un peu plus bas.

Le générateur de rampe produit une tension comprise entre 0 et 10V. Elle sera multipliée par 200 ou par 20 dans l'alimentation de puissance suivant la gamme d'analyse choisie dans l'unité de contrôle de l'analyseur. Ce boîtier offre de multiples possibilités de fenêtres d'analyse en énergie cinétique. Toutefois sa commande directe par ordinateur s'est avérée difficile et peu fiable. Nous l'avons remplacé par un ensemble de deux convertisseurs 12 bits assurant un réglage grossier et un réglage fin. Nous détaillerons cette rampe dans le paragraphe suivant. Un afficheur est contenu dans ce coffret. Il relit la tension d'analyse divisée par 100. Nous avons étudié la précision et la stabilité de cette valeur. Elle s'est révélée instable à 300 meV près et donc très peu fiable pour la précision que nous recherchons. Tout cet ensemble a donc été remplacé.

L'alimentation de puissance reçoit les basses tensions des deux coffrets précédents et les transforme en hautes tensions qui sont envoyées au différents éléments de l'optique de l'analyseur.

Le fréquencemètre est un simple intégrateur. Il amplifie le signal TTL en sortie du multiplicateur d'électrons de l'analyseur. Il impose à l'utilisateur de choisir manuellement la gamme de fréquences voulue. Pour des raisons de bruit, nous l'avons échangé contre un fréquencemètre ORTEC qui possède la même limitation. La sortie de ce fréquencemètre

est envoyée sur un voltmètre digital à 6 digit et demi (HP 3456A) qui assure le lien avec l'ordinateur par un bus IEEE.

Environnement électronique

Le schéma global de l'interface est donné sur la Figure 9. Le PDP11 correspond avec l'expérience par deux types de cartes. Une carte d'entrées-sorties à **16 bits en parallèle** (DR11C) est utilisée pour les transferts de données avec la chaîne de commande de l'analyseur. Une carte IEEE (IEC11A) sert à correspondre avec le voltmètre Hewlett-Packard et avec la table traçante.

La carte DR11C: De façon à commander plusieurs appareils avec une seule carte, nous avons réalisé un démultiplexeur de sortie et un multiplexeur d'entrée (Figure 10a). La commande du démultiplexeur de sortie est assurée par les quatre bits de poids le plus fort du mot en sortie de la carte. On peut donc sélectionner 16 sorties de 12 bits chacune à l'aide de ce démultiplexeur. Nous avons rencontré de très sévères problèmes de parasites sur la ligne de sortie de la carte. Il est nécessaire d'une part de retarder la sélection du bus de sortie de $1.5\mu s$ par rapport au front descendant du New Data Ready fourni par la carte. Ceci est réalisé par des monostables. D'autre part, le découplage total des différentes voies n'a pu être réalisé qu'en utilisant la technique de "wrapping" pour le câblage du démultiplexeur. Une des sorties du démultiplexeur consacre trois bits à la commande du multiplexeur d'entrée. On dispose ainsi de 8 entrées de 16 bits chacune. La carte d'interface peut travailler sous interruption mais elle ne possède qu'un seul canal d'interruption. Pour la rendre compatible avec le fonctionnement du démultiplexeur, nous avons réalisé, par une cascade de portes "et", un multiplexage des interruptions des huit voies. Dès lors qu'une interruption est reçue de la part des entrées, le PDP lit un mot du multiplexeur d'entrée auquel sont connectés les huit fils d'interruption. L'état de ce mot le renseigne sur l'origine de l'interruption qu'il traite en conséquence. Une sortie du démultiplexeur lui permet de remettre à zéro le mot d'état des interruptions. Aucun programme de gestion ("driver") de la carte DR11C compatible avec le système RSX11M n'est disponible chez le fabricant. Nous l'avons donc développé au laboratoire. L'ensemble de démultiplexage et de multiplexage permet

- de commander l'unité de contrôle de l'analyseur,
- de gérer la rampe de balayage de la tension d'analyse. Ceci est fait en envoyant à deux convertisseurs numérique-analogique de 12 bits un mot de réglage grossier sur l'un et de réglage fin sur l'autre (voir Figure 10b). Le convertisseur de réglage grossier délivre à l'unité de contrôle une tension comprise entre 0 et 10 V. A cette tension est ajoutée une tension comprise entre 0 et 0.1 V en provenance du second convertisseur dont la sortie est divisée par 100. On alimente ainsi l'amplificateur de la chaîne d'analyse standard de Leybold. La tension d'analyse peut alors varier par pas de 5mV.
- de lire l'intensité de photoélectrons à la sortie du compteur.

L'interface IEEE: Cette interface est tout à fait classique. Elle est assez mal adaptée à la structure multitâches de notre PDP. La carte n'est utilisable que par une tâche à la fois mais elle pourrait desservir plusieurs appareils qui remplissent des fonctions très différentes. Nous sommes contraints de ne l'utiliser que pour un appareil à la fois ce qui limite beaucoup son intérêt.

Description du système d'exploitation RSX11M: Notre PDP11 possède 256 k-octets de mémoire et fonctionne avec le système d'exploitation RSX11M. Ce système est plus axé sur la gestion en temps réel que sur le calcul. Ceci est dû au déroulement possible de plusieurs tâches simultanées (système multitâches). Plusieurs utilisateurs peuvent travailler en même temps (système multiutilisateurs). La notion d'utilisateur est étendue par rapport à sa conception habituelle - un opérateur physiquement présent derrière une console mais aussi une autre tâche, un interpréteur de langage de commande, etc...

La structure de programmation classique où un programme se déroule chronologiquement à travers ses sous-programmes peut alors être remplacée par un système où des programmes indépendants les

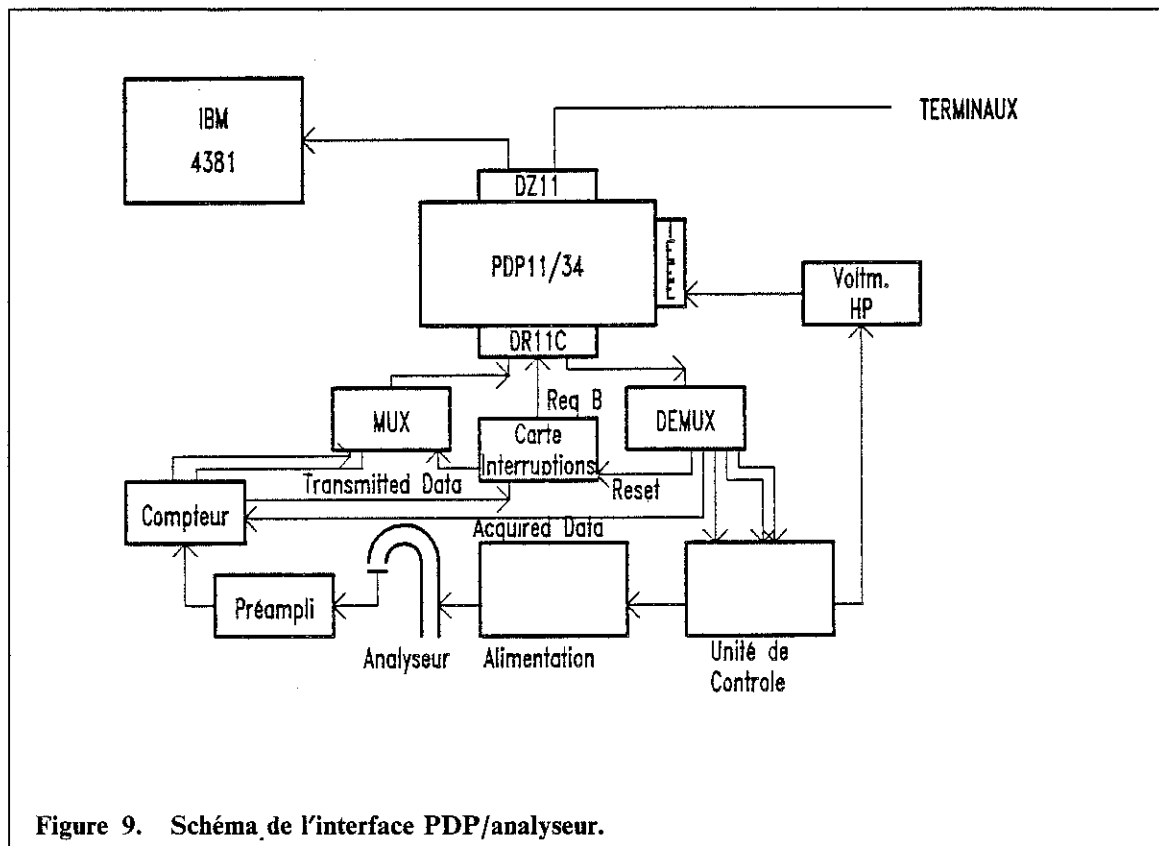


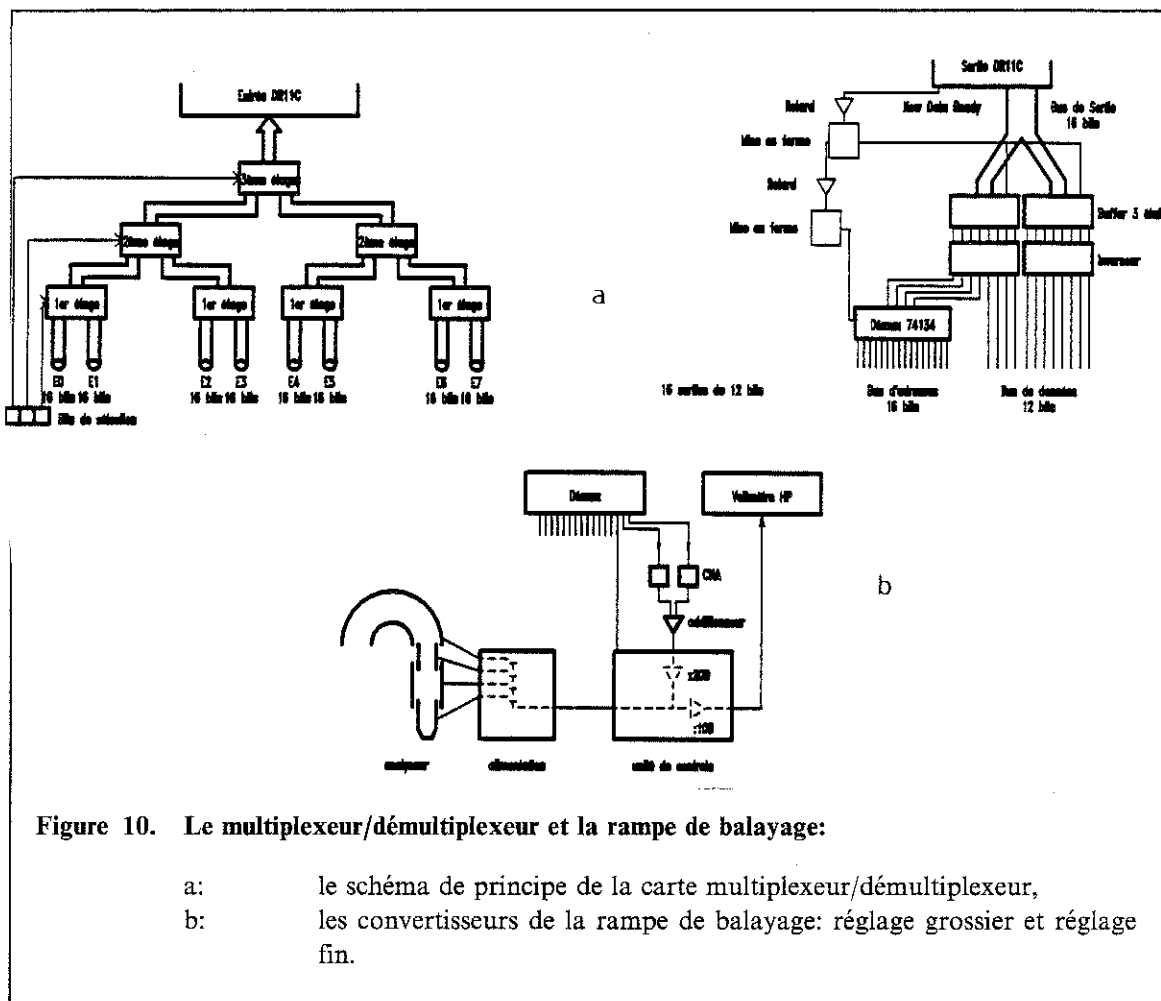
Figure 9. Schéma de l'interface PDP/analyseur.

uns des autres se déroulent dans un parfait asynchronisme puis se synchronisent en des points de passage obligé. On pourra ainsi profiter de tous les temps morts laissés par l'expérience à l'unité centrale de traitement pour effectuer des tâches annexes. Il est néanmoins nécessaire d'assigner à un programme spécial la tâche de superviser le bon déroulement de l'ensemble. On parlera alors d'une tâche **parent** à laquelle sont connectées des tâches **enfants**. La tâche parent pourra interagir avec les enfants auxquels elle est connectée par des **directives**.

Les directives sont à la base du système RSX11M. Le programme demandeur de service de la part de l'exécutif prépare une table de paramètres représentant la fonction demandée, ainsi que tous ceux nécessaires au déroulement de cette fonction - drapeau de synchronisation du programme avec la fonction, adresse de déroutement du programme demandeur en fin d'exécution de la fonction, blocs de données, etc... Le programme génère alors une interruption pour l'exécutif qui peut traiter cette directive selon son degré de priorité. Le programme demandeur peut continuer son propre déroulement sans attendre la fin de l'exécution de la fonction s'il ne requiert pas le résultat immédiatement.

Les directives permettent à une tâche:

- d'obtenir des informations sur une autre tâche ou sur le système,
- de mesurer des intervalles de temps,
- de réaliser des fonctions d'entrée-sortie,
- de communiquer avec d'autres tâches et de se synchroniser avec elles,
- de manipuler l'espace adressable logique et virtuel d'une tâche,
- d'installer ou de retirer une tâche de la mémoire,
- de suspendre et reprendre l'exécution d'une autre tâche,
- de sortir de la tâche.



L'utilisation de ces directives et surtout les possibilités de gestion de l'asynchronisme des tâches ne sont offertes dans leur intégralité qu'au langage assembleur. L'utilisation du langage assembleur permet de plus une économie significative en espace mémoire utilisé. Tous les programmes ont donc été écrits en assembleur.

Le système RSX11M permet aux tâches de communiquer à l'aide de **drapeaux**. Ces drapeaux sont rangés en mémoire dans des emplacements qui peuvent être propres à la tâche (drapeau local) ou connus de plusieurs tâches (drapeaux de groupe ou drapeaux globaux). Pour certaines utilisations très spécifiques nous avons écrit un sous-programme au niveau du système qui permet à une tâche de lever un drapeau local dans une autre. Ceci évite les confusions possibles de drapeaux globaux entre différents utilisateurs.

Description du déroulement de l'expérience: Nous décrivons ici le détail de l'ensemble d'acquisition que nous avons mis au point en profitant des facilités multitâches exposées au paragraphe "Description du système d'exploitation RSX11M" page 27.

Le schéma du déroulement est reporté sur la Figure 11 sous forme d'un chronogramme. Le programme parent seul est installé par l'opérateur. Il commence par installer et lancer l'exécution des programmes d'initialisation XPSINI, XPSVAR, XPSVHP. Chacun de ces programmes remplit une fonction.

XPSINI initialise l'unité de contrôle de l'analyseur selon la configuration voulue par l'opérateur.
XPSVAR est consacré à la mise en place de la fenêtre de mesure. Il demande à l'opérateur les valeurs d'énergie initiale et finale désirées ainsi que le nombre de points de mesure vou-

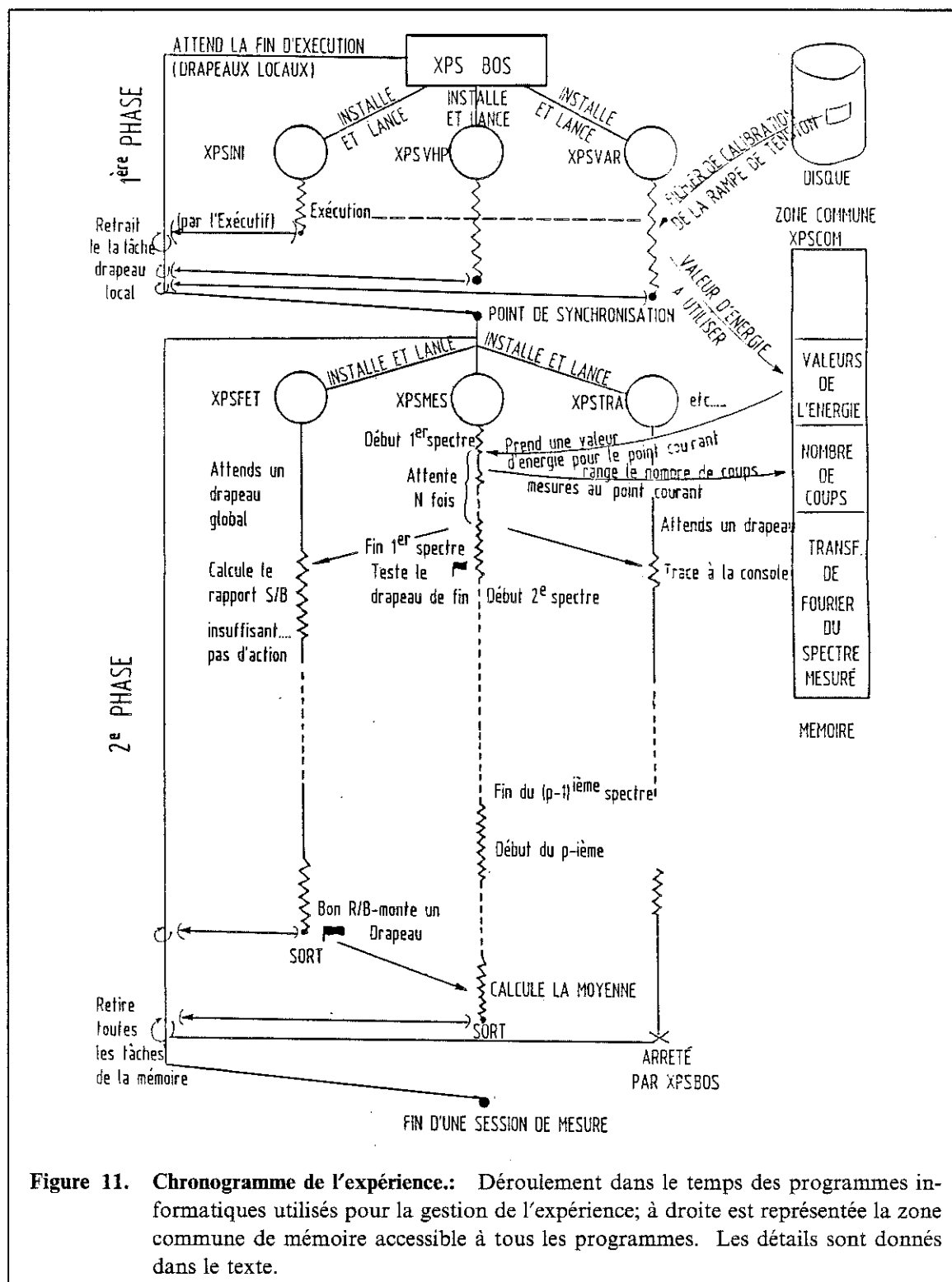


Figure 11. Chronogramme de l'expérience.: Déroulement dans le temps des programmes informatiques utilisés pour la gestion de l'expérience; à droite est représentée la zone commune de mémoire accessible à tous les programmes. Les détails sont donnés dans le texte.

lus. A partir de ces données il recherche dans une table de calibration de la rampe de tension en se servant d'un schéma d'interpolation pour le réglage fin, les valeurs binaires à sortir sur les convertisseurs de la rampe de tension. Ces valeurs, de même que tous les autres paramètres de la mesure, sont chargées dans une zone réservée de la mémoire du PDP, XPSCOM qui est commune à tous les programmes que nous utilisons.

XPSVHP vérifie la stabilité du voltmètre de relecture de la tension d'analyse.

Les trois programmes d'initialisation déroutent le programme parent à la fin de leur exécution vers des adresses où celui-ci retire chacun des programmes de la mémoire. La deuxième phase ne peut être entamée qu'après la fin de l'exécution de tous les programmes d'initialisation. Elle concerne la mesure proprement dite.

Le programme parent installe en priorité le programme

XPSMES dont la fonction consiste à rechercher la valeur de la tension du point à mesurer, lancer le comptage, convertir la valeur lue en représentation réelle en virgule flottante et l'accumuler aux valeurs précédentes. Nous avons effectué plusieurs essais en faisant varier le temps d'accumulation par point. Nous avons alors tracé le rapport signal sur bruit des spectres en fonction du nombre de spectres accumulés. Cette courbe se rapproche d'autant plus d'une loi en racine carrée que le temps d'accumulation par point est plus court. Nous choisissons donc toujours de mesurer les spectres avec un temps d'accumulation par point minimum et un nombre de spectres accumulés suffisants pour atteindre le rapport signal sur bruit désiré. A la fin de chaque spectre XPSMES teste si le nombre de spectres accumulés est égal ou supérieur au nombre maximum demandé. Il sonde aussi l'état de plusieurs drapeaux levés par des programmes d'analyse plus détaillée des spectres (en particulier le programme de calcul du rapport signal sur bruit, XPSFFT) et se dérouté vers la fin de son exécution au cas où l'un de ces drapeaux est levé. Il lève à son tour un drapeau à l'adresse des programmes de tracé et d'analyse du spectre pour leur signifier la fin de l'accumulation en cours et le début d'une nouvelle accumulation. Ce programme est prioritaire devant tous les autres excepté le programme parent qui peut l'interrompre à tout moment.

XPSFFT est le programme de calcul de la transformée de Fourier et du rapport signal sur bruit. Il attend le drapeau de la part du programme de mesure; il transfère alors les valeurs de la (n-1)-ième accumulation dans une section spéciale de la zone commune XPSCOM gérée en complexes en virgule flottante. Sans ralentir le déroulement de la n-ième accumulation, il calcule la transformée de Fourier du spectre (transformée de Fourier rapide à entrelacement temporel écrite en assembleur) et calcule le rapport signal sur bruit comme nous l'avons indiqué plus haut. Il lève le drapeau de fin de mesure dans le cas où le rapport calculé est supérieur au rapport désiré. Ce programme n'est pas prioritaire; il est installé en mémoire de façon temporaire et l'exécutif peut décider de le retirer si un conflit d'occupation de la mémoire survient (checkpointing).

XPSSTA N'a pas été encore inclus dans l'ensemble car le voltmètre a dû être consacré à la lecture du nombre de coups sur le fréquencemètre. Il se déroule de façon tout à fait asynchrone avec le programme de mesure. Son rôle consiste à vérifier la précision de la rampe de tension d'analyse et sa linéarité. Il sonde de temps en temps la valeur de tension d'analyse affichée sur le voltmètre de précision (6 digits et demi) et la compare à la valeur attendue pour le point mesuré. En cas de désaccord, il peut intervenir de différentes façons.

- Si le désaccord est inférieur à une valeur critique (dépendant de l'incrément entre deux points de mesure), il rend compte au programme parent et lui envoie la valeur du désaccord. Le programme parent incrémente un compteur d'apparitions de désaccords. Si le nombre d'événements est supérieur à une limite (proportionnelle au nombre de spectres mesurés) le programme parent lance une sauvegarde des mesures sur un fichier sur disque et engage la procédure d'arrêt des mesures. Dans le cas contraire, le programme parent interrompt le programme de mesure et lance un programme de correction des valeurs binaires de rampe en mémoire **XPSCOR** qui additionne à toutes les valeurs de la rampe la valeur binaire correspondant au désaccord constaté. Le programme de mesure est alors relancé au point où le désaccord a été rencontré.
- Dans le cas où la valeur du désaccord est supérieur à la valeur critique, le programme parent en est informé et engage immédiatement la procédure d'arrêt de la mesure après avoir rendu compte à l'opérateur.

XPSTRA trace le spectre accumulé à la fin de chaque cycle de mesure.
XPSSAV sauvegarde l'ensemble de la zone commune tous les 20 spectres.

La fin de l'exécution du programme de mesure déroute le programme parent sur la procédure d'arrêt de la session de mesure. Dans cette phase, le programme parent interrompt l'exécution des autres programmes et les retire de la mémoire. Il rend compte à l'opérateur.

En fonction du résultat des mesures, l'opérateur peut choisir de tracer le spectre sur une table traçante et de le sauvegarder sur disque. Le programme de sauvegarde envoie automatiquement le fichier vers l'ordinateur central pour un traitement ultérieur.

Cet ensemble de programmes permet une automatisation poussée de la mesure.

4.3.4 L'analyseur; stabilité de la rampe de tension

Les exigences de stabilité pour les énergies délivrées à l'analyseur sont assez sévères. L'analyseur mesure le nombre d'électrons d'énergie cinétique E à ΔE près; la valeur ΔE est fixée par le mode de fonctionnement qui commande les tensions des différentes parties de l'optique électronique. Celle-ci est constituée de deux lentilles d'entrées (focalisation et retard), d'un diaphragme et des deux hémisphères d'analyse. Les tensions ont la référence U variable. La tension U (tension d'analyse directement transposable en énergie d'analyse $E = -eU$) est fournie par une rampe de 0 à 10V qui alimente un amplificateur de haute tension de gain 20 ou 200 suivant la gamme d'analyse. La commande par ordinateur décrite plus haut est spécifiquement destinée à améliorer le système fourni par le constructeur. Sur la version standard, aucune commande par ordinateur n'était prévue. De plus, nous avons découvert à l'usage que l'indication de tension fournie (lecture de la tension d'analyse après division par 100) était instable à plus de 300meV. En ayant recours à notre double réglage (grossier et fin) et en réduisant le mieux possible toutes les contributions au bruit sur cette rampe, nous avons obtenu une déviation standard de 30mV au pire sur la gamme de 0 à 1100V. Cette valeur est contrôlée quotidiennement. Par contre lors des mises sous tension, nous avons remarqué des fluctuations qui peuvent atteindre 150meV par rapport à la valeur de tension d'analyse désirée. Ceci peut être dû à l'imprécision d'un demi bit de poids le plus faible du convertisseur "réglage grossier" ou à des problèmes de masse entre l'ordinateur et le bâti. La calibration quotidienne nous permet d'écarter ces sources d'erreurs.

4.4 Le montage de photoémission angulaire

La chambre d'analyse était dans ce cas celle de P.K.Larsen¹³. Couplée à la ligne A61 du synchrotron ACO du L.U.R.E. (Orsay, France) par un monochromateur à réseau toroïdal en incidence rasante, elle est pompée dans la gamme 10^{-10} Torr par une pompe ionique de 400l/s associée à des panneaux cryogéniques. l'analyseur hémisphérique (VG) peut tourner autour de l'échantillon dans la chambre en métal a-magnétique. Cet ensemble offre la souplesse du rayonnement synchrotron⁴⁷. La résolution atteinte en énergie est de 250 meV sur la gamme de 0 à 100eV; la résolution angulaire angle est de 2° . Les seuls désavantages de cette source de rayonnement proviennent de sa gamme assez limitée en énergie et de l'existence d'harmoniques transmises par le monochromateur. L'échantillon possède les mêmes degrés de liberté que dans la chambre de photoémission conventionnelle. La chambre de P.K.Larsen permet de plus l'épitaxie aux jets moléculaires de l'arséniure de gallium, contrôlée in situ par diffraction rasante d'électrons de haute énergie (RHEED).

L'échantillon peut être chauffé par un système à bombardement électronique comparable à celui montré sur la Figure 8 page 25. La température est mesurée par un pyromètre à $5\mu\text{m}$. Elle atteint 500°C en une minute environ.

Le système de photoémission est géré par un miniordinateur P857.

Deuxième Partie. Moyens d'interprétation des résultats

Plusieurs étapes conduisent à la compréhension fine des spectres obtenus par photoémission. Comme nous l'avons indiqué dans les paragraphes précédents, différents effets d'origine physique ou purement instrumentale contribuent à cacher l'information recherchée. Nous devons donc extraire de nos données expérimentales l'information qui nous intéresse. Dans ce chapitre nous décrivons les méthodes de décomposition des spectres de niveaux de cœur que nous avons étudiées et utilisées. Les déplacements chimiques des niveaux de cœur sont pour nous une information précieuse mais qui n'a de sens que s'il existe une certaine unicité des composés correspondants à un déplacement de niveau de cœur donné. Nous discutons cette question dans un deuxième paragraphe ainsi que les possibilités de calcul de ces déplacements. Enfin, l'étude des bandes de valence nécessite la confrontation des résultats expérimentaux avec des calculs théoriques. Ceci a été fait en utilisant des méthodes de liaisons fortes que nous développons brièvement dans le troisième paragraphe.

Chapitre 5. Déconvolution des spectres de niveaux de cœur

Nous présentons ici successivement les deux méthodes de décomposition des spectres que nous avons utilisées pour ce travail. Nous avons exposé au chapitre 2 les sources de détérioration du signal. Pour une fenêtre de mesure assez petite pour qu'un seul niveau contribue au signal de photoémission, les différents élargissements peuvent être supposés constants. De la sorte, le spectre mesuré est une formule de convolution:

$$s = c \otimes d \otimes g \otimes l \otimes q \otimes f + b \quad (5.1)$$

où

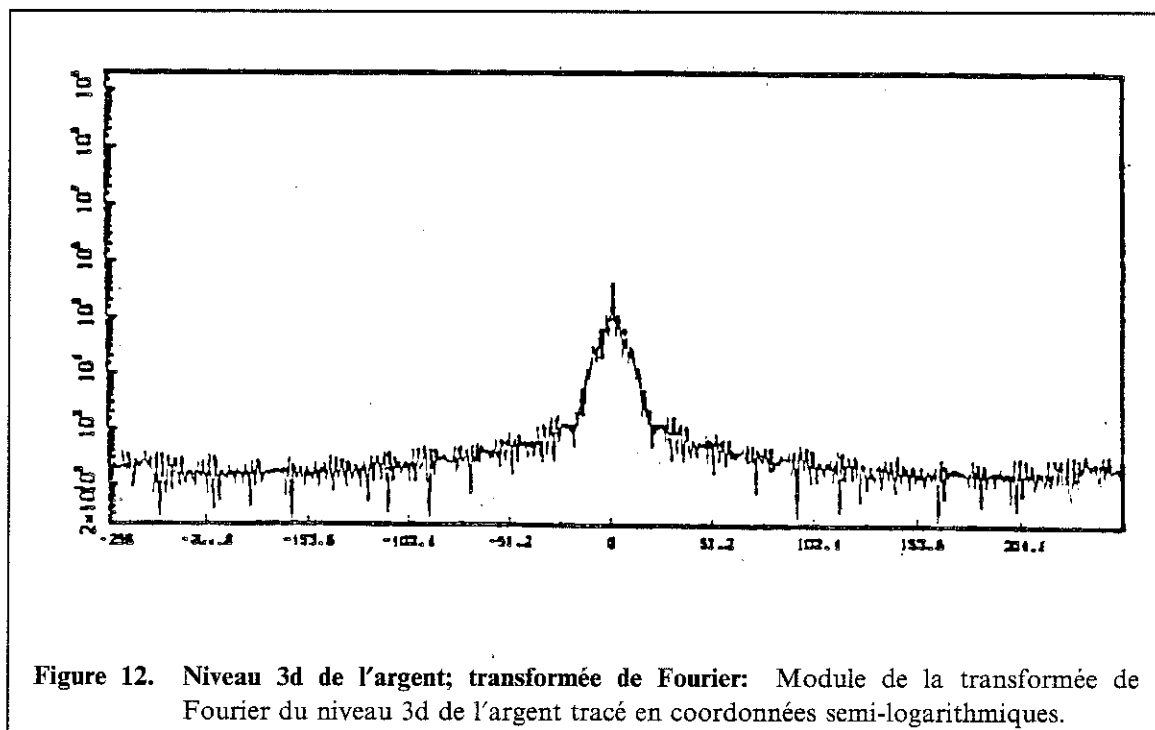
- c est l'information chimique recherchée (position d'une composante de spin donné du niveau étudié),
- d représente le dédoublement dû à l'interaction spin-orbite,
- g est la résultante de tous les élargissements gaussiens (le produit de convolution conserve les gaussiennes)
- l est la résultante de tous les élargissements lorentziens (le produit de convolution conserve les lorentziennes),
- q est la fonction représentant le spectre de la source de rayons X,
- f est le fond d'électrons secondaires dus aux processus inélastiques et
- b est le bruit de mesure (bruit de Poisson).

Plusieurs méthodes de décomposition sont alors possibles. L'idée la plus directe consiste à transformer le produit de convolution en produit simple par transformation de Fourier. Cette approche est utilisable pour des signaux stationnaires. On est alors amené à effectuer des divisions et des opérations de filtrage. Ces méthodes, intrinsèquement très directes et très puissantes, présentent toutefois des limitations et ne sont pas applicables à toutes nos mesures. Nous nous plaçons devant un problème mal conditionné du fait de la présence de bruit sur les données. Nous analysons dans le premier paragraphe la méthode par entropie maximum et nous dégagerons certains conseils expérimentaux pour son utilisation. Nous étudierons aussi l'effet d'un choix erroné des fonctions de déconvolution.

Dans les cas où la déconvolution dans l'espace de Fourier est inapplicable on est ramené à une décomposition dans l'espace direct par reconstruction d'un spectre modèle et par approche du spectre expérimental par moindres carrés. On s'affranchit ainsi des problèmes créés par l'échantillonnage des données et aussi de ceux issus de l'utilisation d'une expression théorique en produit de convolution. Mais de nouveaux problèmes apparaissent:

- non-unicité de la solution,
- choix a priori du nombre de contributions au spectre final,
- influence des choix initiaux des positions et des intensités des niveaux de cœur,
- possibilité d'obtenir des résultats sans signification physique (contributions négatives par exemple).

5.1 Méthode de filtrage à entropie maximum



L'utilisation de la transformée de Fourier est dictée par la forme théorique des spectres de photoémission. Elle permet aussi de séparer les variables d'une façon intéressante (Figure 12). Par exemple, les termes de haute fréquence sont dominés par le bruit blanc. Les termes de basse fréquence montrent, sur un profil gaussien, de petites oscillations caractéristiques de la transformée de Fourier des pics deltas dont nous recherchons la position et l'intensité.

Nous discuterons les conditions d'application puis les limitations de cette méthode.

Nous reportons le lecteur à l'annexe B pour la description détaillée de la méthode de déconvolution par entropie maximum dans l'espace de Fourier.

5.1.1 La démarche de déconvolution

Introduisons tout d'abord les différentes étapes du traitement:

Il est nécessaire de retrancher le fond d'électrons secondaires de façon à ce que les deux extrémités du spectre soient à la même hauteur. En effet, la transformation de Fourier discrète et sa transformation inverse périodisent implicitement le signal. Au cas où les deux extrémités ne seraient pas alignées, des termes de haute fréquence seraient artificiellement introduits dans la transformée de Fourier et perturberaient le résultat. Pour bien réussir cette étape, il faudrait connaître le spectre de pertes d'énergie électronique. Or, ce spectre dépend du substrat et de l'état de la surface. Nous sommes donc réduits à supposer pour la simplicité que le spectre de pertes d'énergie électronique est constant à partir du pic élastique⁵⁵. On peut retrancher le fond d'électrons secondaires par une méthode analytique de calcul du produit de convolution du spectre idéal et d'une fonction "fond continu". La fonction fond continu dans sa forme la plus simple est donnée par

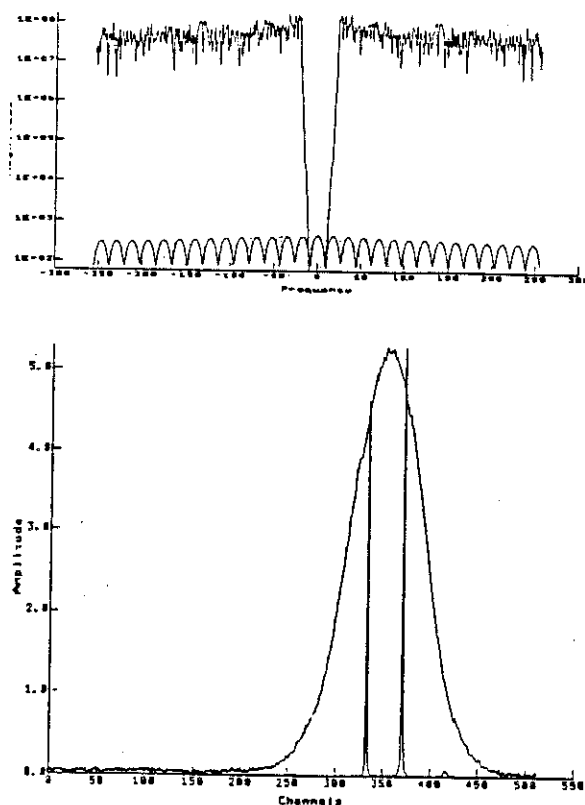


Figure 13. Niveau 3d de l'arsenic; déconvolution:

- a: Résultat de la division de la transformée de Fourier d'un spectre 3d de l'arsenic par la transformée de Fourier du produit de convolution d'une gaussienne de 900meV de large et d'une lorentzienne de 600meV de large. La courbe oscillante est le résultat du filtrage par entropie maximum de ce spectre.
- b: Résultat dans l'espace direct du filtrage par entropie maximum de la fonction présentée en a.

$$f(E) = \delta(E) \mathcal{Y}(E)$$

où $\mathcal{Y}$ est la fonction de Heaviside renversée sur l'axe des x:

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}(E) &= 1 \text{ pour } E < 0 \\ \mathcal{Y}(E) &= 0 \text{ pour } E > 0 \end{aligned}$$

Le retrait du fond continu se ramène alors simplement à la soustraction au spectre d'une fonction proportionnelle à l'intégrale du spectre sans fond continu. Une méthode itérative permet de retrancher du spectre expérimental un fond qui est de plus en plus proche de l'intégrale du spectre sans fond continu.

On peut alors aborder à proprement parler les phases de déconvolution. On commence par effectuer la division de la transformée de Fourier du spectre par la transformée de Fourier du produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Une incertitude peut exister sur les largeurs des deux fonctions de déconvolution. La fonction représentant la source est incluse dans

ces deux fonctions. Si ceci est tout à fait satisfaisant pour une source monochromatique (répartition gaussienne), on peut tout de même mettre en doute la validité de cette simplification pour une source non-monochromatique. Nous discuterons ce point dans la suite de ce chapitre. Après la division dans l'espace de Fourier, les termes de haute fréquence du résultat divergent (Figure 13a). Il est nécessaire d'utiliser un filtre. En raison de la haute résolution voulue sur le résultat par rapport aux élargissements (gaussien et lorentzien) contenus dans le signal, les méthodes classiques de filtrage qui utilisent un gabarit dans l'espace de Fourier pour annuler les composantes génératrices de bruit sont inaptes à produire un résultat utilisable. Elles conduisent dans les cas qui nous intéressent à l'addition d'**oscillations** sur le résultat dues à des raideurs trop importantes du gabarit, et à des **largeurs de pics** excessives dues à la perte de l'information en haute fréquence. Elle ne contiennent aucune contrainte naturelle pour donner un résultat **positif**. Il est nécessaire de recourir à des techniques de filtrage plus élaborées. Les premiers termes de la transformée de Fourier du résultat que nous recherchons sont supposés connus exactement. Il est intéressant d'essayer de prédire la suite de termes de haute fréquence la plus compatible avec les premiers termes du résultat (supposés connus). La technique de prolongement du spectre par entropie maximum introduit le moins de corrélations parasites dans le signal; c'est celle que nous avons adoptée. Nous avons utilisé le théorème d'équivalence⁵⁸ entre la maximisation de l'entropie et l'élaboration d'un filtre autorégressif. Ceci n'est possible que si le signal que nous traitons est la fonction d'autocorrélation d'un signal x_n fictif. Le filtrage par entropie maximum à proprement parler consiste alors à rechercher parmi toutes les suites x_n dont les premiers termes de l'autocorrélation coïncident avec les termes de basse fréquence de la Figure 13a, celle qui ait l'entropie maximum^{56,57}. L'approche alternative que nous avons employée fait l'hypothèse, pour le signal auxiliaire x_n , d'un modèle autorégressif. On détermine les paramètres du modèle par ajustement aux moindres carrés des premiers termes de l'autocorrélation, en imposant une récursion de type Levinson (voir annexe B) dans la calcul. On obtient ainsi la fonction de la Figure 13b. Il est important de noter que l'on reproduit bien ainsi la périodicité contenue dans le signal mais que la hauteur relative des oscillations peut être modifiée par ce traitement. On doit donc s'attendre à obtenir une information sur la position des pics mais plus difficilement sur leur intensité. L'utilisation de la transformée de Fourier et du théorème d'équivalence font implicitement des hypothèses sur le signal:

1. Le signal doit être stationnaire,
2. Le résultat de la division de la transformée de Fourier de la mesure de photoémission par celle des différents élargissements doit être une fonction d'autocorrélation.

5.1.2 Discussion des conditions d'application de l'approche par filtre autorégressif

5.1.2.1 Stationnarité du signal

Le signal de photoémission n'est pas stationnaire à l'échelle microscopique. La chaîne d'acquisition comporte un spectromètre qui analyse les électrons en énergie; il est suivi par un système d'amplification et de comptage. Ce système comporte un multiplicateur d'électrons; pour un électron incident, 10^6 électrons sortent du multiplicateur; à ce niveau de la chaîne, la statistique est identique à celle des photoélectrons à leur sortie de l'échantillon. Suit alors un prémultiplicateur et un intégrateur dont la constante de temps minimum est 20ms. Les taux de comptage varient entre 10^2 cps et 10^6 cps; dans les basses gammes, une accumulation de 100 mesures par point en énergie est nécessaire pour que le signal soit notablement supérieur au bruit. On peut donc en déduire qu'un point de mesure représente en général au moins 200 photoélectrons. Dans ces conditions, le signal est très probablement stationnaire. Nous avons pu vérifier la stationnarité du signal en effectuant plusieurs mesures à des nombres d'accumulation variables. Aucune différence n'a pu être observée en dehors du rapport signal sur bruit. Il serait peut-être intéressant de pouvoir effectuer des mesures sur des appareils à haute intensité de photons de façon à étudier les effets de non-stationnarité éventuels.

5.1.2.2 Assimilation de la transformée de Fourier à une autocorrélation

Dans l'espace direct, le résultat de la déconvolution doit être une série de pics deltas. Il peut donc être assimilé à la densité spectrale de puissance d'un signal x_n (à valeurs complexe) fictif. Dans l'espace de Fourier, le résultat du filtrage que nous voulons opérer doit donc être l'autocorrélation de ce signal. Nous avons vérifié que la transformée de Fourier divisée par les différents élargissements avait quelques-unes des propriétés d'une fonction d'autocorrélation:

- elle a la symétrie hermitienne,
- la valeur au canal 0 est de module supérieur ou égal à celle de tous les autres canaux

Notons que ceci est vrai pour la photoémission des niveaux de cœur qui sont des pics deltas; le cas des bandes de valence est très différent de ce point de vue et ne pourra pas être traité à l'aide d'un filtre autorégressif.

5.1.3 Choix de l'ordre du filtre

Le choix de l'ordre du filtre autorégressif peut se faire de multiples façons, aucune n'ayant un réel avantage par rapport aux autres. Nous avons cherché à nous servir de ce que nous connaissons sur la nature du signal de photoémission pour nous aider dans ce choix.

La plupart des niveaux de cœur se dédoublent en deux composantes de spin total différent. Un niveau 3d a ainsi sa dégénérescence diminuée par l'interaction entre le moment cinétique de spin et le moment cinétique orbital en un niveau de spin total 5/2 comportant 6 électrons et un niveau de spin total 3/2 comportant 4 électrons. On doit donc trouver un appariement des pics de déconvolution dans un rapport 3/2 en intensité. Nous avons déjà dit que l'intensité était mal reproduite par la méthode d'entropie maximum. Toutefois, le simple fait qu'il faille trouver les spectres regroupés deux par deux est en général suffisant pour choisir l'ordre optimal. En effet, pour un ordre trop faible, les oscillations de la transformée de Fourier dues au dédoublement spin-orbite sont à des périodes trop grandes pour être bien intégrées dans le filtre autorégressif. Aux ordres trop importants, le bruit prend une part prépondérante dans la construction du filtre et des pics supplémentaires que l'on ne peut pas classer par paires apparaissent. En utilisant cette approche, nous avons trouvé que sur des spectres où à l'œil, le bruit apparaissait vers le deuxième canal, l'ordre optimal se situait aux alentours de 10.

Nous avons cherché à évaluer les limites d'application de la méthode dans l'espace de Fourier par entropie maximum⁶⁰. En premier lieu, une erreur peut être faite sur les largeurs respectives de la gaussienne et de la lorentzienne. Nous avons étudié comment déterminer ces largeurs et l'effet des erreurs faites sur leur valeur. Les spectres sont mesurés dans une fenêtre finie et sont échantillonnés. Nous avons déterminé la fenêtre de mesure optimale en tenant compte des élargissements présents dans nos spectres. Il est aussi intéressant de savoir quelle est l'influence des satellites de la source de rayons X dans le cas des sources classiques. Nous détaillons ces quatre points dans les paragraphes suivants.

5.1.4 Evaluation des largeurs de gaussienne et de lorentzienne.

Nous supposons pour commencer que le spectre est bien représenté par la forme:

$$s = c \otimes d \otimes g \otimes l + b \quad (5.2)$$

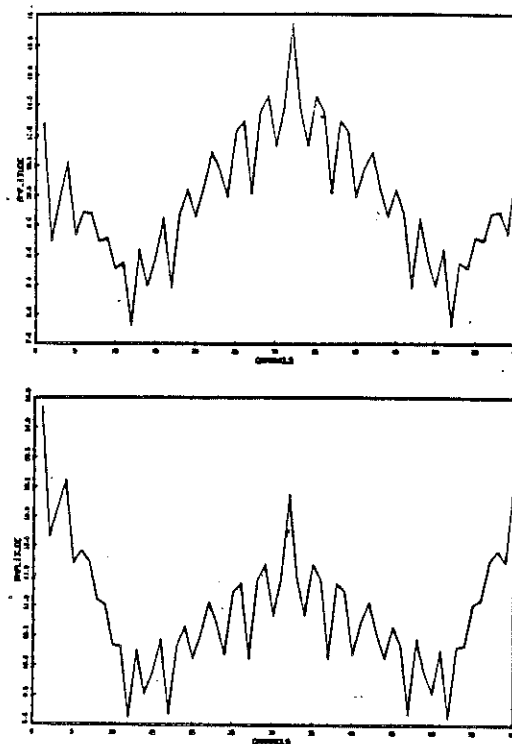
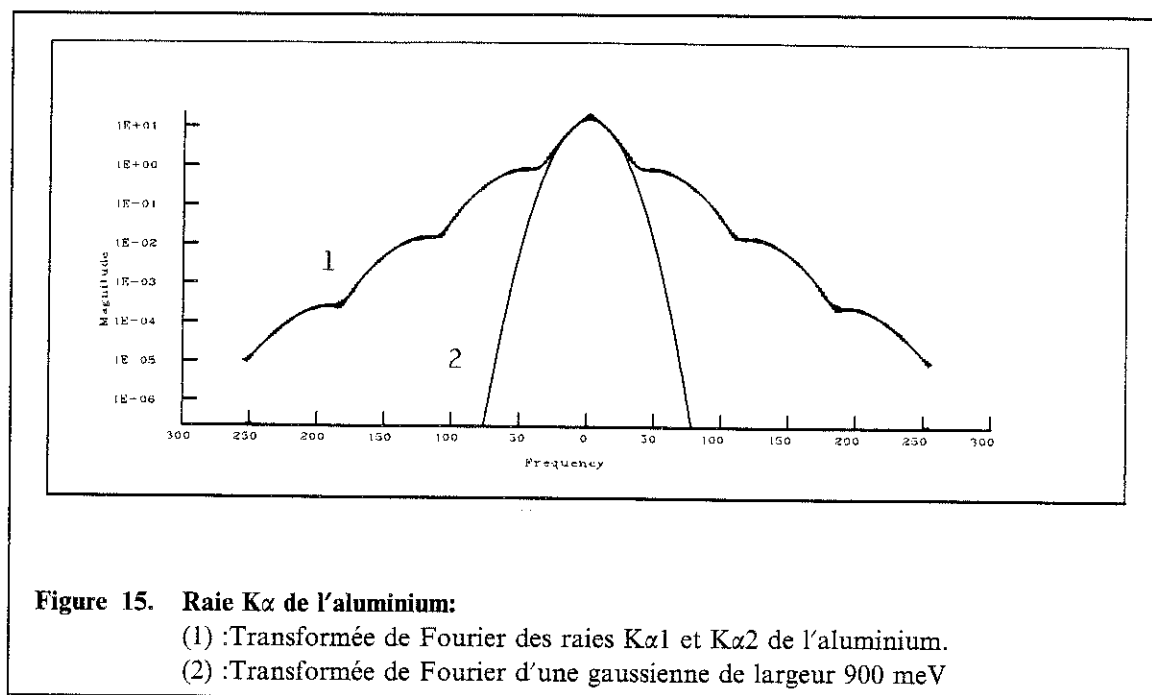


Figure 14. Choix de la gaussienne: Module de la transformée de Fourier du résultat de la déconvolution du spectre de la Figure 12 page 38 par des gaussiennes de largeur croissante.

où le fond continu a été retranché et où la fonction source a été intégrée dans la gaussienne et la lorentzienne. Dans un tracé semi-logarithmique le module de la transformée de Fourier d'une gaussienne est une parabole. Celui de la lorentzienne est une droite décroissante. Enfin (voir Figure 12 page 38), les pics deltas n'apparaissent que comme de petites oscillations sur le profil fixé par la gaussienne et la lorentzienne. Nous avons recherché la gaussienne par déconvolutions successives du spectre par des gaussiennes de largeur croissante. Le meilleur choix est fait lorsque la courbure moyenne de la transformée de Fourier du résultat s'inverse comme on le voit sur la Figure 14. Nous nous sommes bornés à estimer la courbure du résultat de façon tout-à-fait empirique. Le même processus peut alors être appliqué à la détermination de la lorentzienne, le critère étant alors d'annuler la pente de la zone de basses fréquences.

On trouve alors sur l'exemple présenté, une gaussienne de largeur 900 meV et une lorentzienne de largeur 590 meV. Ainsi la largeur de la raie $K\alpha_{1\&2}$ de l'aluminium (860 meV) qui est la source de rayonnement utilisée se retrouve en grande partie sous forme gaussienne.

Ceci peut paraître étrange en vertu du fait que chaque composante du rayonnement $K\alpha$ de l'aluminium a un profil lorentzien. De façon à éclaircir ce point, nous avons synthétisé les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de l'aluminium⁶¹. Nous avons tracé sur la Figure 15 le module de la transformée de Fourier de ces raies (courbe 1). On voit que cette fonction contient une courbure qui ne devrait pas être présente si l'élargissement correspondant avait été purement lorentzien. En fait la transformée de Fourier du spectre de rayonnement contient des oscillations produites par la transformée de Fourier des pics deltas des satellites. Nous pouvons alors comparer la courbe 1 de la Figure 15 à la courbe 2 qui est la transformée de Fourier d'une gaussienne de largeur 900 meV. On voit dans la zone de basse fréquence (qui est celle où le signal domine dans nos spectres de photoémission) que la gaussienne reproduit assez bien le premier lobe du rayonnement $K\alpha$ non monochromatisé de l'aluminium.



5.1.5 Effet des erreurs de largeurs de gaussienne et de lorentzienne.

La méthode exposée ci-dessus est facilement applicable lorsque la fréquence des oscillations dues aux pics deltas est grande devant la fréquence de coupure où apparaît le bruit. C'est le cas de l'argent 3d. Néanmoins, beaucoup de spectres de niveaux de cœur ont des décalages faibles devant la résolution globale comme sur la Figure 13. Ceci conduit à une fréquence d'oscillations qui peut être de l'ordre de la fréquence de coupure. On peut transposer la largeur de la gaussienne à partir de celle déterminée sur l'argent car les termes prépondérants dans la gaussienne proviennent de l'appareillage utilisé. La lorentzienne dépend entièrement du solide étudié. On peut chercher à la déterminer en faisant disparaître la rupture de pente en 0 de la transformée de Fourier après déconvolution. Mais dans tous les cas, on peut s'attendre à une assez forte incertitude sur la valeur de cette largeur.

On peut vérifier sans problème que le résultat de la division de la transformée de Fourier d'une gaussienne par celle d'une gaussienne plus étroite est toujours la transformée de Fourier d'une gaussienne. La même remarque peut être faite pour les transformées de Fourier des lorentziennes - qui sont des exponentielles d'une fonction linéaire décroissante de la variable. On s'attend donc à ce qu'une erreur par défaut sur l'une ou l'autre de ces largeurs ne perturbe pas le résultat de façon fondamentale excepté sur la finesse des pics. Nous avons pu vérifier ce fait en effectuant la déconvolution sur des spectres synthétisés - dont nous connaissons donc *a priori* les positions de pics. Les paramètres utilisés étaient tirés des résultats obtenus pour l'arsenic 3d oxydé sur le montage de photoémission classique. Nous montrons sur la Figure 16a le spectre initial (synthétisé) avec un rapport signal sur bruit de 100, sur la Figure 16b nous avons porté le résultat de la déconvolution par une gaussienne et une lorentzienne trop étroites chacune de 100 meV. En négatif, Figure 16c, les pics de départ (utilisés pour la construction du spectre) montrent un très bon accord obtenu par cette méthode. Le résultat est effectivement très stable pour les largeurs inférieures ou égales à celles contenues dans le spectre, comme on le voit sur la Figure 17. De fortes instabilités de position sont observées au delà des largeurs de lorentzienne et de gaussienne du modèle.

Ainsi, si cette étude peut nous donner confiance dans la méthode par transformée de Fourier, elle n'indique malheureusement pas l'erreur que l'on commet en assimilant la fonction de source à une gaussienne.

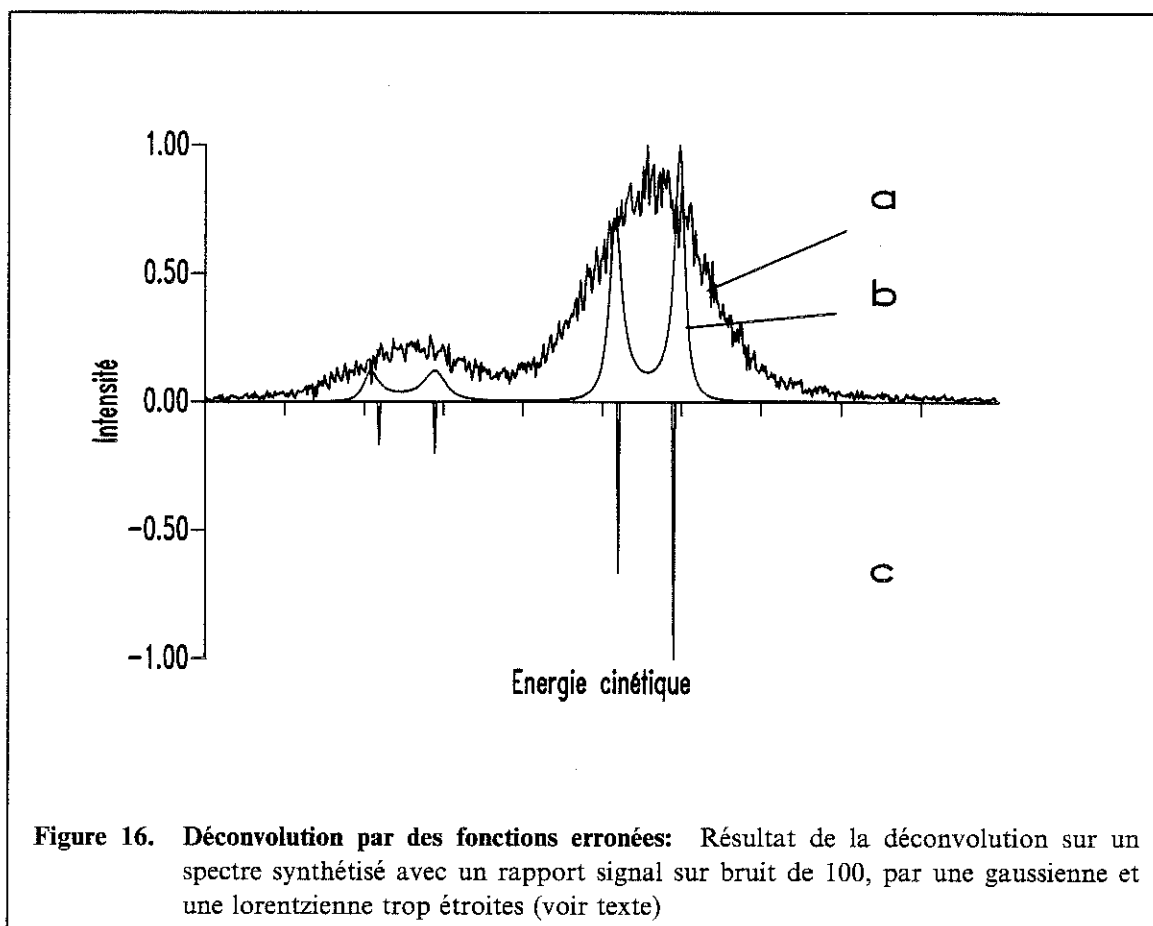


Figure 16. Déconvolution par des fonctions erronées: Résultat de la déconvolution sur un spectre synthétisé avec un rapport signal sur bruit de 100, par une gaussienne et une lorentzienne trop étroites (voir texte)

5.1.6 Effet de taille de la fenêtre de mesure et de calcul.

La transformation de Fourier et son inverse sont effectuées sur des signaux échantillonnés. Il faut donc tenir compte d'une périodisation implicite de ces signaux.

De façon à illustrer la dégradation éventuelle due aux effets de bords, nous avons tracé sur la Figure 18 page 46 la transformée de Fourier du produit de convolution non bruité des fonctions qui nous ont servi pour la construction de la Figure 16 page 44. La Figure 18a est ce que l'on obtient lorsque l'on effectue le produit de convolution sur la fenêtre de tracé; la Figure 18b a été obtenue en doublant la fenêtre pour la convolution mais en traçant le résultat sur la même fenêtre que la Figure 18a. On voit clairement que les termes de haute fréquence dus aux bords génèrent un signal qui peut contribuer de façon non négligeable pour les spectres mesurés avec un rapport signal sur bruit supérieur à ou de l'ordre de 1000. Il apparaît clairement qu'il faut trouver le bon compromis entre:

- une fenêtre **large** devant la largeur du pic (20 eV pour un pic de quelques électron-volts de large) qui permet de s'affranchir des problèmes de continuité du spectre et de ses premières dérivées aux bords de la fenêtre de mesure, et
- une fenêtre suffisamment **étroite** pour que l'énergie par intervalle de mesure permette d'observer des déplacements de niveaux de cœur de l'ordre de 100 meV.

Les spectres devraient donc être mesurés sur une fenêtre de 20 eV pour une résolution expérimentale (gaussienne) de 1eV. Or, dans le cas d'une source de rayons X conventionnelle, une fenêtre aussi large recouvre forcément les satellites du pic excité par les raies $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$ de la source. On re-

trouve donc pour un rayonnement non monochromatique un problème de continuité des spectres et de leur premières dérivées aux bords de la fenêtre.

Nous devons donc user de cette technique avec une extrême prudence sur l'appareillage de photoémission conventionnelle.

5.2 Méthodes de moindres carrés

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence des cas où le filtrage en transformée de Fourier ne pouvait pas être utilisé. De plus, la méthode de filtrage par entropie maximum ne donne pas d'information sur l'intensité des pics de photoémission. La décomposition des spectres dans l'espace direct permet une approche complémentaire. Nous nous en sommes servi dans deux buts:

- Pour les spectres mesurés au synchrotron, la déconvolution par moindres carrés permet d'obtenir les intensités des pics dont les positions sont au préalable déterminées par entropie maximum. La réduction du nombre de paramètres variables rend alors la technique de moindres carrés beaucoup plus fiable.
- Pour les spectres non-monochromatisés où les méthodes dans l'espace de Fourier sont difficilement applicables comme nous venons de le voir, la méthode de moindres carrés est la seule que l'on puisse utiliser. Il faut alors exercer la plus grande prudence quant au résultat.

Les étapes sont les suivantes:

1. Retrait du fond d'électrons secondaires par la même méthode que celle décrite dans l'annexe.
2. Choix du nombre de composantes élémentaires contenues dans le spectre expérimental.

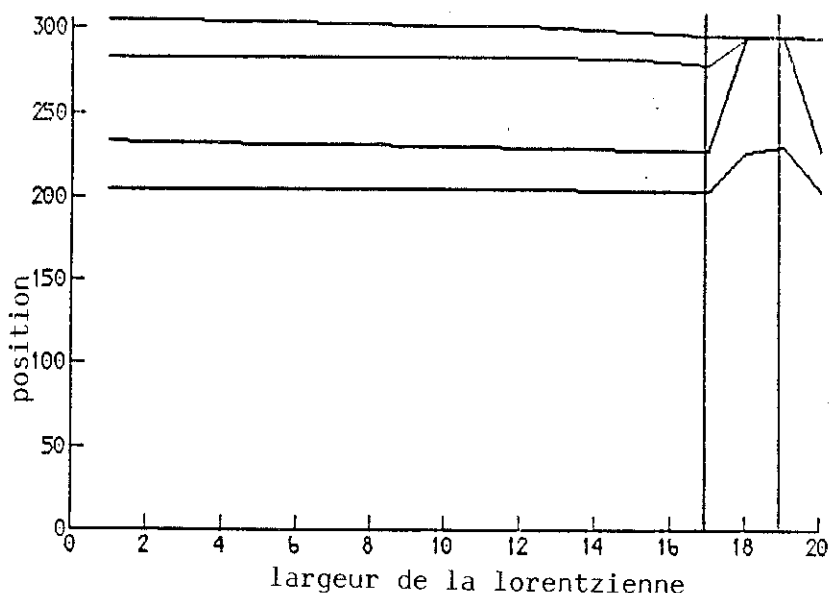


Figure 17. Stabilité de la déconvolution: Position en canaux des pics trouvés dans la déconvolution du spectre semblable à celui de la Figure 16 avec la bonne gaussienne en fonction de la largeur de lorentzienne sur une fenêtre de 20eV. Les traits verticaux correspondent aux largeurs de lorentzienne de l'oxyde et du substrat respectivement.

3. Construction d'un spectre modèle; choix des paramètres fixes et des paramètres variables.
4. Définition et calcul d'une fonction à optimiser:
 - fonction erreur,
 - fonction χ^2 ,
 - entropie,
 - etc...
5. Optimisation de la fonction par une technique de déplacement dans l'espace des paramètres utilisant un simplexe.

Plusieurs étapes font intervenir **un choix fait par l'expérimentateur**. Il est clair que chacun de ces choix peut être source d'erreur sur le résultat. En particulier, le choix de la fonction à optimiser est difficile. L'idéal serait de disposer d'une fonction convexe -possédant donc un seul maximum. C'est le cas de l'entropie. Des techniques de maximisation de l'entropie sous la contrainte de maintenir la fonction χ^2 dans des bornes acceptables ont été utilisées avec succès dans de nombreux types de problèmes⁶². Elles conduisent à de gros calculs. Dans ce travail nous avons préféré minimiser une norme euclidienne (moindres carrés) bien qu'elle puisse présenter plusieurs minima locaux et que le minimum absolu ne corresponde pas forcément à la vraie solution du problème.

Le résultat de ces décompositions doit impérativement être soumis à une critique poussée. Les critères que nous possédons pour juger du résultat sont les suivants:

- dans les cas où la déconvolution dans l'espace de Fourier est possible, correspondance entre les positions des pics trouvés par les deux méthodes,
- stabilité du résultat en fonction des choix initiaux des paramètres,
- cohérence entre les résultats obtenus en surface et en volume d'un même échantillon - il faudra alors prendre garde aux effets de diffraction lorsque la sensibilité à la surface est obtenue par inclinaison de l'échantillon,

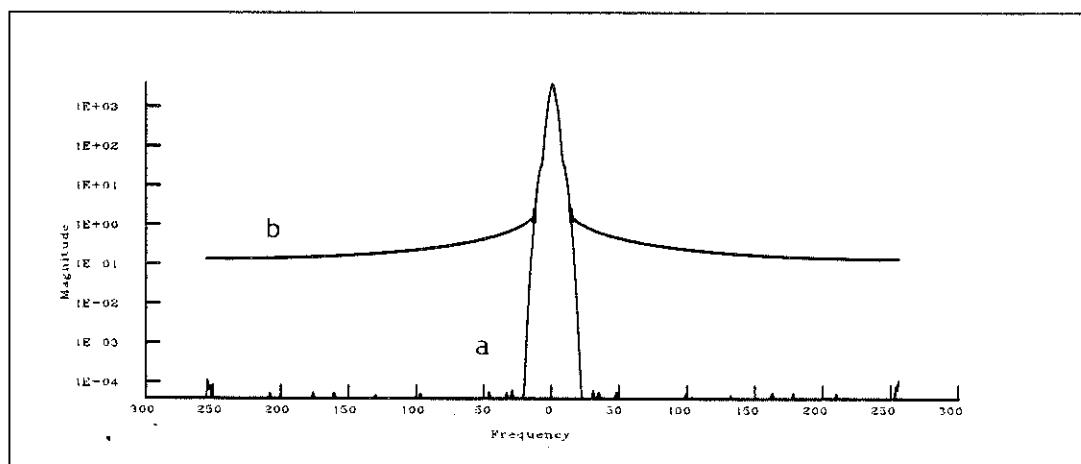


Figure 18. Effet de bords: Effet des discontinuités des spectres aux bords de la fenêtre sur la transformée de Fourier.

- a: Transformée de Fourier de l'arsenic 3d sur une fenêtre de 20 eV,
 b: Transformée de Fourier sur une fenêtre de 10 eV.

- cohérence des résultats obtenus sur plusieurs niveaux de cœur.

Une mention particulière doit être faite pour le cas des spectres mesurés avec une source non-monochromatique. De façon à éviter les problèmes créés par la présence des satellites de la raie d'excitation nous avons choisi dans ces cas d'utiliser comme composantes élémentaires dans la décomposition de nos données, les spectres de volume mesurés sur des échantillons propres. Nous avons noté dans la plupart des cas une diminution importante de la sensibilité aux conditions initiales.

Notons qu'une façon de s'affranchir du recours à des techniques de déconvolution consiste à améliorer la résolution expérimentale. L'utilisation d'un monochromateur est à cet égard une aide précieuse. De façon à ne pas diminuer le rapport signal sur bruit et, par voie de conséquence, les durées d'accumulation il est alors nécessaire d'associer l'utilisation du monochromateur à celle d'une détection parallèle à la sortie de l'analyseur. Nous n'avons pas disposé d'un tel appareil durant cette étude. Néanmoins des essais de mesures faits chez les constructeurs de tels appareils sur les mêmes échantillons que ceux étudiés au LEP ont confirmé au moins qualitativement les résultats des déconvolutions faites sur nos spectres de photoémission conventionnelle. La résolution ultime de 0.56eV sur ces appareils impose toujours une décomposition numérique des spectres. Remarquons que même avec un appareil idéalement résolu les spectres resteront élargis par la forme de raie naturelle du pic de photoémission.

Nous avons porté dans le tableau 3 la comparaison des différentes méthodes de traitement dans deux cas:

- un système sans monochromateur utilisant une source à l'aluminium,
- un système doté d'un monochromateur réduisant la largeur de la raie de l'aluminium à 0,6 eV et absorbant entièrement les raies parasites.

Dans les deux cas il est supposé que l'on peut atteindre un rapport signal sur bruit de l'ordre de 500 dans un temps de mesure non prohibitif. La méthode aux moindres carrés suppose que l'on a utilisé un spectre expérimental "parfait" comme composante de base.

	Méthode	Nombre de pics	Position des pics	Intégrale des pics	Largeur gauss. err.		Largeur lorentz. err.		Stabilité résultat
S a n s m o n o c h r .	Visuel	?	?	- - -	- - -		- - -		
	Moindres carrés	A fixer	+ + + 50meV	+ + +	- -	forte ?	- -	forte ?	+ +
	Entropie maximum	Obtenu. Peut être non physique	- 50 à 300meV	- - -	+ +	50meV	+ +	50meV	- - -
A v e c m o n o c h r .	Visuel	Dépend des dépl. observés	id.	- - -	- - -		- - -		
	Moindres carrés	A fixer	+ + +	+ + +	- -	Forte ?	- -	Forte ?	+ +
	Entropie maximum	Obtenu. Peut être non physique. Décision possible.	- 50meV	- - -	+ +	50meV	+ +	50meV	+ + +

Tableau 3. Comparaison des techniques de déconvolution

En résumé, deux techniques de déconvolution ont été utilisées. La division dans l'espace de Fourier associée à un filtrage par entropie maximum fait intervenir le moins de choix *a priori* de la part de l'expérimentateur. Elle n'est toutefois facilement applicable que pour des spectres obtenus avec un rayonnement monochromatique. Elle est donc utile pour les spectres mesurés au synchrotron. Nous pouvons aussi l'appliquer dans quelques cas simples (arsenic ou gallium sur une surface propre) avec une source non monochromatique. On dispose de critères objectifs pour tester la vraisemblance du résultat. Toutefois, la technique la plus aisément applicable pour une source non monochromatique reste l'ajustement des données expérimentales par un modèle. Nous avons réduit la sensibilité du résultat au choix des paramètres initiaux en utilisant des spectres expérimentaux pour construire le modèle. Ces spectres ont pu être caractérisés par entropie maximum avant d'être retenus pour la méthode d'ajustement. Plusieurs mesures complémentaires (sensibles au volume ou à la surface, différents niveaux de cœur, évolution en fonction de différents traitements) sont nécessaires pour obtenir un résultat assez fiable. L'évaluation des techniques par transformée de Fourier pour la déconvolution des spectres de photoémission a permis de mettre en évidence le gain apporté par un monochromateur. Plus encore que l'augmentation de la résolution, c'est la réduction de l'intensité des pics parasites qui font l'intérêt d'un monochromateur. La perte d'intensité de photons est telle qu'il faut associer le monochromateur à un système de détection plus rapide qu'un simple multiplicateur d'électrons. Notre étude a abouti sur le plan pratique à l'achat d'un système de photoémission avec une source monochromatisée dans les derniers mois de cette thèse.

Chapitre 6. Calculs des déplacements chimiques sur les matériaux III-V

La technique de l'ESCA est fondée sur l'idée qu'il existe une relation presque biunivoque entre un composé donné et une énergie de liaison de niveau de cœur. En admettant ce principe, on cherchera à associer un composé à une énergie de liaison d'un niveau de cœur donné.

Depuis les papiers originaux de K.Siegbahn⁴⁰, différentes démarches ont été proposées. Nous essaierons de discuter celles qui peuvent être utilisées sur les matériaux III-V en particulier et de proposer quelques idées personnelles sur ce sujet. Nous étudierons plus particulièrement une approche de ce problème dans un formalisme de liaisons fortes. Peut-être n'est-il pas inutile de préciser un point qui est une source fréquente d'erreurs dans la littérature sur les énergies de liaison de niveaux de cœur: c'est le problème de la référence des énergies.

6.1 Référence des mesures, référence des calculs. nécessité de se limiter à des positions relatives des niveaux de cœur

Un spectre de photoémission donne la densité d'électrons en fonction d'une énergie reliée à l'énergie cinétique des électrons.

6.1.1 Echantillon conducteur

Dans le cas d'un échantillon conducteur, le niveau de Fermi en surface est aligné avec le niveau de Fermi du volume. C'est dire qu'il est en général au potentiel 0 (potentiel de la terre). L'électron est photoémis avec une énergie cinétique:

$$K = \hbar\omega - E_L^{\text{Val}} + e\phi - (E_F - E_V) \quad (6.3)$$

où

- $\hbar\omega$ est l'énergie du photon,
- E^{Val} est une énergie référencée par rapport au maximum de la bande de valence,
- E_L est l'énergie de liaison du niveau de cœur
- $E_F - E_V$ est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence dans le cas d'un semi-conducteur, 0 dans le cas d'un métal,
- $-e\phi$ est la barrière d'énergie potentielle correspondant au travail de sortie.

L'analyseur d'énergie électronique est une fenêtre ΔE qui flotte à la tension d'analyse réglable U référencée par rapport à la terre. A l'énergie d'analyse $E = -eU$ doit être ajoutée l'affinité électronique de l'analyseur, χ_M . L'énergie cinétique des électrons analysés doit donc satisfaire la relation:

$$K - e\phi = -eU + \chi_M \quad (6.4)$$

L'énergie d'analyse peut alors être écrite en combinant (6.3) et (6.4):

$$-eU = \hbar\omega - E_L^{\text{Val}} - (E_F - E_V) - \chi_M \quad (6.5)$$

On peut faire deux constatations:

- le travail de sortie de l'échantillon (conducteur) n'intervient pas dans le spectre de photoémission,
- une fois calibrée l'affinité électronique de l'analyseur, **la référence naturelle de mesure est le niveau de Fermi** de l'échantillon. Pour un semi-conducteur, on pourra donc être sensible aux effets de courbure de bandes par le terme $E_F - E_V$.

6.1.2 *Echantillon isolant, gaz*

Dans le cas d'un échantillon isolant, voire d'un gaz, le niveau du vide est aligné avec celui de la chambre qui contient l'échantillon. L'expression (63) devient:

$$K = \hbar\omega - E_L^{\text{Vide}} \quad (6.6)$$

où E_L^{Vide} est maintenant référencée par rapport au niveau du vide. L'énergie d'analyse et l'énergie cinétique sont reliées par:

$$K = -eU + \chi_M - \chi_P \quad (6.7)$$

où χ_P est l'affinité électronique des parois. L'énergie d'analyse devient alors:

$$-eU = \hbar\omega - E_L^{\text{Vide}} - \chi_M + \chi_P \quad (6.8)$$

$\chi_M - \chi_P$ peut être déterminé par une calibration indépendamment de l'échantillon. On voit donc que la référence naturelle est le niveau du vide.

6.1.3 *La référence dans les calculs*

Nous verrons plus loin que le niveau de Fermi n'est jamais une grandeur immédiatement déterminée par les calculs de densité locale par exemple. Pour le connaître il faut remplir les états électroniques. Dans un métal cela ne pose en général pas de problème insurmontable. Pour un semi-conducteur, par contre, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite. Sa position exacte est fixée par la nature et l'abondance des défauts du substrat. En volume, les impuretés responsables du dopage déterminent le niveau de Fermi. En surface, les états dus à la surface elle-même, pour lesquels la précision des calculs est souvent douteuse, fixent sa position. **La référence naturelle des calculs est soit le niveau du vide (théorique), soit le maximum de la bande de valence.** Notons ici que nous pourrions traiter les problèmes théoriques sur un semiconducteur non dopé. En effet les profondeurs des zones de charge d'espace sont très grandes devant une distance interatomique. Par contre, l'écrantage d'une charge ponctuelle se fait sur une distance très courte. On peut donc supposer les bandes plates près de la surface dans les calculs.

6.1.4 *Il vaut mieux mesurer des déplacements*

Il serait donc préférable de compléter les mesures de photoémission sur les solides par une détermination du travail de sortie de l'échantillon. La photoémission elle-même offrirait un moyen d'atteindre cet objectif. Il est possible en effet de mesurer le seuil de photoémission (c'est-à-dire l'énergie de photon minimum nécessaire pour extraire un électron du solide) ou bien le seuil des électrons secondaires (qui ont subi des collisions inélastiques et sortent de l'échantillon avec des énergies plus basses que leur énergie initiale). La première solution nécessite une source de lumière continue dans le proche ultra-violet (moins de 10eV). Le synchrotron est souvent nécessaire pour obtenir des section efficaces suffisantes. Même dans le cas où l'on dispose d'une telle source, la

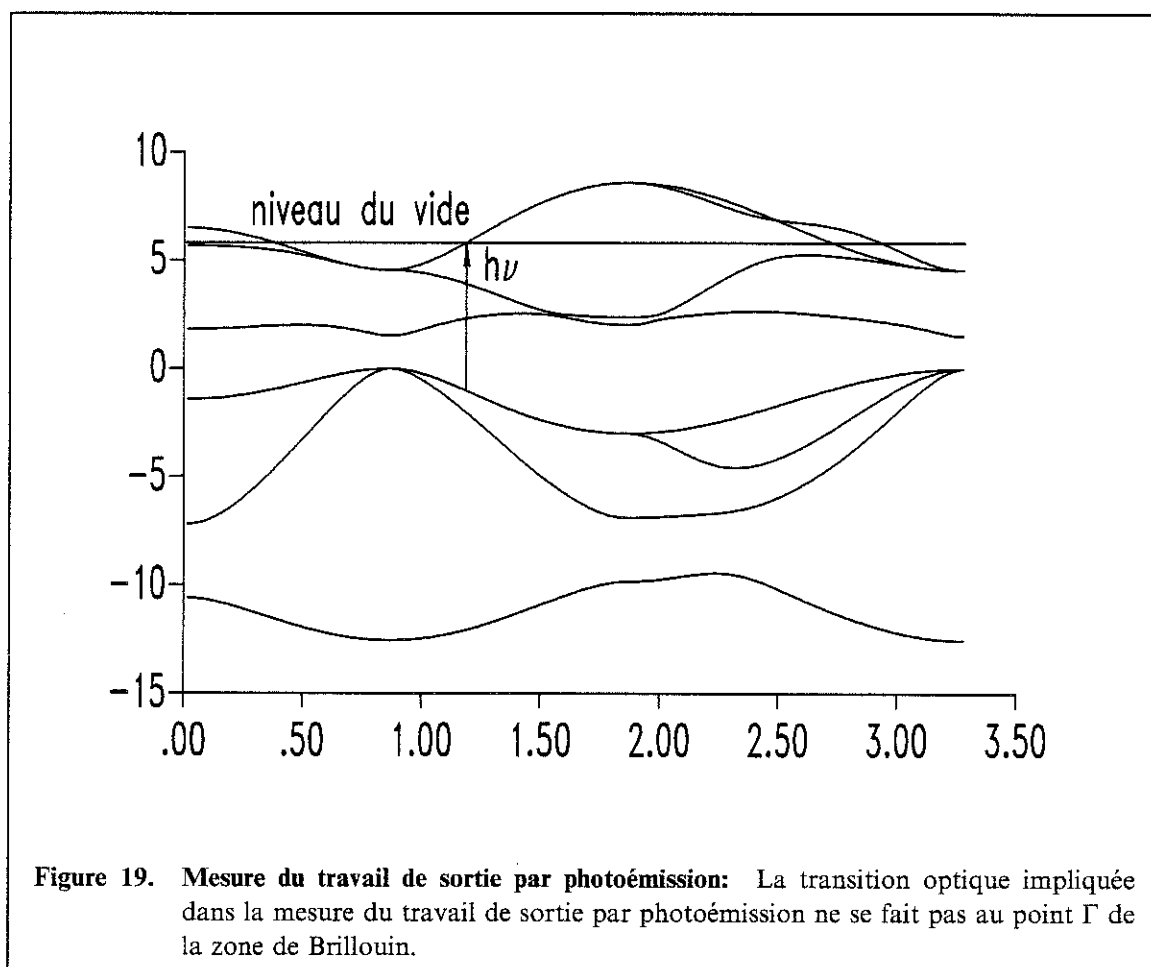


Figure 19. Mesure du travail de sortie par photoémission: La transition optique impliquée dans la mesure du travail de sortie par photoémission ne se fait pas au point Γ de la zone de Brillouin.

mesure est entachée d'une erreur difficile à évaluer. En effet l'énergie du vide correspond en général dans la structure de bandes à un vecteur d'onde non nul. Dans le modèle à trois étapes, la transition optique conserve le vecteur d'onde. Pour un semiconducteur en particulier, l'énergie de la bande initiale est inférieure à celle du point Γ (voir Figure 19). Dans ce cas, le seuil de photoémission $\hbar\omega_s$ est supérieur au travail de sortie réel $-\phi$.

La deuxième solution (chute des électrons secondaires) peut être appliquée à des expériences utilisant des sources de rayonnement discrètes. Elle est imprécise car la chute des électrons secondaires est assez douce.

D'autres méthodes de détermination du travail de sortie existent et sont couramment utilisées (sonde de Kelvin, émission thermoélectronique, etc...). Toutefois, elles conduisent à des résultats qui peuvent différer de quelques centaines de meV. La raison en est qu'elles ne mesurent jamais strictement la même grandeur physique (seuil de photoémission, travail de sortie moyen avec la sonde de Kelvin, minimum du travail de sortie en émission thermoélectronique). En outre, nous recherchons le travail de sortie d'un électron de forte énergie ($\lesssim 1500\text{eV}$). Compte tenu de sa vitesse, le photoélectron interagit différemment avec les autres électrons du matériau; cet aspect dynamique peut modifier sensiblement la barrière de surface.

La recherche de positions absolues de niveaux de cœur requiert donc des expériences complémentaires. Les mesures de photoémission durent assez longtemps. Or, on désire contaminer aussi peu que possible les surfaces étudiées. Compte tenu également du risque d'erreurs dû aux imprécisions inhérentes à la détermination du travail de sortie, nous avons choisi de ne pas référencer les spectres par rapport au niveau du vide.

Les estimations théoriques que nous proposerons ne seront donc que des variations de positions de niveaux de cœur d'un corps donné d'un constituant à un autre. Nous appellerons ces variations des décalages chimiques ou des déplacements chimiques des niveaux de cœur.

6.2 Démarches par analogie

Devant la complexité du problème posé par l'évaluation quantitative des déplacements de niveaux de cœur, de nombreux expérimentateurs ont recours à une approche par analogie. On a pu constater dans beaucoup de cas que seul l'environnement **local** de l'atome considéré se reflétait dans le décalage de ses niveaux de cœur. Par exemple, les déplacements observés pour le niveau 1s du carbone dans les composés organiques sont caractéristiques du groupement local auquel participe l'atome de carbone⁴⁰. Partant de ce qui n'est au mieux qu'un principe, on peut espérer qu'une bibliothèque de valeurs de déplacements chimiques puisse avoir une signification et rendre des services pour la caractérisation de la chimie locale. Toutefois Hollinger⁶³ a critiqué cette approche dans le cas des oxydes de matériaux III-V. Selon cet auteur, les déplacements de niveaux de cœur ne sont pas uniques pour un composé donné; de plus à un déplacement correspondent plusieurs composés possibles. Il propose comme moyen de caractérisation additionnel de comparer la bande de valence de l'oxyde considéré à des bandes de valence type. Cette méthode reste critiquable car un oxyde est rarement présent sous une seule phase sur un substrat de semiconducteur III-V⁶⁴. Il faudrait donc admettre qu'une bande de valence expérimentale puisse être une combinaison linéaire de bandes de valence "de base" et que l'on puisse reconnaître la présence d'une bande de valence "de base" dans une bande de valence expérimentale.

Clairement, ce n'est pas sur la foi d'un seul déplacement chimique que l'on peut tirer des conclusions quant à la présence d'un composé défini. Il faudra toujours croiser nos conclusions par des mesures complémentaires pour arriver à une conclusion définitive. Le cas de l'"arsenic élémentaire" que nous rencontrerons à plusieurs reprises dans cette thèse est exemplaire de ce point de vue. Nous aurons à résoudre le problème de la détection puis de l'identification de cette contribution très peu déplacée par rapport au niveau de volume dans l'arséniure de gallium.

Le tableau 1 donne sous forme condensée les valeurs de déplacements chimiques tirées de la littérature^{64,65,66,67}. Nous ferons souvent référence à ces valeurs dans ce travail.

Nous pouvons remarquer que les décalages chimiques sont assez bien connus pour les oxydes qui ont été très étudiés. Mais même à leur sujet se pose la question de l'unicité d'un décalage chimique pour un composé donné. On peut se demander en effet si les interactions à longue distance n'interviennent pas dans les décalages par des termes de Madelung. En outre, l'influence de l'hydrogène, du carbone ou de l'azote sur les niveaux de cœur de l'arséniure de gallium n'est pas connue ou publiée. Il est cependant probable qu'une liaison chimique ait lieu sur ces surfaces.

Nous avons cherché des moyens d'évaluation des décalages chimiques pour apporter des réponses à ces questions.

6.3 Théories des déplacements de niveaux de cœur

Des articles de revue sur différentes théories relatives aux déplacements de niveaux de cœur peuvent être trouvés dans la littérature^{70,71,72}. Dans notre étude nous cherchons à comprendre quelles sont les contributions importantes pour nos composés; partant de là, nous pourrions mieux connaître les informations que nous pouvons tirer de nos mesures d'ESCA. Les modèles développés jusqu'à présent concernent le plus souvent les solides conducteurs (métaux).

6.3.1 La référence pour des échantillons mauvais conducteurs

Indépendamment des problèmes d'écrantage du trou laissé par le photoélectron, l'extension à un solide semi-conducteur peut poser un problème spécifique de référence. Le flux d'électrons sortant d'un échantillon isolant produit une charge positive qui n'est pas compensée par un courant de porteurs venant du support de l'échantillon. Cette charge positive crée un champ retardateur pour les électrons de telle sorte que l'énergie cinétique est inférieure à celle prédite par la relation:

$$K = \hbar\omega - E_L \quad (6.9)$$

Pour une source non monochromatique, la charge de surface peut atteindre un équilibre dynamique; la perte d'électrons du solide est compensée en partie par un flux d'électrons créés par les rayons X du rayonnement de freinage à travers la fenêtre d'aluminium qui isole la source du bâti. Le champ induit par les charges positives du substrat attire ces électrons de basse énergie vers la surface du substrat. Il est clair que pour que cette neutralisation ait lieu, il faut que le champ électrique existe. La charge positive ne peut donc pas être totalement compensée par le courant d'électrons secondaires. Un champ électrique résiduel existe donc toujours. Le spectre de photoémission a alors le profil que l'on observerait si l'échantillon était conducteur; il est décalé en énergie du fait du ralentissement des électrons par le champ électrique. La relation entre l'énergie cinétique et l'énergie de liaison devient:

$$K = \hbar\omega - E_L - C \quad (6.10)$$

C est ici le terme introduit par la charge en régime permanent. Le temps d'établissement du régime stationnaire est rapide en regard des temps d'accumulation expérimentaux. Quelques effets d'origine particulière peuvent contribuer à détériorer le spectre. La conductivité de l'échantillon peut varier durant l'exposition au flux de rayons X. Ceci peut être observé dans trois cas. Les photons peuvent transformer une surface isolante en surface conductrice en changeant la composition ou les liaisons chimiques (création de précipités métalliques). La surface peut être inhomogène; alors les conditions de l'état stationnaire sont différentes pour chaque point de la surface et le terme C de l'équation (6.10) varie pour différents points du substrat. Enfin, l'utilisation d'un monochromateur isole l'échantillon des électrons produits par le rayonnement de freinage de la source. Dans ces trois cas, on doit neutraliser la surface par un flux d'électrons de basse énergie (flood gun). Celui-ci remplit la même fonction que les électrons de la source non-monochromatique. Notons toutefois que dans toutes les expériences que nous rapportons ici, nous n'avons pas utilisé de source d'électrons de basse énergie.

Nous utilisons des échantillons semi-conducteurs. A quel niveau de dopage peut-on considérer qu'ils sont suffisamment conducteurs pour que le décalage en énergie soit négligeable? Formellement, la réponse à cette question peut être donnée en résolvant à l'état stationnaire l'équation de transport des électrons dans le système:

$$\frac{dn}{dt} = - \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{phot}} + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{brem}} + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{cond}} \quad (6.11)$$

où:

- $\frac{dn}{dt}$ représente la variation du nombre d'électrons dans un petit volume de l'échantillon,
- $\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{phot}}$ représente la variation du nombre d'électrons par le processus de photoémission,
- $\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{brem}}$ représente l'apport d'électrons créés par le rayonnement de freinage (brem comme *Bremstrahlung*),
- $\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{cond}}$ représente l'apport d'électrons par conduction dans le substrat.

L'état stationnaire est obtenu lorsque

$$\frac{dn}{dt} = 0 \quad (6.12)$$

Pour connaître la limite où l'approximation d'un échantillon parfaitement conducteur ne s'applique plus, on peut négliger le terme dû au rayonnement de freinage. En effet, pour un échantillon conducteur, la perte d'électrons par photoémission est entièrement compensée par la conduction du substrat; le champ attractif pour les électrons du rayonnement de freinage ne s'établit pas; le courant dû aux électrons de basse énergie est donc négligeable. On peut alors évaluer le temps pris pour neutraliser, par conduction électrique dans le substrat, un électron photoémis. Une évaluation exacte demanderait une modélisation assez fine du champ électrique créé par l'électron. Nous pouvons nous borner à une évaluation d'ordre de grandeur. En supposant que la charge de l'électron est répartie de façon homogène sur la surface et que le transport est bien représenté par le modèle de Drude, le temps de neutralisation est donné par:

$$T_{\text{cond.}} \sim \frac{\epsilon_0}{\sigma} \quad (6.13)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, et σ est la conductivité du substrat.

Il faut donc comparer ce temps avec la durée qui sépare le départ de deux photoélectrons. Pour cela, on doit tenir compte de la géométrie du système expérimental. L'angle solide d'émission de la source X est de l'ordre de 1 stéradian; la distance de la source à l'échantillon est de 5cm. L'efficacité par électron incident de la source peut-être estimée à 4×10^{-4} photons de la raie K α de l'aluminium⁶⁸. Pour les conditions de fonctionnement de notre source (courant d'électrons de 20 mA), nous pouvons estimer le nombre de photons de la raie K α émis par seconde par unité d'angle solide à 5×10^{13} photons/sterad $\times$ s. La surface de l'échantillon reçoit donc 4×10^{11} photons/s provenant de la raie K α . Pour en déduire le nombre d'électrons quittant la surface de l'échantillon par seconde, il serait alors nécessaire de connaître la valeur absolue de la section efficace de photoémission, la vitesse de recombinaison des électrons et des trous de cœur, et de rajouter la contribution de toutes les autres longueurs d'onde de l'aluminium (autres raies et rayonnement de freinage dans la source). Nous avons préféré nous en tenir à l'ordre de grandeur mentionné ci-dessus et l'étayer d'une mesure du courant de photoémission sur la face arrière d'un échantillon conducteur. Ceci a été effectué sur un échantillon d'or pour lequel nous avons trouvé un courant de 160×10^{-9} A ce qui correspond à 10^{10} électrons/s. Nous retrouvons donc le même ordre de grandeur de courant. Les problèmes de charge de l'échantillon doivent alors apparaître pour les dopages de l'échantillon tels que le temps de transport devienne de l'ordre du temps séparant l'émission de deux électrons, soit 10^{-10} s:

$$T_{\text{cond.}} \sim T_{\text{em.}}$$

La conductivité est alors estimée dans le modèle de Drude en fonction du niveau de dopage de l'échantillon. On obtient ainsi la courbe de résistivité donnée sur la Figure 20. Dans le cas de l'arséniure de gallium on peut donc s'attendre à voir des problèmes de charge de l'échantillon pour des dopages inférieurs à $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. Tous les échantillons sur lesquels nous effectuons les mesures ont un dopage supérieur à cette valeur d'au moins deux ordres de grandeur. Il faudrait peut-être raffiner l'estimation dans le cas où une couche d'isolant est présente en surface. Il serait alors nécessaire de déterminer l'épaisseur limite d'isolant acceptable pour un substrat parfaitement conducteur. Compte tenu de la grossièreté de notre évaluation et des faibles épaisseurs d'isolant que nous traitons (inférieures à 1 nm) nous avons préféré ne pas chercher un tel raffinement.

6.3.2 Les théories, de la plus compliquée à la plus simple

Au sens strict, l'énergie de liaison d'un niveau de cœur est donnée par la différence entre l'énergie du système après émission de l'électron et celle du système avant l'émission. Le système physique est constitué du solide en contact avec la terre. L'énergie de liaison mesurée est alors la différence entre :

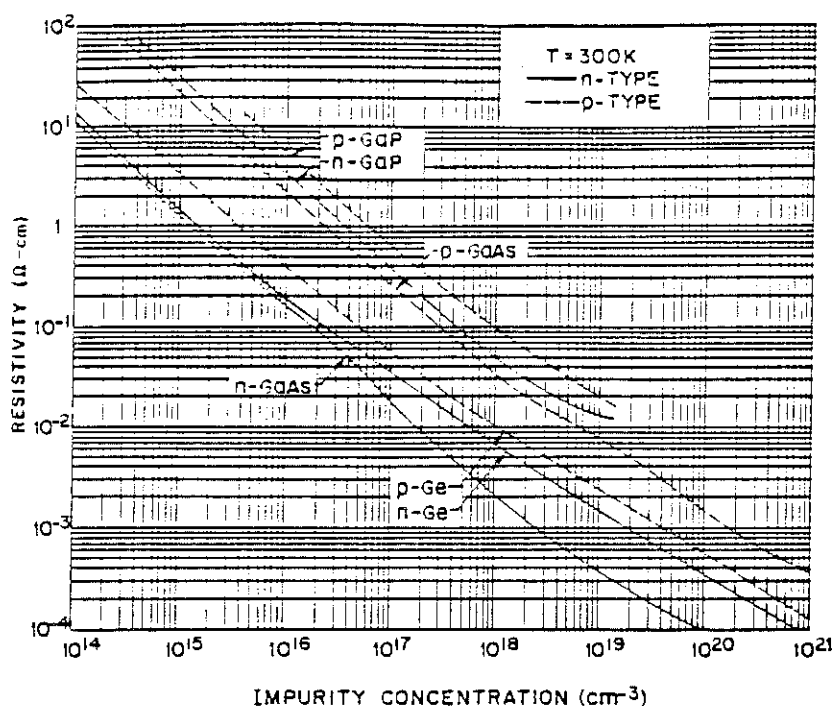


Figure 20. Résistivité de Si, Ge et GaAs: Courbes de la résistivité en fonction du dopage à température ambiante⁶⁹. La droite horizontale donne la résistivité seuil correspondant au temps d'émission des électrons.

- l'énergie du solide dont le niveau de cœur d'un atome est ionisé et dont l'excès de charge positive a été compensé par un électron venu de la face arrière ou produit par le rayonnement de freinage de la source

et

- l'énergie du solide dans l'état fondamental,

soit:

$$E_L = E(n_c - 1) - E(n_c) \quad (6.14)$$

où n_c est le nombre d'électrons sur le niveau de cœur. Le premier terme contient la contribution de la polarisation (ou la relaxation) du gaz d'électrons qui écrante le trou laissé par l'électron photoémis. Nous devons savoir s'il faut tenir compte des effets relativistes. L'énergie cinétique relativiste d'un électron du niveau 1s du carbone est de l'ordre de 0,01 u.a.⁷⁰ soit environ 0,3 eV. Or, comme nous l'avons mentionné plus haut nous nous intéressons à des variations d'énergie de liaison d'un composé à un autre. La fonction d'onde du niveau de cœur est d'autant moins sensible à la liaison chimique que le niveau est proche du noyau. Or, ce sont les niveaux profonds qui ont l'énergie cinétique la plus élevée, pour lesquels la correction relativiste est la plus forte. On peut donc s'attendre à ce que la correction relativiste ne joue pas de rôle central dans le déplacement des niveaux de cœur. Nous devons les faire intervenir si nous désirons une valeur **absolue** de l'énergie par rapport à une référence de liaison à mieux que 0,3 eV sur tous les atomes.

Dans l'hypothèse non relativiste, où nous nous plaçons dorénavant, on peut chercher à effectuer le calcul des énergies de liaison par des méthodes de champ autocohérent. Nous ne développerons pas les méthodes utilisées (qui font appel à des calculs de Hartree-Fock complets pour les gaz rares ou à l'approximation de Slater du terme d'échange pour d'autres corps). Nous partirons de l'étude de l'énergie totale pour aboutir à des simplifications possibles du problème du

calcul des variations d'énergie de liaison⁷¹. Une autre approche ⁷³, elle aussi directement induite par un raisonnement sur la relation (6.14), utilise un cycle de Born-Haber. Nous exploitons cette méthode en premier car elle inclut plus naturellement les effets à plusieurs électrons (état final).

6.3.3 Modèle thermodynamique.

Deux hypothèses sont à la base de ce modèle :

- l'état final est écranté; cette hypothèse peut s'exprimer en disant que le temps de conduction est inférieur au temps d'émission d'un électron. Pour un semiconducteur, nous pouvons reprendre l'estimation faite au paragraphe précédent. On trouve qu'il faudrait des taux de dopages supérieurs à 10^{19} en supposant le temps d'émission d'un électron de l'ordre de 10^{-15} s.
- l'élément de numéro atomique Z dont un niveau de cœur est ionisé est équivalent à un élément de numéro atomique $Z + 1$.

La deuxième approximation est valable pour décrire les interactions entre l'ion créé par le processus de photoémission, et toute charge extérieure à l'orbitale (ou les orbitales) du niveau de cœur.

A partir de ces deux hypothèses, on peut construire un cycle de Born-Haber qui fait intervenir comme unique inconnue l'énergie de liaison du niveau de cœur (Figure 21). Le solide, constitué de N atomes de numéro atomique Z peut être le siège de l'émission d'un électron du niveau de cœur pour donner un solide constitué de $N-1$ atomes de numéro atomique Z et de 1 atome de numéro atomique $Z + 1$ (atome dont un électron du niveau de cœur est parti, le trou étant neutralisé par un électron au niveau de Fermi). L'énergie de ce processus est l'énergie de liaison recherchée. On peut effectuer la même transformation par un autre chemin qui fermera le cycle :

1. On part du solide constitué de N atomes de numéro atomique Z .
2. Le solide est sublimé en N atomes libres de numéro atomique Z ; l'énergie requise est NE_{coh} .
3. xN atomes sont ionisés au niveau de cœur ; l'énergie consommée par atome est E_L^A , énergie de liaison atomique. Le système est alors équivalent à $(1-x)N$ atomes de numéro atomique Z et xN atomes de numéro atomique $Z + 1$ ionisés (dans les niveaux les moins profonds).
4. La neutralisation des trous créés par la photoémission est alors effectuée en ajoutant xN électrons de valence ; ceci libère par atome de numéro atomique $Z + 1$, une énergie I_{Z+1} , énergie d'ionisation de l'atome.
5. Les $(1-x)N$ atomes Z et les xN atomes $Z + 1$ sont réassemblés pour donner un solide chacun ; l'énergie dissipée est alors respectivement $(1 - x)NE_{\text{coh}}^Z$ et xNE_{coh}^{Z+1} .
6. Enfin, on mélange ces deux solides ; ceci requiert l'énergie xNE_{imp}^{Z+1} de dissolution du solide de numéro atomique $Z + 1$ dans le solide de numéro atomique Z .

L'énergie de liaison dans l'atome en volume est alors :

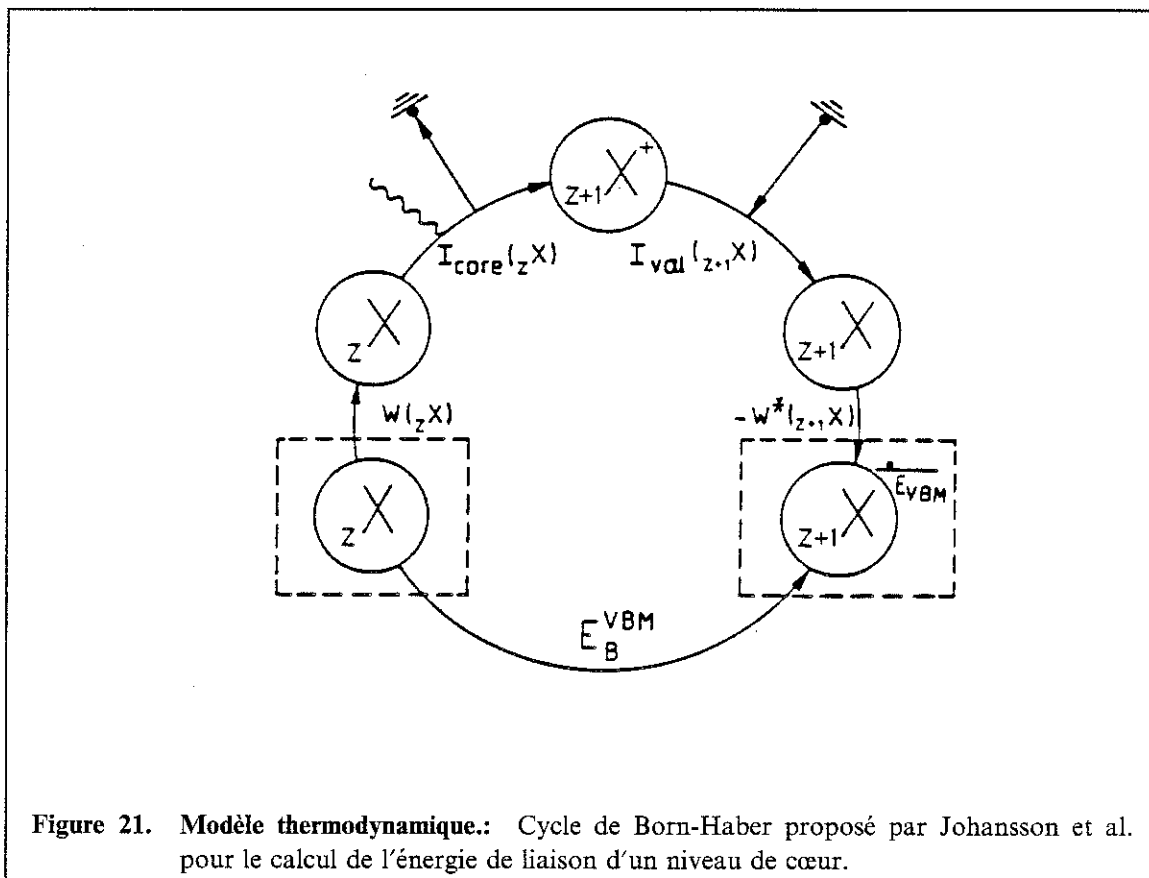
$$E_L(xN) = -xN(E_{\text{coh}}^{Z+1} - E_{\text{coh}}^Z) + xNE_L^A - xNI_{Z+1} + xNE_{\text{imp}}^{Z+1}(Z) \quad (6.15)$$

Cette méthode a été proposée pour les métaux. Elle a été étendue et appliquée aux semi-conducteurs par Walter Harrison⁷⁵. Il modifie légèrement le cycle en ne considérant qu'un seul atome ionisé à la fois. Alors, l'énergie de liaison du niveau de cœur devient:

$$E_L^{\text{MBV}}(ZA) = W(ZA) - W^x(Z_{+1}A) + E_L^A(ZA) - I_{\text{val}}(Z_{+1}A) \quad (6.16)$$

Dans cette expression,

- | | |
|--------------------|---|
| ${}_Z A$ | représente l'atome A de numéro atomique Z , |
| E_L^{MBV} | représente l'énergie de liaison référencée au maximum de la bande de valence (MBV), |
| W | représente l'énergie d'atomisation de l'atome considéré, |



- W^* est l'énergie d'atomisation d'un atome avec un électron au maximum de la bande de valence,
- E_Z^A représente l'énergie de liaison du niveau de cœur dans l'atome libre,
- I_{val} est l'énergie d'ionisation de l'atome considéré sur sa couche la plus externe.

Pour les semi-conducteurs, les énergies d'ionisation et les énergies de liaison des niveaux de cœur des atomes sont assez bien connues. Il n'en est pas de même des chaleurs de dissolution (ou des énergies d'atomisation). Walter Harrison a donc cherché à évaluer ces grandeurs. Pour cela, il a choisi une méthode par liaisons fortes. Les méthodes empiriques, telles que les méthodes de liaisons fortes, utilisent des jeux de paramètres (intégrales à deux ou trois corps). Ces paramètres sont déterminés par ajustement de la structure de bandes calculée par liaisons fortes sur une structure calculée par une méthode plus complète. Il suffit en général de quelques points de haute symétrie de la zone de Brillouin pour déterminer tous les paramètres aux premiers et seconds voisins pour un solide donné. Aucune contrainte n'impose à ces paramètres d'être identiques pour un atome donné d'un solide à l'autre. En fait, les intégrales de liaisons fortes (ou les paramètres) sont, en toute rigueur, des intégrales à trois centres. Dans ces intégrales, le hamiltonien intervient. Donc elles contiennent la symétrie du solide. De façon générale les paramètres dépendent donc du solide et pas seulement des atomes premiers ou seconds voisins. Or, pour étudier les variations d'une propriété atomique (par exemple l'énergie de liaison d'un niveau de cœur) d'un composé à l'autre, on aimerait disposer de paramètres qui ne dépendent que des atomes du composé et de propriétés structurales simples (distance interatomique, angles de liaisons, etc...). De façon à rendre ainsi compte d'un grand nombre de "tendances" d'un composé à l'autre, Walter Harrison⁷⁶ a développé un ensemble de paramètres "universels". Il a ramené les intégrales à trois centres à des intégrales à deux centres. L'originalité de son travail provient de la recherche de paramètres qui dépendent seulement des atomes et de la distance interatomique entre premiers voisins. C'est un premier pas vers l'étude comparative des propriétés des solides.

Cet ensemble de paramètres doit en principe permettre de calculer une première approximation des deux énergies d'atomisation $W_{(Z)X}$ et $W_{(Z+1)X}$. On calcule le gain d'énergie par électron que procure la formation de la liaison AB dans le solide. Plusieurs termes interviennent:

- **L'énergie d'hybridation**

C'est l'énergie nécessaire (par électron) pour transformer les orbitales s, p_x, p_y, p_z en orbitales hybrides sp^3 . Cette énergie est différente suivant que l'on traite le cas d'un matériau IV, III-V ou II-VI.

- **L'intégrale de transfert V_2**

qui correspond au couplage par le hamiltonien d'une orbitale d'un atome avec celle du voisin qui pointe directement vers lui.

Cette énergie intervient avec

- **L'énergie polaire V_3**

qui est la différence de potentiel atomique sur le site A et sur le site B. Walter Harrison calcule ce terme à partir des potentiels atomiques des atomes libres sur les sites A et B. En fait, ce terme devrait contenir la contribution de l'ionicté des liaisons. Avec Michel Lannoo, nous avons cherché à évaluer l'influence de la charge sur les sites A et B créée par l'ionicté de la liaison sur le potentiel atomique^{*8}. Il semble que l'on puisse négliger ces effets d'ionicté.

Les deux termes précédents contribuent par $\sqrt{V_2^2(AB) + V_3^2(AB)}$.

*8 Nous avons évalué l'effet d'un déplacement de charges des atomes A vers les atomes B dans un composé AB sur le potentiel atomique. Le potentiel additif issu de ces mouvements de charges est généralement séparé en une contribution intra-atomique et une contribution extra-atomique. Ce dernier terme est connu sous le nom d'énergie de Madelung. Il est en fait plus simple de calculer la somme des deux termes car on peut alors passer dans l'espace réciproque. On part de la transformée de Fourier de l'équation de Poisson (écrite ici en unités atomiques):

$$\Delta U(\vec{q}) = \frac{4\pi}{q^2} \delta n(\vec{q})$$

et de la densité spatiale d'électrons:

$$\delta n(\vec{r}) = \delta n_A^0 \sum_i (f_{A_i}(\vec{r}) - f_{B_i}(\vec{r}))$$

où

i indice la maille élémentaire contenant deux sites atomiques,

$f_{A_i}(\vec{r}) = \psi_A^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \psi_A(\vec{r} - \vec{R}_i)$ est la densité spatiale d'électrons sur les atomes A,

$f_{B_i}(\vec{r}) = \psi_B^*(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta}) \psi_B(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{\delta})$ est la densité spatiale d'électrons sur les atomes B; et $\vec{\delta}$ est le vecteur qui permet de transformer le sous réseau des atomes A en celui des atomes B.

On injecte alors la transformée de Fourier de $\delta n(\vec{r})$ dans la transformée de Fourier de l'équation de Poisson. La transformée de Fourier du potentiel s'exprime alors:

$$\Delta U(\vec{q}) = \frac{4\pi}{\Omega} \delta n_A^0 \sum_{\substack{\vec{K} \neq 0 \\ \vec{K} \in \text{RR}}} \frac{f_A(\vec{K}) - e^{-i\vec{K} \cdot \vec{\delta}} f_B(\vec{K})}{K^2} \delta(\vec{q} - \vec{K})$$

dont on peut prendre la transformée de Fourier inverse. L'énergie potentielle de l'électron sur l'orbitale ψ_A peut être calculée:

● **une correction de non orthogonalité**

Il faudrait ajouter à tous les termes précédents une correction qui tienne compte du recouvrement des orbitales hybridées de deux voisins A et B. Une expression empirique est proposée pour rendre compte de ce terme. En fait ce terme est peu différent pour l'atome ${}_Z\text{X}$ et ${}_{Z+1}\text{X}$. La petite différence entre les deux termes peut donc être négligée.

La libération d'un atome A du solide demande de fournir une énergie qui permette de casser 4 liaisons dont l'énergie est donnée par les termes précédents. Une fois un atome A retiré, les électrons des quatre atomes B voisins se répartissent dans des orbitales pendantes de la lacune de A. Un terme se rajoute donc à l'énergie de rupture des quatre liaisons qui correspond à l'énergie totale des électrons de B dans le solide diminuée de l'énergie totale de ces électrons dans l'atome B. Alors, le travail nécessaire pour sortir un atome A du composé AB devient:

$$W(A) = -4E_{\text{liais.}}(AB) + E_{\text{sol}}(B) - E_{\text{at}}(B) \quad (6.17)$$

On peut calculer le travail de sortie d'un atome de valence $Z+1$ de la même façon. Il faut toutefois traiter le problème de l'électron supplémentaire par rapport au cas précédent. Cet électron est retiré au maximum de la bande de valence de l'échantillon et remis dans une des couches externes de l'atome. On obtient ainsi une énergie d'atomisation donnée par:

$$W^x({}_{Z+1}\text{A}) = W({}_{Z+1}\text{A}) + e_{\text{val}}^{Z+1\text{A}} - E_{\text{MBV}}(AB) \quad (6.18)$$

$$\Delta U_A = \int \Delta U(\vec{r}) f_A(\vec{r}) d_3\vec{r} = \frac{4\pi}{\Omega} \delta n_A^0 \sum_{\substack{\vec{K} \neq 0 \\ \vec{K} \in \text{RR}}} \frac{f_A(\vec{K}) - e^{-i\vec{K} \cdot \vec{\delta}} f_B(\vec{K})}{K^2} f_A(-\vec{K})$$

Le facteur de forme ne dépend que de la partie radiale de la fonction d'onde. La partie radiale peut être approchée par $\psi_n(r) = r^{n-1} e^{-\lambda r}$. λ est donné par les règles de Slater: $\lambda = \frac{Z_{\text{eff}}}{na_0}$ où Z_{eff} est une valence effective qui tient compte des interactions avec les autres électrons de l'atome. Utilisant ces règles, on trouve que le facteur de forme peut s'écrire:

$$f(\vec{K}) = f(K) = \frac{1}{2i\sqrt{x}} \frac{1}{2n} \left[\frac{(1 + i\sqrt{x})^{2n} - (1 - i\sqrt{x})^{2n}}{(1 + x)^{2n}} \right]$$

avec

$$x = \left[\frac{K}{2\lambda} \right]^2$$

n est le nombre quantique principal des niveaux de valence.

Pour les grandes valeurs de K , $f(K)$ décroît comme K^{-2n-1} . La convergence vers 0 est donc assez rapide lorsque l'on s'écarte du centre du réseau réciproque. Nous avons tenu compte des contributions des premiers, seconds et troisièmes ordres dans l'espace réciproque, ce qui s'est montré suffisant. Les facteurs de forme étant peu différents entre un covalent pur (colonne IV) et un matériau binaire (III-V) de la même ligne, nous avons ramené notre calcul à celui sur un matériau covalent. On trouve alors les résultats suivants:

Pour C: $I_A = 2.04 \text{ eV}/|e|$

Pour Si: $I_A = 0.68 \text{ eV}/|e|$

Pour Ge: $I_A = 0.72 \text{ eV}/|e|$

Or, les transferts de charges dans l'arséniure de gallium sont des fractions d'électrons. Les calculs de liaisons fortes conduisent à 5,08 électrons de valence sur l'arsenic et 2,92 électrons de valence sur le gallium, soit un transfert de charge de 0,08 électrons du gallium vers l'arsenic. On peut donc conclure que les transferts de charges de chaque atome d'un des sous réseaux CFC à ses voisins conduisent à des potentiels négligeables sur les sites atomiques. L'ionicté des liaisons dans le volume a peu d'effet sur les niveaux atomiques.

Dans la soustraction des deux termes W et W^* , les énergies (inconnues) correspondant à la répartition des électrons dans les orbitales pendantes s'annulent. Alors, l'énergie de liaison du niveau de cœur dans le solide peut s'écrire:

$$E_L^{\text{MBV}}(X) = \Delta E_L^{\text{MBV}}(X) + I_{\text{cœur}}(X) \quad (6.19)$$

où l'énergie ΔE_L^{MBV} s'exprime entièrement en fonction des énergies des liaisons dans le solide. L'énergie d'ionisation de l'atome libre est compensée par le terme ε_{val} . Walter Harrison a calculé de façon assez systématique l'énergie de liaison des niveaux de cœur des atomes dans les composés III-V. Il conclut de son étude que l'effet principal est bien représenté par les termes qu'il a ainsi introduits. Il propose comme raffinement l'introduction d'intégrales couplant deux orbitales adjacentes sur un même site atomique. Nous avons analysé ses résultats d'assez près. On constate que l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison est bon. L'accord entre les données expérimentales et le résultat de ses calculs est tout de même limité à 1 ou 2 eV. De plus, nombre des résultats expérimentaux qu'il cite sont repris d'articles assez anciens. Prenons l'exemple du GaAs que nous connaissons bien. L'énergie de liaison expérimentale dont il est parti a été mesurée en 1972⁷⁷; le blocage du niveau de Fermi n'a été clairement reconnu qu'en 1975. L'échantillon sur lequel la mesure a été effectuée était nettoyé par bombardement ionique; il était dopé de type n. Or, on sait maintenant que cette méthode de préparation ne conduit pas à une situation de bandes plates. Pour ramener la référence au maximum de la bande de valence, Walter Harrison a simplement soustrait aux énergies de liaison la largeur de la bande interdite en volume. Ce faisant il introduit une erreur supplémentaire de l'ordre de 1 eV qui creuse encore plus l'écart entre la théorie et l'expérience. Nous citons ce cas pour faire remarquer la difficulté pratique que l'on rencontre dans le simple choix de la bonne référence pour les comparaisons entre les calculs et l'expérience. Les autres solides utilisés par Harrison sont encore moins bien connus que l'arséniure de gallium. On est donc en droit de s'attendre à une incertitude sur les valeurs de l'énergie de liaison qui est de l'ordre de la largeur de la bande interdite; cette incertitude est donc d'autant plus importante que les constituants sont placés en haut du tableau périodique. Par contre, l'effet de la relaxation des autres électrons ainsi que les effets relativistes sont d'autant plus importants que l'on se trouve en bas du tableau. Au total, l'incertitude est forte dans tout le tableau.

6.3.4 Modèle à un électron

Le calcul complet des énergies de l'état initial et de l'état final est souvent très lourd, difficile et ne permet pas de connaître facilement l'influence des différents termes. Comme pour de nombreuses questions de physique des solides, il est intéressant de simplifier les potentiels de façon à se ramener à un problème à un électron. Reprenons l'expression de l'énergie de liaison (6.14), et développons là, comme cela est fait par Daniel Spanjaard, en série de Taylor:

$$E(n_c - \delta n_c) - E(n_c) = - \frac{\partial E(n_c)}{\partial n_c} \delta n_c + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(n_c)}{\partial n_c^2} (\delta n_c)^2 + \dots \quad (6.20)$$

La dérivée partielle de l'énergie totale en fonction de l'état d'occupation est égale à l'énergie propre, ε_c . L'énergie de liaison du niveau de cœur devient alors:

$$E_L = - \varepsilon_c - \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial n_c} \quad (6.21)$$

A partir de cette expression, on peut penser à plusieurs degrés de raffinement des estimations des énergies des niveaux de cœur. Le premier terme correspond au théorème de Koopmans qui sert souvent de première approximation. Les termes suivants représentent la réponse du gaz d'électrons à l'excitation du photoélectron. Ces termes recouvrent les effets de corrélation et de relaxation. Les effets de corrélation ne doivent pas varier beaucoup d'un composé à un autre. Nous ne retenons donc que les effets de relaxation. Une contribution intra-atomique et une autre extra-atomique sont présentes. La contribution intra-atomique varie sans doute peu d'un composé à l'autre. Par contre

la relaxation extra-atomique est due, pour les composés qui nous intéressent, aux électrons des niveaux ns et np ($n=2,3$ ou 4). Ces niveaux sont très délocalisés et sont donc sensibles à l'environnement chimique et structural. On peut donc s'attendre à ce que le terme de relaxation ait un rôle non négligeable dans le calcul des énergies de niveaux de cœur. Assurément, ce terme est beaucoup plus difficile à calculer pour des structures quelconques que le terme du théorème de Koopmans qui ne fait intervenir que des calculs sur l'état initial qui peut être assimilé à l'état fondamental. Les termes de relaxation peuvent être inclus alors comme corrections par rapport à cette première approximation. En particulier, si l'on ne s'attache qu'à l'évaluation des **variations d'énergie de liaison pour un atome donné sur un substrat donné mais dans des configurations chimiques différentes** on peut raisonnablement penser que les corrections dues aux termes de relaxation seront du second ordre par rapport au terme du théorème de Koopmans. Or, nous avons déjà insisté sur l'intérêt à mesurer uniquement des **déplacements de niveaux de cœur** et non pas des valeurs absolues des positions de niveaux de cœur. C'est donc dans l'approximation de Koopmans que nous avons développé notre approche.

6.3.4.1 Le calcul de déplacement de niveaux de cœur par liaisons fortes

Nous avons utilisé une méthode de calcul de densité d'états locale pour évaluer le déplacement des niveaux de cœur d'atomes dans deux situations bien déterminées:

- atomes d'arsenic ou de gallium sur une surface (110) de GaAs relaxée,
- Atomes d'arsenic ou de gallium sur une surface (100) de GaAs non reconstruite saturée en hydrogène sur les deux liaisons pendantes de chaque atome.

Dans les deux cas le déplacement a été évalué par rapport aux énergies des niveaux de cœur de volume. Nous discuterons ici la méthode d'évaluation pour un problème de surface étant entendu que cela pourra être facilement étendu à celui d'un défaut ponctuel en volume.

La perturbation engendrée par la surface ou par l'adsorption d'un atome étranger sur la surface est à l'origine d'un transfert de charge entre le premier plan (la surface ou les atomes adsorbés) et le volume. Les semiconducteurs que nous étudions ont une constante diélectrique forte. Dans ce cas, la distance d'écrantage d'une charge ponctuelle est très réduite (de l'ordre de 0,2nm)^{78,79}. La perturbation des charges se limite donc à de très faibles distances sous la surface, typiquement quelques plans atomiques. Ces transferts de charges modifient le potentiel coulombien; la charge et le potentiel doivent donc en principe être déterminés de façon autocohérente. Le terme de Coulomb sur le plan considéré peut être assez bien représenté par une contribution aux termes diagonaux du hamiltonien de liaisons fortes qui

- ne dépend que du plan sur lequel est situé l'atome et pas de l'orbitale que l'on considère,
- est proportionnel à l'excès de charge sur le site atomique considéré. (approximation de réponse linéaire)

M. Lannoo⁸⁰ a montré qu'une bonne approximation à la solution autocohérente était donnée par le potentiel atomique qui annule l'excès de charge sur le plan de surface par rapport au plan de volume. Prendre la solution de neutralité correspond à assimiler ϵ^{-1} à 0 à la place de sa valeur réelle de 0,1. Ceci conduit alors à une erreur de l'ordre de 10% sur l'évaluation du niveau atomique.

On peut alors assimiler la variation du niveau atomique à celle des niveaux de cœur. Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe 2.1.2, ceci correspond à la solution en perturbation du premier ordre pour le niveau de cœur.

En utilisant cette approche, on peut calculer la charge sur chaque atome du plan de surface et du (ou de quelques) plan(s) sous-jacent pour des niveaux atomiques donnés. Dans cette étude, le calcul de la densité locale d'états a été effectué par une technique de développement de la fonction de Green par récursion (voir appendice C). Dans ce cas, on peut corriger les potentiels pour atteindre la solution de neutralité avec un schéma d'interpolation. Une matrice de

susceptibilité est calculée en maintenant tous les potentiels des atomes égaux à ceux qu'ils ont dans le volume, sauf pour un type d'atomes dans une géométrie donnée. Par exemple, dans le cas de la surface (110) relaxée, deux types d'atomes sont présents sur le plan de surface: l'arsenic et le gallium. Si on limite le calcul de neutralité au premier plan de surface, la matrice de susceptibilité est une matrice 2×2 ; on la calcule en mettant successivement un potentiel différent de celui de volume sur les atomes de gallium puis sur les atomes d'arsenic. Du calcul de la charge sur les sites de gallium et d'arsenic on déduit la matrice de susceptibilité:

$$\begin{pmatrix} \Delta\rho_{\text{As}} \\ \Delta\rho_{\text{Ga}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{\text{AsAs}} & \chi_{\text{AsGa}} \\ \chi_{\text{GaAs}} & \chi_{\text{GaGa}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta V_{\text{As}} \\ \Delta V_{\text{Ga}} \end{pmatrix}$$

On peut alors calculer les niveaux atomiques de neutralité en inversant la matrice de susceptibilité. Cette approche est assez lourde comme on peut le constater; pour calculer la matrice de susceptibilité, il faut effectuer autant de calculs de la fonction de Green par récursion qu'il y a de colonnes dans la matrice de susceptibilité et d'orbitales par atome. Ceci provient du fait que le calcul de la fonction de Green par récursion ne donne qu'un seul terme de la matrice de Green par atome et par orbitale. Toutefois, la convergence est très rapide; elle ne nécessite que deux voire trois itérations. Notons que des techniques de calcul de l'ensemble de la matrice de Green telles que les techniques de décimation permettent de connaître en une seule boucle de calcul la matrice de susceptibilité que l'on peut calculer par l'équation:

$$\chi_{ij} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{-1}{\pi} \text{Im} \int_{\text{BV}} G_{ij}^{\alpha\beta} G_{ij}^{\beta\alpha} d_3\vec{k}$$

Ces techniques ont été très développées au laboratoire de Physique des Surfaces de l'ISEN; nous les avons implantées récemment sur un micro-ordinateur mais nous n'avons pas eu le temps de mener à bien le calcul autocohérent sur la surface hydrogénée par la méthode de décimation.

Un problème particulier est posé par la nécessité de déterminer la position du niveau de Fermi. Lorsque la bande interdite de surface ne comporte pas d'états, l'intégration de la densité d'états peut être faite jusqu'au maximum de la bande de valence. C'est en particulier le cas de la surface (110) de GaAs relaxée. Par contre, en présence d'un état dans la bande interdite, la limite d'intégration est beaucoup plus difficile à déterminer. On doit alors s'attendre à des erreurs dues à l'incertitude sur la position du niveau de Fermi.

6.3.4.2 Les résultats sur les surfaces de GaAs

La surface (110) relaxée: Jean-Pierre Landesman a appliqué le calcul par la méthode de récursion à la surface (110) relaxée. Nous avons choisi ce cas pour confronter nos résultats de calculs aux valeurs expérimentales d'un système de référence que constitue cette surface. La relaxation de la surface est bien connue (voir le paragraphe 1.1 de l'Introduction). Seules les distances entre les atomes et les angles des liaisons du premier plan de surface sont modifiés de façon notable. Nous avons utilisé une loi de décroissance en d^{-2} pour les termes de transfert du hamiltonien de liaisons fortes. Les paramètres utilisés sont ceux que nous donnons au paragraphe 8.3.1.5. dans le tableau 8. On détermine alors les déplacements suivants sur la surface (110):

- +0,4 eV sur l'arsenic à comparer à +0,37 eV mesurés,
- -0,4 eV sur le gallium à comparer à -0,28 eV mesurés.

Les mesures sont celles publiées par Eastman et al.⁶⁶. Nous pouvons comparer ces résultats à ceux qui ont été obtenus en utilisant la méthode de décimation¹⁰²:

- +0,40 eV sur l'arsenic,
- -0,38 eV sur le gallium.

Déplacements de niveaux de cœur			
ligand	Ga 3d		As 3d
H		0,0	-0,5 à -2,0
C	?		?
N	GaN	?	AsN
O	Ga ₂ O	?	?
	GaAsO ₂	?	GaAsO ₂
	GaAsO ₃	?	GaAsO ₃
	Ga ₂ O ₃	1,2	As ₂ O ₃
	GaAsO ₄	2,1	GaAsO ₄
			As ₂ O ₅
As	GaAs	0,3	AsAs
	surf(110)		
Ga	GaGa	-0,8	GaAs
			surf(110)

Tableau 1bis. Tableau 1 complété par la surface hydrogénée

Sur cette surface tout au moins, les deux méthodes sont équivalentes.

La surface (100) saturée en hydrogène: Nous avons pu utiliser cette même méthode pour l'adsorption d'hydrogène sur la surface (100) de GaAs. Ces calculs ont été effectués à l'ISEN avec T.Carette. La neutralité a été définie par la charge de volume sur les atomes du dernier plan du substrat et un électron par atome d'hydrogène. Nous discuterons ce cas ainsi que ses implications plus en détail dans le paragraphe 8.3 où nous traitons du plasma d'hydrogène. Notons que ce cas est particulièrement difficile puisqu'il apparaît une densité d'états dans le bas de la bande interdite. Pour les résultats que nous présentons ici, nous avons intégré jusqu'au maximum de la bande interdite. Nous travaillons encore à déterminer la sensibilité du résultat à une variation de position du niveau de Fermi dans la bande interdite. Les résultats obtenus sont

- -2 eV sur l'arsenic à comparer à -0,5 eV expérimentalement,
- 0 eV sur le gallium, identique au résultat des mesures.

Les mesures sont celles que nous présentons dans le paragraphe 8.3. L'erreur sur l'arsenic est très probablement issue de la densité d'états que l'on peut observer sur l'hydrogène lorsqu'il se lie à l'arsenic (voir la Figure 38 page 97).

6.3.5 Conclusion.

Nous avons utilisé une technique de calcul des déplacements de niveaux de cœur qui produit de bons résultats sur la surface (110) relaxée de GaAs. Nous l'avons appliquée au cas de l'adsorption d'hydrogène sur la surface (100). Nous pouvons donc compléter le tableau 1 par une série de valeurs correspondant à la surface (100) hydrogénée (tableau 1bis).

Troisième Partie. Nettoyage et passivation

Dans ce chapitre nous étudions du point de vue de la chimie (stœchiométrie, liaisons chimiques), des propriétés électroniques (courbure de bandes) et du point de vue structural (rugosité de l'interface) l'effet du plasma d'hydrogène destiné au nettoyage de la surface. Nous ferons l'analyse critique de chaque étape dans la perspective d'un schéma de réactions et nous montrerons une voie qui conduit à des améliorations substantielles des propriétés étudiées.

Notons que la création de défauts évoquée par le modèle unifié de Spicer nous encourage à minimiser les effets de bombardement mécanique pendant les traitements. Le choix du plasma multipolaire est un bon compromis. C'est un milieu qui contient de grandes quantités d'hydrogène atomique; les températures ioniques et les potentiels électriques mis en jeu restent faibles (températures ioniques de l'ordre de 0.1eV et potentiel flottant inférieur à 10 V). On peut tout de même se demander dans quelle mesure les effets mécaniques pourraient détériorer la surface. Deux résultats obtenus à l'occasion de cette thèse donnent une réponse partielle à cette question.

- Des études⁸² de l'exposition d'arséniure de gallium à un plasma radio-fréquence de deutérium^{*9} ont révélé une diffusion des atomes du plasma dans le substrat. Des valeurs typiques des conditions expérimentales utilisées et des profondeurs de diffusion sont:

Fréquence	13,5 MHz
Puissance	25 W/cm ²
Température	250 ° C
Pression	0,8 Torr
Durée	1h30mn
Profondeur de diffusion	6 μm

Nous avons effectué des expériences similaires en remplaçant le plasma radio-fréquence par un plasma multipolaire. Les conditions de décharge (pression 2×10^{-3} Torr, courant de décharge 1 A, tension de décharge -65 V) étaient réglées pour obtenir la densité la plus forte possible en plasma de deutérium ($\sim 10^{11}$ cm⁻³). La température était de l'ordre de 130 °C et la durée 1h30mn. La profondeur de diffusion a alors atteint 125nm. Il semble dans ces expériences que l'effet de la température soit prépondérant. Nous pouvons alors estimer le coefficient de diffusion en supposant une loi en $L = \sqrt{Dt}$. Ainsi pour les conditions que nous avons utilisées dans les plasmas de réduction et que nous détaillerons plus loin (température $\sim 200^\circ\text{C}$, courant de décharge 0,1A) pour les durées d'exposition de l'ordre de quelques minutes, nous pouvons estimer que la pénétration de l'hydrogène n'est que de l'ordre de un nanomètre.

L'hydrogène est capable de neutraliser les donneurs dans les substrats de type n⁸³. On pourra donc s'attendre à une modification du niveau de dopage de l'échantillon sur une fine couche lors nos expériences. Cette perturbation ne devrait pas s'étendre très profondément.

^{*9} Le deutérium a été choisi pour pouvoir être facilement détecté par des mesures de spectroscopie ionique (SIMS). C'est un isotope de l'hydrogène; ses propriétés de diffusion et ses propriétés électroniques sont donc voisines de celles de l'hydrogène.

- Les traitements de surface que nous isolerons dans cette thèse sont utilisés sur des dispositifs de test par d'autres équipes du L.E.P.⁸⁴. Le plasma de réduction et le plasma de nitruration en sont des phases importantes sur lesquelles nous concentrons notre étude. Sur un autre montage expérimental que le nôtre, le traitement peut être achevé par un dépôt ultérieur de nitrure de silicium. Il permet de sortir les échantillons à l'air. Il a ainsi été possible à Pierre Ruterana⁸⁵ de préparer des coupes transverses de ces échantillons pour les observer au microscope électronique à haute résolution. Avant même d'aborder les détails de notre étude, nous pouvons porter notre regard sur un cliché obtenu sur une de ces surfaces (Figure 22). La raideur de l'interface obtenue est frappante. Nous pouvons la comparer à ce qui est obtenu sur les interfaces SiO_2/Si dans les meilleurs cas. Le désordre est très faible; aucune contrainte ne peut être perçue dans le substrat.

Ces résultats indiquent que si l'hydrogène perturbe le substrat, ceci se fait à des échelles de défauts ponctuels et non pas de défauts étendus. Il est donc possible d'aborder nos expériences avec confiance dans la possibilité de tirer quelques renseignements physiques sur le système que nous étudions.

Nous avons toujours cherché à réduire le plus possible les durées d'exposition au plasma. Dans ce but, les échantillons subissent systématiquement un nettoyage en solution acide ou basique avant leur introduction dans le bâti ultra-vide. Nous avons porté des efforts particuliers dans le

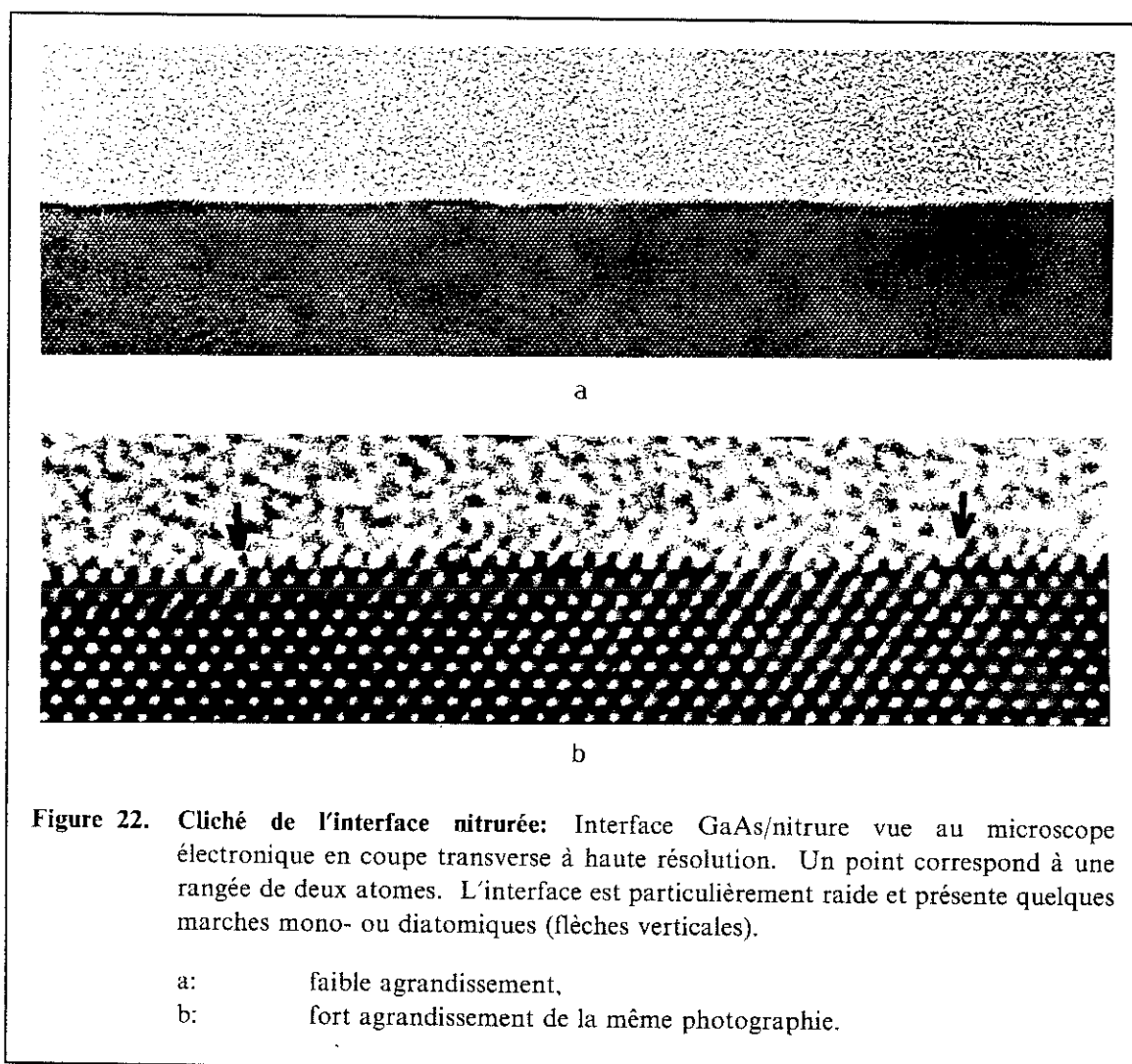


Figure 22. Cliché de l'interface nitrurée: Interface GaAs/nitrure vue au microscope électronique en coupe transverse à haute résolution. Un point correspond à une rangée de deux atomes. L'interface est particulièrement raide et présente quelques marches mono- ou diatomiques (flèches verticales).

a: faible agrandissement,
b: fort agrandissement de la même photographie.

choix de la solution de prétraitement chimique. Notre approche, totalement empirique, de cette question sera détaillée avant même de parler des plasmas.

Chapitre 7. Le nettoyage chimique

Le nettoyage chimique de la surface de GaAs est généralement effectué avec la séquence suivante:

1. Dégraissage dans une solution organique (par exemple éthanol-trichloréthylène-acétone),
2. attaque dans une solution acide ou basique,
3. rinçage de façon à éliminer les produits de la réaction.

Nous avons toujours suivi ce schéma. Toutefois, le choix de la solution de décapage (acide ou basique) et du rinçage nécessite une étude spécifique. En effet, malgré les nombreuses publications parues sur cette question^{87,88,89}, des problèmes de reproductibilité sont souvent rencontrés. Les conditions expérimentales sont rarement identiques: provenance des produits chimiques, matériau des bechers, manipulations à l'air ou dans une atmosphère contrôlée, etc... Il est important de caractériser l'effet de différentes solutions chimiques sur la surface de GaAs. Nous abordons ce problème sous l'angle de:

- la composition de la couche superficielle d'"oxyde",
- la stœchiométrie du substrat dans la région proche de la surface.

Des mesures de photoémission ont été effectuées sur des surfaces pour lesquelles les étapes 2 et 3 étaient les suivantes:

- acide citrique; rinçage à l'eau désionisée de $18\text{M}\Omega$,
- plasma d'oxygène; rinçage à l'eau désionisée de $18\text{M}\Omega$,
- solution d'acide sulfurique, d'eau oxygénée et d'eau désionisée en proportion 10:1:1; rinçage à l'eau désionisée de $18\text{M}\Omega$,
- solution commerciale à base de phénol (Stripper A20^{*10}); rinçage à l'eau désionisée de $18\text{M}\Omega$,
- solution d'acide chlorhydrique et d'eau désionisée en proportion 1:1; rinçage à l'eau désionisée de $18\text{M}\Omega$,
- solution d'acide chlorhydrique et d'éthanol en proportion 1:1; rinçage à l'éthanol bouillant.

Le spectre d'ensemble, recouvrant une large gamme d'énergies de liaison, de 0 à 1000 eV, permet de connaître les contaminants principaux de la surface (Figure 23). En dehors des pics de photoémission ou de transition Auger de l'arsenic ou du gallium, on observe la présence d'oxygène et de carbone sur toutes ces surfaces.

La Figure 24 et la Figure 25 montrent les spectres 3d de l'arsenic et du gallium à 75° d'émission après le nettoyage chimique.

^{*10} La composition ne nous a pas été communiquée par le fabricant.

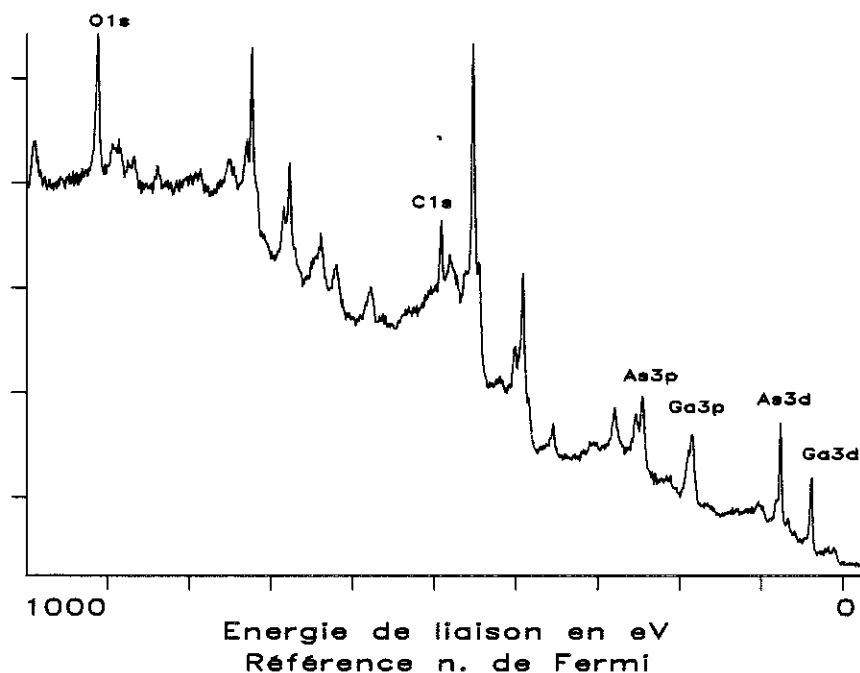


Figure 23. Nettoyage chimique de la surface de GaAs; spectre d'ensemble: Le spectre d'ensemble de la surface de GaAs nettoyée chimiquement montre l'existence d'arsenic, de gallium, d'oxygène et de carbone. Ce spectre est, dans ses grandes lignes, identique pour tous les nettoyages que nous avons étudiés.

7.1 L'arsenic après les nettoyages chimiques

7.1.1 Les composantes visibles sur les niveaux de l'arsenic

La déconvolution de l'arsenic révèle plusieurs contributions:

1. L'arsenic de volume de GaAs qui représente la contribution la plus importante sur tous les spectres. Ceci est une indication que l'épaisseur de l'oxyde est toujours relativement faible sur ces surfaces.
2. L'arsenic de l'oxyde dont le niveau de cœur est déplacé par rapport à la contribution de volume de 3 eV vers les plus fortes énergies de liaison. En nous reportant au tableau 1 nous pouvons attribuer cette deuxième contribution à un oxyde d'arsenic. La composition de cet oxyde est probablement As_2O_3 . Il est possible que d'autres formes oxydées soient présentes pour certains nettoyages; dans ces cas un seul pic d'oxyde est insuffisant pour rendre compte de la largeur de la contribution oxydée. Nous ne voudrions pas pousser la technique de déconvolution au delà de ses limites en ajustant la contribution d'oxyde par plusieurs pics. Avec la résolution de notre appareillage, il est en effet difficile de faire la différence entre une addition de plusieurs contributions oxydées et l'élargissement du pic d'oxyde. L'étude des oxydes natifs de GaAs avec un système de photoémission de meilleure résolution^{86,64,90} permet de mettre en évidence la présence assez générale de plus d'un oxyde. On constate alors en effet que le pic d'oxyde n'est pas seulement centré à 3 eV et élargi; il présente des bosses caractéristiques de plusieurs contributions différentes. L'étude fine a été poussée assez loin par Demanet⁹⁰ et

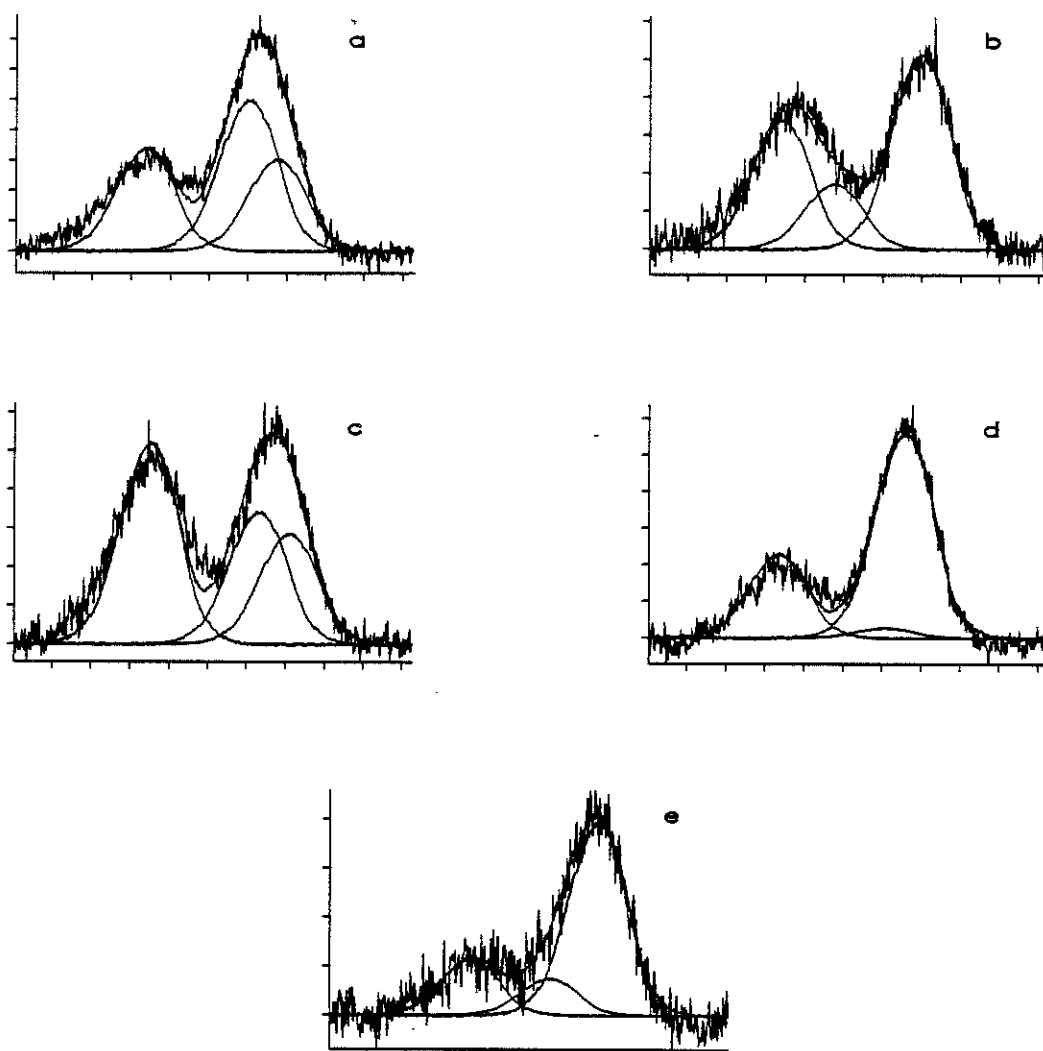


Figure 24. Nettoyage chimique de la surface de GaAs; arsenic: Spectre 3d de l'arsenic sensible à la surface pour différents nettoyages chimiques:

- a: acide citrique,
- b: plasma d'oxygène,
- c: acide sulfurique 10:1:1,
- d: Stripper A20,
- e: acide chlorhydrique et eau,

Grunthaner⁶⁴. De notre côté, nous avons détaillé cet aspect pour des spectres mesurés au synchrotron d'Orsay⁸⁶. La surface utilisée dans ce cas a été nettoyée dans une solution d'acide

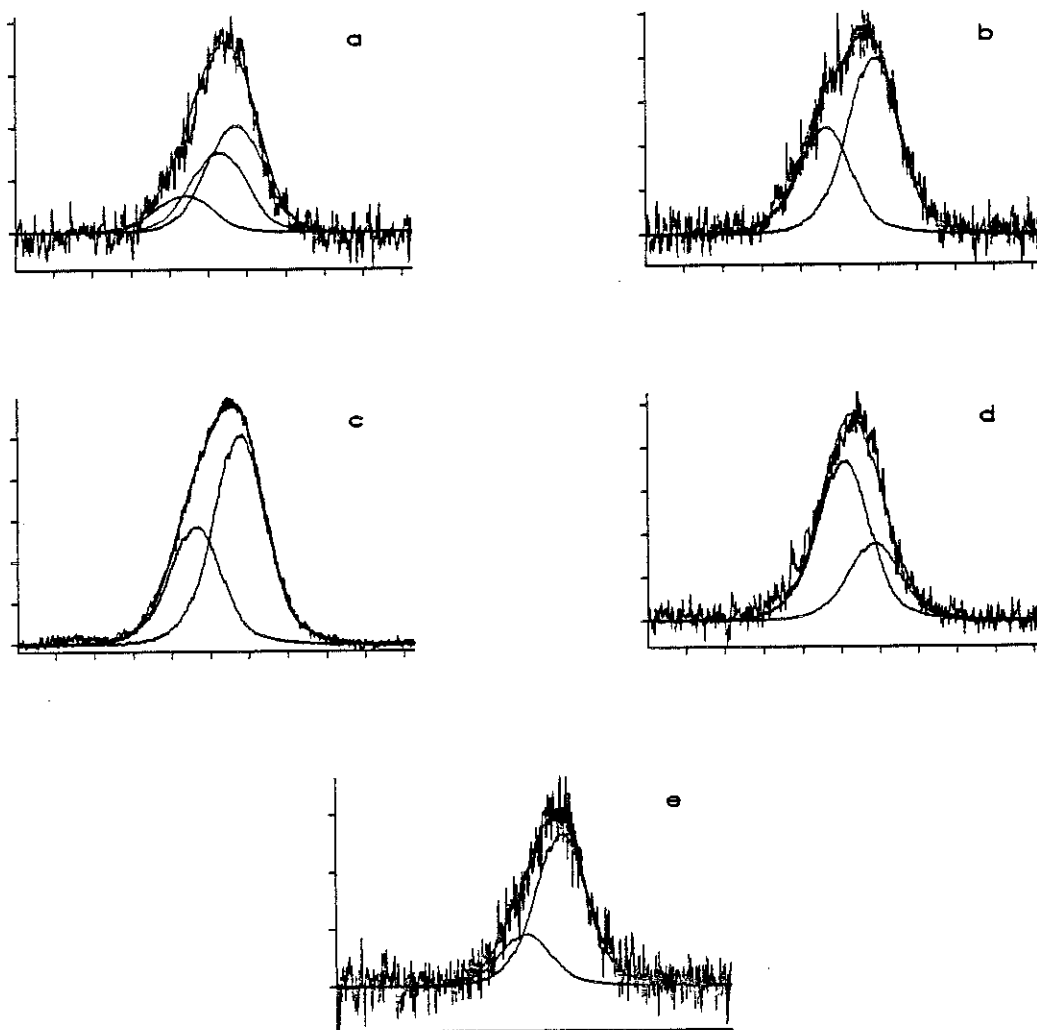


Figure 25. Nettoyage chimique de la surface de GaAs; gallium: Spectre 3d du gallium sensible à la surface pour les mêmes nettoyages chimiques que la Figure 24

chlorhydrique et d'eau désionisée. Les spectres 3d de l'arsenic et du gallium mesurés avec une énergie de photon de 72.7 eV sont visibles sur la Figure 26. Pour une telle énergie cinétique, la profondeur d'échappement est de l'ordre de 0,5 nm. La très forte contribution de l'oxyde dans les spectres ne peut pas être expliquée par cette valeur légèrement plus faible de la profondeur d'échappement. L'échantillon a passé un temps très long dans un dessiccateur qui était normalement rempli d'azote. Les précautions prises étaient sans doute insuffisantes pour éviter une réoxydation assez forte de la surface. Il faut donc penser que cette contribution effectivement élevée provient d'une épaisseur plus importante de l'oxyde. En ce qui concerne les positions des pics, la déconvolution de ces spectres conduit à des résultats très semblables à ceux

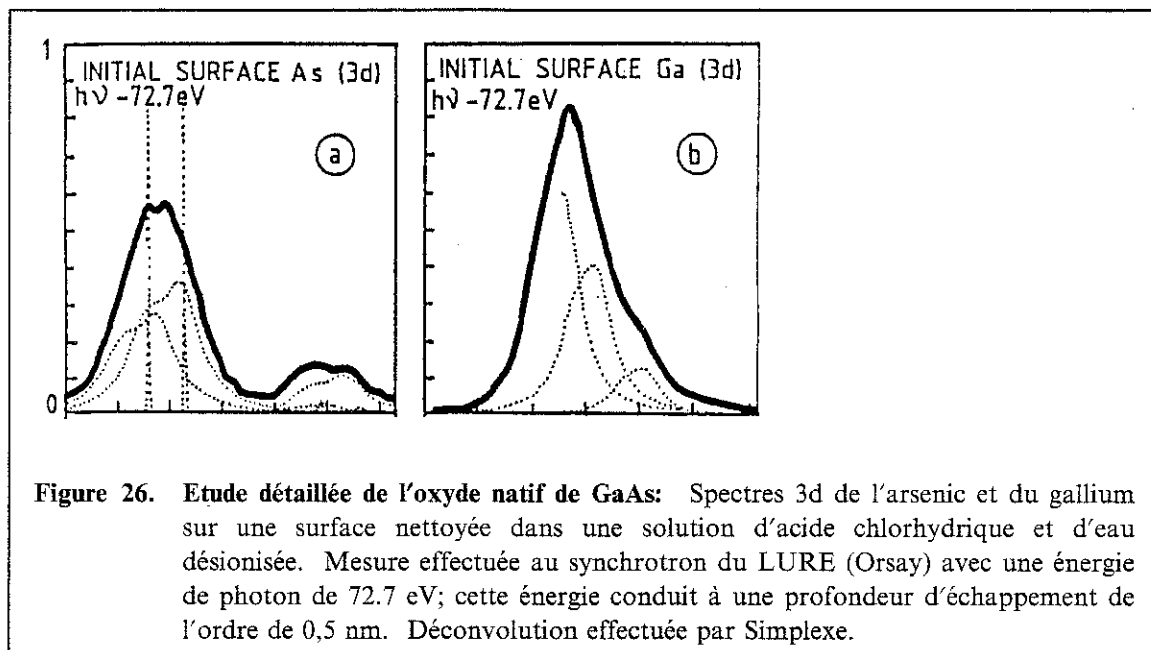


Figure 26. Etude détaillée de l'oxyde natif de GaAs: Spectres 3d de l'arsenic et du gallium sur une surface nettoyée dans une solution d'acide chlorhydrique et d'eau désionisée. Mesure effectuée au synchrotron du LURE (Orsay) avec une énergie de photon de 72.7 eV; cette énergie conduit à une profondeur d'échappement de l'ordre de 0,5 nm. Déconvolution effectuée par Simplexe.

obtenus au LEP pour l'arsenic et le gallium. L'oxyde est probablement un mélange d' As_2O_3 et d' As_2O_5 .

3. Une contribution plus proche de l'arsenic de volume est observée systématiquement (Figure 24 et Figure 26). Elle est déplacée de 0,7 eV vers les plus fortes énergies de liaison. On pourrait mettre en doute la réalité de cette contribution. Elle est présente à la fois sur les spectres à basse et à haute résolution (au LEP et au synchrotron). C'est déjà une assez bonne indication. D'autres indices nous paraissent importants:

- a. Nous avons mesuré les spectres sur des surfaces nettoyées chimiquement et rendus sensibles à la surface par deux méthodes distinctes:

- spectres 3d en émission à 75° ; la profondeur d'échappement effective est alors 0,7 nm.
- spectres 2p en émission normale; la profondeur d'échappement est du même ordre de grandeur. La séparation des deux contributions de spin total 3/2 et 1/2 est de plusieurs volts sur ce niveau. Il est alors possible de mesurer le niveau de spin total 3/2 seulement.

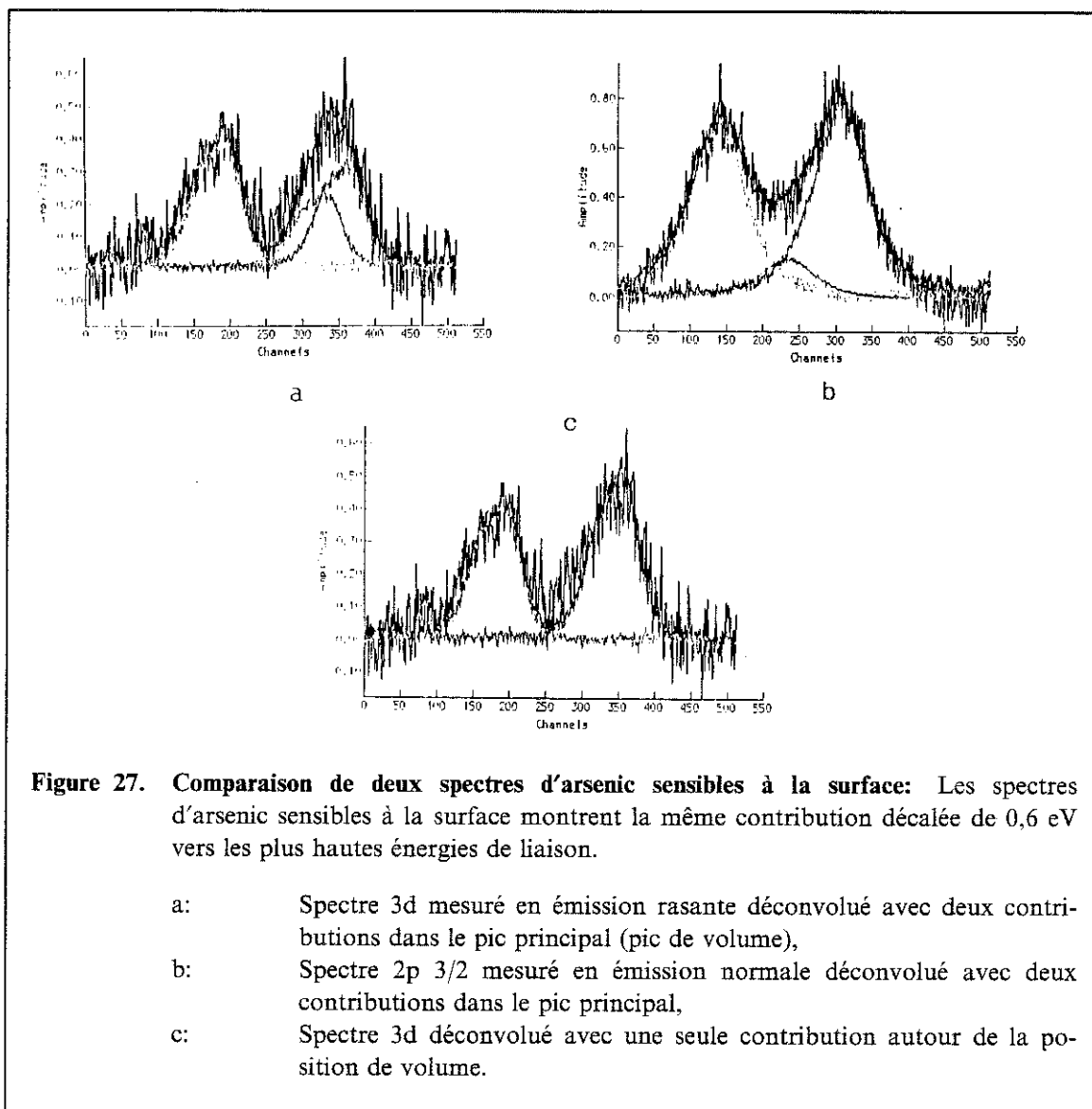
Ceci a été effectué comme l'indique la Figure 27a et b. Sur ces deux spectres, la déconvolution par Simplexe nécessite la présence de la contribution décalée de la même quantité $0,7 \pm 0,1$ eV. On peut voir (Figure 27c) en effet que l'ajustement avec un seul niveau de largeur égale à celle du substrat est impossible à obtenir correctement. On déduit donc

- d'une part, que le profil de l'arsenic de ces surfaces est plus large que celui d'une surface propre (dont les spectres servent comme spectres élémentaires dans la déconvolution par Simplexe),
- et d'autre part, que cet élargissement correspond principalement à une contribution supplémentaire et non pas à une modification des processus de collision.

Nous disposons en effet, de trois spectres de profondeur d'échappement comparable mais d'énergie cinétique très différente:

≈ 30 eV pour les spectres mesurés au synchrotron où l'on observe le niveau à 0,7 eV après déconvolution,

≈ 300 eV pour les spectres 2p 3/2 mesurés avec une source conventionnelle,



≈ 1500 eV pour les spectres 3d en émission rasante.

On se serait attendu à ce que les spectres d'énergie cinétique diffèrent mais de profondeur d'échappement comparable correspondent à des processus de perte et de recombinaison différents. Si l'élargissement apparent des spectres mesurés était uniquement dû à des modifications des processus de collision et de perte, il serait différent sur chacun de ces trois spectres. Or, la déconvolution conduit à des résultats très comparables pour les trois énergies; ceci laisse penser que l'élargissement apparent est dû à un dédoublement du niveau.

- b. Nous avons eu l'occasion d'effectuer récemment quelques mesures préliminaires sur un appareillage de photoémission en rayons X à meilleure résolution. Nous avons ainsi pu obtenir des spectres sur des surfaces nettoyées chimiquement et moins oxydées que la surface observée au LURE. Deux spectres sont représentés sur la Figure 28; ils correspondent à deux situations différentes. L'un (a) a été pris sur une surface où l'on avait déposé de l'arsenic sur une grande épaisseur par épitaxie aux jets moléculaires. Il permet de voir le dédoublement spin-orbite de l'arsenic. L'autre (b), par contre, pris sur une surface nettoyée dans l'acide chlorhydrique, accuse un remplissage du creux entre les deux composantes de spin total différent. Une déconvolution par entropie maximum des deux

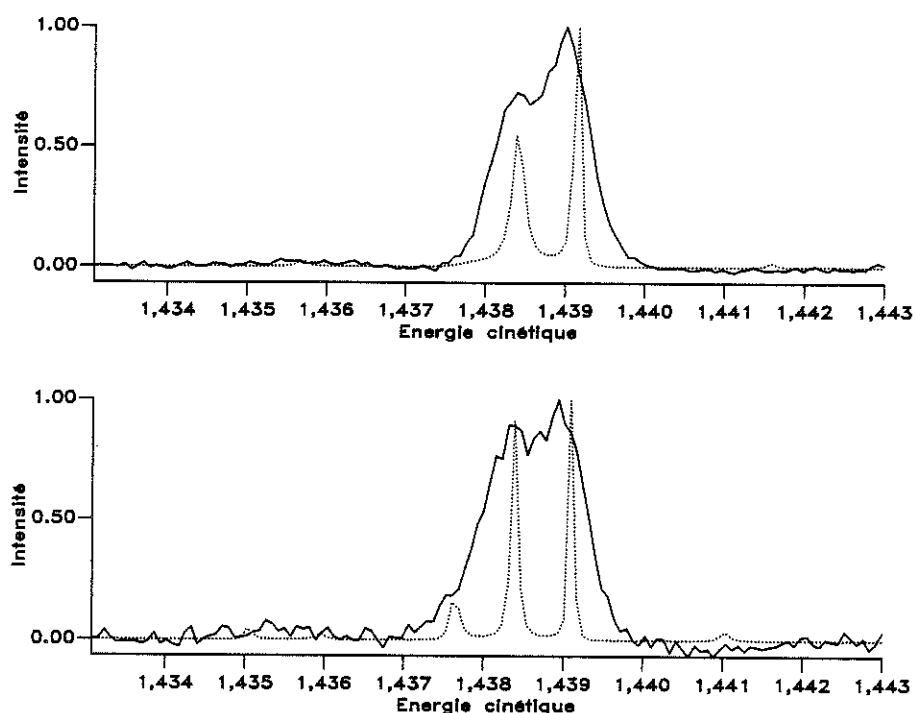


Figure 28. La contribution à 0,7 eV visible à plus haute résolution: Spectres 3d de l'arsenic mesurés avec une source monochromatisée offrant une bonne résolution (0,69 eV pour le niveau 4f de l'or).

- a: Spectre où la contribution à 0,7 eV est absente,
 b. Spectre où la contribution à 0,7 eV est présente.

Les courbes en pointillé sont le résultat de la déconvolution par entropie maximum.

spectres est possible en raison de l'absence des satellites de la raie d'émission principale. Le résultat est tracé en pointillé sur la Figure 28. On voit effectivement alors une deuxième contribution sur l'un des deux spectres qui est décalée de 0,7 eV. L'existence d'une contribution déplacée de 0,7 eV vers les plus fortes énergies de liaison est donc physiquement acceptable.

En résumé, les niveaux de cœur de l'arsenic contiennent

une contribution du volume de GaAs,

une, voire plusieurs, contributions d'oxyde et

une contribution correspondant à un décalage de 0,7 eV vers les plus fortes énergies cinétiques.

7.1.2 Interprétation du pic à 0,7 eV sur l'arsenic

Le tableau 1 contient un pic décalé de 0,6 eV par rapport au niveau de volume de l'arsenic dans GaAs. Il correspond à l'arsenic élémentaire, c'est-à-dire à des liaisons As-As. Avant d'accepter cette interprétation, nous devons chercher si d'autres solutions ne seraient pas possibles.

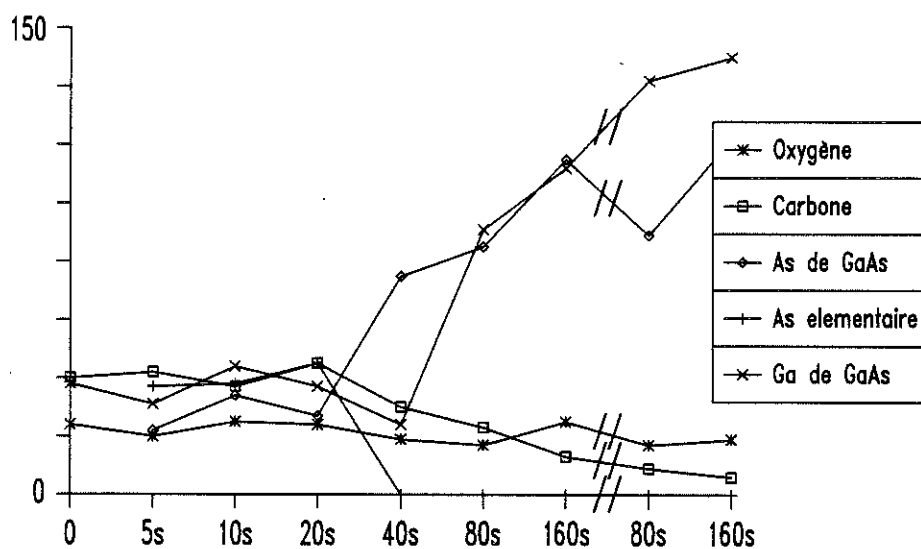


Figure 29. Séquence de plasmas d'hydrogène après nettoyage chimique: L'étude d'une séquence de plasmas d'hydrogène à température ambiante permet d'étudier les corrélations entre le pic à 0,7 eV et les contaminants principaux: l'oxygène et le carbone.

Un niveau aussi faiblement décalé pourrait correspondre à une liaison chimique moins ionique que dans les oxydes reportés dans le tableau 1. Le spectre général (voir Figure 23) de cette surface ne présente pas d'autres composants que l'arsenic, le gallium, le carbone et l'oxygène. Le pic que nous observons pourrait donc correspondre à un oxyde ou un carbure d'arsenic voire de gallium. Pour tester ce point, nous avons utilisé une méthode qui permet de changer continûment la proportions de carbone ou d'oxygène sur la surface. Une mesure des cinétiques de disparition des différentes contributions nous renseigne sur les corrélations entre la proportion de carbone ou d'oxygène et le pic à 0,7 eV. Nous anticipons ici sur la suite de la thèse en utilisant le plasma d'hydrogène pour changer la quantité de carbone et d'oxygène sur la surface nettoyée chimiquement. Nous pouvons voir, sur la Figure 29 l'effet d'une séquence de plasmas d'hydrogène à température ambiante sur une surface nettoyée dans une solution d'acide chlorhydrique et d'éthanol puis rincée à l'éthanol. Sur cette figure, on a porté les intégrales des niveaux 1s du carbone et de l'oxygène en émission normale et du niveau 3d du gallium mesuré en émission rasante. Le niveau 3d de l'arsenic en émission rasante a été déconvolué et nous avons pu tracer indépendamment la contribution de l'arsenic de volume et celle du pic à 0,7 eV. La séquence de plasmas a été effectuée de la façon suivante:

1. mesure sur la surface initiale,
2. premier plasma de 5 secondes; mesure sur la surface obtenue,
3. second plasma de 5 secondes (portant la durée totale d'exposition au plasma à 10 secondes); mesure,
4. plasma de 10 secondes (durée totale 20 secondes); mesure,
5. ainsi de suite jusqu'à une durée totale de 160 secondes.

De façon à vérifier que le fait de fractionner les durées d'exposition au plasma n'entraîne pas d'artefacts, nous avons repris cette expérience sur un second échantillon exposé à des plasmas continus sur de longues durées. Sur la figure, ce deuxième échantillon apparaît après les coupures des courbes expérimentales. Deux mesures ont alors été faite sur ce second échantillon: une pour 80 secondes de plasma, une autre après un deuxième plasma de 80 secondes. Les conditions du plasma étaient les suivantes:

Pression: 4×10^{-3} Torr
 Courant de décharge: 100 mA
 Tension de décharge: -75 V
 Courant de chauffage: 6,5 A
 T échantillon: $< 100^{\circ}\text{C}$

On peut observer des cinétiques différenciées pour certaines contributions.

- La composante d'arsenic à 0,7 eV disparaît assez rapidement.
- La diminution du pic de carbone est plus lente; l'incertitude sur les intensités du pic de carbone et du pic à 0,7 eV est trop importante pour savoir s'il y a ou non une corrélation entre la diminution du carbone et du pic à 0,7eV,
- La quantité totale d'oxygène est à peu près constante durant tous les plasmas. La composante d'oxyde d'arsenic, décalée de 3 eV disparaît dès le second plasma. La composante d'oxyde de gallium évolue peu au début de l'exposition puis a tendance à croître pour les plasmas longs.

En conclusion, on a pu constater que le pic à 0,7 eV ne montrait pas de corrélation évidente avec l'un des contaminants majoritaires qu'est l'oxygène. Il peut donc être attribué à un composé carboné ou à un composé formé des atomes du substrat seulement. Si l'on attribue ce pic à un composé du substrat, les données du tableau 1 indiquent que le pic à 0,7 eV correspond à des petits amas d'arsenic ou bien à une forte densité d'antisites d'arsenic sur le gallium. Nous le désignerons dans la suite par le pic d'arsenic élémentaire.

7.2 Le gallium après le nettoyage chimique

Il est beaucoup plus difficile d'obtenir des renseignements détaillés à partir des niveaux de cœur de gallium. Ceci est dû au fait que le gallium est moins électronégatif que l'arsenic. Les niveaux de cœur du gallium cristallin dans GaAs sont donc déplacés vers les plus fortes énergies de liaison par rapport au gallium atomique. L'oxydation du gallium ne fait que renforcer cette tendance. Le déplacement des niveaux sur le gallium oxydé est alors relativement plus faible que sur l'arsenic par rapport aux niveaux correspondants dans le volume de GaAs.

Les niveaux de cœur du gallium sur la surface nettoyée chimiquement montrent deux contributions:

1. La contribution de volume sur le gallium est assez intense comme nous l'avons remarqué dans le cas de l'arsenic,
2. Une contribution décalée de 1,2 eV environ correspondrait bien, d'après le tableau 1 à un oxyde Ga_2O_3 . L'étude faite au synchrotron, Figure 26, a permis une déconvolution plus poussée du pic de gallium. On trouve alors une deuxième contribution intermédiaire entre le gallium de volume et la composante à 1,2 eV. Cette contribution est déplacée de 0,8eV vers les plus fortes énergies de liaison par rapport au niveau de volume. Aucune valeur reportée dans le tableau 1 ne correspond à ce décalage. On peut penser que le composé qui se rapporte à ce pic est une forme peu oxydée du gallium telle que Ga_2O . Il est aussi possible qu'il soit dû à une liaison avec le carbone. Nous n'avons pas eu l'occasion d'effectuer des mesures cinétiques au synchrotron. Elles nous auraient permis de répondre plus sûrement à cette question.

Traitement	Intégrale O1s	Intégrale C1s	$\frac{As^{ox} + Ga^{ox}}{O}$	$\frac{As^{ox} + Ga^{ox}}{C}$	$\frac{As^{ox} + Ga^{ox}}{O + C}$
Acide citrique	70	33	4,3	5,2	2,4
Plasma O ₂	67	17	3,9	9,8	2,8
H ₂ SO ₄	68	56	4,3	2,9	1,7
Stripper A20	67	23	?	?	?
HCl + eau	28	36	2,7	1,2	0,4
Max/Min			1,6	8,2	7,0

Tableau 4. Intégrale des pics 1s de l'oxygène et du carbone pour les différents nettoyages chimiques étudiés dans cette thèse. Les trois dernières colonnes permettent d'étudier l'origine des niveaux déplacés sur l'arsenic et le gallium.

7.3 L'oxyde après le nettoyage chimique

Comme nous l'avons vu plus haut, l'oxyde est visible à la fois par la présence du pic 1s de l'oxygène et par les décalages de pics de gallium et d'arsenic. Il contient une proportion non négligeable, parfois même importante, de carbone.

Les niveaux d'oxygène et de carbone excités par les raies K α de l'aluminium ou du magnésium, se situent dans la région du spectre où l'on trouve de nombreux pics de transition Auger. Ils se superposent donc à un fond très perturbé. L'incertitude sur l'intensité intégrée de ces pics est importante. En changeant le déterminant du fond d'électrons secondaires on peut estimer l'incertitude à environ 30%. Les déconvolutions sont rendues difficiles par la présence de ce fond perturbé. Les énergies utilisées au synchrotron sont insuffisantes pour atteindre ces niveaux de cœur. La connaissance détaillée des déplacements de ces pics est alors très difficile à obtenir. On pourrait essayer de tirer des renseignements sur la participation relative du carbone et de l'oxygène dans les niveaux chimiquement déplacés sur l'arsenic et le gallium. A titre d'exemple, nous avons calculé les rapports d'intensités suivants:

$$\frac{As^{ox} + Ga^{ox}}{O}, \frac{As^{ox} + Ga^{ox}}{C}, \frac{As^{ox} + Ga^{ox}}{O + C}$$

et nous les avons reportés dans le tableau 4. En dernière ligne du tableau nous avons inscrit le rapport des valeurs extrêmes pour chacune de ces données. On voit que les données de la troisième colonne, relative à l'oxygène dispersent le moins. On est tenté de conclure que les niveaux (autres que le niveau à 0,7 eV sur l'arsenic) sont essentiellement dus à des liaisons avec l'oxygène. Notons toutefois que des raisonnements quantitatifs de ce genre supposent *a priori* que la couche d'oxyde est homogène. Rien dans nos données ne nous permet de démontrer ceci.

Nous nous sommes donc bornés à estimer l'épaisseur de l'oxyde.

7.3.1 Epaisseur de l'oxyde

Ceci peut être effectué de deux façons différentes. En premier lieu, il est possible d'utiliser le rapport d'intensité des contributions déplacées par l'oxydation sur l'arsenic (ou le gallium) et de la composante de volume. Ceci nécessite la connaissance de la concentration d'atomes

d'arsenic (ou de gallium) dans l'oxyde. Il faut aussi supposer que l'oxyde est un mélange homogène. Ces restrictions sont très sévères; elles rendent douteuse l'application de cette méthode. La seconde méthode que nous avons mise au point consiste à mesurer l'intensité intégrée du pic de volume sur la surface oxydée⁹¹. Le plasma d'hydrogène permet, dans certaines conditions, de nettoyer complètement la surface de son oxyde comme nous le verrons plus loin. On peut alors mesurer l'intensité intégrée du pic de volume sur la surface propre. Le rapport de ces deux valeurs est relié à l'épaisseur de la couche d'oxyde par la relation:

$$\frac{I_{ox}}{I_{propre}} = \exp\left(-\frac{E_{ox}}{\lambda_{ox}}\right) \quad (7.1)$$

La valeur trouvée est alors beaucoup moins sensible à la structure réelle de l'oxyde. Il faut cependant que l'oxyde ne contienne pas d'inclusions de GaAs cristallin ce qui induirait des erreurs importantes d'évaluation. Si l'on suppose que ceci est effectivement le cas, on peut alors étudier les sources d'erreurs possibles. La méconnaissance du libre parcours moyen inélastique des électrons dans l'oxyde peut entraîner une erreur sur la valeur de l'épaisseur déterminée par l'expression (7.1). Grunthaner et ses collaborateurs⁹² ont évalué le libre parcours moyen inélastique dans un oxyde de Si. Les valeurs diffèrent sensiblement de celles trouvées pour le substrat semiconducteur de silicium. Une autre source d'erreur possible provient de la morphologie de l'interface entre l'oxyde et le substrat. La rugosité de l'interface entre l'oxyde et le substrat a alors été représenté par une sinusoïde. Si l'on ajoute les deux effets mentionnés ici, on trouve que l'expression (7.1) permet de déterminer l'épaisseur à 70% près. On a ainsi pu évaluer l'épaisseur d'oxyde après un nettoyage dans la solution d'acide chlorhydrique et d'éthanol, suivi d'un rinçage à l'éthanol. Le résultat de cette évaluation est reporté dans la première ligne du tableau 5.

	3d $\perp$ (émission normale)		3d $\parallel$ (émission rasante)		2p ^{3/2} (émission normale)	
	As	Ga	As	Ga	As	Ga
Oxyde en photoémission	0,3 → 0,9nm	0,4 → 1,3nm	0,2 → 0,8nm	0,5 → 0,7nm	~0,7nm	~0,6nm
Oxyde en ellipsométrie	1,6 → 2,2nm					
Rugosité en ellipsométrie	0,8 → 1,7nm					
Oxyde en microscopie	~0,5nm					
Rugosité en microscopie	~1,4nm					

Tableau 5. Epaisseurs d'oxyde mesurées par photoémission, par ellipsométrie et par microscopie électronique à haute résolution.

Les valeurs ont été estimées à partir des niveaux de cœur du gallium et de l'arsenic. La relativement bonne correspondance entre les deux résultats est une indication assez satisfaisante de la validité de la méthode que nous avons utilisée.

Dans la deuxième ligne du tableau 5, nous avons porté les valeurs d'épaisseurs d'oxyde mesurées au même moment en ellipsométrie par Pierre Boher sur les mêmes échantillons. Chaque échantillon avait été clivé avant le nettoyage chimique et les moitiés montées dans des bâtis distincts:

le bâti de photoémission,

un bâti semblable équipé d'un ellipsomètre spectroscopique.

On remarque que les épaisseurs mesurées par photoémission sont toujours très inférieures à celles que donne l'ellipsomètre. Dans le cas de l'ellipsomètre l'épaisseur des différentes couches sous la surface est évaluée par une modélisation multicouches que l'on compare au spectre d'ellipsométrie. Il faut entrer comme données l'indice optique de chaque couche. L'indice optique est très bien tabulé pour un grand nombre de composés et en particulier pour les oxydes. Par contre, les cas plus délicats tels qu'une rugosité à l'interface posent des problèmes de modélisation. On peut représenter la rugosité comme un mélange du matériau et de vide. Des théories de champ moyen permettent alors de calculer l'indice effectif. C'est ce qui a été fait pour le calcul que nous avons porté dans le tableau 5. Sur toutes ces mesures, une couche rugosifiée a été observée par ellipsométrie. Le résultat est porté sur la troisième ligne du tableau 5. Nous avons voulu obtenir une réponse satisfaisante à la question posée par la différence entre les deux techniques. A cette fin, Pierre Ruterana a aminci un échantillon nettoyé de la même façon que ceux du tableau 5. Un dépôt ultérieur d'une couche encapsulante (en fait un super-réseau de carbone et de tungstène) a permis de stabiliser l'oxyde pendant tout le traitement d'amincissement et l'analyse par microscopie. On a pu ainsi observer directement la rugosité et l'épaisseur de l'oxyde. Les valeurs trouvées sont reportées dans les deux dernières lignes du tableau 5. On retrouve les mêmes ordres de grandeur d'épaisseur d'oxyde que celles obtenues par photoémission. L'épaisseur de la couche rugosifiée est sensiblement plus importante que celle observée par ellipsométrie. Par contre, l'épaisseur totale de la couche d'oxyde et de rugosité est équivalente à celle observée par ellipsométrie. On peut donc penser que la modélisation de la couche de rugosité est mal effectuée par la méthode exposée plus haut. On peut obtenir *in situ* une évaluation de l'épaisseur des deux couches:

- en estimant l'épaisseur de l'oxyde par photoémission,
- en soustrayant cette valeur à l'épaisseur totale mesurée par ellipsométrie; on aboutit ainsi à l'épaisseur de la couche rugueuse.

7.3.2 Le carbone sur la surface

Comme l'indique le tableau 4, le carbone est toujours présent sur la surface nettoyée chimiquement. Nous avons été étonnés de constater sa présence, en particulier dans le cas du traitement de décapage dans la solution d'acide chlorhydrique et d'éthanol. En effet, ce décapage est réputé conduire à une concentration minimum en carbone (Grunthaner *et al.*⁹³). Or, dans nos expériences, il a produit une des surfaces les plus contaminées en carbone. Les expériences de Frank Grunthaner se sont faites dans une boîte à gants avec un système de décapage par microgoutte très bien contrôlé. L'attaque n'était pas suivie par un rinçage dans son cas. Ce qui pourrait apparaître comme un détail de procédure a sans doute une importance prédominante dans le résultat du traitement. On justifie ainsi pleinement *a posteriori* l'étude sur les traitements chimiques de la surface!

L'expérience de cinétique en plasma d'hydrogène que nous avons retracée sur la Figure 29, nous renseigne sur la morphologie du carbone sur la surface. Le carbone disparaît en synchronisme avec l'augmentation d'intensité du gallium et de l'arsenic. Compte tenu de l'importance de l'effet sur le gallium et sur l'arsenic, il est possible que le carbone forme initialement une couche continue sur la

surface. On peut donc penser que la surface ainsi nettoyée est recouverte d'une fine couche (de l'ordre de 1 nm) d'hydrocarbure. La présence de carbone est une barrière à l'oxydation par l'atmosphère lors du transport dans l'air. On voit la surface se réoxyder sans doute lorsque la disparition du carbone remet à nu le substrat de GaAs.

En résumé, la composition exacte de la couche d'oxyde est assez mal connue. On a pu chiffrer l'épaisseur de l'oxyde qui est toujours assez faible. Les valeurs typiques varient entre 0,5 et 1 nm. Cette épaisseur comprend à la fois l'oxyde à proprement parler et la contribution du carbone. Pour certains nettoyages, le carbone apparaît en fine couche sur la surface.

7.4 Les différences entre les nettoyages étudiés

	Acide citrique	Plasma O ₂	H ₂ O ₄	Stripper A20*11	HCl + eau
$(\frac{As}{Ga})_{vol.}$	0,43	0,87	0,43	0,74	0,94
$(\frac{As}{Ga})_{surf.}$	0,51	0,83	0,36	0,34	0,97
$(\frac{As}{Ga})_{ox.}$	1,00	1,37	1,16	0,19	0,79
$As_{am.}$	0,33	?	0,27	0,00	0,00
$(As + Ga)_{vol.}$	0,77	?	0,32	0,00	0,09
$(As + Ga)_{surf.}$					
$As_{ox.}$	0,52	0,45	0,48	0,19	0,14
$(As + Ga)_{ox.}$	0,52	0,33	0,42	?	0,18
$(As + Ga)_{surf.}$					
O	0,24	0,20	0,21	0,13	0,12
$(As + C)_{surf.}$	0,20	0,08	0,31	0,08	0,27
$(As + Ga)_{surf.}$					

Tableau 6. Résultats généraux de l'étude sur le nettoyage chimique. Les données correspondent à des rapports d'intensités de pics de photoémission après déconvolution corrigées par les sections efficaces de photoémission et par la transmission de l'analyseur. Les lignes de l'oxygène et du carbone ne doivent pas être comparées aux autres en valeur absolue car le libre parcours moyen est très différent de celui de l'arsenic et du gallium. Nous n'avons pas effectué la correction par le libre parcours moyen.

Le tableau 6 résume les valeurs d'intensités de pics que nous avons relevées pour les différents nettoyages étudiés. Le cas du Stripper A20 doit être mis à part car la déconvolution s'est avérée difficile. Aucune des solutions de déconvolution que nous avons obtenues pour ce nettoyage n'a conduit au bon écartement entre les niveaux de volume de l'arsenic et du gallium. De plus, nous avons pu trouver aussi facilement une solution très oxydée et une solution très peu oxydée pour les pics de gallium. Compte tenu du fait que le pic d'oxygène 1s est l'un des moins intenses de tous les traitements étudiés, nous aurions tendance à choisir la solution correspondant au minimum d'oxyde

*11 La déconvolution du gallium est difficile dans ce cas. Elle conduit soit à une solution très pauvre en oxyde de gallium qui est le résultat reporté ici, soit au contraire, à une surface riche en oxyde de gallium. Nous avons choisi la première solution, compte tenu de la faible quantité d'oxygène trouvée sur cette surface. Un doute subsiste qui ne pourra être totalement levé qu'avec le recours à une mesure à plus haute résolution.

de gallium. C'est ce que nous avons fait dans le tableau 6. Il ressort alors un écart à la stœchiométrie de volume très important particulièrement près de l'interface oxyde-substrat (deuxième colonne du tableau 6). Nous ne voulons pas nous montrer trop affirmatifs en ce qui concerne ce nettoyage. Gardons en mémoire qu'il produit une des surfaces les moins riches en arsenic élémentaire; la contamination en carbone est très faible et la quantité totale d'oxygène est très réduite.

De tous les autres traitements, celui qui produit la surface la plus stœchiométrique, la moins riche en arsenic élémentaire et relativement peu oxydée est l'attaque par l'acide chlorhydrique. C'est celui que nous avons utilisé le plus souvent pour nos études. Il est toutefois générateur d'une forte contamination en carbone. Nous avons déjà vu que le plasma d'hydrogène réduisait très rapidement la contamination en carbone. Le nettoyage par l'acide chlorhydrique est donc un bon candidat comme traitement préparatoire à un plasma d'hydrogène.

Chapitre 8. Le plasma d'hydrogène

Le plasma d'hydrogène est défini par un grand nombre de variables: la pression, le courant de chauffage du filament, le courant de décharge, la tension de décharge, la durée du plasma, le confinement magnétique, l'aire des surfaces de pertes, la nature des surfaces de pertes, etc... L'échantillon plongé dans le plasma peut être, lui-même, dans divers états qui ne sont pas forcément neutres par rapport au plasma: polarisation de l'échantillon, conductivité, température. Un choix doit être fait parmi tous ces paramètres. Les paramètres purement géométriques tels que la forme des parois, leur aire et leur nature sont, en pratique, fixés une fois pour toute par le choix de notre enceinte de traitement. De la même façon, les conductivités thermique ou électrique des échantillons ne pourront pas être considérées comme des paramètres de l'expérience: nous devons agir sur des substrats de dopage différent. Ce sont les exigences des concepteurs de dispositifs qui imposent le choix du substrat. Nous retenons donc les paramètres "libres" suivants:

1. la pression dans l'enceinte,
2. le courant de chauffage du filament,
3. le courant de décharge,
4. la tension de décharge,
5. la température de l'échantillon,
6. la polarisation de l'échantillon
7. et, bien entendu, la durée d'exposition.

Cette énumération ne doit pas nous faire perdre de vue le fait que notre montage expérimental n'est pas parfait. Nous devons donc garder à l'esprit les effets éventuels des impuretés aux parois, du chauffage des parois sous l'effet du plasma, etc... Ces effets peuvent évoluer en fonction du temps selon le degré de propreté des parois.

Compte tenu de la complexité du sujet que nous abordons, nous ne pouvons pas prétendre faire une étude exhaustive de l'interaction entre le plasma d'hydrogène et la surface. Nous présentons nos résultats comme des réponses à des questions choisies. Ces questions doivent graviter autour des axes principaux de notre étude que nous avons rappelés en introduction de ce chapitre: réduction des contaminations de surface, stœchiométrie, position du niveau de Fermi et éventuellement morphologie de la surface. Dans la suite de ce chapitre, nous tenterons de donner une réponse aussi peu ambiguë que possible aux questions suivantes:

1. Effet du plasma d'hydrogène sur les contaminants principaux (O et C)
 - Le plasma d'hydrogène permet-il de réduire les oxydes? Observe-t-on un effet différencié sur les oxydes du gallium et sur les oxydes de l'arsenic? Peut-on déterminer les mécanismes microscopiques d'interaction avec les oxydes?
 - Qu'en est-il du carbone?
2. Quelle est l'espèce réductrice du plasma d'hydrogène? Peut-on établir une corrélation entre la concentration d'un constituant particulier et la vitesse de réduction des contaminants de surface?
3. Le plasma d'hydrogène et la stœchiométrie près de la surface

- Observe-t-on une cinétique différente de l'hydrogène sur l'arsenic et sur le gallium de GaAs?
 - Le plasma d'hydrogène a-t-il une influence sur l'arsenic élémentaire?
 - Le plasma d'hydrogène grave-t-il la surface?
 - Peut-on attribuer les effets chimiques principaux à l'hydrogène atomique ou à une forme ionisée de l'hydrogène?
4. Le plasma d'hydrogène a-t-il une influence sur la position du niveau de Fermi?
- Effet du type de dopage; type n, type p
 - Etude des corrélations niveau de Fermi/chimie de surface
 - Etude de la diffusion de H dans le substrat; effet sur le dopage
5. Peut-on déterminer la morphologie de la surface après plasma d'hydrogène? Les paramètres du plasma peuvent-ils être choisis pour obtenir une surface aussi plane que possible?

Nous aborderons ces questions avec l'aide de la photoémission. Nous ferons référence à des expériences complémentaires effectuées au LEP par d'autres équipes ou en partie par nous-même comme nous l'avons mentionné dans la préface. A chaque étape, nous chercherons les améliorations des conditions de plasma de façon à aboutir finalement à un plasma "optimisé" pour le traitement de surface que nous recherchons.

8.1 Les effets majeurs d'un plasma d'hydrogène

Avant d'aborder cette étude détaillée, nous montrons tout d'abord les effets principaux du plasma d'hydrogène sur une surface de GaAs. A cette fin, nous avons tracé sur la Figure 30, les niveaux de cœur de l'arsenic et du gallium lors des traitements suivants:

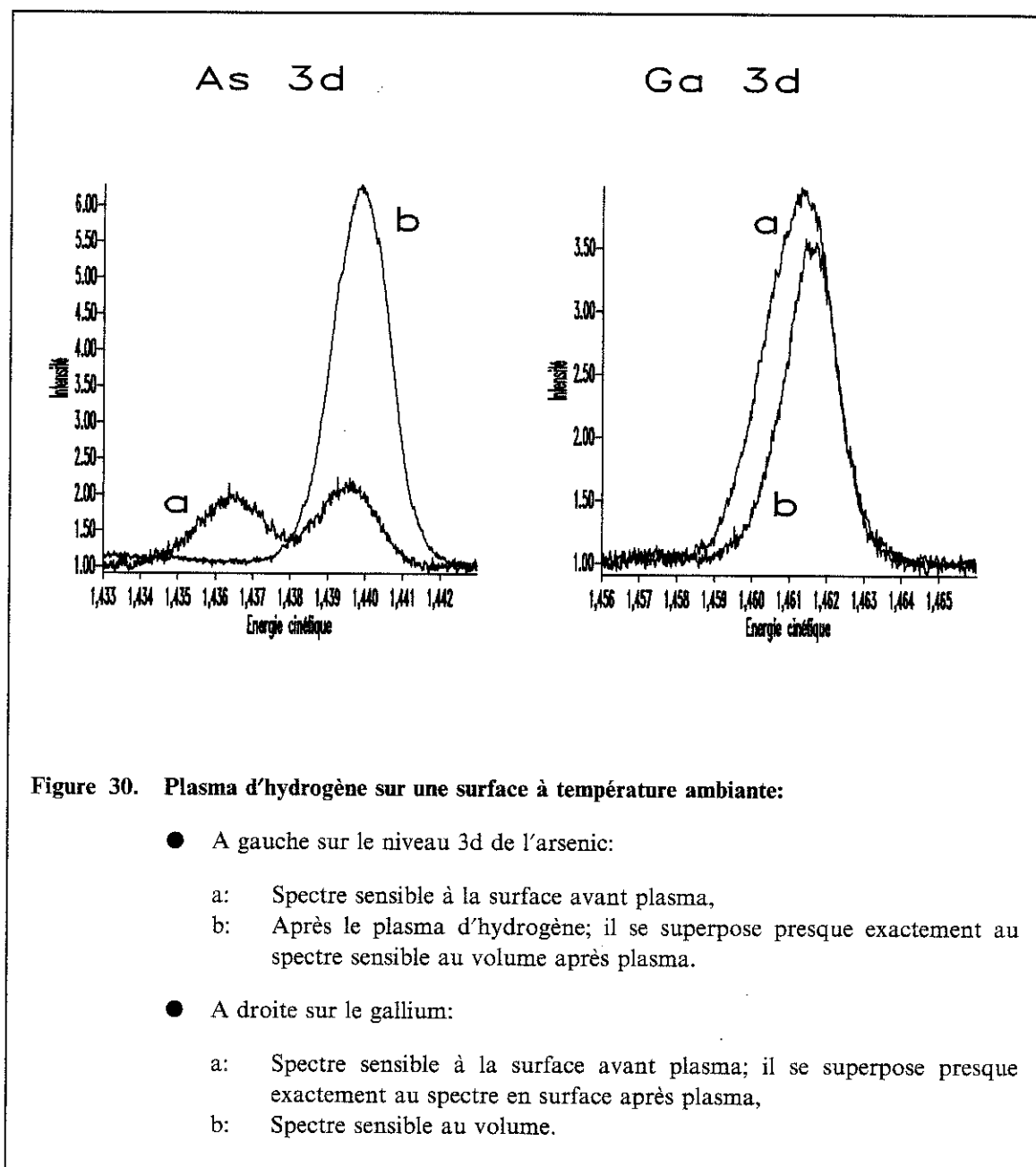
1. Nettoyage dans la solution d'acide chlorhydrique et d'éthanol, rinçage à l'éthanol,
2. Plasma d'hydrogène dans les conditions suivantes:

Pression:	10 ⁻⁴ Torr
courant de chauffage:	7 A
courant de décharge:	100 mA
tension de décharge:	-75 V
température de l'échantillon:	ambiante
durée:	1mn

La surface initiale présente les caractéristiques générales que nous avons exposées au paragraphe précédent. Nous trouvons donc les oxydes d'arsenic et de gallium, l'arsenic élémentaire, le carbone. Le plasma a réduit visiblement l'oxyde d'arsenic et l'arsenic élémentaire. Il reste une quantité non négligeable d'oxyde de gallium. On peut même se demander si cet oxyde a été réduit durant l'exposition au plasma. Le carbone a pratiquement disparu de la surface. Par contre, la quantité totale d'oxygène ne semble pas avoir beaucoup changé.

8.2 Effet du plasma d'hydrogène sur les contaminants principaux (O et C)

Reprenons l'expérience d'une séquence de plasmas d'hydrogène telle que celle que nous avons représentée sur la Figure 29 page 76. Sur cette figure, nous pouvons confirmer la disparition du carbone durant une séquence de plasmas d'hydrogène; d'autre part, un doute subsiste quant à l'évolution de l'oxygène. La Figure 29 indique comme nous l'avons dit plus haut, que la quantité totale d'oxygène, déduite de l'intégrale du niveau 1s est peu affectée par l'exposition au plasma



d'hydrogène. On peut tout de même chercher à avoir une idée plus microscopique de l'effet du plasma d'hydrogène sur les oxydes de gallium et d'arsenic.

8.2.1 Le plasma d'hydrogène permet-il de réduire les oxydes?

Nous avons vu sur le spectre de la Figure 30, que le plasma d'hydrogène avait un effet réducteur très visible sur l'oxyde d'arsenic, même à basse température (échantillon à la température ambiante). Par contre, l'oxyde de gallium ne montre aucune évolution évidente avant et après le plasma d'hydrogène sur cette figure. Trois explications peuvent être invoquées:

- La quantité d'oxygène mesurée reste constante pendant le plasma. L'épaisseur totale d'oxyde peut être supérieure à la profondeur d'échappement des électrons pour le niveau 1s de l'oxygène. L'épaisseur diminuerait alors sans que l'on s'en aperçoive sur l'intensité du pic d'oxygène. A ce moment-là, l'évolution des spectres de gallium et d'arsenic indiquerait que

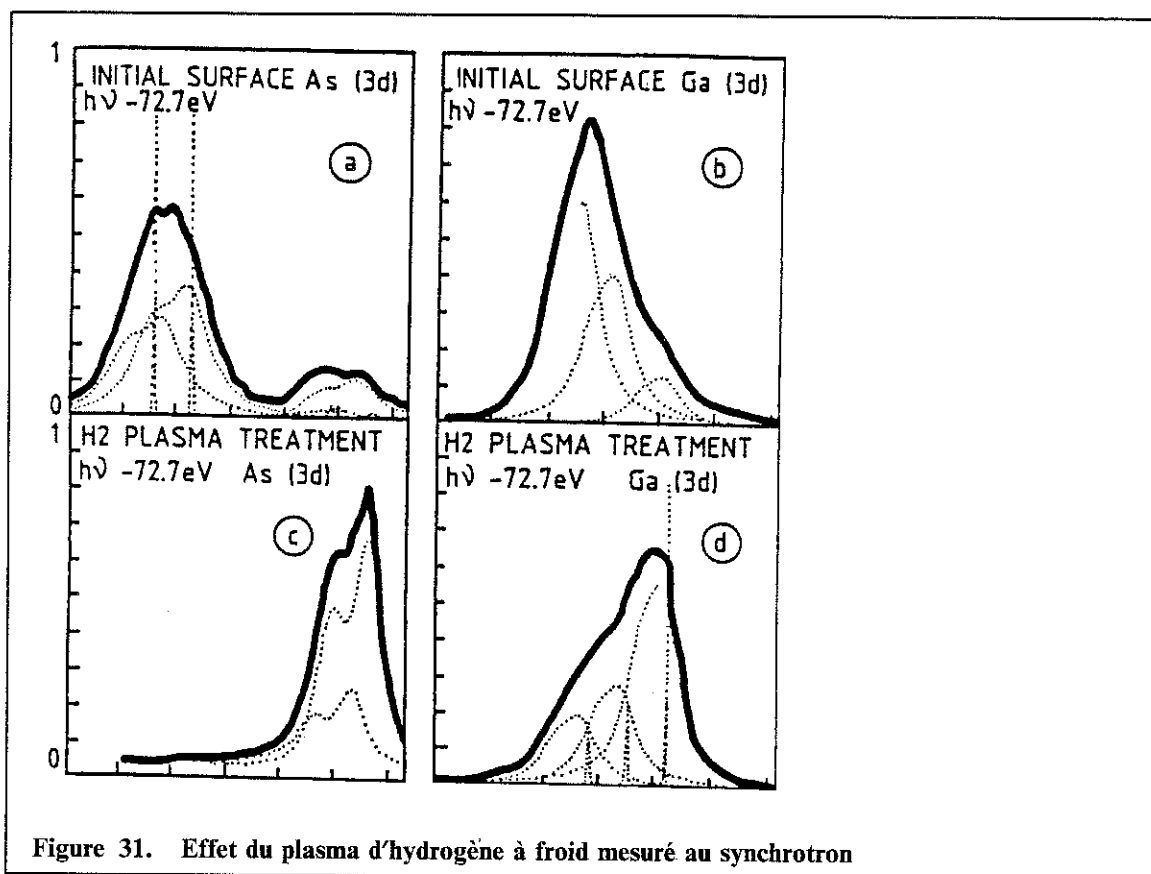


Figure 31. Effet du plasma d'hydrogène à froid mesuré au synchrotron

l'oxyde d'arsenic est réduit par le plasma d'hydrogène. Or, le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons de l'oxygène 1s est peu différent de celui des niveaux 3d de l'arsenic et du gallium. Les niveaux 1s de l'oxygène ont été mesurés en émission normale. En émission normale, la contribution de l'oxyde sur les spectres de gallium et d'arsenic n'excède pas un cinquième de l'intensité du pic de volume. On doit donc conclure que le pic d'oxygène 1s provient de toute l'épaisseur de l'oxyde. Toute variation d'épaisseur de l'oxyde sans variation correspondante de concentration d'oxygène dans l'oxyde se traduit donc en une variation de l'intensité du pic 1s de l'oxygène. Nous pouvons donc conclure que si

Δ l'intensité du pic 1s de l'oxygène est constante,

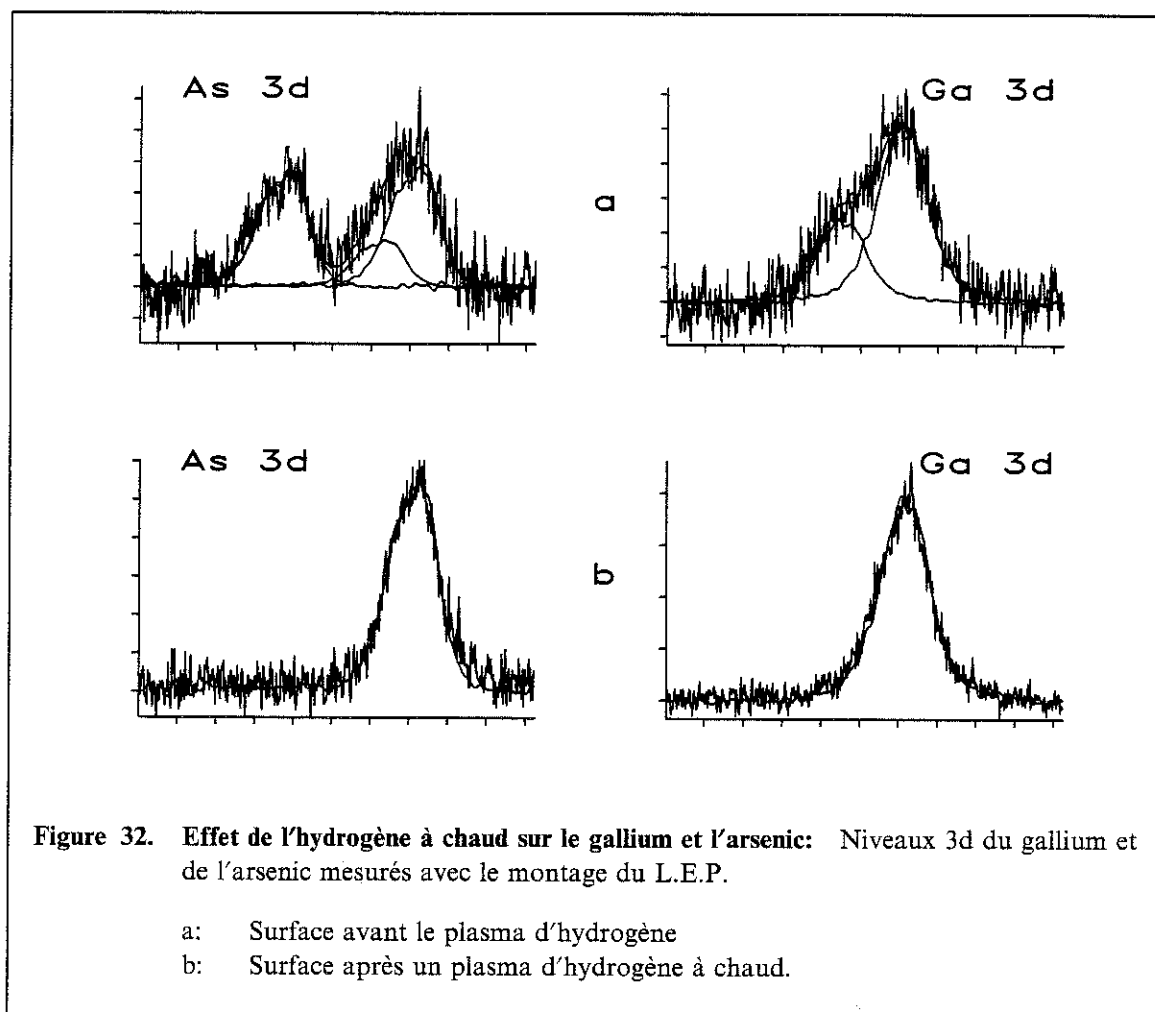
Δ la composante oxydée de l'arsenic décroît tandis que celle du gallium est constante et

Δ la mesure de l'oxygène s'étend à toute la profondeur de la couche d'oxyde,

alors, la variation d'épaisseur de l'oxyde est compensée par une variation de concentration de l'oxygène dans l'oxyde.

- On peut alors imaginer une seconde interprétation où la désoxydation par le plasma d'hydrogène serait équilibrée par une réoxydation par de l'oxygène résiduel dans l'enceinte à plasmas. Des spectres de masse, effectués durant notre thèse de troisième cycle ont en effet montré que le plasma d'hydrogène contenait une concentration élevée en eau (seulement un ordre de grandeur de moins que les ions H_3^+). On ne peut donc pas exclure cette éventualité.
- Enfin, les données expérimentales sur les niveaux d'oxygène et les niveaux oxydés pourraient s'expliquer par une transformation des oxydes d'arsenic en oxydes de gallium. Compte tenu du nombre de degrés d'oxydation possibles pour l'arsenic et le gallium, nous avons eu recours pour analyser cette question à des mesures à plus haute résolution⁸⁶. Nous discutons cette expérience dans ce qui suit.

La Figure 31 montre l'effet du plasma d'hydrogène à froid sur les niveaux 3d mesurés au synchrotron d'Orsay. Les conditions de plasma sont identiques à celles notées plus haut. La durée du plasma est de 30s. On obtient la confirmation que les oxydes d'arsenic sont totalement réduits



par le plasma. Le gallium et l'arsenic oxydés de la surface initiale existent chacun sous deux formes. Nous avons discuté ce point dans le chapitre précédent. L'intensité du niveau Ga_2O_3 (vers les plus fortes énergies de liaison) décroît durant le plasma au profit de l'intensité du niveau moins oxydé que nous avons attribué à Ga_2O . Nous pouvons alors interpréter ces résultats par la série de réactions suivantes:



Dans ces réactions, nous avons noté sous le symbole générique H toute forme d'hydrogène du plasma (atomique ou ionique, dans son état fondamental ou dans un état électronique excité) qui réagisse avec les autres composés selon la stœchiométrie que nous avons indiquée ci-dessus. Nous avons noté H_2O un peu naïvement pour indiquer des composés H-O pouvant passer dans la phase plasma. Il est bien entendu que des formes ionisées ou même d'autres formes moléculaires peuvent être en cause.

L'oxyde Ga_2O a été étudié en particulier par thermodésorption¹⁸. On peut s'attendre à une désorption de ce composé pour des températures excédant 400° . Nous pouvons chauffer l'échantillon durant l'exposition au plasma d'hydrogène. Le choix de la température de l'échantillon est guidé par un double impératif:

- vaporiser le Ga_2O ,

- mais ne pas dépasser une température de 300° . Cette limite n'est pas imposée *a priori* par la physique mais par des impératifs de compatibilité avec des processus technologiques de fabrication de dispositifs électroniques. En particulier, les transistors à effet de champ qui pourraient bénéficier de notre étude comportent des contacts ohmiques. Les températures de recuit des contacts ohmiques sont peu élevées (de l'ordre de 400°). Les technologies les plus simples à mettre en œuvre font intervenir la phase de passivation à la fin du cycle. A ce moment-là, tous les contacts métalliques sont déjà présents sur la surface; il est donc nécessaire de réaliser la passivation en préservant la qualité des contacts métalliques.

Ce dernier impératif est d'ordre purement technologique, dans la perspective d'applications ultérieures. Il a eu une importance non négligeable dans notre étude; en effet, des températures inférieures à 400°C peuvent être facilement atteintes à l'aide d'un chauffage de l'échantillon par une lampe de projecteur montée dans le bâti. Ce système de chauffage est très propre: seule la lampe et la région proche de l'échantillon sont chaudes; le porte-échantillon et les parois dégazent peu. Vouloir monter à des températures plus élevées nous aurait conduit à utiliser un système de chauffage plus classique mais sans doute plus polluant pour la surface. Nous avons donc limité notre choix de températures d'exposition au plasma d'hydrogène à toute valeur entre la température ambiante et 300° . Sur la Figure 32, nous montrons les spectres de l'arsenic et du gallium avant et après un plasma d'hydrogène à 260°C. Les conditions de plasma sont, en dehors de cela, en tout point identiques à celles de la Figure 30 page 85. On peut remarquer que l'oxyde de gallium a été complètement réduit. De même, l'oxyde d'arsenic est toujours absent de la surface. Le plasma d'hydrogène à haute température est donc un bon moyen de désoxyder la surface de GaAs. Il est difficile d'aller beaucoup plus loin dans l'identification des mécanismes microscopiques de désoxydation par l'hydrogène. En effet, on peut penser à déterminer des grandeurs physiques qui permettraient de mettre assez sûrement en avant une interprétation particulière. En particulier, une approche assez séduisante serait de suivre la cinétique de réduction des deux contributions d'oxyde du gallium. On devrait pouvoir en déduire des énergies d'activation de certaines phases lentes de la chaîne de réactions. Nous pensons très particulièrement aux deux étapes suivantes:

- la transformation du Ga_2O_3 en Ga_2O qui n'était pas complète à la température ambiante,
- et l'évaporation de Ga_2O dans le plasma à plus haute température.

Pour atteindre ces objectifs, il est toutefois nécessaire de séparer assez clairement les deux contributions d'oxyde sur les niveaux de cœur du gallium. Or, la résolution atteinte par l'appareillage de photoémission conventionnelle est insuffisante. La deuxième raison pour laquelle nous n'avons pas voulu poursuivre cette recherche provient de l'inconnue que représente la contamination du plasma par de l'oxygène résiduel comme nous l'avons indiqué plus haut.

8.2.2 Qu'en est-il du carbone?

L'information dont nous disposons en ce qui concerne le carbone est beaucoup plus fragmentaire. Elle est révélée par le pic 1s du carbone seulement. En outre, les données de la littérature sont beaucoup plus secrètes sur ce point. Nous avons suivi sur la Figure 29 l'intensité du pic de carbone dans un plasma à basse température. Même à cette température, le carbone disparaît de la surface lors de l'exposition au plasma d'hydrogène. *A fortiori*, à plus haute température le carbone doit être réduit encore plus efficacement. Nous avons pu voir sur la Figure 29 que la durée typique de retrait du carbone était de l'ordre de 2 à 3 minutes d'exposition au plasma d'hydrogène. A 260°C, le carbone disparaît complètement de la surface en moins de 30 secondes d'exposition au plasma. Compte tenu de la masse thermique du porte-échantillon et de la faible efficacité du système de chauffage par lampe, il est difficile de réaliser des expériences de cinétique fiables à haute température. On ne peut pas découpler l'effet de la montée à température de celui du plasma lui-même.

8.2.3 *Quelle est l'espèce réductrice du plasma d'hydrogène?*

Le plasma d'hydrogène est constitué d'ions positifs ou négatifs, et de molécules et d'atomes. L'étude des décharges dans l'hydrogène aux pressions de l'ordre de 10^{-3} Torr, a montré⁹⁴ que les ions positifs étaient majoritaires par rapport aux ions négatifs. Nous reportons le lecteur à l'annexe A, dans laquelle nous avons tracé les proportions relatives d'ions positifs et d'atomes dans le plasma d'hydrogène. Les espèces prédominantes sont, en dehors de l'hydrogène moléculaire, les atomes d'hydrogène, puis les ions H_3^+ et H^+ . Pour savoir si les ions ou les atomes sont les plus actifs dans le plasma, on peut faire varier le potentiel de l'échantillon par rapport au potentiel plasma et suivre les vitesses de disparition de l'oxyde et du carbone. Nous avons réalisé cette expérience en comparant les vitesses lorsque l'échantillon était au potentiel 0 (potentiel des parois) ou au potentiel flottant (échantillon isolé des parois). Aucune différence sensible n'a été relevée.

On peut donc conclure que ce sont les espèces neutres (mais excitées) du plasma d'hydrogène qui sont responsables de la disparition de l'oxyde et du carbone de la surface de l'échantillon. Une corrélation entre la vitesse de gravure d'un échantillon de GaAs et une bande d'émission UV entre 200 et 400 nm a été établie par Chang³. Cette bande d'émission est caractéristique de la présence d'hydrogène sous forme atomique. Une telle corrélation ne prouve pas la responsabilité directe de l'atome d'hydrogène dans la désoxydation de GaAs. Toutefois, ajoutée à l'insensibilité au potentiel de l'échantillon et à l'existence ou non d'une véritable décharge plasma, il y a de fortes présomptions pour que l'atome d'hydrogène joue un rôle central pour la désoxydation (et le retrait du carbone).

8.3 Le plasma d'hydrogène et la stœchiométrie près de la surface

8.3.1 *Chimie différenciée de l'hydrogène sur l'arsenic et sur le gallium*

L'étude de l'effet du plasma d'hydrogène sur la stœchiométrie près de la surface de GaAs a été effectuée sur des surfaces obtenues par épitaxie aux jets moléculaires (EJM)^{95,81}. L'utilisation de surfaces épitaxiées permet de partir d'un point suffisamment bien caractérisé. Nous reportons le lecteur à l'introduction de cette thèse où nous avons rappelé l'état des connaissances sur la structure de la surface (100) obtenue par épitaxie aux jets moléculaires. Les expériences que nous avons réalisées ont toutes eu comme point de départ la reconstruction 2×4 qui est sans doute la mieux connue. Elles ont été réalisées au synchrotron d'Orsay.

8.3.1.1 Les conditions de plasma

Nous avons cherché à étudier les durées d'exposition comparables aux temps caractéristiques de l'interaction entre le plasma et la surface. Les temps de l'ordre de 1 minute sont, nous l'avons vu, suffisants pour engendrer des modifications très importantes de la surface. Il est donc intéressant de réduire les temps d'exposition pour cette étude à quelques secondes. Le temps d'établissement du plasma est lui-même de l'ordre de 1 seconde. La limite inférieure raisonnable pour la durée d'exposition au plasma est donc d'environ 5 secondes. Pour atteindre des expositions au plasma équivalentes à des durées plus courtes, nous avons cherché des paramètres du plasma qui soient équivalents à la durée d'exposition.

Durée, courant de décharge, pression: De façon intuitive, on peut penser agir sur l'"exposition totale" au plasma en faisant varier l'un des trois paramètres suivants:

- la durée de la décharge,
- la pression de la décharge,
- l'intensité du courant de décharge.

Le durée de la décharge est, dans une certaine mesure indépendante des deux autres paramètres. Vers les durées courtes (de l'ordre du temps d'établissement du plasma), la durée **minimum** admissible du plasma peut être fonction de la pression dans l'enceinte et du courant de décharge. Une liaison unilatérale existe donc entre la durée du plasma et les deux autres paramètres. Toutefois, la variation de durée minimum du plasma est très faible. Elle est insignifiante par rapport à l'incertitude sur la durée d'exposition réelle à un plasma de conditions connues, qu'engendre le temps d'établissement du plasma. Pour les durées très courtes que nous cherchons à atteindre, cette incertitude est de l'ordre de 50% . Le courant de décharge et la pression sont beaucoup plus corrélés. Il est toutefois possible de faire varier le courant de décharge à pression constante, en agissant sur le courant de chauffage du filament. La fonction de distribution des électrons garde alors le même profil, avec le pic d'électrons primaires à la même valeur (voir Figure 53 dans l'annexe A). On peut donc rendre relativement indépendants le courant de décharge et la pression.

Nous avons utilisé le produit $I_d \times P \times t$ du courant de décharge par la pression et la durée de la décharge pour quantifier l'exposition au plasma. Le calcul de la fonction de distribution des électrons lorsque l'on fait varier la pression ou le courant de décharge est présenté dans l'annexe A. On s'aperçoit que la fonction de distribution des électrons est bien décalée parallèlement à elle-même lorsque l'on fait croître le courant de décharge. Par contre, elle évolue de façon plus compliquée en fonction de la pression. Nous devons donc utiliser le produit $I_d \times P \times t$ avec discernement, en tenant bien compte du fait que la composition du plasma peut être différente à différentes pressions.

Les conditions de plasma sur une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires: Nous donnons ici les conditions de plasma que nous avons utilisées pour les expériences sur les surfaces obtenues en épitaxie aux jets moléculaires. Dans tous ces plasmas, l'échantillon est resté au potentiel flottant; cela correspond à une différence de potentiel de l'ordre de -10 à -30 V par rapport au potentiel du plasma. La caractéristique courant-tension d'une sonde plane varie peu dans la région du potentiel flottant. Connaissant la densité du plasma, on peut alors estimer très grossièrement le nombre d'ions positifs qui rencontrent la surface pendant les différents plasmas. En termes de monocouches, on trouve

- 0,02 monocouche pour le plasma 1,
- 0,50 monocouche pour le plasma 4.

Cette estimation permet seulement de fixer l'ordre de grandeur. Le nombre de particules neutres est plus difficile à estimer. On peut s'attendre, d'après les courbes de l'annexe A, à ce qu'il y ait un ordre de grandeur de différence entre les particules neutres et les ions positifs arrivant sur la surface. On peut donc penser que le nombre de particules neutres atomiques arrivant sur la surface est de l'ordre de 1 monocouche.

Le montage utilisé pour ces expériences ne permettait pas de chauffer les échantillons pendant l'exposition au plasma. Les expositions au plasma ont donc été réalisées à température ambiante.

Dans la suite, nous ferons référence à ces plasmas par leur numéro: plasma 1, plasma 2, etc... dans l'ordre d'exposition effective croissante.

8.3.1.2 Les niveaux de cœur de l'arsenic et du gallium sur une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires après le plasma d'hydrogène

La déconvolution des niveaux de cœur de l'arsenic et du gallium a été effectuée à l'aide de la méthode d'entropie maximum ainsi que de la méthode de moindres carrés. Les deux méthodes ont conduit à des résultats identiques. Nous avons systématiquement trouvé une différence d'énergie de liaison entre le niveau 3d de l'arsenic et le niveau 3d du gallium égale à 21,96eV. Cette valeur est en accord avec celle que l'on trouve dans la littérature⁶⁶.

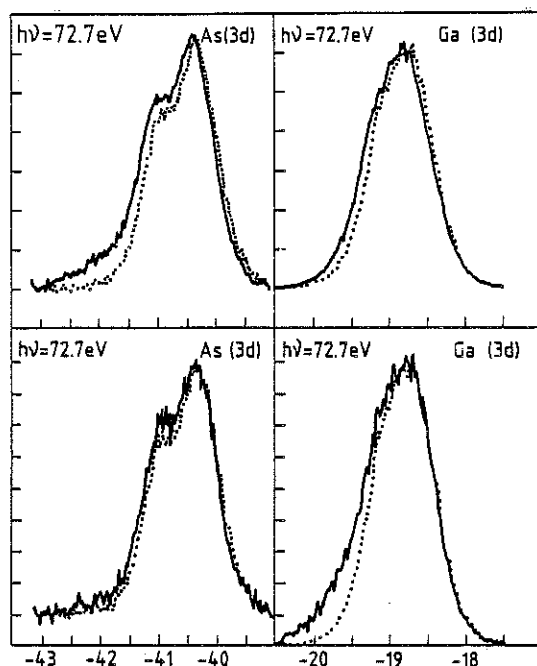
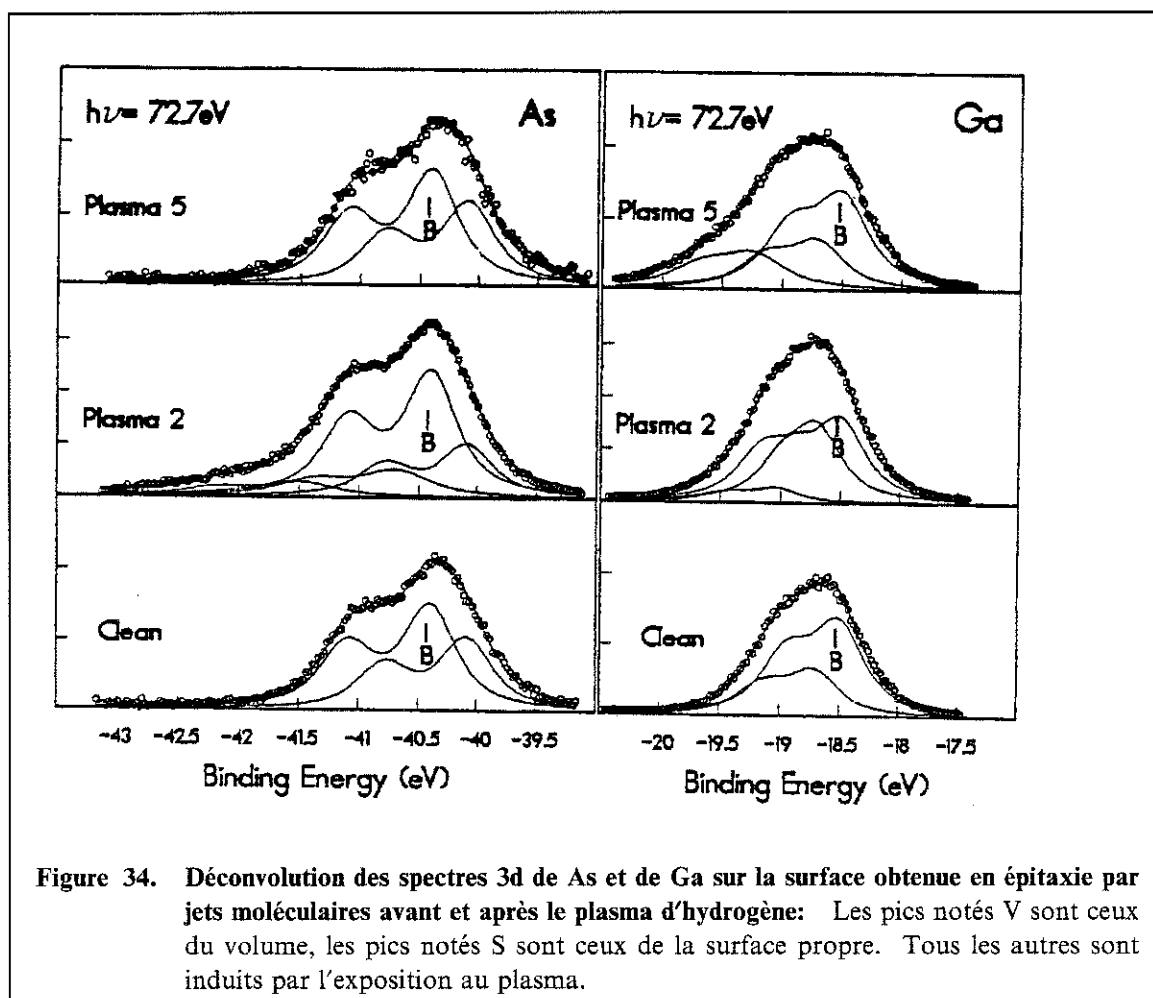


Figure 33. Evolution des niveaux de cœur par exposition au plasma d'hydrogène sur une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires: Comparaison des niveaux de cœur 3d de l'arsenic et du gallium sur une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires avant et après l'exposition à un plasma d'hydrogène. Les courbes du haut font référence à l'exposition à un plasma de courte durée (plasma 2 et les courbes du bas à un plasma de longue durée (plasma 5).

Courbes pointillées: après plasma,
 Courbes pleines: surface propre.

Nous pouvons examiner de façon assez globale l'évolution des niveaux 3d du gallium et de l'arsenic après un plasma court (plasma 2) et un plasma long (plasma 5). A cette fin, nous avons tracé sur la Figure 33 le niveau de cœur avant le plasma (trait en pointillé) et après chacun des plasmas (trait plein). Dans les deux cas, les modifications des profils des pics de photoémission sont minimales. Pour le plasma 2, on observe toutefois clairement un élargissement du pic 3d de l'arsenic vers les plus fortes énergies de liaison. Par contre, le gallium ne montre pratiquement pas de différence par rapport à la surface initiale. Pour le plasma plus long (plasma 5), le pic d'arsenic est revenu à une forme qui est pratiquement superposable au niveau de la surface propre. Pour arriver à effectuer cette superposition, il est toutefois nécessaire de décaler l'ensemble du pic de 0,2 eV vers les fortes énergies de liaison. Parallèlement, on observe un décalage du même ordre de grandeur sur le niveau du gallium. Nous reviendrons à la discussion de ce mouvement de niveaux de cœur dans le paragraphe sur le mouvement du niveau de Fermi. Retenons simplement pour l'instant que le niveau d'arsenic 3d est superposable après le plasma le plus long au niveau d'arsenic 3d de la surface initiale. Par contre, le niveau de gallium révèle une nouvelle contribution décalée vers les fortes énergies de liaison.

Une vue plus détaillée de ces résultats peut être obtenue par déconvolution. Nous avons inclus la Figure 34 sur laquelle on voit le résultat sur les niveaux 3d d'arsenic et de gallium sur la surface initiale et lors des deux plasmas que nous venons de discuter. Les positions des pics ont été déterminées par la méthode d'entropie maximum. On trouve en particulier, un décalage entre les deux composantes de spin total 5/2 et 3/2 de 690 ± 10 meV sur l'arsenic et de 430 ± 50 meV pour



le gallium. Cette détermination est identique lorsque l'on prend un rapport d'intensité du pic 5/2 au pic 3/2 de 1,5 (valeur théorique) ou de 1,63 (valeur publiée⁹⁶). La surface initiale comprend deux contributions à la fois pour le gallium et pour l'arsenic. La profondeur d'échappement des électrons est dans cette expérience, de 0,5 nm. Les spectres obtenus sont donc particulièrement sensibles à une surface qui est bien ordonnée (reconstruction 2×4). Les niveaux notés V sur la figure sont les contributions du volume de GaAs tandis que les niveaux notés S proviennent des atomes de la surface. Lors de l'exposition au plasma d'hydrogène, on voit le niveau de surface de l'arsenic diminuer au profit de niveaux hydrogénés vers les plus fortes énergies de liaison (à 0,3 et 1,2 eV du pic de volume). Cette évolution pour les plasmas courts est inversée aux expositions plus longues où l'on observe, comme nous l'avons vu plus haut, un retour vers la surface initiale avec la réapparition du pic de surface propre. Le gallium subit l'évolution inverse: Le pic de surface augmente durant la première phase puis diminue au profit d'un niveau plus décalé qui pourrait éventuellement correspondre à une contribution hydrogénée (0,7 eV par rapport au niveau de volume).

Les tendances que nous venons d'indiquer sont indépendantes des détails de l'exposition au plasma. En se reportant au tableau 7, rappelons que le plasma 4 et le plasma 5 sont équivalents en termes d'exposition cumulée (produit $I_d \times P \times t$). Dans les deux cas, l'exposition cumulée vaut $1,5 \times 10^{-4}$ A.s.Torr. Les plasmas 4 et 5 conduisent à des surfaces qui sont identiques du point de vue de la chimie. Ceci n'est plus le cas si l'on étudie les rapports d'intensité de l'arsenic et du gallium. Reprenons la dernière ligne du tableau 6. Nous y avons inscrit le rapport de l'intensité totale du niveau de gallium et du niveau d'arsenic. On observe une variation assez faible de ce rapport durant les trois premiers spectres. Malgré tout, une tendance à une augmentation de ce rapport est à remarquer. La comparaison des colonnes du plasma 4 et du plasma 5 est enrichissante.

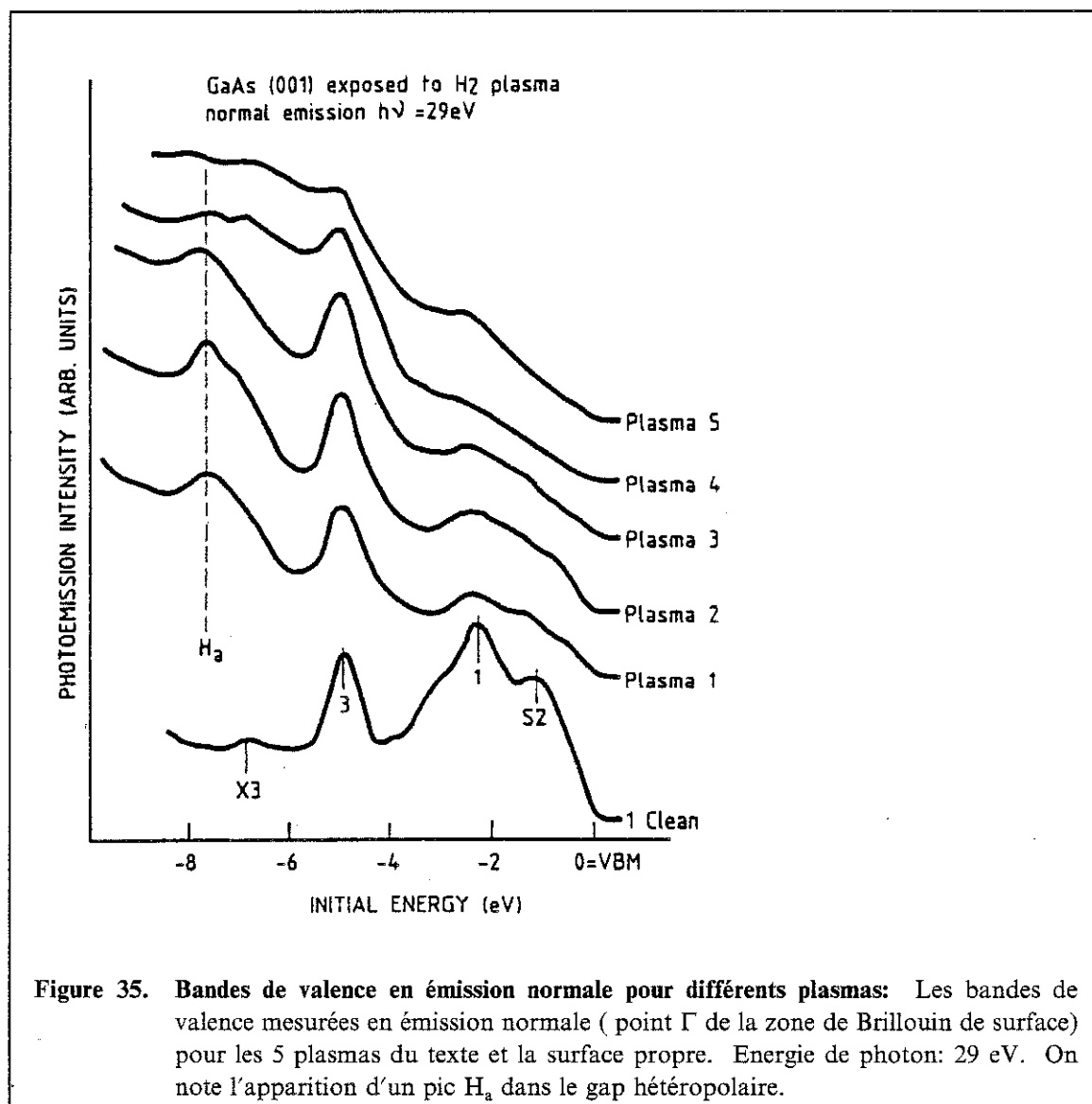


Figure 35. Bandes de valence en émission normale pour différents plasmas: Les bandes de valence mesurées en émission normale (point Γ de la zone de Brillouin de surface) pour les 5 plasmas du texte et la surface propre. Energie de photon: 29 eV. On note l'apparition d'un pic H_a dans le gap hétéropolaire.

Le plasma 4 conduit à une perte d'arsenic en surface. Toutefois la valeur du rapport entre l'intensité du pic de gallium et celle du pic d'arsenic est presque deux fois plus importante après le plasma 5. Or, rien ne le différencie du plasma 4 si ce n'est le détail du produit $I_d \times P \times t$. Nous constatons donc que le "découpage" de plasmas en séquences moins denses mais plus longues n'est pas équivalent en tout point à un plasma court et dense qui ait la même exposition cumulée. Il est fort possible que la différence provienne seulement d'un effet d'échauffement de la surface sous le plasma. On peut alors penser au vu des résultats du tableau que les plasmas denses provoquent un échauffement plus fort de la surface. Il est aussi possible que la différence soit due au détail de la fonction de distribution en énergie des électrons. Le plasma 5 est à plus forte pression; il conduit donc à une plus forte concentration d'électrons de basse énergie (voir annexe A).

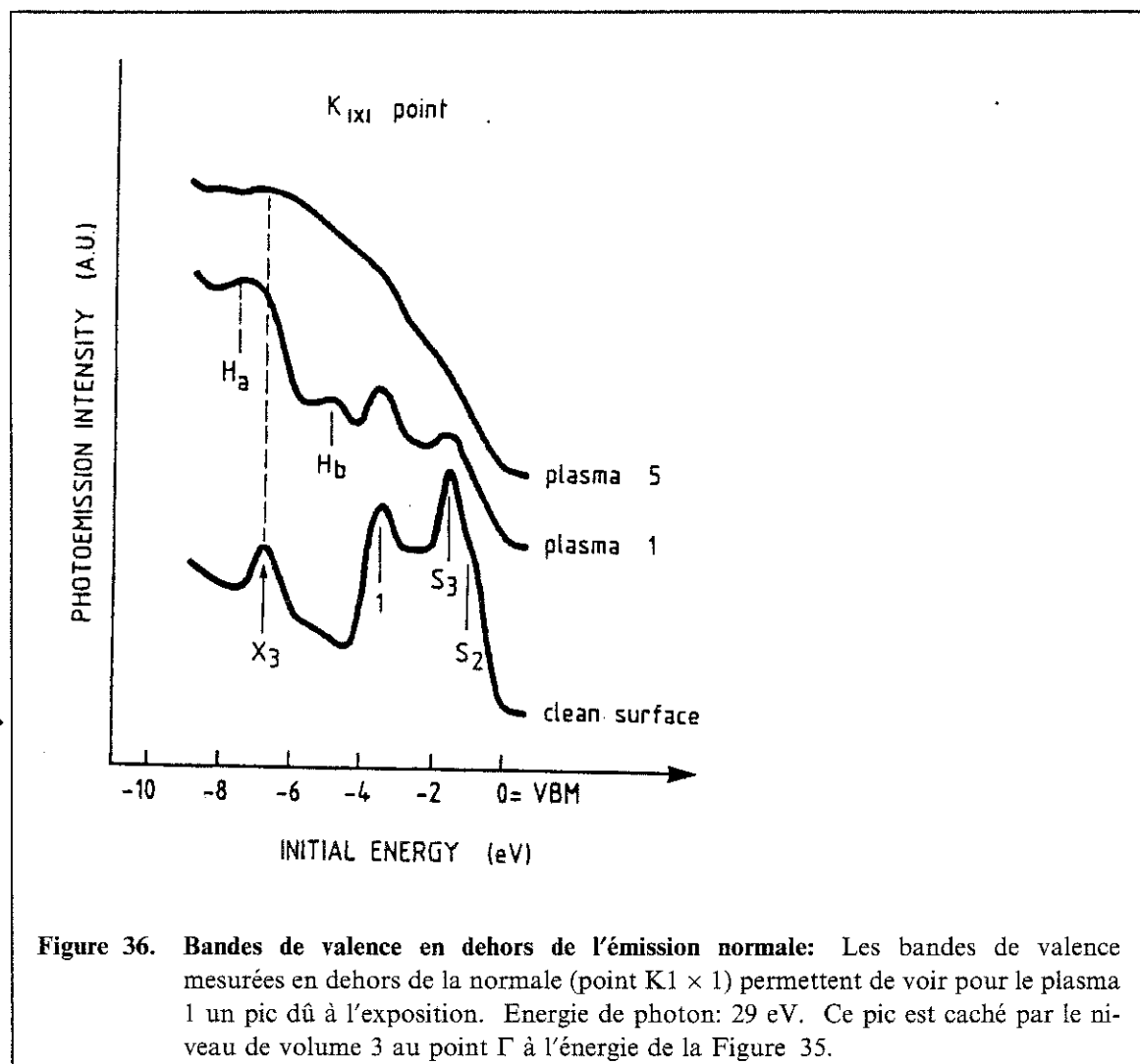
8.3.1.3 La surface vue par diffraction d'électrons

L'exposition au plasma d'hydrogène s'accompagne d'une disparition graduelle des lignes de diffraction correspondant à la reconstruction de la surface. Les plasmas 1 et 2 ont une réminiscence de la reconstruction 2×4 . Pour les plasmas plus longs, le diagramme de diffraction est 1×1 avec une légère trace de la périodicité 4.

8.3.1.4 Les bandes de valence sur la surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires soumise au plasma d'hydrogène

Le dernier ensemble de mesures sur cette surface concerne les bandes de valence. La Figure 35 permet de noter l'apparition d'un niveau absent de la surface initiale engendré par l'exposition au plasma le plus court. Il se situe dans le gap hétéropolaire à -7.8eV sous le maximum de la bande de valence, ce qui permet de l'identifier sans ambiguïté à une transition de surface. Les pics notés 1, 3 et X3 prennent leur origine dans des transitions de volume¹³. Le niveau S_2 est une transition de surface. Pour des expositions plus longues, ce pic disparaît dans une augmentation du fond d'électrons diffusés inélastiquement par le désordre croissant de la surface. Il est difficile de savoir si l'intensité du pic a elle-même diminué ou non. Dans cette direction d'émission, on voit aussi disparaître graduellement les pics de surface et de volume au dessus de -4eV sous le maximum de la bande de valence.

L'observation d'un autre point de la zone de Brillouin de surface permet de faire disperser les niveaux de volume vers d'autres positions en énergie. On peut révéler éventuellement des pics induits par le plasma qui, dans la Figure 35, auraient pu être cachés par une transition de volume plus intense. C'est effectivement le cas du niveau que nous avons noté H_b qui n'est vraiment visible que sur la Figure 36. Les électrons sélectionnés sur cette figure proviennent du point diagonal de la projection sur la surface de la zone de Brillouin de volume. On note ce point $K_{1 \times 1}$ pour bien rappeler qu'il est relatif à la zone de Brillouin de la surface non reconstruite. Le



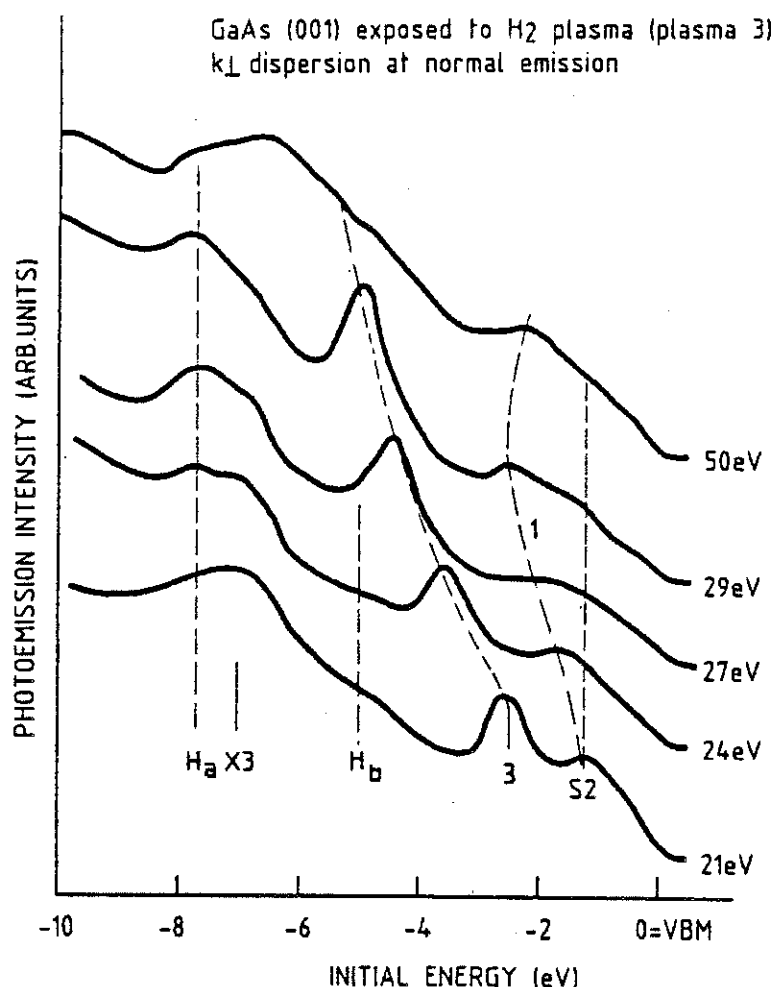


Figure 37. Dispersion des bandes de valence en fonction de l'énergie: Mesure en fonction du vecteur $k_{\perp}$. Emission normale; seule l'énergie du photon et l'énergie d'analyse sont variables. On distingue bien les transitions de volumes qui dispersent en fonction de $k_{\perp}$ et les transitions de surface qui sont indépendantes de $k_{\perp}$. Les niveaux H_a et H_b sont encore visibles.

pic H_b est à une énergie de l'ordre de -5 eV au dessous du maximum de la bande de valence. Il avait déjà été remarqué par d'autres auteurs⁹⁷; l'énergie de photon que nous avons pu utiliser (supérieure à 21 eV) était plus élevée que celle des expériences de Bachrach (19 eV). Ceci peut expliquer qu'il ait plus facilement observé le niveau H_b que nous, mais qu'il n'ait pas pu atteindre le niveau H_a .

Enfin, nous avons cherché à savoir si les niveaux observés étaient bien des niveaux de surface. Outre le fait que le pic H_a apparaît dans le gap hétéropolaire, on peut étudier les dispersions de ces niveaux en fonction de $k_{\perp}$. Ceci est l'objet de la Figure 37. Les bandes de valence ont été mesurées en émission normale (vecteur $k_{\parallel}$ nul) pour des énergies de photon variables. On observe effectivement une très forte dispersion des niveaux attribués au volume (1, 3, X3). Par contre, le niveau H_a est tout-à-fait indépendant du vecteur $k_{\perp}$. Le niveau H_b peut être deviné sur le spectre à 21 eV, mais sa faible intensité le rend difficile à localiser exactement. Il est néanmoins dans la même région que sur le spectre pris au point $K1 \times 1$. Nous en déduisons donc que les niveaux H_a

Exposition	Propre	Plasma 1	Plasma 2	Plasma 3	Plasma 4	Plasma 5
Pression (torr)	...	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	10^{-3}
Courant de décharge (mA)	...	3,6	4,1	4,1	3,2	30
Durée (s)	...	4	8	24	3×50	5
Exposition cumulée (A.s.torr)	0	$3,6 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$
Densité (cm^{-3})	0	$\sim 10^8$	$\sim 10^8$	$\sim 10^8$	$\sim 10^8$	$\sim 10^{10}$
Intensité relative Ga/As	1,0	1,3	1,0	1,2	1,4	2,3
Déplacement rigide (eV)	0	0	0,05	0,05	0,1	0,1

Tableau 7. Conditions de plasma pour l'étude de l'effet de l'hydrogène sur une surface obtenue par épitaxie aux jets moléculaires. L'avant-dernière ligne contient par surcroît l'intensité relative de gallium et d'arsenic après les différents plasmas. La colonne "propre" correspond à la surface juste après une épitaxie aux jets moléculaires. Le terme "exposition cumulée" correspond au produit $I_d \times P \times t$ dont nous avons discuté plus haut dans le texte.

et H_b sont probablement des niveaux électroniques de surface. En outre, leur faible dispersion apparente en fonction de $k_{\parallel}$ permet de penser qu'ils sont très localisés sur les atomes de surface.

8.3.1.5 Résultats théoriques

Les spectres de bande de valence, de même que les niveaux de cœur après hydrogénation peuvent être interprétés en ayant recours à une approche théorique de la structure de la surface. Larsen et Pollmann⁹⁸ ont utilisé un modèle moléculaire où l'énergie des pics d'adsorption de l'hydrogène sur la surface est donnée par l'expression:

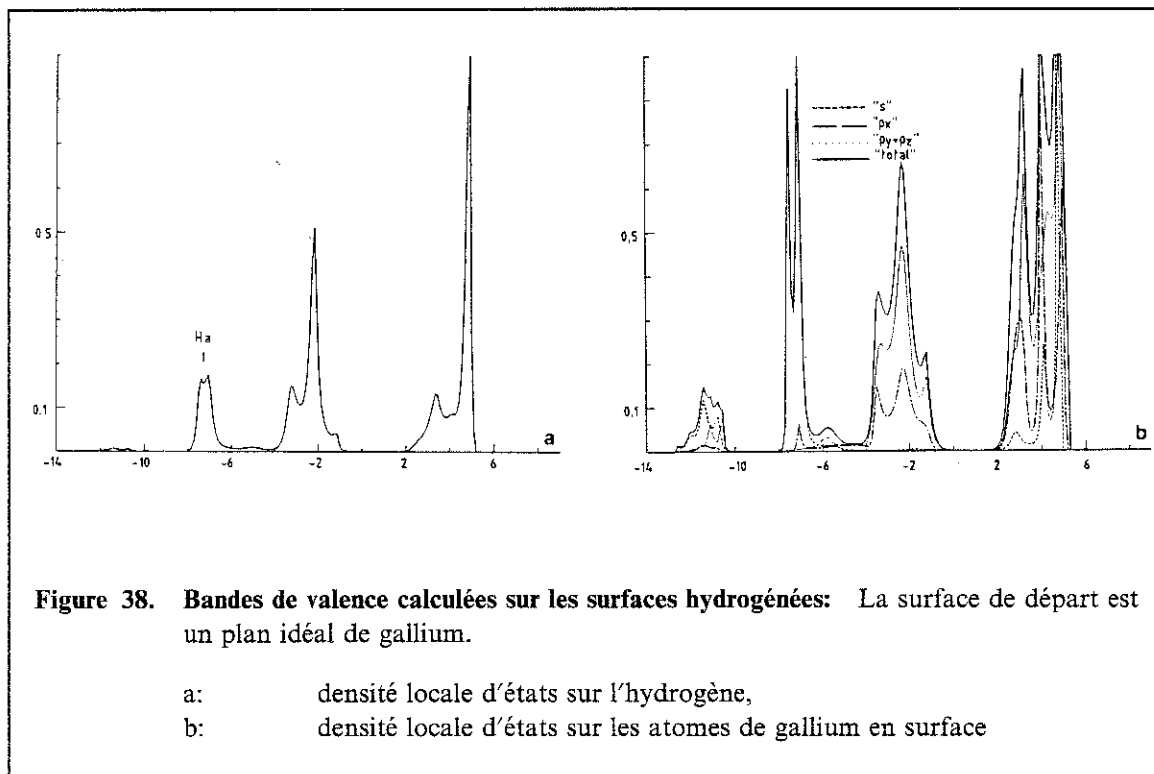
$$E_{ad} = \frac{1}{2}(E_{surf} + E_H - \sqrt{(E_{surf} - E_H)^2 + \beta^2})$$

où:

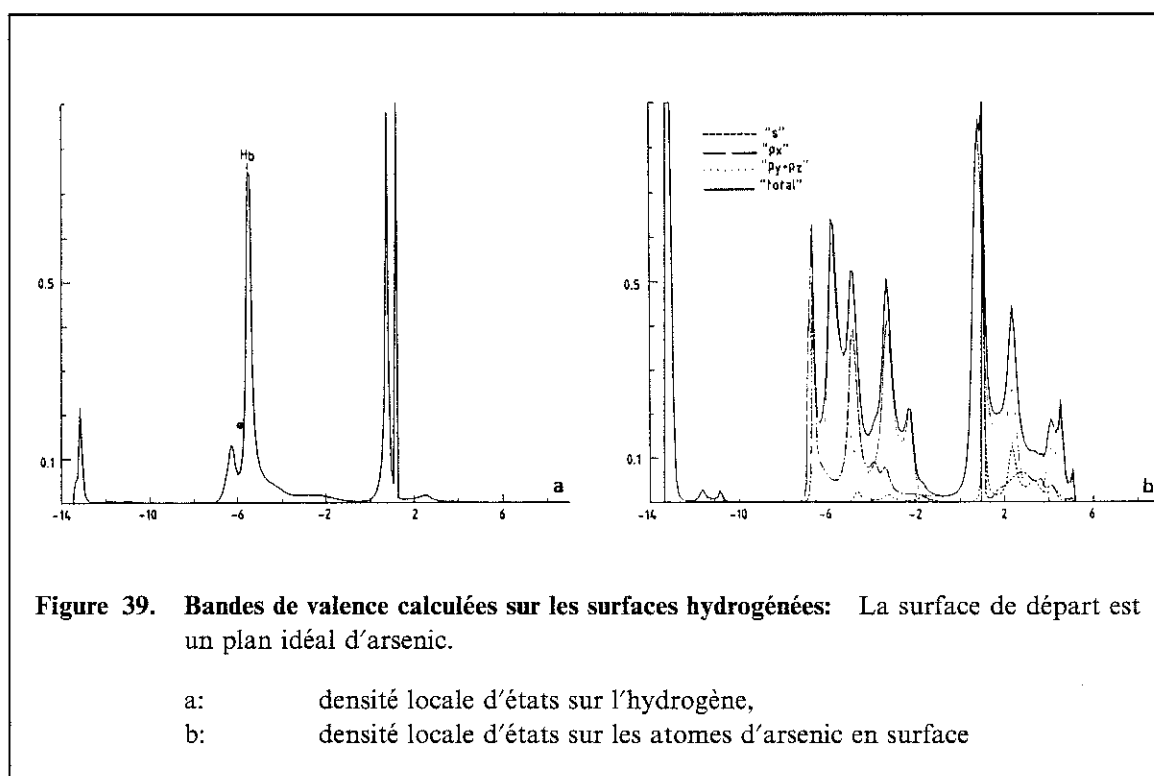
- E_{ad} est l'énergie du pic d'adsorption, référencée au niveau du vide,
- E_{surf} est l'énergie du niveau de substrat (niveau atomique 4s ou 4p de l'arsenic ou du gallium),
- E_H est le niveau atomique de l'hydrogène,
- β est l'énergie d'interaction entre l'orbitale du substrat sur laquelle s'adsorbe l'hydrogène et l'orbitale 1s de l'hydrogène.

En utilisant ce modèle, on doit fixer le niveau atomique de l'hydrogène de façon un peu arbitraire. Le paramètre d'interaction entre l'hydrogène et la surface est lui-même fixé de façon arbitraire. Enfin, le modèle moléculaire néglige entièrement toute interaction avec le substrat autrement que par un couplage direct de l'hydrogène avec une orbitale pendante de la surface. Le résultat de ce modèle est peu surprenant compte tenu de sa simplicité: on trouve que l'on rend compte des pics d'adsorption mesurés en liant l'hydrogène aussi bien à l'arsenic qu'au gallium.

Nous avons voulu aller un peu plus loin dans l'interprétation des spectres de bandes de valence. A cette fin, nous avons utilisé le modèle de liaisons fortes que nous présentons dans l'an-



nexe C et que nous avons déjà mis à profit dans le paragraphe 6.3. La technique de récursion permet de calculer la densité d'états locale sur une orbitale donnée d'un atome de surface. Le hamiltonien utilise des paramètres de liaisons fortes aux seconds voisins que nous reportons dans le tableau 8: Ces paramètres sont relatifs au substrat de GaAs. Il faut leur rajouter les paramètres qui permettent d'introduire l'hydrogène. Les paramètres d'interaction $(ss\sigma)_1$ et $(sp\sigma)_1$ sont pris égaux à ceux qui ont été déterminés pour l'hydrogène adsorbé sur le silicium¹⁰¹. Les valeurs de ces paramètres étaient très



Paramètres de liaisons fortes aux seconds voisins			
	Arsenic		Gallium
E_s	-7,51		-3
E_p	0,28		1,402
$(ss\sigma)_1$		-1,762	
$(s^{Ga}p^{As}\sigma)_1$		1,983	
$(s^{As}s^{Ga}\sigma)_1$		2,455	
$(pp\sigma)_1$		2,487	
$(pp\pi)_1$		-0,318	
$(ss\sigma)_2$	-0,03		-0,05
$(pp\sigma)_2$	0,40		0,645
$(pp\pi)_2$	-0,049		-0,163

Tableau 8. Paramètres de liaisons fortes aux second voisins utilisés pour le calcul des densités locales d'états¹⁰⁰. Le niveau d'énergie de référence est le maximum de la bande de valence.

peu différents de ceux sur le germanium. Il semble donc légitime de prendre des paramètres très voisins pour l'adsorption sur l'arsenic ou sur le gallium. Le paramètre restant est le niveau atomique de l'hydrogène. Il est déterminé par la procédure autocohérente que nous avons décrite dans le paragraphe 6.3. Cette procédure utilise le fait que la solution qui conduit à une charge sur les atomes de surface correspondant à la neutralité électrique, est identique à la solution autocohérente exacte. L'erreur faite sur le potentiel atomique en forçant la neutralité est inférieure à 1%. La condition de neutralité électrique locale correspond à une charge nette nulle sur l'hydrogène et à une charge égale à celle en volume sur les atomes As ou Ga.

En utilisant cette approche, nous avons étudié les bandes de valence projetées sur les atomes de surface (densité locale d'états) pour des atomes d'hydrogène adsorbés sur un plan (100) parfait de gallium ou d'arsenic. Nous pouvons tirer parti des résultats de diffraction d'électrons. Ils indiquent que l'exposition au plasma d'hydrogène détruit la reconstruction 2×4 de la surface pour conduire à une surface 1×1 . Ainsi, il est fort possible que la surface soit non reconstruite; Nous avons saturé les liaisons pendantes de la surface non reconstruite en adsorbant l'hydrogène sur chacune d'entre elle. Deux atomes d'hydrogène sont donc liés à chaque atome de la surface.

Adsorption de l'hydrogène sur le gallium: Sur une surface terminée par un plan de gallium, on trouve que la solution "quasi-autocohérente" est atteinte pour un potentiel atomique sur l'hydrogène égal à 0 eV, c'est-à-dire le maximum de la bande de valence. Le niveau atomique du gallium n'est pratiquement pas affecté par l'adsorption d'hydrogène. La Figure 38 montre que l'adsorption d'hydrogène sur la surface conduit à un état à -2 eV dans la bande de valence (niveaux de type " $p_x + p_y$ " sur le gallium) et à un état à -7,3 eV (niveaux de type "s" sur le gallium), c'est-à-dire dans le gap hétéropolaire.

Adsorption de l'hydrogène sur l'arsenic: Des différences significatives sont observées lors de l'adsorption de l'hydrogène sur l'arsenic. Le niveau de l'hydrogène est alors de -1 eV. De façon plus importante, le niveau d'arsenic est lui-même décalé de -2 eV. De plus, les niveaux de bandes

de valence (Figure 39) induits par cette adsorption sont localisés à -5,5 eV (niveau sur l'hydrogène) et à -13,1 eV (niveau de caractère "s" sur l'arsenic).

Adsorption sur une surface mixte: La surface terminée idéalement par un plan d'arsenic ou de gallium est sans doute une vue de l'esprit. Nous pouvons nous rapprocher de la réalité et étudier l'action mutuelle de site arsenic et gallium adjacents en adsorbant de l'hydrogène sur une surface entièrement constituée d'arsenic à l'exception d'un seul atome qui est du gallium placé en substitution d'un arsenic. On trouve alors les mêmes résultats sur l'atome de gallium et l'hydrogène qui s'y adsorbe que dans le cas d'une surface entièrement terminée par du gallium. De la même façon, les résultats sont identiques sur les atomes d'arsenic voisins du gallium et sur ceux d'une surface idéalement terminée en arsenic.

8.3.1.6 Discussion des résultats

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats des calculs est assez directe. On peut facilement attribuer le pic H_a à l'adsorption hydrogène sur un atome de gallium. Il est regrettable que nous n'ayons pas eu l'occasion de reprendre ces expériences depuis que nous avons abordé ce problème sous un angle théorique car il aurait été intéressant de sonder les bandes de valence à des énergies plus basses. On aurait alors pu voir si effectivement le niveau à -13 eV était présent ou non. Le niveau observé à -5,5 eV correspond bien à l'adsorption d'hydrogène sur l'arsenic. Cet ensemble de résultats est assez étonnant dans la mesure où la surface reconstruite 2×4 de l'arséniure de gallium correspond en principe à une surface presque idéalement recouverte d'arsenic. Pour comprendre nos résultats, il faut admettre que la surface initiale comportait de l'arsenic mais aussi du gallium ou bien que les expositions, même très courtes, au plasma d'hydrogène provoquent une désorption importante d'arsenic du premier plan de surface.

Les résultats de déplacement des niveaux de cœur eux-mêmes peuvent être expliqués dans notre modèle: le niveau de cœur du gallium n'est pas modifié par l'adsorption d'hydrogène tandis que le niveau de cœur de l'arsenic est décalé de -0,5 eV expérimentalement et de -2 eV théoriquement. La différence entre ces deux valeurs peut provenir de la méthode de calcul. Nous avons utilisé la technique de prolongement analytique pour obtenir les coefficients à des ordres élevés. Toutefois, le résultat trouvé par cette méthode est forcément non équivalent au vrai prolongement d'un calcul récursif. Il résulte une densité d'états dans les bandes interdites pas tout-à-fait nulle. L'évaluation de la charge est donc entachée d'erreur. Elle peut se traduire par une erreur sur la solution auto-cohérente. Il devrait être possible de reprendre les calculs avec une méthode moins sensible aux problèmes de convergence. Nous utiliserons à l'avenir une méthode de décimation pour le calcul de la fonction de Green. Elle a conduit à des résultats très fins pour l'évaluation des discontinuités de bandes aux interfaces d'une hétérostructure¹⁰².

Les bandes de valence nous suggèrent donc que la surface initiale est constituée de zones terminées par l'arsenic et de zones terminées par le gallium. Des résultats expérimentaux^{103,104} montrent qu'un désordre unidimensionnel existe sur cette surface. Si l'on s'en tient au modèle de dimères asymétriques d'arsenic pour représenter la structure atomique de la surface, on peut penser que ce désordre correspond à des domaines d'antiphase. A la lumière de nos résultats, il ne faut pas écarter une autre explication possible: le désordre observé peut être engendré par une succession de terrasses alternativement terminées par du gallium ou par de l'arsenic.

L'intensité des niveaux de cœur d'arsenic et de gallium montre que la surface s'appauvrit en arsenic lors des plasmas les plus longs. Remarquons que le niveau de l'arsenic après un plasma long est très comparable à ce qu'il était sur la surface propre. Il est difficile de penser que la surface résultant d'une exposition à un plasma long ait des atomes d'arsenic en surface qui donnent le même niveau de cœur de surface décalé vers les plus faibles énergies de liaison. Il nous semble plus probable que le temps de vie du photoélectron ait changé; il pourrait alors entraîner un élargissement des raies de photoémission. Dans ce cas, l'ajustement du pic de surface pourrait se faire avec une seule contribution. On peut expliquer alors l'action du plasma d'hydrogène comme une formation

d'hydrures d'arsenic volatils dans la première phase, qui sature sur le plan de gallium suivant. On peut penser expliquer la différence entre les plasmas 4 et 5 par un effet d'échauffement:

- par désorption de gallium. Les hydrures de gallium (sans doute de la forme Ga_2H_6) ne peuvent se former qu'à une température suffisante. Le plasma 4 qui est de longue durée peut provoquer un échauffement de la surface plus important que le plasma 5. Il peut donc conduire à une perte de gallium; ceci pourrait rendre compte de la faible augmentation du rapport Ga/As dans ce cas. Il faudrait atteindre des températures élevées pour provoquer l'évaporation d'un hydrures de gallium. De plus, dans d'autres expériences d'exposition à un plasma d'hydrogène faites par R.P.H.Chang à Bell Laboratories, une exposition longue à un plasma d'hydrogène a conduit à la formation de gouttelettes de gallium.
- par exodiffusion de l'arsenic vers la surface. L'arsenic des couches inférieures pourrait se déplacer par diffusion pour compenser la perte d'arsenic vers le plasma. Toutefois, cette explication devrait conduire à une décroissance lente mais continue de la proportion d'arsenic par rapport au gallium. Elle semble en contradiction avec nos résultats.

Il faut donc invoquer une autre raison que l'échauffement de la surface. En nous rappelant que le plasma 5 contient plus d'atomes d'hydrogène que le plasma 4, nous pouvons conclure que ce sont probablement les espèces atomiques qui sont les plus efficaces pour le retrait de l'arsenic de la surface

Nous pouvons déduire de cette étude un certain nombre de résultats qui éclairent l'action du plasma d'hydrogène sur la stœchiométrie de surface:

1. Pour les plasmas de courte durée:

- Une fraction de monocouche d'hydrogène s'adsorbe sur la surface,
- Dans cette phase, l'hydrogène est lié à l'arsenic et au gallium; le gallium est sans doute présent sur la surface initiale,
- Aucun effet important n'est observé sur la stœchiométrie.

2. Pour des durées plus importantes

- L'hydrogène a appauvri la surface en arsenic; cet effet est probablement augmenté par l'exposition à des plasmas intenses (plasma 5) qui peuvent être la cause d'un échauffement de la surface,
- Il laisse une surface où il a probablement saturé le gallium,

8.3.1.7 La stœchiométrie après le plasma sur des surfaces "réalistes"

Nous devons garder à l'esprit le fait que les surfaces sur lesquelles les traitements doivent être utilisés à terme sont initialement préparées par un nettoyage chimique tel que ceux que nous avons développés au début de cette partie de la thèse. Nous avons évalué la stœchiométrie de la surface après le plasma d'hydrogène pour un grand nombre d'échantillons. L'évaluation a été faite, après correction des intensités de pics par les sections efficaces, la transmission de l'analyseur, la profondeur d'échappement, sur les spectres mesurés en émission normale et en émission rasante. Le tableau 9 donne le détail des résultats obtenus. Nous avons porté dans ce tableau les rapports

$$\alpha = \frac{(\frac{\text{As}}{\text{Ga}})_{\text{p.H}_2}}{(\frac{\text{As}}{\text{Ga}})_{\text{init.}}}$$

et

$$\beta = (\frac{\text{As}}{\text{Ga}})_{\text{p.H}_2}$$

qui permettent de comparer la stœchiométrie après le plasma d'hydrogène à celle de la surface nettoyée chimiquement. Précisons que dans le cas d'expositions successives au plasma (échantillon 59 et 60 en particulier), la comparaison est toujours faite par rapport à la surface initiale et non pas par rapport à l'état de surface juste avant l'exposition étudiée. Nous avons porté dans la première colonne le numéro de l'échantillon; on peut ainsi savoir quels échantillons ont subi des expositions multiples. La deuxième colonne donne le rapport en émission normale et la dernière colonne, celui en émission rasante. La première moitié du tableau est obtenue pour des plasmas où l'échantillon est à la température ambiante. On peut remarquer que le rapport mesuré aussi bien en volume qu'en surface est toujours supérieur à 1. Ceci signifie que la concentration en arsenic augmente toujours pendant l'exposition à un plasma froid.

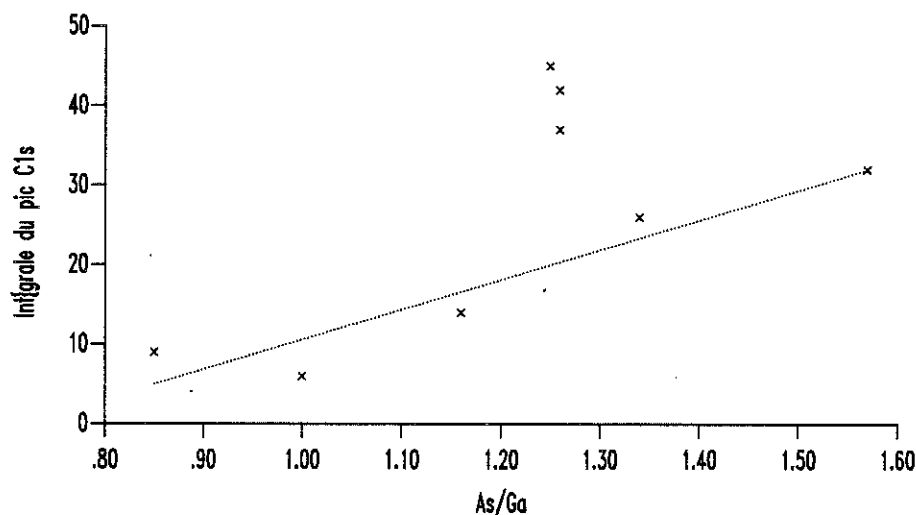


Figure 40. Corrélation entre la quantité de carbone et le rapport As/Ga: Courbe d'étude de la corrélation entre la quantité de carbone sur la surface et la proportion relative d'arsenic et de gallium.

Ce résultat est en contradiction apparente avec celui que nous avons observé sur la surface obtenue par épitaxie aux jets moléculaires. La différence essentielle entre ces deux cas est sans doute la présence d'une concentration importante d'oxygène et de carbone sur la surface. On peut voir sur l'expérience de plasmas successifs (Figure 29 page 76) que la proportion d'oxygène ne varie pratiquement pas pendant les expositions au plasma. Nous avons déjà dit qu'il était possible que la surface adsorbe de l'oxygène pendant la mesure des spectres et que le plasma fixe l'oxygène sur la surface. Nous pouvons donc difficilement tirer des renseignements précis de la quantité intégrée d'oxygène sur la surface. Le carbone disparaît pendant les expositions au plasma. On peut essayer d'établir si une corrélation existe entre la quantité de carbone et le rapport entre l'arsenic et le gallium. A cette fin reportons-nous à la Figure 40 où nous avons tracé l'intensité intégrée de carbone en fonction du rapport du tableau 9 mesuré en surface pour les échantillons 59 et 60. Sur chaque point de la figure est rapporté le numéro du plasma dans la séquence des plasmas; au premier plasma de l'échantillon est affecté le numéro 6. On peut diviser la figure en deux régions. Pour les plasmas les plus courts, aucune différence significative ne peut être observée sur la quantité

Effet du plasma d'hydrogène sur la stœchiométrie				
Plasma d'hydrogène à froid				
	Volume		Surface	
Echantillon	α	β	α	β
51	1,00	0,75	1,01	0,94
52	0,75	0,61	1,05	0,91
59			1,27	0,90
59			1,27	0,90
59			1,26	0,89
59			1,59	1,13
59			1,35	0,96
60			1,17	1,02
60			0,86	0,75
60			1,00	0,87
Plasma d'hydrogène à chaud				
	Volume		Surface	
Echantillon	α	β	α	β
42	0,88	0,84	0,81	0,66
47	0,88	1,05	0,71	0,94
48	1,07	0,88	0,61	1,00
63	0,84	0,79	0,80	0,68
63	0,78	0,73	0,82	0,70
64	0,84	0,79	0,71	0,82

Tableau 9: Stœchiométrie après le plasma d'hydrogène

$$\alpha = \frac{(\frac{As}{Ga})_{p.H_2}}{(\frac{As}{Ga})_{init.}}$$

$$\beta = (\frac{As}{Ga})_{p.H_2}$$

de carbone. La quantité d'arsenic cristallin est plus importante que sur la surface initiale. Notons cependant que l'incertitude sur l'intensité d'arsenic est la plus forte pour ces trois points; en effet, ce sont les surfaces sur lesquelles on a pu trouver de l'arsenic élémentaire. On doit donc exercer la plus grande prudence pour l'exploitation des intensités mesurées pour ces premiers plasmas. La deuxième zone de la figure correspond aux plasmas de plus longue durée. On peut observer une décroissance assez bien corrélée de l'intensité de carbone et du rapport As/Ga. La valeur finale du rapport est proche de 1. Il manque quelques points correspondant à des plasmas nettement plus longs pour dire si l'on sature aux alentours de 1 ou si le plasma d'hydrogène appauvrit réellement la surface en arsenic pour des expositions longues. Cette figure nous conduit à une alternative:

- Ou bien la déconvolution du pic d'arsenic est trop imprécise et nous aurions sous-estimé la quantité d'arsenic élémentaire pour les plasmas 4 à 8,

- ou bien les résultats trouvés sont significatifs et peuvent être le support d'une interprétation physique.

Il faut attendre un montage à plus haute résolution pour trancher entre ces deux possibilités. Nous devons garder à l'esprit qu'au degré de précision où nous nous plaçons, nos résultats sont bâtis sur des bases encore peu solides. Il est possible que le plasma d'hydrogène agisse en deux temps:

1. Réduction de carbures et libération d'un excès d'arsenic par rapport au gallium,
2. Lorsque le carbone commence à disparaître sans doute par formation de composés volatils, le plasma réagit avec la surface dans un schéma beaucoup plus proche de celui proposé par Capasso. Il conduit alors à une réduction plus rapide de la quantité d'arsenic relativement au gallium.

Nous ne pouvons pas déterminer si l'on sature sur des plans de gallium comme le suggère l'expérience sur une surface obtenue par épitaxie. Pour cela, une expérience pour des plasmas nettement plus longs est nécessaire.

Une façon de répondre partiellement à cette question, comme de réduire plus rapidement les quantités d'oxygène et de carbone consiste à chauffer l'échantillon. Nous avons déjà vu qu'il était alors possible de réduire les contaminations en oxygène et en carbone. Nous avons intégré dans le tableau 9 les rapports obtenus par exposition au plasma à plus haute température (de 190 à 230°C). Cette fois-ci le rapport As/Ga après plasma aboutit à une valeur comprise entre 0,66 et 1,05 donc en général plus petite que 1. Les fortes valeurs de ce rapport après plasma sont obtenues sur des surfaces initialement riches en arsenic. On peut donc conclure que le plasma d'hydrogène à chaud tend à appauvrir la surface en arsenic. Il reste à savoir si les résultats trouvés sont compatibles avec un blocage sur des plans de gallium. On peut estimer le rapport d'intensité de l'arsenic et du gallium pour une surface terminée par un plan de gallium ou par un plan d'arsenic. Le rapport doit être équivalent si la surface est constituée de terrasses toutes terminées par le même type d'atome, ce qui est sûrement une configuration plus réaliste qu'un plan parfait. En supposant l'angle solide d'analyse infiniment petit, on obtient pour un cristal de type blende de zinc dans la direction [100] (plan équidistants) formé des atomes A et B et terminé par un plan de A:

$$I_A = 1 + e^{-\frac{2a}{4\lambda}} + \dots + e^{-\frac{2na}{4\lambda}} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\frac{2a}{4\lambda}}}$$

et

$$I_B = e^{-\frac{a}{4\lambda}} + \dots + e^{-\frac{(2n+1)a}{4\lambda}} + \dots = \frac{e^{-\frac{a}{4\lambda}}}{1 - e^{-\frac{2a}{4\lambda}}}$$

où a est le paramètre de maille du cristal. En faisant le rapport de ces deux quantités on trouve alors:

$$\frac{I_A}{I_B} = e^{\frac{a}{4\lambda}}$$

En prenant le cas de l'arséniure de gallium, a devient égal à 0,565nm. En émission normale, la profondeur d'échappement est égale à 2,5nm. Le rapport d'intensité de l'arsenic et du gallium peut alors varier de 11% en passant d'une surface terminée par l'arsenic à une surface terminée par le gallium. En émission rasante, la profondeur d'échappement est plus faible; elle vaut 0,7nm. Dans ce cas, la variation peut atteindre 40%. Dans la pratique, l'angle solide d'analyse est de l'ordre de 15°. La profondeur d'échappement suit une loi en cosinus. On doit donc s'attendre à ce que la valeur calculée en émission normale soit très légèrement sous-estimée, tandis que celle en émission rasante est plus fortement surestimée. Compte tenu de l'incertitude sur les intensités, il est impos-

sible de trancher définitivement. Toutefois, les résultats reportés dans le tableau 9 sont cohérents avec un blocage sur un plan ou des terrasses de gallium.

8.3.2 *Le plasma d'hydrogène et l'arsenic élémentaire*

La section précédente nous a permis de mettre en évidence l'action du plasma d'hydrogène sur la stœchiométrie d'une surface de GaAs en termes d'intensité de l'arsenic et du gallium cristallins. Un second indice de non-stœchiométrie est donné par la présence du pic d'arsenic élémentaire. Dans cette partie, nous cherchons à préciser l'effet du plasma d'hydrogène sur ce niveau. Nous insistons encore une fois sur le fait que tous les résultats qui vont suivre sont à la limite, sinon au delà, des possibilités de notre appareillage.

Nous pouvons reprendre l'expérience de cinétique de désoxydation à basse température d'une surface nettoyée chimiquement. Reportons-nous à la Figure 29 page 76 sur laquelle nous avons tracé les différentes intensités des pics présents sur la surface. En particulier, le pic d'arsenic élémentaire a été déconvolué du spectre d'arsenic 3d. On constate une disparition assez rapide de cette contribution. Ce résultat a été observé pour tous les plasmas que nous avons étudiés. Il confirme le fait que le plasma d'hydrogène réduit très facilement les excès d'arsenic sur la surface probablement suivant la réaction:



Cette réduction a lieu alors que les proportions d'arsenic et de gallium cristallins ne sont pas modifiées. Ceci laisse penser que l'arsenic élémentaire est localisé dans une couche superficielle où l'on trouve l'oxyde et les carbures.

En conclusion,

- Dans un premier temps, le plasma d'hydrogène à froid transforme des carbures en libérant un excès d'arsenic (cristallin); il élimine les excès d'arsenic élémentaire présent dans la couche d'oxyde ou de carbure,
- puis il réduit l'excès d'arsenic dans une seconde étape.
- Un plasma d'hydrogène à chaud agit beaucoup plus efficacement sur les deux contaminants que sont le carbone et l'oxygène; il s'arrête probablement sur des terrasses de gallium.

Tous ces résultats doivent être confirmés par des mesures à plus haute résolution avec un appareil permettant de mesurer simultanément les niveaux 3d du gallium et de l'arsenic et les niveaux 1s du carbone et de l'oxygène.

8.3.3 *Le plasma d'hydrogène grave-t-il la surface?*

Il est important de savoir si le plasma d'hydrogène agit par une attaque en profondeur ou par une attaque très superficielle. La réponse à cette question a des implications technologiques très fortes. En effet, la zone active des transistors à effet de champ est dopée par implantation ionique. Le profil d'implantation conduit à un très fort gradient de dopage près de la surface. Une gravure, même faible, de cette couche active peut modifier considérablement les propriétés de conduction du canal.

Pour répondre à cette question, nous avons recouvert la moitié d'un échantillon d'une laque protectrice. L'échantillon a alors été soumis à un plasma d'hydrogène. L'exposition au plasma a été volontairement prolongée pendant une durée très longue (1h30) de façon à amplifier les effets de gravure éventuels. De façon à ne pas évaporer la laque, l'échantillon n'était pas volontairement chauffé dans le plasma. Après le plasma, nous avons dissous la laque dans un solvant organique qui n'a aucun effet sur le substrat d'arséniure de gallium. L'échantillon a alors été

observé au microscope optique et au talystep. Les trois méthodes n'ont révélé aucune marche à la frontière entre la zone protégée et la zone laissée libre. On doit donc conclure que la profondeur gravée sur une durée de 1h30 est inférieure à 5nm. En supposant une cinétique linéaire, ce qui est la seule chose que nous puissions raisonnablement faire, les plasmas de désoxydation que nous effectuons (qui ne durent qu'une minute au plus) gravent une épaisseur de l'ordre de 0,1 nm de matériau. Ceci est en accord avec le schéma d'interaction que nous avons tiré des mesures au synchrotron (voir le paragraphe "Effet sur la stoechiométrie"). Le plasma d'hydrogène attaque la surface oxydée mais sature sur les plans de gallium.

A plus haute température, il faut avoir recours à un dépôt de silice pour faire la même expérience. En effet, la laque ne résiste pas à des températures supérieures à une centaine de degrés centigrades. Le remplacement de la laque par la silice pose des problèmes délicats pour l'interprétation des résultats. Le retrait de la silice est beaucoup plus difficile à effectuer que la dissolution de la laque. On doit avoir recours à une attaque en solution acide (acide fluorhydrique, HF) ou par plasma d'oxygène. L'une comme l'autre de ces techniques n'est pas innocente vis-à-vis du substrat. Nous n'avons pas effectué cette expérience où l'effet du plasma aurait été très difficile à séparer de celui de la technique de retrait du masque de silice.

L'absence de gravure de la surface par le plasma d'hydrogène est en contradiction avec les résultats de Chang³ qui montrent une vitesse de gravure importante en plasma d'hydrogène. La raison de cette différence n'est pas claire. Chang a utilisé un plasma radio-fréquence qui pourrait conduire à des effets mécaniques plus importants. Toutefois, Chang attribue la responsabilité de la gravure à l'atome d'hydrogène. Notre plasma contient aussi une forte concentration d'hydrogène. On s'attend donc à des résultats similaires à ceux de Chang. Une autre différence entre les deux plasmas est la qualité du vide de base. Dans notre système, le vide est assez poussé tandis que le système de Chang ne descendait pas à un vide de base meilleur que 10^{-8} Torr. Il est possible que dans ces conditions le plasma réoxyde la surface. La gravure aurait alors lieu sous l'effet combiné d'une oxydation de la surface et d'une réduction de l'oxyde par le plasma d'hydrogène.

8.4 Le lien avec le niveau de Fermi

8.4.1 Les mouvements du niveau de Fermi; type *n*, type *p*

De façon à répondre aux questions relatives au blocage du niveau de Fermi dans la bande interdite, nous avons cherché à suivre les mouvements d'ensemble des niveaux des atomes du substrat, As et Ga. Les bandes de valence conduisent en photoémission aux rayons X à des densités de photoélectrons assez mal résolues. Nous n'avons pas cherché à déterminer le maximum de la bande de valence à partir de nos mesures, car nous aurions obtenu des résultats très incertains. Nous avons jugé préférable de mesurer les variations relatives des niveaux de cœur cristallins (donc après déconvolution) d'un état de surface à l'autre. Comme nous l'avons rappelé dans la partie sur les techniques expérimentales, l'énergie que l'on mesure par photoémission ne contient pas le travail de sortie de l'échantillon; celui-ci n'apparaît que comme un seuil minimum de photoémission. Les mesures sont naturellement référencées au niveau de Fermi de l'échantillon après correction par l'affinité électronique de l'analyseur. Nous pouvons considérer que celle-ci est constante durant une expérience sur un échantillon donné. Les mouvements des niveaux de cœur sont donc dus à deux causes:

- Les variations de liaisons chimiques expérimentées par un atome donné,
- ou les variations de potentiel électrostatique macroscopique dans la région de mesure, c'est-à-dire à 2,5nm sous la surface.

Dans les cas où l'on observe sur tous les niveaux de l'arsenic et du gallium le même déplacement d'ensemble des pics on peut assez sûrement attribuer celui-ci à des modifications du potentiel électrostatique macroscopique. Ces variations correspondent aux variations de la courbure de

bandes; en d'autres termes à des déplacements du niveau de Fermi dans la bande interdite près de la surface.

On constate en effet après le plasma d'hydrogène une variation globale de tous les niveaux de cœur des atomes d'arsenic et de gallium . Ceci est illustré sur la Figure 41. On doit remarquer la concordance de déplacement entre les différents niveaux de cœur sensibles au volume ou à la surface. De plus, nous avons fait varier l'intensité du flux de rayons X incidents sur la surface. Les mêmes déplacements sont observés pour des intensités divisées par un facteur 2 ou 4. Si l'origine du déplacement était une mauvaise neutralisation de la charge résiduelle par la conduction dans le substrat semiconducteur, nous aurions observé une variation proportionnelle du déplacement de niveau de cœur. On possède donc de bonnes indications que l'origine de ces déplacements est bien un effet de courbure de bandes. Sur tous les échantillons que nous avons étudiés, nous avons pu observer la même concordance pour tous les niveaux. Nous pouvons résumer le mouvement de niveau de Fermi sur des échantillons de type n et de type p sur la Figure 42. Nous avons placé la position du niveau de Fermi un peu arbitrairement sur la surface nettoyée chimiquement. Nous nous sommes inspirés de la position observée sur la surface (110) oxydée ainsi que des résultats de mesures électriques de dispositifs élaborés sur la face (100) de substrats de type n. Le niveau de Fermi est alors au milieu de la bande interdite sur le substrat de type n et à 0,4 eV au dessus de la bande interdite sur la matériau de type p. Dans les deux cas, le niveau de Fermi est déplacé après le plasma d'hydrogène de 0,2 à 0,3 eV vers le bas de la bande interdite. Ce résultat est assez satisfaisant pour le substrat de type p puisqu'il correspond à une diminution de la courbure de bande. Par contre sur type n, on aboutit à une augmentation de la courbure des bandes. Il est intéressant de savoir si ce mouvement correspond à un effet de volume ou à un effet de surface exclusivement. Pour répondre à cette question, nous avons effectué une adsorption d'oxygène moléculaire à température ambiante. On constate que le niveau de Fermi est alors ramené à sa position initiale. Il est donc très probable que le mouvement du niveau de Fermi soit uniquement dû à une modification de la densité d'états en surface.

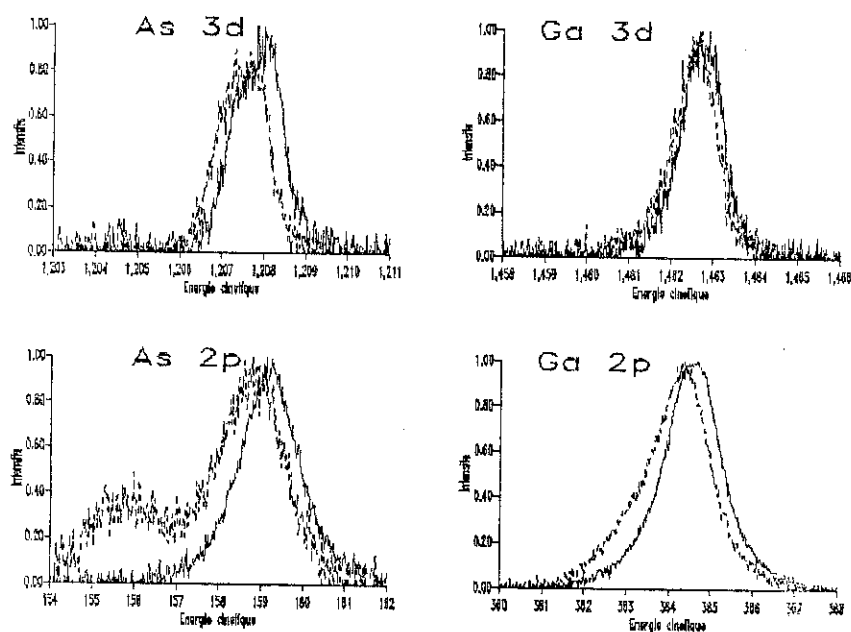
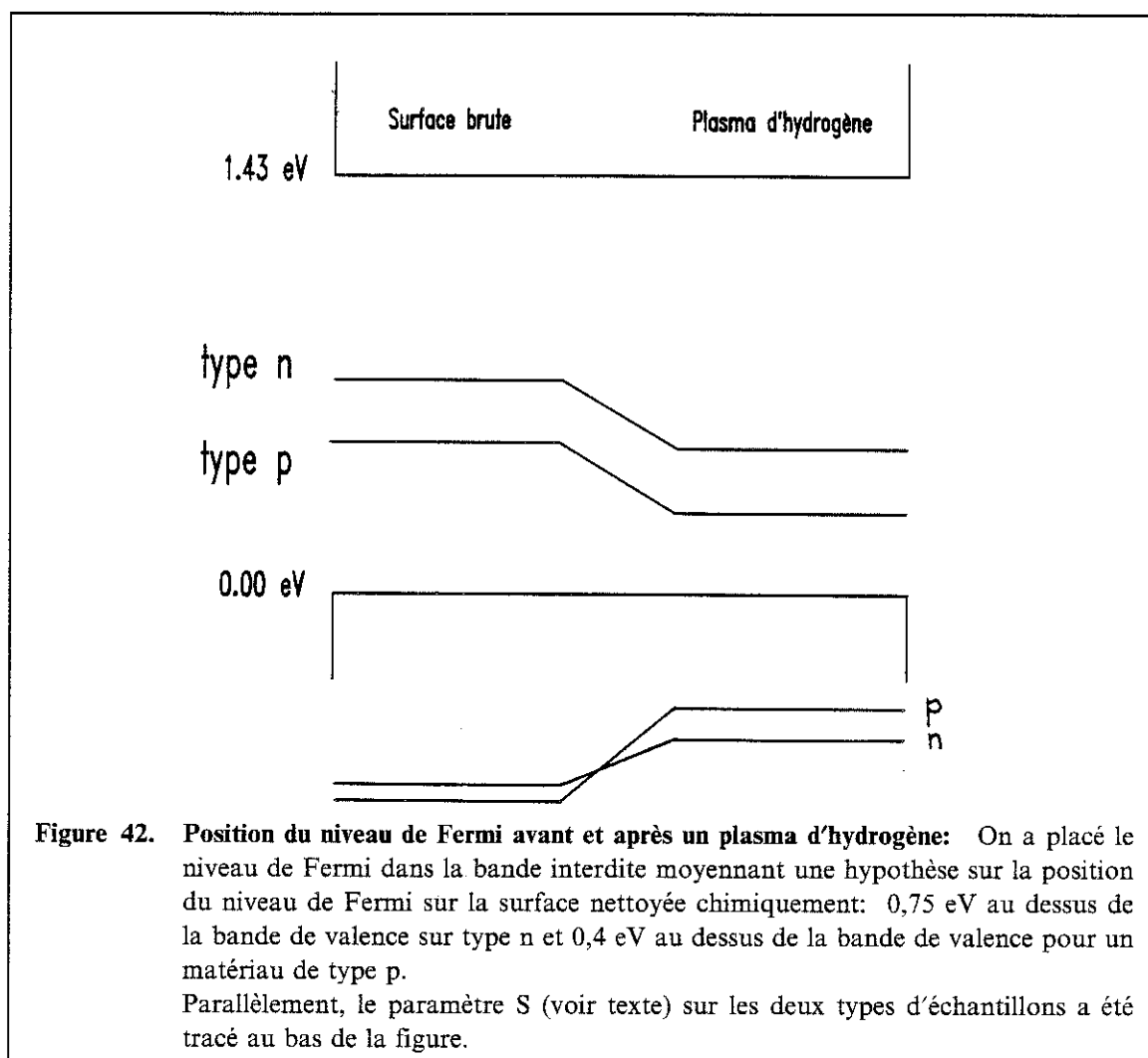


Figure 41. Déplacement d'ensemble des niveaux de cœur après le plasma d'hydrogène: Exemple de l'effet de courbure de bandes observé après un plasma d'hydrogène à chaud sur une surface d'arséniure de gallium. On a porté sur cette figure le déplacement des niveaux correspondant au cristal par rapport à leur position sur la surface initiale sur un échantillon de type n après un plasma à chaud. Sont portés sur cette figure:

- le niveau 3d de chaque atome en émission normale,
- le niveau 2p en émission normale.

Pointillé : avant plasma, plein : après plasma.

Nous avons pu effectuer des expériences couplées de photoémission et d'ellipsométrie sur des fragments d'échantillons identiques. L'ellipsométrie spectroscopique est sensible aux effets de courbure de bandes par la double structure aux points E_1 et $E_1 + \Delta$ (transition au point L de la zone de Brillouin). La forme du creux dans la courbe de la partie imaginaire de la fonction diélectrique entre les deux transitions mentionnées ci-dessus est modifiée par le champ électrique existant dans la région sondée par le photon à l'énergie de ces transitions. On peut exploiter très finement cette région du spectre d'ellipsométrie en calculant sa dérivée troisième. Ceci exige un ellipsomètre très bien aligné et surtout une mesure de calibration de l'effet du champ électrique. Nous avons utilisé une méthode moins précise en évaluant simplement, comme Marko Erman l'a fait dans sa thèse de troisième cycle¹⁰⁵, la surface du creux. Cette valeur est appelée le paramètre S. Une décroissance du paramètre S en valeur absolue correspond à un comblement du creux de la double structure; elle a pour origine une augmentation du dopage dans la zone sondée ou par un accroissement du champ électrique, donc de la courbure de bandes. Pierre Boher a mesuré le paramètre S sur les échantillons des expériences couplées. Nous l'avons tracé sur la Figure 42. On constate une bonne correspondance entre le paramètre S et les mouvements du niveau de Fermi pour les échantillons de type p. Le paramètre S décroît effectivement lorsque la courbure de bandes vue en photoémission décroît. Par contre, les échantillons de type n conduisent à un résultat contradictoire entre le paramètre S et la position du niveau de Fermi déduite des mesures de photoémission. Il est alors possible:



que la mesure de photoémission ne donne pas la position du niveau de Fermi,

ou bien, que le paramètre S soit moins sensible au champ électrique qu'à un effet éventuel de dopage sur ces échantillons.

Nous étudions l'éventualité d'une variation de dopage dans le paragraphe suivant

8.4.2 Etude de la diffusion de H dans le substrat; effet sur le dopage

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de cette troisième partie de la thèse, plusieurs publications^{106,82} font état d'un effet de neutralisation des donneurs dans un substrat de type n par une implantation d'hydrogène ou une exposition à un plasma d'hydrogène. Nous avons pu estimer par des expériences de deutération faites en collaboration avec Jacques Chevallier que l'hydrogène ne pouvait pénétrer que de quelques nanomètres dans le substrat lors de nos expositions au plasma d'hydrogène. Si un effet de neutralisation existe, il ne peut donc se faire que sur cette profondeur. Or l'ellipsométrie, dans la gamme de 3 eV où se situe la double structure E_1 , $E_1 + \Delta$, sonde tout de même quelques dizaines de nanomètres. On peut donc penser que l'effet sur le paramètre S n'est pas lié aux variations de dopage par neutralisation des donneurs par l'hydrogène.

On pourrait imaginer que l'hydrogène neutralisant les donneurs d'un échantillon de type n, déséquilibrerait alors une compensation éventuelle et que l'échantillon pourrait changer de type en surface. La position trouvée en photoémission, très sensible à la surface serait alors

caractéristique de bandes plates sur un échantillon de type p; l'ellipsométrie, plus sensible au volume intègrerait les bandes sur une jonction n-p. Cette explication assez séduisante des résultats paradoxaux que nous observons nous paraît devoir être mise en doute pour plusieurs raisons:

- L'inversion de type de dopage par simple hydrogénation n'a jamais été observée dans les expériences de Jacques Chevallier.
- La profondeur de pénétration de l'hydrogène est inférieure à la longueur de Debye (de l'ordre de quelques dizaines de nm), il est alors difficile de parler de "dopage" et de courbure de bandes comme pour un matériau massif.
- Il faudrait supposer que l'oxygène moléculaire ait un effet sur le volume du matériau (au moins sur quelques nanomètres) pour expliquer le retour du niveau de Fermi par adsorption d'oxygène. Ceci serait en accord avec les idées avancées par Ludeke²³.

Le cas du matériau de type n demeure une question ouverte à laquelle nous ne répondons pas de façon satisfaisante.

8.5 Morphologie de la surface après plasma d'hydrogène.

La dernière question que nous voulons développer concernant le plasma d'hydrogène est la morphologie de la surface après le plasma. La photoémission est incapable de donner des renseignements fiables sur cette question. Nous empruntons à la thèse de Pierre Ruterana^{85,107,108} les résultats que nous avons obtenus par microscopie électronique à haute résolution. La Figure 22 page 66 permet de remarquer que l'interface est abrupte à l'échelle atomique et qu'elle peut l'être à grande échelle. Dans sa thèse, Pierre Ruterana montre que la planéité de la surface est commandée par le traitement initial de polissage de la surface. Il a pu observer des interfaces qui montraient une rugosité importante sur des distances de l'ordre de 20 nm. Nous en montrons un exemple sur la Figure 43b. Toutefois, à une échelle intermédiaire, il semble que l'interface soit localement plane. Ces photographies sont cohérentes avec l'idée que le plasma d'hydrogène bloque sur des plans parallèles à la surface, par exemple les plans de gallium. Nous avons porté sur la Figure 43a la micrographie d'une surface encapsulée par un nitrure de silicium sans avoir subi la phase de nettoyage et de nitruration native. On voit sur cette figure que l'interface initiale, entre l'oxyde et le substrat, est assez floue. On peut donc conclure que le plasma de nettoyage a effectivement aplani l'interface à l'échelle atomique.

8.6 Conclusion

Le chapitre que nous venons de parcourir est une mosaïque de renseignements souvent partiels sur l'interaction entre le plasma d'hydrogène et la surface. Nous voudrions pouvoir apporter une vision plus synthétique qui permette de conclure cette étude et de répondre aux questions que nous avons soulevées en introduction. Nous tenons à insister sur le fait que de nombreux résultats, sur la stœchiométrie en particulier, ont été obtenus en utilisant notre appareillage à la limite de ses performances. C'est l'ensemble, assez cohérent, de données qui nous permet d'avoir une certaine confiance dans nos résultats. Rien ne remplacera toutefois quelques expériences de confirmation sur une appareillage mieux résolu et moins bruité.

1. Le plasma d'hydrogène permet de réduire la contamination en carbone lorsque l'échantillon est à la température ambiante. L'oxygène est lui-même réduit lorsque l'on chauffe l'échantillon à 200°C durant l'exposition.
2. Le plasma d'hydrogène réduit les excès d'arsenic élémentaire souvent présents après le nettoyage chimique.

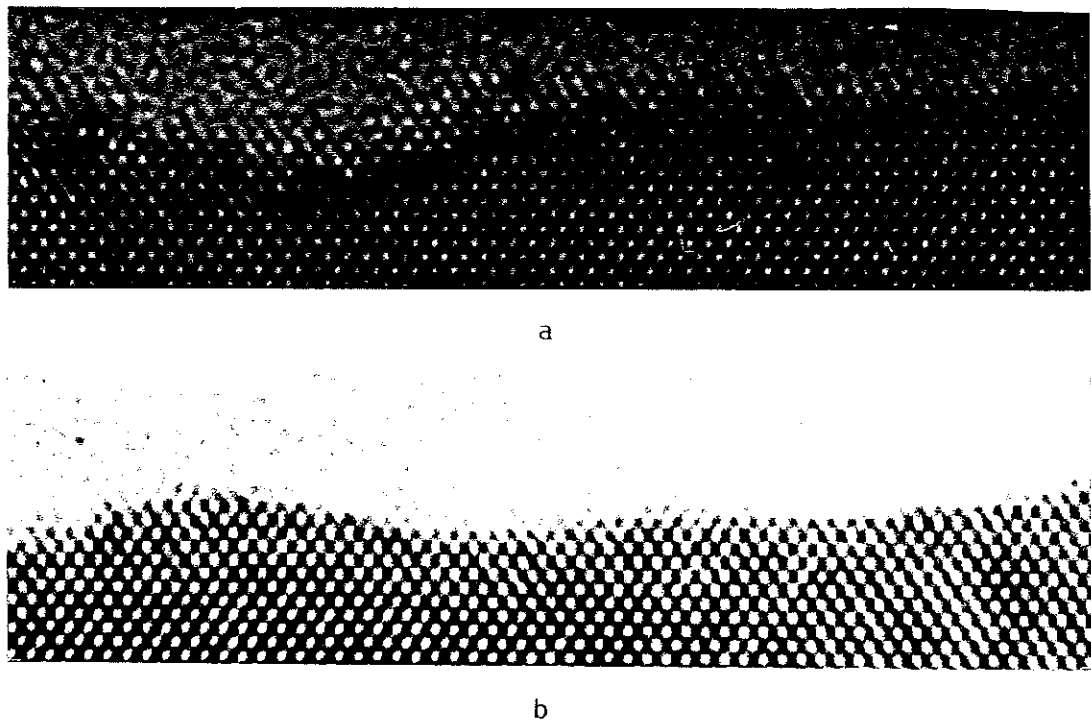


Figure 43. Interface nitrure/semiconducteur en microscopie à haute résolution:

- a: interface non soumise au plasma d'hydrogène
- b: interface soumise au plasma d'hydrogène.

On voit sur cette coupe transverse à haute résolution que le traitement laisse une interface qui peut être rugueuse à grande échelle. A l'échelle atomique, elle semble être localement plane.

3. L'exposition au plasma peut être effectuée en restant proche de la stœchiométrie idéale. Toutefois, lorsque la réduction de l'oxygène est réalisée, on assiste à un appauvrissement en arsenic qui semble se stabiliser. Le mécanisme microscopique peut s'expliquer par un retrait de l'arsenic présent en surface et un blocage sur des plans de gallium.
4. Ceci peut expliquer que nous n'ayons pas constaté d'effet de gravure par le plasma d'hydrogène.
5. Cela explique aussi l'allure des micrographies électroniques à haute résolution où l'interface est localement plane et abrupte.
6. L'hydrogène atomique en forte concentration dans le plasma est le principal acteur dans la désoxydation de la surface ainsi que dans l'interaction avec l'arsenic et le gallium du substrat.
7. Le niveau de Fermi est débloqué de sa position habituelle observée sur les surfaces d'arséniure de gallium. On s'approche d'une situation de bandes plates sur les substrats de type p. La situation est peu claire sur les substrats de type n où les résultats de photoémission et d'ellipsométrie sont en contradiction apparente. Une interprétation plus fine de la double structure d'ellipsométrie est souhaitable pour conduire à des éléments de réflexion plus fiables où les différents paramètres (dopage, champ électrique,...) soient mieux séparés. Une explication peut être donnée en faisant intervenir la diffusion de l'hydrogène dans le substrat, qui a lieu sur quelques nanomètres. Toutefois, elle pose à ce jour, plus de questions qu'elle n'en résoud. Nous pensons que des expériences complémentaires sont nécessaires pour conduire à une interprétation solide de ces données.

8. **Compte tenu de la difficulté liée à notre appareillage à produire des résultats quantitatifs fiables, nous n'avons pas cherché de corrélations entre la chimie et la position du niveau de Fermi.**

Chapitre 9. Nitruration plasma de la surface (100) de GaAs

9.1 Le problème posé par la nitruration

Nous nous intéressons maintenant à la phase de formation de l'interface isolant-semiconducteur par nitruration en plasma. Le but de cette étape est d'encapsuler la surface produite par le plasma d'hydrogène en provoquant le moins de dégradations possible.

L'atome d'azote est beaucoup plus complexe que l'atome d'hydrogène. Les données de la littérature sont assez pauvres en ce qui concerne la nitruration de l'arséniure de gallium. Nous nous attendons à une situation plus compliquée que celle du paragraphe précédent; à la fois la chimie ainsi que les caractérisations elles-mêmes seront plus difficiles à exploiter. En conséquence, nous répondrons aux questions de façon moins détaillée que dans le cas de l'hydrogène. Les problèmes que nous pouvons nous poser sont les suivants:

- Effet de l'azote sur la chimie en surface; l'azote se lie-t-il à la surface; si oui, sur quel atome?
- Le plasma d'azote a-t-il un effet sur la rugosité de l'interface obtenue?
- Finalement, ce qui est la justification de cette thèse, quel est l'effet de la nitruration sur les propriétés électriques de l'interface entre le nitrure et le substrat de GaAs?

Nous donnerons ici les réponses que nous avons pu obtenir pour chacune de ces questions par nos mesures de photoémission. Nous ferons appel, lorsque cela sera nécessaire, aux mesures d'ellipsométrie de Pierre Boher et de microscopie électronique de Pierre Ruterana.

9.2 La nitruration étudiée sur une surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires

Nous avons pu étudier très tôt dans notre thèse la nitruration d'une surface obtenue par épitaxie aux jets moléculaires. Nous avons mis en évidence un ensemble de résultats qui a servi de ligne guide pour l'étude de l'interaction avec une surface nettoyée en plasma d'hydrogène. Il nous paraît important d'aborder le plasma d'azote par une approche chronologique puisque la démarche que nous avons suivie a été dictée par nos premiers résultats.

Une surface d'arséniure de gallium reconstruite avec la maille 2×4 a été soumise à un plasma d'azote dans les conditions suivantes:

Pression:	comprise entre 2×10^{-4} et 10^{-3} Torr,
densité du plasma:	comprise entre 10^8 et 10^{10}cm^{-3} ,
tension de décharge:	-50 V,
polarisation de l'échantillon:	au potentiel flottant,
température de l'échantillon:	ambiante,
durée:	entre 5 et 125 s.

9.2.1 Les résultats

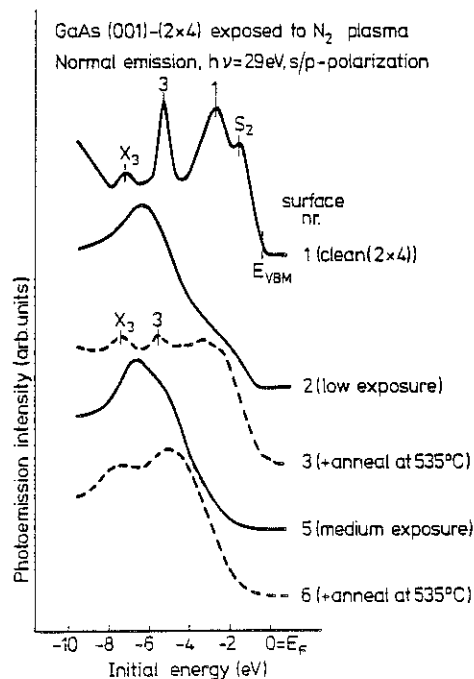


Figure 44. Bandes de valence de GaAs après nitruration plasma: Bandes de valence au point Γ à $h\nu = 29$ eV.

- Courbe 1: Surface (100) reconstruite 2×4 propre,
- Courbe 2: surface de la courbe 1 après faible exposition au plasma d'azote,
- Courbe 3: surface de la courbe 2 après recuit à 535°C pendant 1 minute,
- Courbe 4: surface de la courbe 3 après exposition moyenne au plasma d'azote,
- Courbe 5: surface de la courbe 4 après recuit à 535°C pendant 1 minute.

L'exposition de la surface (100) de GaAs au plasma d'azote induit des effets importants sur les niveaux de cœur du gallium et de l'arsenic ainsi que sur les bandes de valence et les diagrammes de diffraction d'électrons. Les diagrammes de RHEED indiquent que la surface devient amorphe dès les expositions les plus courtes.

La Figure 44 montre l'évolution des bandes de valence mesurées au point Γ de la zone de Brillouin pour une énergie de photon de 29 eV. La courbe 1 est relative à la surface initiale; les courbes 2 et 5 correspondent à deux degrés différents d'exposition au plasma; les courbes 3 et 6 sont des essais de recuit de la surface sous vide après nitruration pendant une minute à 535°C . Pour l'ensemble des mesures que nous avons faites les détails des paramètres du plasma sont donnés dans le tableau 10. Les numéros des courbes de la figure reprennent les numéros des traitements correspondants, reportés dans le tableau. Les énergies initiales sont référencées au niveau de Fermi de la surface propre; celui-ci est en général à 0,45 eV au dessus du maximum de la bande de valence pour la reconstruction 2×4 . La mesure n'a pas été refaite sur la surface qui a servi dans ces expériences. Les pics de la courbe 1 sur la Figure 44 ont déjà été identifiés dans le chapitre sur le plasma d'hydrogène. L'exposition au plasma d'azote fait entièrement disparaître ces pics; dès la plus faible exposition, les transitions de GaAs n'apparaissent plus que comme des épaulements dans la bande de valence. Celle-ci a perdu beaucoup de l'information du substrat. La seule particularité que l'on peut observer est un pic intense à -6,4 eV; il peut être attribué au niveau 2p de l'azote.

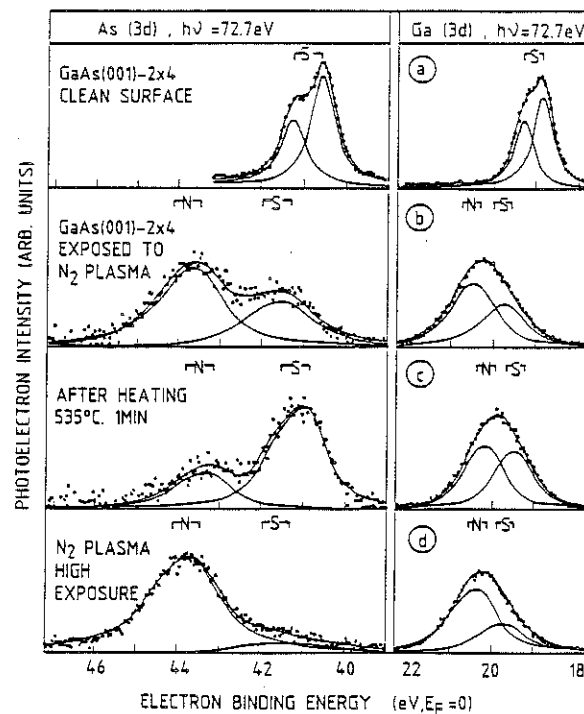


Figure 45. As 3d et Ga 3d après nitruration de la surface (100)- 2×4 : Niveaux de cœur mesurés en émission normale avec une énergie de photon de 72,7 eV.

Courbes a: Surface propre (numéro 1),

Courbes b: Surface soumise à un plasma moyennement intense (numéro 5),

Courbes c: Surface de la courbe b après traitement thermique (numéro 6),

Courbes d: Surface soumise à un plasma intense (numéro 7).

Seules les courbes a montrent le détail du dédoublement spin-orbite; sur les autres courbes, nous n'avons tracé que la résultante des deux composantes de spin. Cette résultante est notée "S" pour le substrat et "N" pour le nitrure.

Le traitement thermique sur la surface 2 fait réapparaître partiellement la structure de bandes de la surface initiale. Cet effet peut être expliqué par une évaporation de nitrures et sera discuté plus loin en rapport avec les modifications des niveaux de cœur. Les transitions de volume sur le spectre de la surface 3 sont déplacées de 0,2 eV par rapport à celles de la surface propre. Ceci est aussi mesurable, quoique moins précisément sur le maximum de la bande de valence de la surface 2. Ceci peut être attribué à une modification de la courbure de bandes. Pour les spectres correspondant à une exposition plus forte, le traitement thermique ne restaure pas la structure de bandes de la surface propre. La structure de bandes est tellement modifiée qu'il est pratiquement impossible de reconnaître le maximum de la bande de valence de volume. Par contre, on observe le pic du nitrure à -0,67 eV au lieu de -0,64 eV. On peut encore attribuer ce mouvement à un effet de courbure de bandes comme l'indiqueront les mesures de niveaux de cœur.

Les spectres des niveaux de cœur 3d du gallium et de l'arsenic ont été mesurés avec l'énergie de photon de 72,7 eV en émission normale. Cette énergie conduit à des énergies cinétique de l'ordre de 30 eV pour le photoélectron. Elle se situe au minimum de la courbe du libre parcours moyen; la sensibilité à la surface est maximale et la profondeur d'échappement est de l'ordre de 0,5 nm. Deux expositions différentes (courbes b: numéro 5; courbes d: numéro 7) sont comparées à la surface initiale (courbes a: numéro 1). L'effet du traitement thermique est aussi montré (courbes c:

n.	durée (s)	T recuit	Niveau de Fermi (eV)	Niveaux de cœur				Epaisseur du nitrure (nm)
				Déplacement (eV)		Largeur (eV)		
				Ga 3d	As 3d	Ga 3d	As 3d	
1	-	-	0,4	0	0	0,38	0,60	0,0
2	5	-	0,6	0,7	1,4	0,50	0,86	0,2
3	5	535	...	...	...	...	...	...
4	25	-	0,8	0,8	1,8	0,70	1,20	0,3
5	125	-	1,1	0,8	2,1	0,86	1,42	0,7
6	125	535	0,8	0,7	2,2	0,70	0,98	0,5
7	5	-	1,1	0,7	2,2	0,90	1,46	1,4
8	125	-	1,1	0,7	1,7	0,84	1,52	0,7
9	125	420	0,8	0,7	1,8	0,72	1,28	0,5
10	125	535	0,7	0,7	2,0	0,68	0,90	0,4

Tableau 10 Effet de l'exposition à un plasma d'azote à température ambiante de la surface (100) 2×4 de GaAs (numéros 1-7) et de la surface (100) 4×6 (numéros 8-10). La pression d'azote et la densité du plasma étaient respectivement 2×10^{-4} Torr et de 10^8cm^{-3} pour toutes les expositions sauf l'exposition 7; elles valaient alors respectivement 10^{-3} et 10^{10}cm^{-3} . Le numéro 1 correspond à la surface propre, reconstruite 2×4 .

numéro 6). Les spectres ont été analysés, après retrait d'un fond d'électrons secondaires, par une méthode de moindres carrés. La largeur naturelle des pics a été prise comme paramètre de la déconvolution. En effet, les données de la bande de valence ainsi que les diagrammes de diffraction indiquent que la couche superficielle de l'échantillon est amorphisée. On peut donc s'attendre à ce que les processus de perte ainsi que la probabilité de recombinaison des paires électron-trou créées par la photoémission soient modifiés de façon importante. Il est aussi possible que le potentiel de surface ne soit pas uniforme; on expliquerait alors cet élargissement par une somme de pics légèrement décalés. Le dédoublement spin-orbite est très peu sensible aux effets chimiques ainsi qu'aux effets de champ électrique. On a donc déterminé la valeur de l'écartement des deux composantes ainsi que le rapport d'intensité sur la surface propre. Les valeurs trouvées ont alors été injectées dans les déconvolutions des spectres de surfaces nitrurées comme des données que l'on n'a pas laissé varier. Nous remarquons que cette manière de faire conduit à des spectres sur la surface propre qui ne montrent qu'une seule contribution contrairement à ce que nous avons trouvé par des déconvolutions plus soigneuses lors de l'étude de l'hydrogénation de la surface. Ceci n'a qu'une incidence assez faible sur les résultats que nous présentons ici; nous observons en effet des déplacements des niveaux de cœur grands par rapport à 0,2 eV de décalage du pic de surface de l'arsenic.

On voit clairement sur les spectres deux résultats intéressants:

- Une composante chimiquement déplacée à la fois sur le gallium et sur l'arsenic. Le déplacement chimique est de l'ordre de 2 eV sur l'arsenic et de 0,7 eV sur le gallium. Les deux valeurs sont un peu faibles pour correspondre à un oxyde. Toutefois, la présence d'oxygène ne peut pas être

exclue sur cette surface; en effet, l'énergie du photon est insuffisante pour atteindre l'énergie de liaison du niveau 1s de l'oxygène.

- L'ensemble des niveaux est décalé vers les plus fortes énergies de liaison. Nous avons reporté ce décalage dans le tableau 10 à la colonne relative au niveau de Fermi. En effet, le décalage des niveaux de cœur est général sur l'arsenic et le gallium; il est de plus observé sur les niveaux de la bande de valence. Nous pouvons donc conclure qu'ils sont effectivement dus à un mouvement du niveau de Fermi dans la bande interdite. Connaissant la position du niveau de Fermi sur la surface propre, nous en déduisons sa position finale. Pour les trois expositions les plus intenses, le niveau de Fermi se trouve après l'exposition, à 1,1 eV au dessus du maximum de la bande de valence.

L'épaisseur de la couche de nitrure, en supposant qu'elle est continue, a été estimée avec un modèle d'atténuation exponentielle; nous avons comparé l'intensité du pic de nitrure à celle du pic du substrat. Le résultat est porté dans la dernière colonne du tableau 10. Cette méthode, appliquée au cas de l'oxyde, avait donné des résultats très semblables à ceux que nous avons estimés par une méthode plus fiable et que nous avons montrés au tableau 5. L'ordre de grandeur est comparable à ce qui a été mesuré en ellipsométrie.

Enfin, nous avons effectué la mesure des niveaux de cœur sur la surface reconstruite 4×6 ; cette surface est riche en gallium. Les résultats sont portés dans les trois dernières lignes du tableau 10. On constate qu'il n'y a pas grande différence par rapport à la surface stabilisée par l'arsenic. Le mouvement du niveau de Fermi est identique (ligne 8) et les liaisons chimiques faites par les atomes d'arsenic et de gallium sont très comparables à ce que nous avons noté sur les premiers spectres.

9.2.2 Discussion

9.2.2.1 Le mouvement du niveau de Fermi

On peut constater dans le tableau 10 que le mouvement du niveau de Fermi croît avec la durée ou l'intensité de l'exposition au plasma; il sature à 1,1 eV au dessus du maximum de la bande de valence. Ce résultat contraste avec le blocage du niveau de Fermi sur les surfaces (100) oxydées qui a lieu au milieu de la bande interdite (0,7 eV) sur type n ou 0,25 eV plus bas sur type p.

On peut chercher une explication au fait que le mouvement du niveau de Fermi ait l'air continu et que le niveau de Fermi n'oscille pas entre deux positions. Aujourd'hui, nous voyons trois explications possibles:

1. La position des bandes par rapport au niveau de Fermi peut être inhomogène durant les premières phases de la nitruration. On peut supposer que l'azote s'adsorbe en îlots sur la surface de GaAs. Chaque îlot peut avoir un potentiel de surface différent et ainsi, si la taille de îlots est suffisamment grande, on peut s'attendre à ce que le niveau de Fermi soit à 0,4 eV au dessus de la bande de valence dans les zones non nitrurée et à 1,1 eV au dessus de la bande de valence dans les zones nitrurées. Dans ce cas, on s'attendrait à ce que les niveaux 3d soient effectivement centrés au barycentre de deux valeurs correspondant aux deux positions du niveau de Fermi. Dans une déconvolution telle que celle qui a été faite dans le tableau 10, l'effet de dédoublement du pic de substrat devrait se traduire (puisque le nombre de pic est fixé, mais la largeur des pics est variable dans le processus utilisé) par un élargissement du niveau de substrat. On s'attendrait donc à ce que le niveau de substrat soit:
 - fin pour la surface propre et pour les surfaces les plus nitrurées.
 - et plus large pour les surfaces moyennement nitrurées où l'effet des îlots serait maximal.

Or, on observe une situation tout-à-fait différente. Le niveau de la surface propre est, certes, le plus fin; mais les expositions les plus fortes (surfaces numérotées 5, 7, 8) correspondent aux largeurs de pics 3d les plus importantes. Il semble donc que cette explication ne soit pas acceptable.

2. Nous ne pouvons pas écarter l'éventualité d'une oxydation partielle de la surface. En particulier, après les recuits, la position du niveau de Fermi est à 0,7 ou 0,8 eV au dessus de la bande de valence. Cette valeur est celle que l'on trouve sur les surfaces oxydées où le niveau de Fermi est bloqué au milieu de la bande interdite. On peut penser que le recuit sous vide amplifie la contamination en oxygène de la surface. A ce niveau, ceci ne peut être qu'une hypothèse puisque nous ne possédons pas de moyen de détection direct de l'oxygène sur le montage au synchrotron. De même, les plasmas de courte durée et peu intenses conduiraient à une surface plus oxydée que ne le font les plasmas intenses ou de longue durée. Cette supposition nous paraît difficilement crédible. Il faudrait admettre qu'un effet thermique apparaisse lors de plasmas de longue durée; que, de plus, les oxydes soient plus volatils que les nitrures. Or, durant les recuits, le pic d'arsenic nitruré se décale vers les plus fortes énergies de liaison. Si ce décalage apparent était dû à l'augmentation de la concentration en oxygène, il correspondrait à une croissance de l'oxyde au détriment des nitrures. On est donc tenté de penser que le traitement thermique a tendance à augmenter la quantité d'oxyde plutôt qu'à la diminuer; l'exposition à un plasma de longue durée conduirait donc à une plus forte oxydation qu'un plasma de même intensité mais de courte durée. Si le mouvement du niveau de Fermi était bloqué par la concentration en oxygène de la surface, on devrait donc observer un mouvement moins important dans le cas d'un plasma de longue durée que dans le cas d'un plasma de courte durée. Ceci est contradictoire avec les résultats que nous observons. Il semble donc que l'oxydation de la surface dans ces expériences, si elle a lieu, n'est pas liée au mouvement du niveau de Fermi.
3. La nitruration conduit peut-être à un effet de compensation entre deux niveaux électroniques dans la bande interdite. L'un des niveaux est localisé à 0,4 eV au dessus de la bande de valence tandis que l'autre est à 1,1 eV au dessus de la bande de valence. On peut expliquer le déplacement continu en supposant que le niveau à 0,4 eV est un accepteur et que le niveau à 1,1 eV est un donneur. Dans ce cas effectivement, l'accroissement de la nitruration de la surface entraînerait une augmentation de la concentration du niveau donneur. Situé au dessus du niveau accepteur, il permet de compenser la charge du niveau accepteur sans faire appel aux porteurs libres du substrat. Dans ce cas, la courbure de bandes peut diminuer. Toutefois, ni le niveau accepteur à 0,4 eV ni le niveau donneur à 1,1 eV n'ont jamais été rapportés dans la littérature. Avant d'accepter une explication faisant intervenir ces niveaux, il faut établir des preuves sérieuses de leur existence. De plus, cette explication suppose que le substrat est de type n. En effet, seul le niveau de Fermi d'un substrat de type n peut se bloquer sur un niveau de piège accepteur. N'oublions pas que la couche épitaxiale n'est épaisse que de 20 nm environ. Il est donc très difficile de connaître le type de dopage de cette couche. Si le substrat était de type p, il faudrait supposer que le niveau à 0,4 eV soit donneur; l'introduction d'un niveau à 1,1 eV au dessus de la bande de valence ne peut pas conduire à une diminution de la charge d'espace quel que soit le type de ce niveau, accepteur ou donneur. Une explication par compensation de deux pièges n'est donc valide que si le type de dopage du substrat est n. Nous ne pouvons envisager cette explication que comme une hypothèse puisque aucun de ces niveaux n'a été observé antérieurement.

9.2.2.2 La stabilité des nitrures

Si l'on considère les composantes déplacées chimiquement sur le gallium et l'arsenic, il semble qu'il y ait une différence importante de stabilité thermique entre les deux niveaux. Il est clair, d'après les données de la bande de valence et des niveaux de cœur, que de nouvelles liaisons dérivées de l'azote sont créées. Le déplacement chimique sur le niveau 3d du gallium est de 0,7 à 0,8 eV,

indépendamment des conditions d'exposition ou de recuit. On peut donc penser qu'un seul type de nitrure de gallium est présent en surface. Par contre, le déplacement chimique sur l'arsenic croît lors des plasmas intenses jusqu'à une valeur maximum de 2,2 eV. Le recuit thermique réduit l'intensité des niveaux déplacés de l'arsenic; en même temps il accroît le décalage jusqu'à la valeur de 2,2 eV. Ceci suggère la formation de plusieurs nitrures d'arsenic; le plus volatil a l'énergie de liaison la plus faible.

On peut alors se tourner vers les bandes de valence. On peut essayer d'attribuer le pic à -6,7 eV à la liaison azote-arsenic et l'épaule à -5 eV à la liaison gallium-arsenic, sur la courbe 5 de la Figure 44. Le traitement de recuit réduit la concentration de nitrure d'arsenic par rapport au nitrure de gallium. Il change en même temps la concentration relative des divers types de nitrures d'arsenic. Ceci peut probablement expliquer la décroissance du pic à -6,7 eV et l'apparition d'un nouveau pic vers -8 eV, tandis que le pic à -5 eV est inchangé.

Peu de différences sont à noter entre la surface reconstruite 2×4 et la surface reconstruite 4×6 . On voit les mêmes types de nitrures. Seule la concentration relative de nitrure de gallium et de nitrure d'arsenic est plus forte sur la surface 4×6 . Ceci est dû à la stœchiométrie de départ de la surface propre.

9.2.3 Conclusion

L'exposition à un plasma d'azote d'une surface obtenue par épitaxie aux jets moléculaires conduit à une liaison sur l'arsenic et sur le gallium. Il est très probable que l'azote se lie sous deux formes différentes à l'arsenic et une seule forme au gallium. Le nitrure d'arsenic est moins stable que le nitrure de gallium; il disparaît plus rapidement de la surface lors de traitements thermiques. La nitruration sature à une épaisseur de l'ordre de 1,5 nm. Le niveau de Fermi se déplace lors de l'exposition au plasma. Il atteint 1,1 eV au dessus du maximum de la bande de valence pour les expositions les plus longues au plasma. Le mouvement du niveau de Fermi est estimé à partir du niveau de gallium aussi bien que du niveau d'arsenic. Le type de dopage de l'échantillon est mal connu. Si l'échantillon était de type n, alors on pourrait affirmer que le niveau de Fermi ait été débloqué; ceci est le but recherché pour la passivation de cette surface. Si le type de dopage était p alors le niveau de Fermi serait piégé par des états en haut de la bande interdite. Ce cas est bien sûr beaucoup moins favorable pour les applications de passivation. Nous ne pouvons pas apporter une réponse quant au mécanisme responsable du mouvement du niveau de Fermi avec les seules données dont nous disposons dans ces expériences. La bande de valence subit une évolution compatible avec celle des niveaux de cœur. Toutefois, nous n'avons pas effectué de calculs qui nous permette d'attribuer les pics de la bande de valence aux nitrures de l'un ou l'autre des atomes, autrement que par analogie lors des traitements thermiques.

9.3 Chimie du plasma d'azote sur la surface de l'arséniure de gallium

Les paragraphes qui terminent ce chapitre concernent les surfaces obtenues par le nettoyage en plasma d'hydrogène à chaud que nous avons étudiées dans le chapitre précédent. Nous reprendrons dans ces paragraphes les points-clef qui sont apparus dans l'étude de la nitruration de la surface obtenue par épitaxie aux jets moléculaires.

9.3.1 Oxyde ou nitrure?

Dans la plupart des cas, l'observation des spectres après la nitruration révèle la présence d'azote, bien sûr, mais aussi d'oxygène. Il devient important de déterminer à quel moment l'oxygène s'est fixé à la surface. On constate que l'oxygène a disparu juste après le plasma de nettoyage (hydrogène à chaud). Toutefois, la durée de mesure de l'ensemble des spectres sur la surface nettoyée est de plusieurs heures. On constate lorsque l'on mesure alors à nouveau le spectre 1s de

l'oxygène, que celui-ci a réapparu sur la surface durant la dizaine d'heures qui sépare le plasma d'hydrogène du plasma d'azote (typiquement 6 à 8 heures de mesures de spectres). Une observation des pics de gallium et d'arsenic à la fin de la période de mesure des spectres de la surface propre permet de constater que l'oxygène ne se lie ni à l'un ni à l'autre; il est seulement physisorbé sur la surface. On peut donc penser qu'un chauffage de la surface à une température assez peu élevée permettrait de faire partir ces atomes d'oxygène. Nous avons donc soumis la surface à un chauffage à 230°C juste avant de l'exposer au plasma d'azote. On peut alors observer l'absence d'oxygène. On conclut donc que l'oxygène observé sur la surface nitrurée provient au moins en grande partie de l'adsorption de molécules d'oxygène du vide résiduel. Le rôle du plasma consiste alors sans doute à fixer l'oxygène sur la surface probablement sous l'effet du flux d'électrons primaires (à 75 eV) incident sur la surface; ces électrons possèdent une énergie suffisante pour dissocier les molécules d'oxygène et les faire réagir avec le substrat. Nous ne nous sommes aperçus qu'assez récemment du fait que l'oxygène provient de la surface avant introduction dans le plasma et pouvait être éliminé par un simple chauffage. De plus, pour les applications ultérieures, il n'est pas exclu que l'oxygène soit plus difficile à éliminer: le vide de base peut jouer un grand rôle; il ne sera peut-être pas toujours d'aussi bonne qualité que dans notre enceinte. Nous avons donc conservé les résultats obtenus sur une surface non démunie d'oxygène pour les discussions futures de ce chapitre.

9.3.2 *Quels nitrures?*

L'étude de la surface nettoyée (en plasma d'hydrogène à chaud) puis nitrurée a été exclusivement effectuée sur le montage du LEP. Ceci explique pourquoi nous ne pouvons pas atteindre des détails aussi fins que sur la surface obtenue par épitaxie. La Figure 46 permet de juger de l'effet du plasma d'azote sur les niveaux de cœur 3d de l'arsenic et du gallium. Les deux niveaux comportent en surface et dans une moindre mesure, en volume une contribution décalée chimiquement. La contribution observée sur la surface initialement dépourvue d'oxygène est très semblable à celle que l'on observe sur la surface obtenue par épitaxie. Par contre, lorsque la surface est couverte d'oxygène juste avant l'exposition au plasma d'azote, les niveaux chimiquement déplacés sur l'arsenic et le gallium sont plus larges vers les plus fortes énergies de liaison. Ceci est une indication que l'oxygène s'est effectivement lié à la surface durant l'exposition alors qu'il n'était que physisorbé avant le plasma.

9.4 Le plasma d'azote et la rugosité de l'interface

Nous avons déjà vu les micrographies enregistrées sur une interface nitrure-arséniure de gallium obtenue après nettoyage en plasma d'hydrogène, nitruration en plasma d'azote et dépôt de nitrure de silicium (Figure 22 et Figure 43). Elles nous permettent de constater que le plasma d'azote ne perturbe pas la raideur de l'interface à l'échelle atomique. Toutefois, un détail est troublant: aussi bien nos mesures de photoémission que les mesures d'ellipsométrie de Pierre Boher indiquent une épaisseur limite de 1,5 nm pour la couche de nitrure natif; or, les clichés de microscopie électronique à haute résolution ne contiennent pas de couche intermédiaire de contraste différent de celui du nitrure de silicium. Ceci soulève plusieurs questions:

- Est-ce que le contraste entre une couche de nitrure mixte de gallium et d'arsenic et une couche de nitrure de silicium est suffisant pour être observé en microscopie électronique, sachant que les deux couches sont amorphes?
- Le nitrure formé sur la surface est-il réellement un mélange de nitrure de gallium et de nitrure d'arsenic; ou bien n'est-il pas un composé ternaire de gallium, d'arsenic et d'azote où l'azote serait en substitution de certains atomes d'arsenic? Le nitrure de gallium est bien connu sous forme cristalline; il cristallise comme l'arséniure de gallium avec la structure de la blende de zinc. On peut penser qu'il forme facilement des composés comparables aux composés ternaires connus, gallium, aluminium et arsenic par exemple.

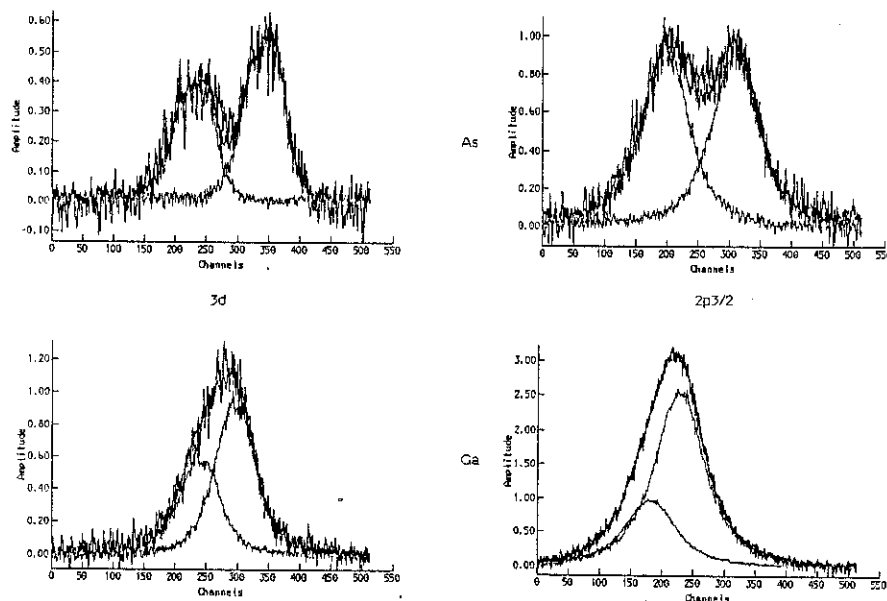


Figure 46. Niveaux de cœur après le plasma d'azote en absence d'oxygène: Les niveaux 3d en émission rasante et 2p en émission normale de l'arsenic et du gallium indiquent que l'azote s'est lié aux deux atomes. La mesure a été effectuée sur une surface d'où l'oxygène était absent.

- Le dépôt du nitrure de silicium en plasma conduit-il à un réarrangement en profondeur de la couche de nitrure initiale; de nouvelles liaisons ou des contraintes sont-elles induites par ce dépôt et engendrent-elles une nouvelle structure qui ne correspond plus à celle qu'avait le nitrure natif?

D'après des estimations effectuées dans des simulations d'images de microscopie électronique^{109,110}, il semblerait que, pour des couches amorphes, le contraste entre le nitrure de silicium et un nitrure d'atomes plus lourds tels que le gallium et l'arsenic devrait être observable sur le microscope que nous avons utilisé. On peut donc penser que la première explication n'est pas applicable au cas qui nous intéresse; il faut trouver la raison pour l'absence de la couche intermédiaire ailleurs.

Nous ne pouvons pas répondre aux deux autres questions à partir des résultats de photoémission tels que nous les avons obtenus. Il serait souhaitable de faire quelques mesures de diffraction de photoélectrons. On pourrait ainsi savoir si la couche de nitrure superficielle a une structure cristalline bien définie ou non. A cette fin, il est nécessaire de réduire l'angle solide d'entrée de l'analyseur à un cône de quelques degrés d'angle au sommet (typiquement 2 ou 3°¹¹¹). Avec notre angle d'entrée (15°), il nous est impossible de détecter une dépendance angulaire des intensités de photoémission. On peut penser réduire l'ouverture de l'entrée de l'analyseur, mais ceci se fait au détriment de la densité de courant de photoélectrons reçue par le multiplicateur d'électrons en sortie des hémisphères. Compte tenu du faible rapport signal sur bruit de notre système de photoémission, cette modification aurait entraîné des durées d'accumulation prohibitives. Cette expérience sera effectuée plus aisément sur le montage de photoémission que nous venons d'acquérir et qui possède un système de détection parallèle des photoélectrons. Le suivi de la nitruration a été effectué par Pierre Boher en ellipsométrie. On peut voir effectivement la croissance de nitrure natif sur ces

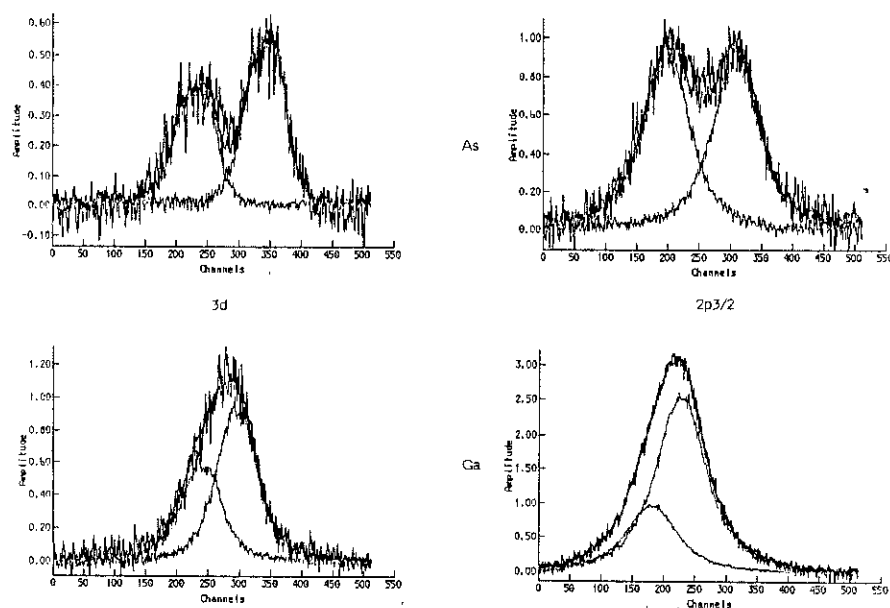


Figure 47. Niveaux de cœur après le plasma d'azote en présence d'oxygène: La mesure a été effectuée sur une surface où l'oxygène était présent. L'azote et l'oxygène se lient à la surface.

courbes d'ellipsométrie; par contre, rien n'indique le retrait du nitrure natif lors du dépôt du diélectrique. Cela veut-il dire que la troisième possibilité que nous avons envisagée est à exclure? Faut-il penser à un réarrangement de la couche superficielle (diffusion du silicium dans la couche de nitrure d'arséniure de gallium par exemple) qui ne se traduise que par de faibles variations de l'indice optique et qui diminue le contraste entre les deux couches en microscopie électronique? Les questions que posent l'absence de couche intermédiaire restent donc ouvertes à l'issue de cette thèse.

En conclusion, la structure générale de l'interface est conservée durant les phases de nitruration. Par contre, en microscopie électronique on n'observe pas la couche intermédiaire de nitrure d'arséniure de gallium à laquelle on pouvait s'attendre au vu des résultats de photoémission et d'ellipsométrie. La raison en est encore peu claire. Il serait nécessaire d'effectuer quelques mesures plus fines (diffraction de photoélectrons) pour déterminer si la couche superficielle après l'exposition au plasma d'azote est, ou non, cristalline.

9.5 Niveau de Fermi après nitruration

Le point-clé de notre étude réside dans la position du niveau de Fermi après l'ensemble du traitement. Il faut avouer que les résultats sont encore assez difficiles à interpréter simplement. Nous avons étudié le mouvement du niveau de Fermi sur des échantillons de type n et de type p fortement dopés (de l'ordre de 10^{18}cm^{-3}). Le mouvement a été suivi à partir des niveaux 3d de l'arsenic et du gallium mesurés en émission normale et en émission rasante, ainsi que des niveaux 2p_{3/2} de l'arsenic et du gallium mesurés en émission normale. On dispose ainsi d'évaluations sensibles au volume (profondeur d'échappement de 2,5 nm pour les niveaux 3d en émission rasante) ou à la surface (profondeur d'échappement de 0,7 nm pour les niveaux 3d en émission rasante ainsi

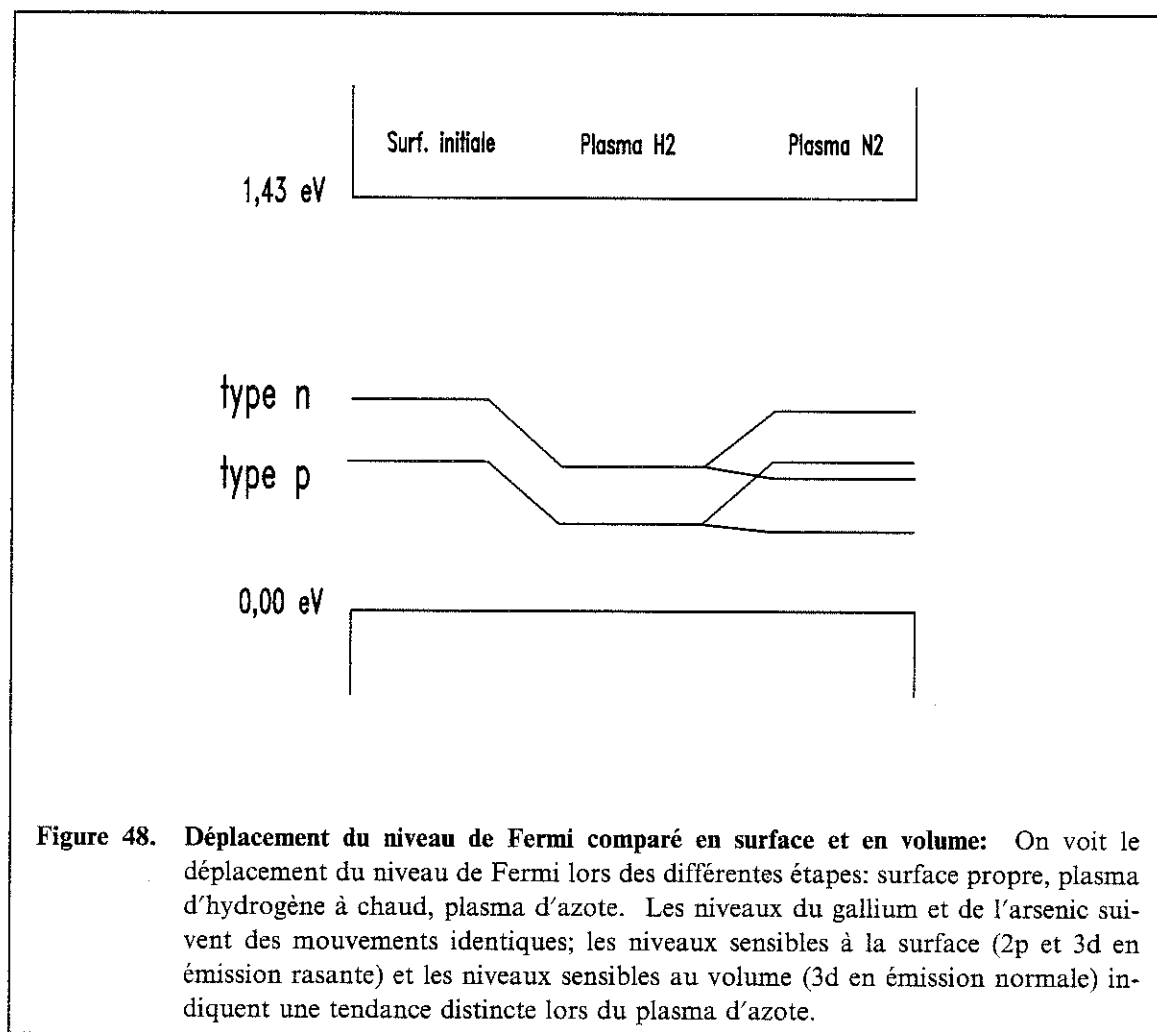


Figure 48. Déplacement du niveau de Fermi comparé en surface et en volume: On voit le déplacement du niveau de Fermi lors des différentes étapes: surface propre, plasma d'hydrogène à chaud, plasma d'azote. Les niveaux du gallium et de l'arsenic suivent des mouvements identiques; les niveaux sensibles à la surface (2p et 3d en émission rasante) et les niveaux sensibles au volume (3d en émission normale) indiquent une tendance distincte lors du plasma d'azote.

que les niveaux 2p en émission normale). Nous avons déjà vu que, lors du plasma de nettoyage, tous les niveaux subissaient la même évolution sans que nous ayons pu observer des déplacements distincts pour la surface et le volume. Le plasma d'azote est différent à cet égard de ce que nous avons pu observer pour le plasma d'hydrogène. On constate que les niveaux sensibles au volume et ceux sensibles à la surface ont un déplacement différent. Par contre, les niveaux 2p en émission normale et les niveaux 3d en émission rasante qui ont la même sensibilité à la surface, suivent le même mouvement. Ceci est illustré sur la Figure 48; on y voit les deux types de niveaux plus ou moins sensibles à la surface. Ils sont tracés pour l'ensemble du traitement. On observe bien le même mouvement durant l'étape de nettoyage en plasma d'hydrogène à chaud. Les résultats se compliquent après le plasma d'azote. Dans ce cas, les niveaux sensibles à la surface se décalent nettement plus que les niveaux sensibles au volume; ces derniers conservent pratiquement la même position que sur la surface nettoyée en plasma d'hydrogène. Ce résultat est observé aussi bien sur un plasma d'azote à température ambiante que sur ceux durant lesquels l'échantillon est chauffé à 200°C. Il est trouvé sur les échantillons des deux types de dopage. La différence du déplacement des niveaux sensibles au volume et de ceux sensibles à la surface est comprise entre 300 meV et 500 meV.

On peut facilement estimer que le plan de surface contribue de 30 à 40% du signal total d'un pic dont la profondeur d'échappement est comprise entre 0,6 et 0,7 nm; une incertitude sur la profondeur d'échappement de 0,1 nm conduit alors à une très forte incertitude sur la participation du plan de surface au signal de photoémission. Pour une profondeur d'échappement de 2,5 à 3,0 nm il ne contribue qu'à 9 ou 10% du signal; dans ce cas, l'incertitude sur la participation à l'intensité est très faible, malgré des incertitudes qui peuvent être élevées sur la profondeur d'échappement. On peut

alors évaluer le profil que devrait avoir la somme de deux gaussiennes de largeur identique et décalées l'une par rapport à l'autre d'une valeur égale à (ou proche de) la largeur de chacune d'entre elle. Formellement, nous pouvons donc chercher la largeur à mi-hauteur de la fonction:

$$\begin{aligned} f(x) &= e^{-\frac{(2x-\Gamma)^2}{8\Gamma^2}} + e^{-\frac{(2x+\Gamma)^2}{8\Gamma^2}} \\ &= 2e^{-\frac{4x^2 + \Gamma^2}{8\Gamma^2}} \text{Ch}\left(\frac{2x}{8\Gamma}\right) \end{aligned}$$

dont le maximum est en $x=0$. On trouve une largeur à mi-hauteur égale à $1,35 \times \Gamma$. Le spectre expérimental est assez bruité et, en surface, la composante du nitrure est importante; elle induit une incertitude sur la largeur des pics. On peut alors interpréter les résultats obtenus comme l'effet d'un potentiel localisé sur la première couche du substrat et qui diffère du potentiel des plans de volume de 600 mV à 1 V environ. Ceci se traduit alors sur les niveaux de surface, comme nous venons de le montrer, par un décalage de l'ordre de 300 meV à 500 meV et par un léger élargissement des niveaux qui est au maximum égal à $1,35 \times \Gamma$ avec $\Gamma \sim 1$ eV. Cet élargissement est trop faible pour être détecté sur nos spectres de façon sûre; il n'est pas très étonnant que la déconvolution avec des spectres mesurés en volume et donc de largeur fixée ait produit des résultats acceptables. Les niveaux de volume ne sont pratiquement pas modifiés par ce décalage de la première couche, puisque elle ne contribue qu'à 10% de l'intensité du pic.

Nous avons donc trouvé que le plasma d'azote ne modifie pas les positions des pics de l'arsenic et du gallium en volume; ceci indique que le niveau de Fermi est toujours placé à la même position que celle trouvée après le nettoyage en plasma d'hydrogène. Par contre, on a l'impression qu'un dipôle s'est établi, probablement entre les atomes d'azote et les atomes de surface auxquels ils sont liés. La présence de ce dipôle avait été remarquée lors de notre thèse de troisième cycle par des mesures de sonde de Kelvin. Le résultat que nous venons de trouver est donc cohérent avec ces mesures qui indiquaient une augmentation de l'affinité électronique de 500 meV à la fois sur type n et sur type p. En ce qui concerne nos résultats présents, cette différence de potentiel semble être localisée presque entièrement sur les premiers atomes du substrat.

La reproductibilité de ces résultats n'est pas tout-à-fait satisfaisante. Nous avons trouvé certaines surface nitrurées à la fois sur type n et sur type p où le niveau de Fermi revenait durant le plasma à sa position sur la surface initiale. Nous n'avons pas pu établir de corrélation sûre avec l'un des contaminants tels que l'oxygène ou le carbone qui peut être présent en faible proportion sur la surface. Il est difficile de savoir s'il faut attribuer cet effet à une contamination ou à un autre effet tel que le désordre ou plus simplement encore, une liaison différente sur la surface.

En conclusion, le niveau de Fermi a été déplacé par l'ensemble des traitements; il est surtout modifié par l'exposition au plasma d'hydrogène. Le plasma d'azote le maintient à cette position dans la plupart des cas observés. Toutefois, un retour à la position de blocage observée avec l'oxyde peut être constaté dans certains cas; nous n'avons pas réussi à identifier le mécanisme qui est à l'origine de cette différence de comportement. Le plasma d'azote engendre une chute de potentiel probablement due à un dipôle en surface entre le premier plan et les plans suivants. Cette chute est observée le plus souvent à la fois sur l'arsenic et sur le gallium. Cela permet de penser que pour les surfaces où ceci est le cas, les derniers plans sont des terrasses de gallium ou d'arsenic.

Conclusions

A l'issue de ce travail, il est important de nous tourner en arrière. Qu'avons-nous créé à l'occasion de cette thèse; que restera-t-il de ces quelques années de travail; quels engagements ont été pris pour l'avenir de notre sujet et de notre équipe?

Les résultats; un résumé

Le nettoyage et la passivation de l'arséniure de gallium

Les résultats immédiats

Au fil des conférences auxquelles nous avons assisté et à la lecture de la littérature récente, nous pensons que quelques points font l'originalité de notre travail.

1. Nous avons utilisé la photoémission comme un instrument de caractérisation fine de la surface sous plusieurs aspects:
 - la chimie de la surface,
 - la stœchiométrie de la région proche de la surface,
 - la mesure de la position du niveau de Fermi en surface.
2. Nous avons ainsi mis en évidence la présence d'arsenic élémentaire sur de nombreuses surfaces nettoyées chimiquement.
3. Nous avons montré que le plasma d'hydrogène était un bon moyen de nettoyage contrôlé de la surface initialement oxydée et carburée.
4. Nous avons entrepris une étude détaillée des mécanismes de nettoyage par le plasma d'hydrogène. Nous ne pouvons pas prétendre avoir abouti à la seule explication des interactions du plasma avec la surface mais nous pouvons avancer un schéma d'interaction compatible avec nos données:

Le plasma d'hydrogène réduit facilement toutes les contaminations en carbone; l'oxygène est réduit sur des surfaces chauffées à 200° pendant le plasma. Le retrait de l'oxyde de gallium est le plus difficile à effectuer; il se fait sans doute en deux étapes (transformation de Ga_2O_3 en Ga_2O , puis évaporation de Ga_2O assistée par le plasma). Sur le substrat, l'hydrogène forme des hydrures d'arsenic volatils et bloque sur des plans de gallium. On ne constate donc aucune gravure du substrat même à haute température. La surface obtenue peut conserver sa rugosité

initiale à longue portée; par contre elle est toujours très abrupte à l'échelle atomique. Ce retour à l'ordre à l'échelle atomique se traduit pour le niveau de Fermi par un retour vers sa position de volume sur les échantillons de type p. Ceci est peut-être un indication que nous avons réussi à débloquent le niveau de Fermi et que nous sommes donc sur la bonne voie pour la passivation. Dans le cas d'échantillons de type n, nous n'avons pas été capables de déterminer la cause exacte du mouvement du niveau de Fermi. Il se déplace dans le sens opposé à celui qu'entraînerait l'aplatissement des bandes. Il paraît douteux que cet effet soit dû à une diffusion de l'hydrogène dans le substrat.

5. Nous avons montré l'intérêt du plasma d'azote pour former une bonne interface isolant-semiconducteur.

L'azote se lie aussi bien à l'arsenic qu'au gallium. Nous avons pu obtenir quelques surfaces nitrurées en plasma sans trace d'oxygène. Ce résultat est difficilement reproductible. Il semble que l'oxygène soit adsorbé sur la surface propre avant l'exposition au plasma d'azote; il peut être éliminé, dans le plus grand nombre de cas, par une simple évaporation sous vide. La nitruration conduit à un double effet électrique:

- création d'un dipôle près de la surface,
- mouvement du niveau de Fermi; sur ce point les résultats sont, contrairement au cas de l'hydrogène, très dispersés. Il est nécessaire d'étudier plus finement les corrélations entre le mouvement du niveau de Fermi et la contamination en oxygène.

Le plasma multipolaire est suffisamment peu énergétique pour que la surface reste atomiquement plane à courte portée durant l'exposition.

Un sous-produit: la meilleure connaissance de la surface propre

L'étude du plasma d'hydrogène nous a offert l'occasion de certaines expériences sur des surfaces obtenues par épitaxie aux jets moléculaires au LURE. Nous avons pu mettre en évidence l'intérêt que représente le couplage de

- une technique de préparation de surfaces propres,
- une technique de chimisorption contrôlée d'atomes simples,
- la technique de photoémission résolue en angles et de photoémission de niveaux de cœur à haute résolution,
- des méthodes de calcul des densités locales d'états et du déplacement des niveaux de cœur,

pour l'étude de la surface propre elle-même. Nous avons ainsi contribué à l'idée que la surface (100) de GaAs obtenue par épitaxie et reconstruite avec la maille 2×4 présente sans doute des terrasses d'arsenic et de gallium. On peut attendre beaucoup de prochaines expériences par microscopie par effet tunnel pour répondre plus directement à ce genre de question.

La photoémission

Notre thèse a été l'occasion d'une avance dans la technique de photoémission elle-même.

Sur le plan expérimental

Tout d'abord, l'approche informatique de notre expérience est à notre connaissance unique en son utilisation des possibilités d'un système multitâches. L'association à un ordinateur puissant par l'intermédiaire d'un réseau local offre une souplesse exceptionnelle pour le traitement des données.

Nous avons cherché à bien définir les limites d'application des différentes méthodes de déconvolution. Nous avons ainsi pu montrer que la "déconvolution" par des techniques de moindres

carrés, universellement applicable pouvait être fortement stabilisée par rapport au choix des conditions initiales en prenant une fonction de base mesurée expérimentalement sur une surface propre. La technique par entropie maximum, très séduisante quant au fait qu'elle ne préjuge pratiquement pas du résultat, doit être abandonnée pour les montages dépourvus de monochromateur. Par contre, sur un montage performant, elle permet de déterminer très directement plusieurs paramètres de la machine et du solide étudié. En combinant avec précaution ces différentes techniques nous avons été capables de mettre en évidence sur notre montage de photoémission classique la présence du pic d'arsenic élémentaire qui est mal résolu par rapport au pic de volume de l'arsenic. Nous sommes heureux de pouvoir aujourd'hui confirmer ce résultat avec des spectres mesurés à plus haute résolution. Nous tirons de cette confirmation une confiance renouvelée dans nos techniques de déconvolution.

Sur le plan théorique

Nous avons étendu l'approche utilisée par Daniel Spanjaard *et al.* pour le calcul des déplacement de niveau de cœur sur les semiconducteurs à forte constante diélectrique. La solution auto-cohérente du potentiel peut être approchée par une condition de neutralité de charge. Dans ce cas, nous avons pu obtenir des déplacement de niveaux de cœur qui reproduisent bien ceux que nous avons mesurés sur des surfaces obtenues par épitaxie et soumises à un plasma d'hydrogène. Toutefois, le calcul doit pouvoir être raffiné de plusieurs façons:

- en conservant la technique de récursion, mais en utilisant un meilleur prolongement des coefficients,
- en abandonnant la technique de récursion au profit d'une technique de décimation, intrinsèquement plus précise.

Notons toutefois, que le choix des paramètres de liaisons fortes et le fait que nous prenons les paramètres de volume pour représenter la surface sont de causes possibles d'erreur que nous ne devons pas négliger.

L'originalité de notre approche

Nous avons pu profiter pleinement durant toute cette étude du couplage de plusieurs techniques de mesure. Une étude de physique de surface ne peut plus se concevoir que par la mise en parallèle d'un arsenal assez complet de techniques. La photoémission sous ses diverses formes, l'ellipsométrie spectroscopique et les techniques de microscopie forment un ensemble qui offre une vision assez complète de la surface étudiée. L'association à une démarche plus théorique est précieuse pour chacune de ces techniques; ceci a été le cas au moins pour les deux premières.

Perspectives

L'ensemble de cette thèse a été effectué sur un montage de photoémission conventionnelle qui, bien que construit spécialement pour le sujet de la thèse, n'a pas été suffisamment fiable, peu bruité et résolu en énergie pour que nous puissions pousser notre analyse aussi loin que nous le désirions. Nous avons pu définir au cours de la thèse le profil d'un système de photoémission qui nous semble utile pour ce genre d'étude. La fin de cette période de travail a été couronnée par la commande d'un nouveau système beaucoup plus performant. Il permettra sans doute dans un proche avenir de répondre à un certain nombre de questions laissées en suspens (étude de la corrélation entre le niveau d'arsenic élémentaire et ceux de l'oxygène et du carbone; essai d'identification sûre du pic d'arsenic élémentaire par des expériences à deux photons par exemple meilleure connaissance du détail de l'oxyde; corrélation entre l'arsenic élémentaire et le niveau de Fermi; corrélation entre la quantité d'oxygène dans le nitrure et le niveau de Fermi; étude de la morphologie de la surface par diffraction de photoélectrons; etc...). Le problème de la passivation de l'arséniure de gallium est encore ouvert et n'a pas reçu de réponse réellement satisfaisante. Nous avons tout de même avancé dans la connaissance et le contrôle de la surface de ce matériau. Notre étude a contribué dans la définition d'un traitement optimisé qui a conduit à diminuer fortement les effets parasites tels que le courant de fuite sur les transistors à effets de champ.

Faut-il aller plus loin? Nous pensons qu'il serait bon de pousser cette étude au moins jusqu'à l'obtention de la réponse aux questions simples qui restent encore posées sur le pic d'arsenic élémentaire en particulier. Nous obtiendrons alors une vision assez complète de la surface nettoyée chimiquement et de la surface hydrogénée. L'optimisation du plasma d'azote pourrait en bénéficier si l'étude des corrélations de différentes concentrations avec le niveau de Fermi conduisait à un résultat clair. En tout état de cause, la somme de connaissances acquises ainsi que l'ensemble expérimental et théorique auquel nous aboutissons en fin de thèse sont des investissements facilement adaptables à d'autres systèmes physiques.

Les systèmes auxquels on peut penser sont en premier lieu de simples transpositions de ceux que nous avons étudiés durant cette thèse. Des problèmes équivalents à ceux de l'arséniure de gallium se posent sur les composés ternaires (GaInAs , GaAlAs , etc...) ou bien sur le phosphure d'indium. Dans tous les cas, la chimie de l'élément V semble être le point sensible de toute passivation. Nous avons déjà travaillé sur certains composés (GaInAs) en parallèle avec cette thèse. Des problèmes spécifiques de photoémission se posent dans ce cas; des problèmes spécifiques de chimie ont été découverts. Nous avons jugé que ce système était trop différent de l'arséniure de gallium pour être inclus dans ce texte.

Au lieu de changer le substrat, on peut aussi changer le gaz réactif. Nous avons évité de le faire de peur de contaminer le plasma d'hydrogène. Toutefois, des essais de fluoration ont été effectués et la mesure faite au synchrotron d'Orsay. Nous joignons en annexe (annexe 4) l'article que nous avons écrit sur ce sujet. Il n'éclaire pas le problème de la passivation; par contre, il constitue un système physique que nous pouvons bien expliquer au vu des résultats de photoémission.

Compte tenu de la souplesse du système expérimental, nous pouvons penser à de nombreux autres systèmes physiques. La photoémission en milieu industriel, avec ses nouvelles performances en résolution et en nombre de coups, nous semble donc promise à un nouvel avenir très prometteur.

Annexes

Annexe A. Caractéristiques du plasma multipolaire.

Le plasma multipolaire a été développé par Limpacher et Mac Kenzie¹². Sa caractéristique essentielle réside dans le confinement des électrons par un arrangement d'aimants permanents formant un miroir magnétique. La configuration dans laquelle nous l'utilisons associe ce confinement à la décharge d'une cathode chaude dans un gaz à basse pression (10^{-3} Torr). D'autres sources d'excitation ont été utilisées en conjugaison avec le confinement magnétique:

- décharge micro-onde,
- décharge par couplage inductif.

Le confinement magnétique du plasma permet:

- d'augmenter la densité électronique de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux plasmas non confinés,
- d'obtenir des plasmas homogènes sur de plus grandes distances (pas de gradient de champs électrique ou magnétique dans le volume du plasma),
- de transporter un plasma qui a été engendré dans une partie de l'espace vers une autre partie de l'espace où les sources d'excitation primaires sont absentes.

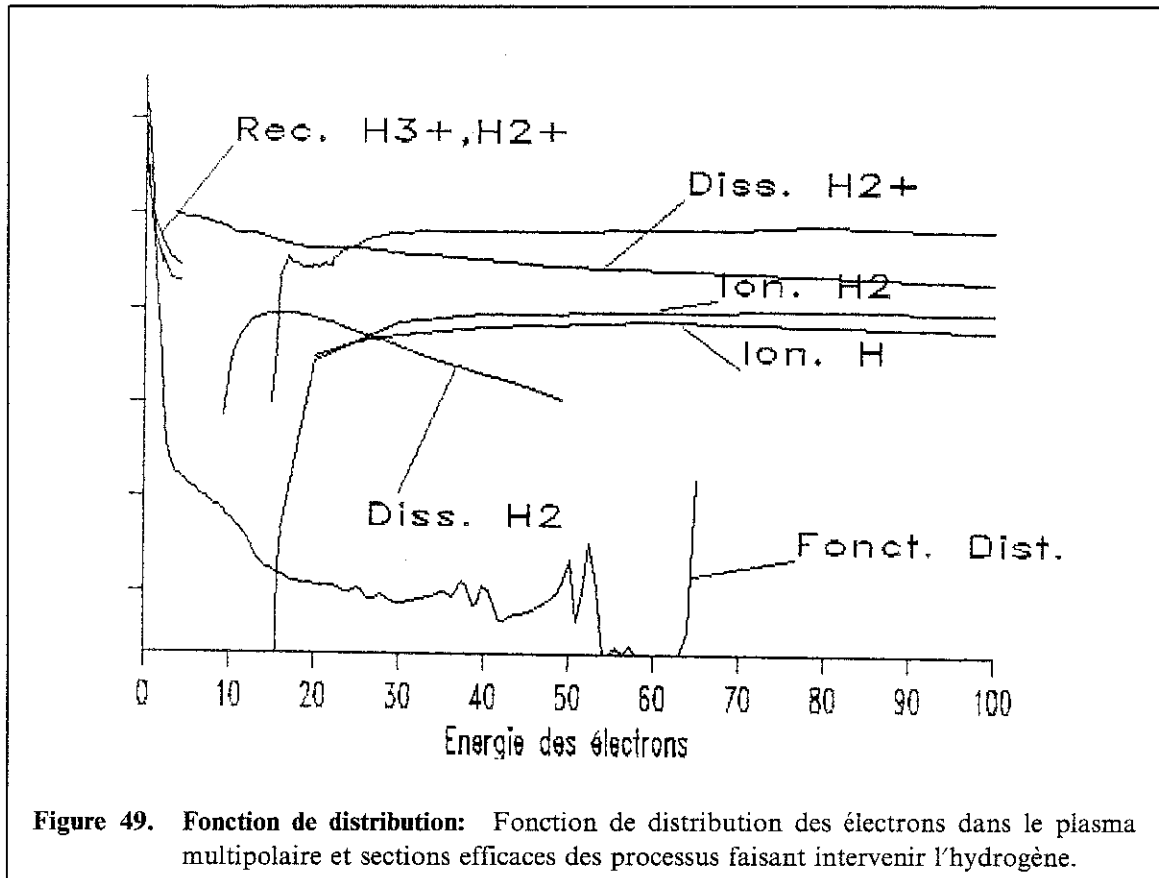
Le plasma multipolaire est un plasma froid (basses températures ioniques) fortement ionisé. Il peut être engendré à basse pression. Les conditions typiques de décharge dans un plasma multipolaire d'hydrogène à cathode chaude utilisé pour des traitements de surface sont:

- $p = 1\text{mTorr}$
- $n_e \approx 5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$
- degré d'ionisation: $\alpha = \frac{n_e}{n_o + n_e} \approx 10^{-3}$
- tension de décharge: 20 à 100V. Pour que la décharge se fasse, il est nécessaire que la tension de décharge soit au moins supérieure à l'énergie de première ionisation la plus faible des gaz présents dans le plasma.

Dans le cadre de la thèse de Daniel Jacquin, nous avons cherché à connaître les concentrations en espèces neutres, dissociées ou ionisées dans ce plasma. Le travail que nous présentons ici a été effectué par Daniel Jacquin et Jean Bretagne. Nous avons établi deux axes d'approche.

- modélisation du plasma en volume,
- caractérisations optique et électrique du plasma en volume puis au voisinage de la surface.

Jusqu'à présent, nous avons plus particulièrement étudié le premier point. Les résultats des calculs concernant le plasma d'hydrogène; les sections efficaces sont en effet mieux répertoriées que dans n'importe quel autre gaz moléculaire.



A.1 Le modèle de plasma

Le plasma est modélisé comme un milieu totalement homogène et isotrope. Il n'y a pas de gradient de champ à l'intérieur. Le calcul du champ magnétique créé par les aimants permanents que nous utilisons, montre que le champ descend au niveau du champ magnétique terrestre à moins d'un centimètre des parois. Le diamètre de la chambre plasma étant de 15cm, nous pouvons considérer le champ magnétique négligeable dans le volume. Le champ électrique créé par la polarisation du filament, est écranté sur des distances de l'ordre de la longueur de Debye, soit moins d'un millimètre. Dans le modèle, la source d'électrons est répartie de façon homogène dans le volume. La distribution initiale des électrons est piquée autour de l'énergie de décharge du filament. En général, nous avons utilisé une tension d'accélération de 75V; la distribution initiale est donc un pic delta en 75V. On suppose que le plasma est parfaitement froid (ce qui ne serait pas le cas d'un plasma radiofréquence où les ions peuvent suivre l'excitation électrique). Cette hypothèse implique que les ions peuvent être supposés immobiles. Alors, la grandeur physique qui permet de décrire entièrement les propriétés du plasma est la fonction de distribution des électrons, $F(\vec{r}, \vec{v}, t)$. On peut calculer la fonction de distribution des électrons en intégrant l'équation de Boltzmann:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}} + \sum_{\text{forces ext.}} \frac{\partial F}{\partial \vec{v}} = \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (\text{A.1})$$

Les deux derniers termes du membre de gauche disparaissent:

- le terme de diffusion est très faible car le libre parcours moyen des électrons (compris entre 50cm et 10m à 10^{-3} Torr) est beaucoup plus grand que les dimensions de l'enceinte.
- le terme de force est nul car il n'y a pas de champ dans l'enceinte.

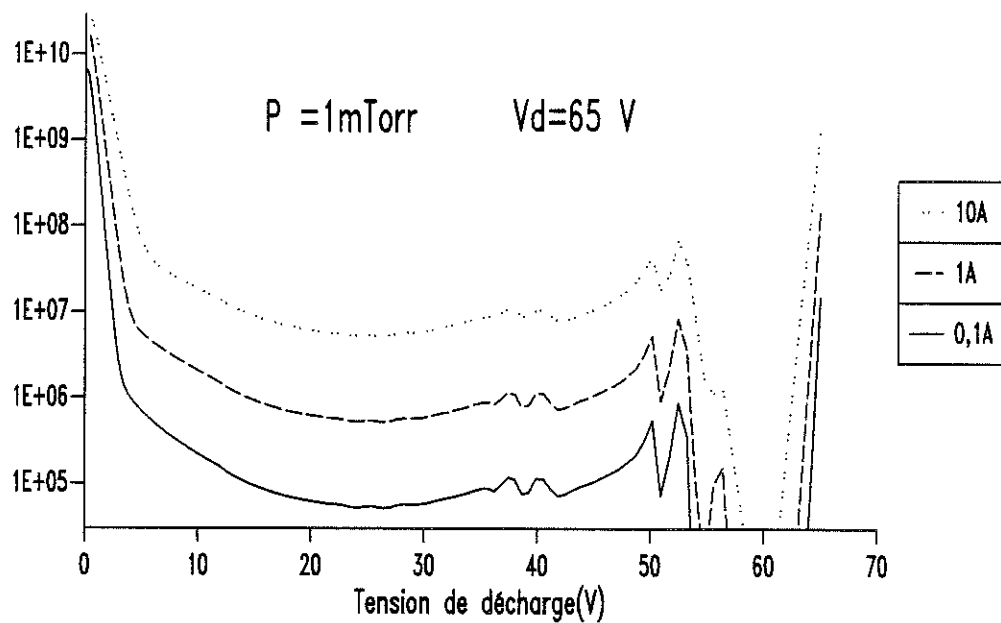


Figure 50. Fonction de distribution en fonction du courant de décharge

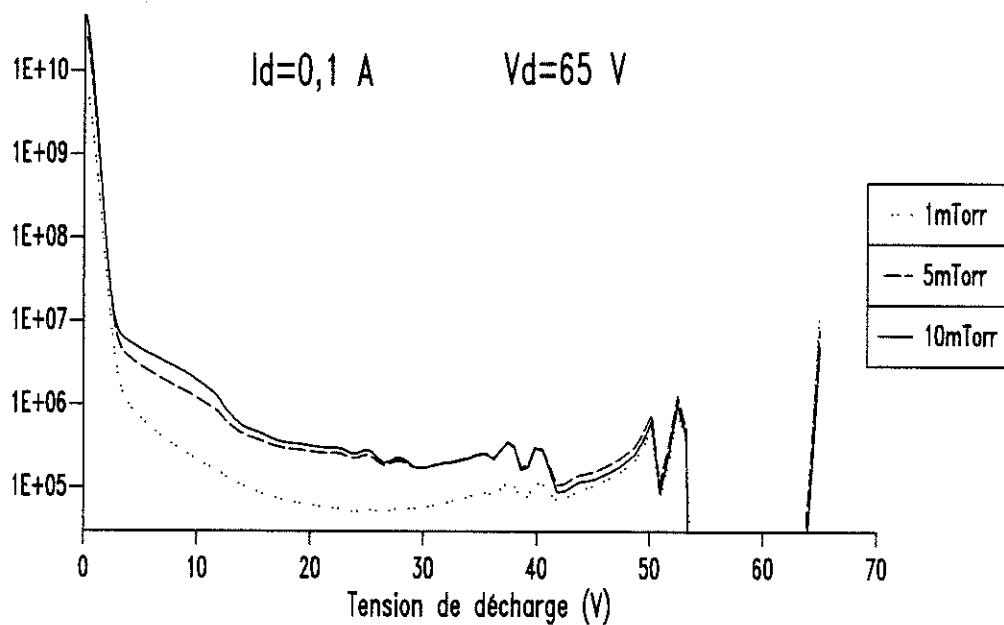
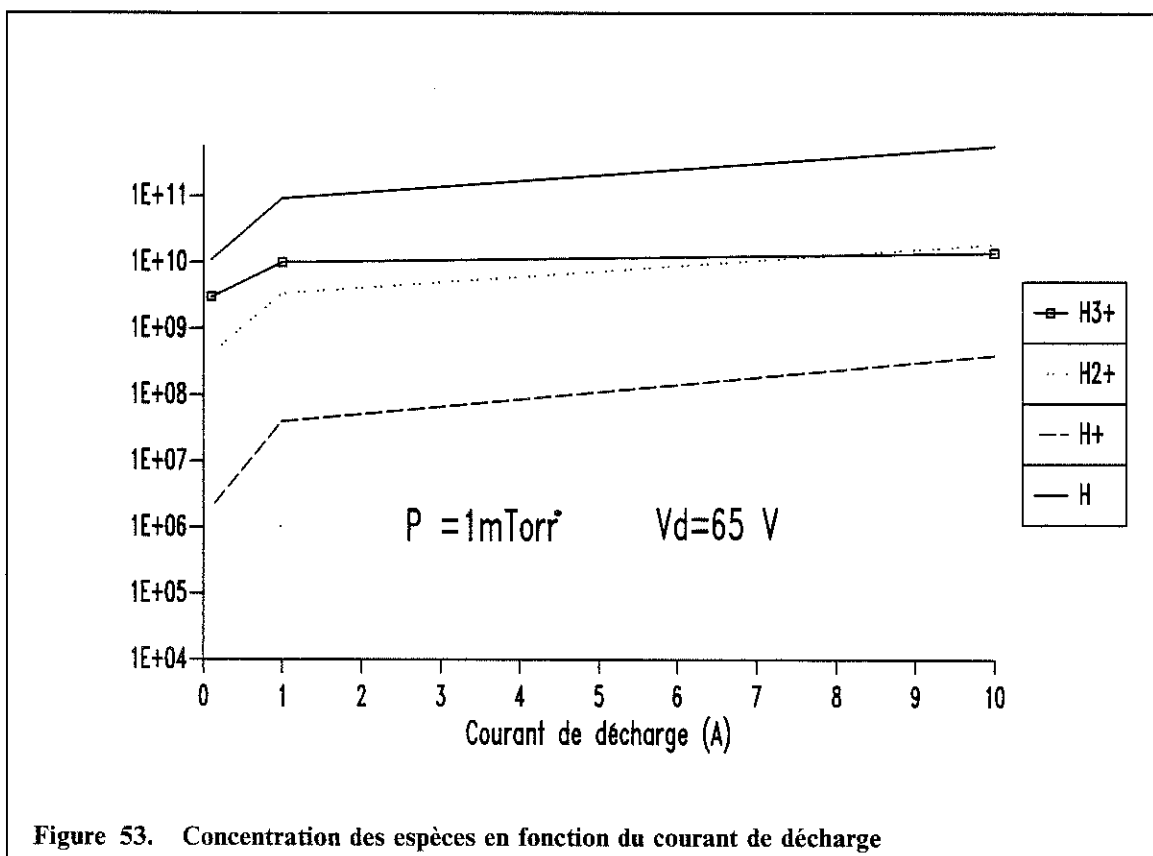
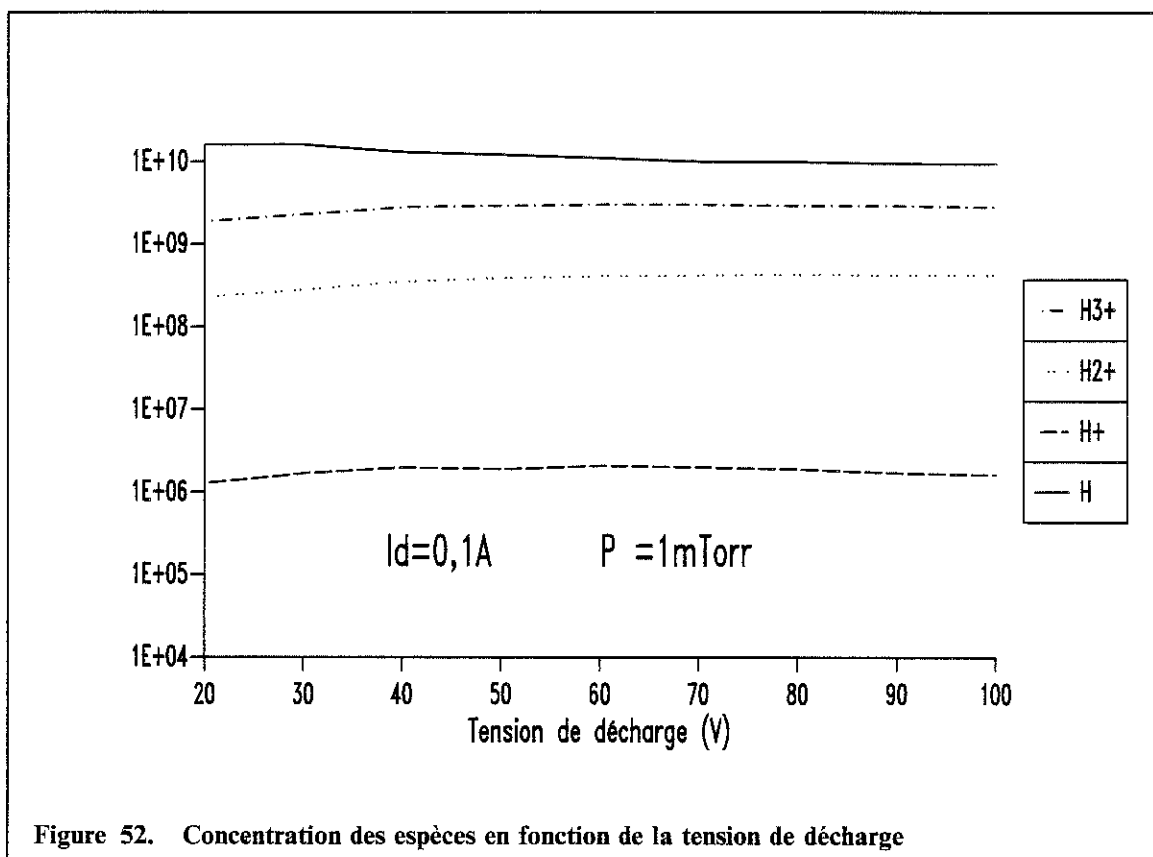


Figure 51. Fonction de distribution en fonction de la pression



Tenant compte de l'homogénéité et de l'isotropie du plasma, on peut changer de variables dans la fonction de distribution. La position $\vec{r}$ n'intervient plus. La direction de la vitesse n'intervient plus; on peut donc remplacer la vitesse par l'énergie de l'électron, E . L'équation de Boltzmann devient:

$$\frac{\partial F(E,t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{coll}} + \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{source}} + \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{puits}} \quad (\text{A.2})$$

La tâche essentielle dans ce modèle consiste à représenter aussi bien que possible le terme de collision (ou de perte). Le terme de collision est développé en plusieurs termes représentatifs de différents processus:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \text{elmol} + \text{elel} + \text{In} + \text{Ion} + \text{Sup} \quad (\text{A.3})$$

où:

elmol	représente les collision élastiques électron-molécule
elel	représente les collision élastiques électron-électron
In	représente les excitations inélastiques,
Ion	représente les ionisations
Sup	représente les excitations superélastiques,

Le terme de source représente l'émission d'électrons par le filament; il est supposé homogène dans le volume du plasma. Le terme de puits correspond aux pertes aux parois ainsi que les pertes par recombinaison. Les pertes aux parois font intervenir le rapport entre la surface de pertes et le volume du plasma. C'est dans ce terme qu'apparaît le confinement des électrons par le miroir magnétique. Les termes de collisions sont estimés pour des concentrations en molécules, en atomes et en ions données. La fonction de distribution des électrons et les taux des réactions qui ont lieu dans le plasma peuvent alors être injectées dans les équations cinétiques du plasma. On peut résoudre les équations cinétiques à l'état stationnaire; on obtient alors les concentrations correspondant à cette fonction de distribution. On arrive ainsi, par une méthode auto-cohérente à déterminer à la fois la fonction de distribution des électrons et les populations en molécules, atomes ou ions.

A.2 La fonction de distribution des électrons

La fonction de distribution des électrons dans le plasma multipolaire d'hydrogène est très différente d'une fonction de distribution habituelle. En particulier, nous pouvons noter sur la Figure 49 que la fonction de distribution s'écarte d'une maxwellienne (exponentielle décroissante représentée par une droite dans cette courbe semi-logarithmique) pour les énergie d'électrons supérieures à quelques eV. Ceci implique que le gaz d'électrons n'est pas en équilibre thermodynamique. On peut tout de même définir une "température" électronique pour les électrons de basse énergie à partir de la pente de la maxwellienne. Bien que l'amplitude de cette maxwellienne soit très importante par rapport au fond assez plat d'électrons dans la zone d'énergie intermédiaire (20 à 60eV), elle influe peu sur la composition du plasma. En effet les sections efficaces d'ionisation et de dissociation n'atteignent des valeurs raisonnables qu'à partir d'un seuil qui est au moins supérieur au seuil d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Les électrons de faible énergie sont efficaces pour les excitations rotationnelles et vibrationnelles; en particulier, ils sont responsables de toutes les réactions d'attachement qui conduisent à des ions négatifs. Dans les plasmas aux pressions où nous travaillons, ces réactions sont de peu d'importance. Ce sont donc les électrons de la zone intermédiaire et les électrons primaires qui sont à l'origine de la composition du plasma.

A.3 La composition du plasma multipolaire d'hydrogène

Les espèces dominantes dans le plasma sont l'hydrogène moléculaire, l'hydrogène atomique, les ions H^+ , H_2^+ , H_3^+ . La forte proportion d'hydrogène atomique par rapport aux ions confirme les hypothèses que nous avons faites dans nos articles en nous fondant sur des résultats expérimentaux publiés sur d'autres plasmas.

Nous avons voulu connaître l'effet de la tension de décharge (énergie primaire des électrons) sur la composition du plasma. Nous pensions pouvoir augmenter la proportion d'hydrogène atomique en diminuant la tension de décharge. En effet, on peut noter que les sections efficaces d'ionisation restent assez faibles dans la région de 20V; on se trouve alors au maximum de la section efficace de dissociation. La proportions d'hydrogène atomique devrait donc être augmentée de manière significative en limitant la tension de décharge à 20V. En fait, le calcul montre que les proportions relatives des espèces sont très peu sensible à la tension de décharge (Figure 52 page 134). A basse tension, seule la proportion d'ions H^+ est inversée par rapport à H_2^+ . On ne trouve aucune augmentation importante de la proportion d'hydrogène atomique.

Annexe B. Filtrage par entropie maximum

The prior probability assignment that describes the available information, but is maximally non committal with regard to the unavailable information is the one with maximum entropy (Jaynes, 1963).

Les méthodes d'entropie maximum ont été appliquées dans des domaines très divers: le traitement du signal en géophysique, radar, spectroscopies diverses, et le traitement des images numérisées (filtrage d'images floues, inversion d'une transformée de Fourier, etc...). De façon générale, elles sont utilisées lorsqu'un signal est connu seulement à travers une série incomplète d'une fonction de ce signal. Pour prendre un exemple nous citons le cas de la radioastronomie interférométrique. La mesure produit des valeurs incomplètes et bruitées de la transformée de Fourier bidimensionnelle de la brillance du ciel. C'est la brillance du ciel qui est la grandeur physique intéressante. Il n'est pas possible de reproduire cette carte par une inversion de la transformation de Fourier en raison du caractère partiel de l'information.

Les méthodes d'ajustage par moindres carrés produisent plusieurs résultats compatibles avec les données quelle que soit la limite supérieure fixée (et le temps de calcul) à la fonction erreur. Pour une mesure interférométrique donnée nous devons donc choisir d'une façon ou d'une autre parmi les divers résultats. Aucun critère ne nous permet d'affirmer que le résultat choisi est le bon ; le choix est souvent fait pour des raisons de cohérence par recoupement entre plusieurs mesures ; il peut aussi être fait pour des raisons de vraisemblance ce qui est le fondement des méthodes d'entropie maximum.

B.1 Une approche statistique de la déconvolution

Reprenons l'exemple de mesure interférométrique de l'émission radio du ciel. Nous pouvons penser en termes statistiques à une manière de trouver une solution satisfaisante au problème de transformation de Fourier inverse. Nous trouverions, si la transformation inverse était possible à l'aide d'un ordinateur, une carte du ciel échantillonnée et numérisée. Dans une "gedanke experiment" nous pouvons imaginer qu'une carte est un grand tiroir séparé en autant de petits casiers que notre échantillonnage a produit d'échantillons. Nous supposons que l'échantillonnage est fait en lignes et en colonnes à la même fréquence. Les casiers sont donc des petits carrés. La numérisation du signal est faite avec une certaine résolution ; elle est supposée linéaire. Le plus petit signal détectable peut alors être représenté par une boule. Le signal sur une case (un échantillon ou un pixel) est alors un multiple du nombre de boules. Nous cherchons à construire un grand nombre de cartes du ciel de façon aléatoire. Pour cela, imaginons qu'une tribu de singes lance au hasard N boules sur une carte du ciel (un tiroir). Le nombre total de boules, N , est choisi pour reproduire la puissance totale du signal. Ce tir est répété un très grand nombre de fois de telle sorte que l'on dispose d'un nombre élevé de cartes du ciel "aléatoires".

Pour chacune de ces cartes, il est possible de calculer sa transformée de Fourier. Celle-ci est comparée à l'expérience aux points de mesures. Une méthode par moindres carrés peut être utilisée pour cette comparaison; nous discuterons l'avantage d'utiliser des tests statistiques plus élaborés (test du χ^2). Par exemple, nous isolons de l'ensemble des cartes du ciel aléatoires, celles qui remplissent une condition :

$$\varepsilon^2 = |d(M,E)|^2 < \varepsilon_a^2 \quad (B.1)$$

où d est une distance, M la transformée de Fourier de la carte aléatoire, E les données expérimentales et ε_a la consigne sur la fonction erreur. Les cartes qui remplissent cette condition forment un nouvel ensemble que nous appellerons l'ensemble des cartes compatibles. Deux cartes peuvent être identiques dans cet ensemble. Il est alors possible de classer les cartes identiques en tas. La carte correspondant au tas le plus haut peut, par analogie avec la thermodynamique, être choisie comme la plus vraisemblable. C'est un ensemble macroscopique qui correspond au plus grand nombre de configurations microscopiques. En d'autres termes, nous avons choisi, ce faisant, la carte du ciel d'entropie maximum. Cette démarche met ainsi en évidence une fonctionnelle (l'entropie) dont la maximisation produit la carte la plus vraisemblable possible (dans le sens : la plus probable si on essayait de la retrouver de façon aléatoire).

Etant données les probabilités a priori pour que la boule tombe dans la case i en un tir (cas d'un tirage pipé), p_i , le nombre de tirs de N boules qui ont abouti à N_1 boules dans la case 1, N_2 dans la case 2, etc..., est donné par la loi multinômiale:

$$p(\{N\}, \{p\}) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_p!} p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_p^{N_p} \quad (B.2)$$

Nous avons écrit $p(\{N\}, \{p\})$ pour signifier la probabilité de tirer $(N_1, N_2, \dots, N_p)$ sachant que le tir est biaisé avec les probabilités $(p_1, p_2, \dots, p_p)$. Pour connaître la probabilité a priori de tirer $(N_1, N_2, \dots, N_p)$ quel que soit le singe qui a tiré dans notre exemple nous devons donc évaluer

$$P(\{N\}) = \int \int \dots \int p(\{N\}, \{p\}) dp_1 dp_2 \dots dp_p \quad (B.3)$$

La pile la plus haute correspond alors à celle qui maximise $P(\{N\})$ ou encore $\log P$. Nous devons de plus contraindre la solution trouvée à "coller" aux mesures et aussi le nombre total N de tirs à être la somme des $(N_1, N_2, \dots, N_p)$ tirs. Pour notre discussion, négligeons ces contraintes. Il faut alors maximiser l'entropie :

$$\log P = N \log N - \sum_{i=1}^p N_i \log N_i + \log \left(\int \int \dots \int P(\{N\}, \{P\}) dp_1 dp_2 \dots dp_p \right) \quad (B.4)$$

où nous avons fait usage de l'approximation de Stirling. Le terme $N \log N$ est constant à puissance totale constante et peut être oublié. L'expression trouvée est dans tous les cas source de problèmes. En effet, le deuxième terme (sous l'intégrale) dépend du problème traité. Une littérature étendue ¹¹³ est consacrée au bon choix de fonction entropie. De plus la valeur de l'entropie ainsi calculée dépend des unités choisies.

Compte tenu de la difficulté d'interprétation de la "vraisemblance" du résultat et des complications que nous venons de rapporter, nous choisissons une approche axiomatique qui pallie les inconvénients que nous venons de mettre en lumière.

B.2 Une approche axiomatique de l'entropie maximum.

Nous reprenons ici le développement dont la forme rigoureuse peut être trouvée dans la référence ⁽¹¹⁴⁾ et de façon la plus physique ailleurs ¹¹⁵. Nous cherchons la fonction de notre signal m qui remplisse les quatre conditions suivantes :

1. indépendance par rapport au problème physique,
2. indépendance par rapport aux unités choisies,
3. indépendance entre chaque donnée du signal (on introduira les corrélations comme des contraintes),
4. si l'espace des mesures est le produit de plusieurs espaces, indépendance entre les grandeurs projetées sur deux espaces orthogonaux.

Une seule fonction remplit ces quatre conditions. C'est l'entropie statistique (entropie de Shannon):

$$H(\{p\}) = - \sum_{i=0}^P p_i \log p_i \quad (B.5)$$

où

$$p_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

En suivant cette démarche, l'interprétation de la solution d'entropie maximum devient beaucoup moins philosophique: c'est la solution qui introduit le moins de corrélations dans le signal en-dehors de celles imposées par la situation physique. Ces dernières doivent apparaître par l'intermédiaire de multiplicateurs de Lagrange

En outre cette approche (tout comme celle des singes, si l'on oublie le terme supplémentaire) fournit la carte du ciel la plus uniforme qui soit compatible avec les données expérimentales. En effet, si nous supposons qu'aucune contrainte n'est imposée aux données (pas d'ajustement aux données expérimentales, pas de corrélation) il faudrait maximiser simplement :

$$- \sum_i p_i \log p_i - \lambda \sum_i p_i$$

Le multiplicateur de Lagrange a été introduit de façon à assurer la normalisation à 1 des probabilités. Cette expression est optimale (il est facile de montrer qu'elle est de plus maximale) pour

$$p_i = \frac{1}{P}, \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, P\} \quad (B.6)$$

On obtient donc la carte du ciel la plus uniforme possible. Ceci reste vrai lorsque l'on impose à la carte de reproduire les données expérimentales: la carte obtenue en maximisant l'entropie est la carte la plus uniforme qui soit compatible avec les données.

B.3 Application à la radioastronomie - méthode variationnelle

Nous montrons ici comment on peut se servir de méthodes variationnelles pour optimiser l'entropie. Ceci sera fait sur l'exemple de la mesure par interférométrie.

La brillance du ciel sur l'échantillon i sera notée m_i , sa transformée de Fourier M_k . Nous supposons que la mesure a fourni la valeur de cette transformée de Fourier E_k sur un sous-ensemble A de valeurs de k . Il faut donc maximiser $-\sum_{i=1} m_i \log m_i$ sous la contrainte que M_k représente bien E_k pour $k \in A$... Comment ?

- On peut penser y parvenir en forçant l'égalité exacte entre le modèle et la mesure pour tout $k \in A$. Deux désavantages condamnent cette méthode; l'effet du bruit serait exacerbé; de plus, il faudrait introduire autant de multiplicateurs de Lagrange qu'il y a de points de mesure.

- On peut utiliser une méthode de moindre carrés. La contrainte est alors unilatérale. Or les méthodes variationnelles s'accommodent mal de ce type de contraintes. Il serait préférable d'introduire une contrainte bilatérale.
- Tests statistiques d'égalité; test du χ^2 . Dans le cas où le signal suit une statistique gaussienne, pour un grand nombre de mesures

$$\sum_{k \in A} \frac{|M_k - E_k|^2}{\sigma_k^2} \sim \text{card}(A) \quad (\text{B.7})$$

où σ_k est la variance de la mesure au point k . On peut donc maximiser :

$$Q(\lambda) = - \sum_{i=1}^P m_i \log m_i - \frac{\lambda}{2} \sum_{k \in A} |E_k - M_k|^2 / \sigma_k^2 \quad (\text{B.8})$$

λ est choisi pour que $\chi^2 = \sum_{k \in A} |E_k - M_k|^2 / \sigma_k^2$ soit égal à $\text{card}(A)$.

L'expression (B.8) peut être dérivée par rapport à m_i ; l'annulation de cette nouvelle expression pour tout i est la condition d'optimalité de $Q(\lambda)$. Ainsi,

$$m_k = e^{-1+\lambda} \sum_{l \in A} \frac{(E_l - M_l)}{\sigma_l^2} \times e^{\frac{2\pi j k l}{P}} \quad \text{avec } j^2 = -1 \quad (\text{B.9})$$

m_u est alors déterminé de façon itérative :

1. on choisit arbitrairement une valeur de λ ,
2. on choisit arbitrairement une carte de départ (par exemple la carte uniformément grise),
3. sa transformée de Fourier est évaluée aux points de l'ensemble A ,
4. les nouvelles valeurs de m sont calculées par l'expression (B.9),
5. On fait converger par itération le processus du point 2 au point 4 (la solution est unique pour tout λ positif),
6. on fait varier la valeur de λ et on réitère les points 2 au point 5 jusqu'à ce que la condition $\chi^2 \sim \text{card}(A)$ soit satisfaite.

L'application de la méthode variationnelle nécessite une programmation spécifique pour chaque type de situation physique. Les itérations sont généralement coûteuses en temps de calcul. Dans certains cas, il peut être avantageux d'utiliser des méthodes développées pour l'estimation spectrale. C'est en particulier possible quand le résultat recherché est une série de pics de Dirac. On peut alors ramener le problème à celui d'un filtre adaptatif par un théorème d'équivalence.

B.4 Estimation spectrale par un filtre autorégressif.

B.4.1 Filtre linéaire - filtre autorégressif.

Un signal aléatoire stationnaire à temps discret x_n peut être modélisé par un filtre dont la fonction de transfert est une fraction rationnelle, attaqué par un bruit blanc e_n en entrée:

$$x_n = \sum_{l=1}^Q b_l e_{n-l} - \sum_{k=1}^P a_k x_{n-k} \quad (\text{B.10})$$

La fonction de transfert du système prend alors la forme:

$$H(z) = B(z)/A(z) \quad (B.11)$$

où

$A(z)$ est la transformée en z^{*12} de la série de coefficients a_n ,

$B(z)$ est la transformée en z de la série de coefficients b_n

Cette forme très générale de fonction de transfert a donné naissance à tous les processus de filtrage connus sous le nom "ARMA": AutoRegressive Moving Average. Elle peut être simplifiée en ne considérant que le numérateur (processus MA: Moving Average ou encore modèle tous zéros dont le filtre générateur est à réponse impulsionnelle finie) ou que le dénominateur (AR: Auto Regressive ou encore modèle tous pôles dont le filtre générateur est à réponse impulsionnelle infinie) de la fonction de transfert. Nous ferons grand usage du modèle **autorégressif** (AR) dans la suite. Le signal prend alors la forme:

$$x_n = - \sum_{k=1}^P a_k x_{n-k} + G e_n \quad (B.12)$$

ou encore en transformée en z :

$$X(z) = H(z)E(z) \quad (B.13)$$

Il est d'une utilité particulière dans la mesure où la fonction de transfert du filtre générateur ne possède que des pôles et pas de racine. Il permet donc en particulier de reproduire des gabarits très raides contrairement aux filtres à réponse impulsionnelle finie (qui n'ont que des racines et pas de pôles). La fonction de transfert de ce filtre s'écrit très simplement :

$$H(z) = \frac{G}{1 + \sum_{m=1}^M a_m z^{-m}} \quad (B.14)$$

Un tel filtre est stable si ses pôles sont à l'intérieur du cercle unité.

B.4.2 Densité spectrale d'un signal autorégressif.

Nous supposons donné un filtre autorégressif d'ordre m , $\{a_k\}_{k=1,\dots,M}$. Il est possible de calculer la densité spectrale de puissance de sa sortie lorsqu'il est attaqué par un bruit blanc très simplement en utilisant l'expression (B.13) :

$$G_X(v) = |H(v)|^2 G_E(v)$$

Si e est un bruit blanc, $G_E(v)$ est alors constant et égal à 1. Donc :

$$G_X(v) = |H(v)|^2$$

La densité spectrale du filtre autorégressif (pour un bruit blanc en entrée) est alors :

*12 La transformée en z est l'équivalent de la transformée de Laplace pour un signal à temps discret.

$$X(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_n z^{-n}, \quad z \in \mathbb{C}$$

Elle se confond avec la transformée de Fourier lorsque z parcourt le cercle de rayon 1.

$$G_X(v) = \frac{G^2}{|1 + \sum_{k=1}^P a_k^{-2\pi jvk}|^2} \quad (\text{B.15})$$

Nous voyons donc que le problème d'estimation spectrale est très simple en utilisant un filtre autorégressif ; il suffit d'approcher le signal x par un filtre autorégressif puis de calculer la densité estimée par (B.15).

B.4.3 Estimation spectrale par filtrage autorégressif - moindres carrés.

Nous supposons que quelques termes de l'autocorrélation du signal x_n sont connus. Nous pouvons alors estimer la densité spectrale de ce signal en cherchant le meilleur filtre autorégressif qui reproduise les termes connus de l'autocorrélation. A cette fin nous développons ici la démarche de moindres carrés par récursion.

B.4.3.1 Equations de Yule-Walker pour un signal réel.

Le signal x_n peut être formellement modélisé par un filtre autorégressif d'ordre P dont l'entrée est un bruit blanc e_n . Nous aurons donc :

$$x_n = - \sum_{i=1}^P a_i x_{n-i} + e_n \quad (\text{B.16})$$

Lorsque l'entrée e_n est inconnue, on obtient ainsi une estimation $\tilde{x}_n$ du signal à partir des P termes qui le précèdent :

$$\tilde{x}_n = - \sum_{i=1}^P a_i x_{n-i} \quad (\text{B.17})$$

Avec cette écriture, l'entrée e_n du filtre apparaît comme l'erreur de prédiction :

$$e_n = x_n - \tilde{x}_n \quad (\text{B.18})$$

Nous cherchons à minimiser l'énergie de cette erreur. Ceci est obtenu seulement si :

$$\frac{\partial \|e\|^2}{\partial a_{i_0}} = 0, \quad \forall i_0 \in \{1, 2, \dots, P\} \quad (\text{B.19})$$

avec

$$\begin{aligned} \|e\|^2 &= \sum_k e_k^2 \\ &= \sigma^2 \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

où σ^2 est l'estimée de la variance de l'entrée e_n dont on peut supposer que c'est une fonction aléatoire, gaussienne, centrée et stationnaire. En injectant l'expression (B.18) dans l'équation (B.20) et en remplaçant le second membre de (B.18) par son expression (B.17), on peut écrire :

$$\sum_k \left(\sum_{i=0}^P a_i x_{k-i} \right)^2 = \sigma^2 \quad (\text{B.21})$$

Il est alors possible d'imposer la condition (B.19) pour que l'erreur soit extrême. Elle s'explique en :

$$\sum_k x_{k-i_0} \left(\sum_{i=0}^P a_i x_{k-i} \right) = 0, \quad \forall i_0 \in \{1, 2, \dots, P\} \quad (\text{B.22})$$

Dans l'équation (B.22), nous pouvons intervertir les sommations et nous obtenons alors :

$$\sum_{i=0}^P a_i \sum_k x_{k-i} x_{k-i_0} = 0, \quad \forall i_0 \in \{1, 2, \dots, P\} \quad (\text{B.23})$$

Si le signal est supposé stationnaire, alors $\sum_{i=0}^N x_{k-i} x_{k-i_0} = r_{i-i_0}$ est une estimée de l'autocorrélation du signal. Dans ce cas, le système (B.23) se réécrit :

$$\sum_{i=0}^P a_i r_{i-i_0} = 0, \quad \forall i_0 \in \{1, 2, \dots, P\} \quad (\text{B.24})$$

toujours avec $a_0 = 1$. Le système de P équations à P inconnues $\{r_1, r_2, \dots, r_P\}$, (B.24), permet de déterminer les P coefficients du filtre $\{a_1, a_2, \dots, a_P\}$. Nous pouvons leur adjoindre une équation supplémentaire qui permette le calcul de la puissance du bruit. A cette fin, développons (B.21) :

$$\begin{aligned} \sigma^2 = & \sum_i (x_i + a_1 x_{i-1} + \dots + a_P x_{i-P}) x_i \\ & + \sum_i (x_i + a_1 x_{i-1} + \dots + a_P x_{i-P}) a_1 x_{i-1} \\ & + \dots \\ & + \sum_i (x_i + a_1 x_{i-1} + \dots + a_P x_{i-P}) a_P x_{i-P} \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

A l'extrémum de σ^2 la relation (B.22) est vérifiée. Elle peut être injectée dans (B.25) ce qui conduit à :

$$\sigma^2 = \sum_{i=0}^P a_i r_i \quad (\text{B.26})$$

Les relations (B.24) et (B.26) forment un système de $P+1$ équations à $P+1$ inconnues, connu sous le nom de système de Yule-Walker :

$$\begin{pmatrix} r_0 & r_1 & r_2 & \dots & r_P \\ r_1 & r_0 & r_1 & & r_{P-1} \\ r_2 & r_1 & r_0 & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ r_P & r_{P-1} & \cdot & \cdot & r_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma^2 \\ 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.27})$$

La démarche que nous venons de suivre aurait pu être aussi facilement développée pour un signal complexe, dont l'autocorrélation serait aussi complexe. On aurait obtenu une équation identique à (B.27) où la matrice symétrique des termes de l'autocorrélation (matrice de Toeplitz) se serait transformée en une matrice à symétrie hermitienne.

B.4.3.2 Algorithme de Levinson - résolution récurrente du système de Yule-Walker.

La résolution des équations de Yule-Walker peut se faire en utilisant une méthode de récursion. Nous supposons que le coefficient du filtre d'ordre 1 est connu et que l'on a déterminé les coefficients du filtre d'ordre P qui produise les P premiers termes de l'autocorrélation. Nous noterons les paramètres du filtre à l'ordre P, $a_1^P, a_2^P, \dots, a_P^P$ et l'estimée de la variance σ_P^2 . Les paramètres du filtre d'ordre P+1 sont les solution du système de Yule-Walker d'ordre P+1. Il s'écrit de façon condensée :

$$T_{P+1} \underline{a}^{P+1} = \underline{\sigma}_P^2 \quad (\text{B.28})$$

où

- T_{P+1} est la matrice de Toeplitz à l'ordre P+1,
- $\underline{a}^{P+1} = (1, a_1^{P+1}, \dots, a_{P+1}^{P+1})^t$,
- $\underline{\sigma}_P^2 = (\sigma_P^2, 0, \dots, 0)^t$

La méthode de Levinson est fondée sur la recherche d'une solution particulière du système de Yule-Walker. Pour cela, formons le vecteur de dimension P+2 : $\underline{a}'^P = (1, a_1^P, a_2^P, \dots, a_P^P, 0)^t$. On peut le transformer par la matrice de Toeplitz T_{P+1} . Dans ce produit, le P premières lignes sont les équations de Yule-Walker à l'ordre P, la dernière devient :

$$r_{P+1} + a_1^P r_P + \dots + a_P^P r_1$$

Il est utile d'évaluer aussi le produit $T_{P+1} \underline{a}_r'^P$ où $\underline{a}_r'^P$ est le vecteur "renversé" de $\underline{a}'^P$:

$$\underline{a}_r'^P = (0, a_P^P, a_{P-1}^P, \dots, a_1^P, 1)$$

Il est alors possible de trouver une combinaison linéaire de $\underline{a}'^P$ et de $\underline{a}_r'^P$ de façon à ce que la transformation par T_{P+1} produise un vecteur dont la seule composante non nulle se trouve sur la première

ligne. Il est facile de vérifier que $\underline{a}'^P - \frac{X_P}{\sigma_P^2} \underline{a}_r'^P$ où

$$X_P = r_{P+1} + a_1^P r_P + \dots + a_P^P r_1.$$

Par identification avec le système (B.27), à l'ordre P+1, on peut donc écrire:

$$\underline{a}^{P+1} = \underline{a}'^P - \frac{X_P}{\sigma_P^2} \underline{a}_r'^P \quad (\text{B.29})$$

On trouve alors la relation entre σ_{P+1} , σ_P , X_P à partir de la première ligne du produit $T_{P+1} \underline{a}^{P+1}$:

$$\sigma_{P+1}^2 = \sigma_P^2 - \frac{X_P^2}{\sigma_P^2} = \sigma_P^2 (1 - k_{P+1}^2) \quad (\text{B.30})$$

où $k_{P+1} = -\frac{X_P}{\sigma_P^2}$ sont appelés coefficients de corrélation partielle ou coefficients de réflexion.

Le déroulement de l'algorithme est alors le suivant:

- On résoud à l'ordre 1:

$$\begin{aligned}\sigma_0^2 &= r_0 \\ k_0 &= -\frac{r_1}{r_0} \\ \sigma_1^2 &= (1 - k_0^2)r_0 \\ a_1^1 &= k_0\end{aligned}$$

- On passe alors par récurrence aux ordres supérieurs:

$$X_P = r_{P+1} + a_1^P r_P + \dots + a_P^P r_1 = -\frac{X_P}{\sigma_P^2}, \quad \sigma_{P+1}^2 = (1 - k_{P+1}^2) \frac{\sigma_P^2}{a_{P+1}^P} = \left[a_{P+1}^P + k_{P+1} \frac{a_r^{P+1}}{k_{P+1}} \right]$$

et ainsi de suite jusqu'à un ordre maximum P-1.

Connaissant les coefficients du filtre ainsi déterminés par cette méthode récurrente, il est possible d'estimer la densité spectrale de puissance (sans calculer l'autocorrélation) à l'aide de l'expression (B.15).

B.4.4 Equivalence entre le filtre autorégressif et l'entropie maximum

L'entropie d'un processus x_n est reliée à son autocorrélation et à sa densité spectrale de puissance. Notons $R(P)$ la matrice d'autocorrélation à l'ordre P:

$$R(P) = \begin{pmatrix} r_0 & r_1 & r_2 & \dots & r_P \\ r_1 & r_0 & r_1 & & r_{P-1} \\ r_2 & r_1 & r_0 & & . \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ r_P & r_{P-1} & . & . & r_0 \end{pmatrix}$$

L'entropie du processus gaussien dont la matrice d'autocorrélation est $R(P)$ est égale à:

$$\ln(2\pi e) \frac{P+1}{2} \det[R(P)]^{\frac{1}{2}}$$

On peut maximiser l'entropie en optimisant le déterminant de $R(P)$ par rapport à $r(P)$. On trouve¹¹⁶ alors que la valeur de $r(P)$ qui maximise $\det[R(P)]$ en supposant connues les P-1 premières valeurs de l'autocorrélation est l'unique solution de l'équation:

$$\det \begin{pmatrix} r_0 & r_1 & r_2 & \dots & r_P \\ r_1 & r_0 & r_1 & & r_{P-1} \\ r_2 & r_1 & r_0 & & . \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ r_{P-1} & r_{P-2} & . & . & r_1 \end{pmatrix} = 0 \quad (B.31)$$

On constate que cette équation est exactement celle qui assure aux P dernières lignes du système de Yule-Walker (B.27) d'être non dégénéré. On en conclut donc que la solution de l'optimisation de l'entropie et la solution de l'approche aux moindres carrés par un filtre autorégressif sont égales. Notons toutefois que l'optimisation faite ci-dessus est une optimisation par étapes: supposant connus n termes de l'autocorrélation, le terme d'ordre n+3 est déterminé en optimisant successivement $\det(R(n+1))$ par rapport à $r(n+1)$, ce qui donne $r(n+1)$, puis $\det(R(n+2))$ par rapport à $r(n+2)$ et enfin $\det(R(N+3))$ par rapport à $r(n+3)$. La solution obtenue est équivalente à celle que l'on obtiendrait par une véritable optimisation de l'entropie $\det(R(N+3))$ directement par rapport à $r(n+1)$, $r(n+2)$ et $r(n+3)$ pour un signal aléatoire gaussien.

B.4.5 Le problème de l'ordre

Nous avons vu au cours de ce développement que, quelle que soit la méthode utilisée, il faut définir l'ordre maximum au delà duquel on décide de couper le signal. Une littérature abondante utilisant différents critères est consacrée à ce sujet⁵⁹ Nous ne désirons pas entrer dans ce débat. Nous reportons le lecteur au corps du texte de cette thèse où il trouvera une discussion dans la perspective de l'application à la photoémission.

B.4.6 Résumé

Les méthodes de filtrage par entropie maximum sont utilisables pour un signal stationnaire. Dans le cas d'un processus stationnaire gaussien dont on connaît les premiers termes de l'autocorrélation, on peut utiliser un théorème d'équivalence entre la solution par entropie maximum et l'approche d'un filtre autorégressif par une méthode de moindres carrés. Cette deuxième méthode est plus facile à employer; il donc intéressant d'étudier si les conditions d'application du théorème sont remplies dans le cas de notre signal. Une difficulté subsiste quant au choix de l'ordre optimal du filtre (c'est-à-dire du nombre de données qui représentent bien le signal). Plusieurs critères peuvent être employés; nous ne les avons pas discutés ici car nous pensons que la photoémission est un cas particulièrement favorable où des critères de vraisemblance du résultat sont facilement trouvés.

Annexe C. Calculs des densités d'états locales par liaisons fortes

Le calcul des densités locales d'état a été effectué dans une approximation de liaisons fortes.

C.1 Approximation de liaisons fortes

On prend une forme simplifiée du hamiltonien:

$$H = T + V \quad (C.1)$$

où T et V sont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Dans les approximations à un électron où nous nous situons, V se met sous la forme

$$V(\vec{r}) = \sum_n V_n(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

On cherche les vecteurs propres de l'équation de Schrödinger sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées aux nœuds du réseau. Le développement du hamiltonien fait alors apparaître trois termes:

1. Le niveau atomique de l'orbitale $|i, \lambda\rangle$ qui est défini par:

$$\varepsilon_{i\lambda} = \langle i, \lambda | H | i, \lambda \rangle$$

2. Les intégrales de recouvrement entre sites voisins distincts:

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i, \lambda | \sum_{p \neq i} V_p | j, \mu \rangle$$

dont on peut ne conserver que les intégrales à deux centres:

$$\langle i, \lambda | V_j | j, \mu \rangle$$

3. Les intégrales de dérive sur un site donné:

$$\alpha_i^\lambda = \langle i, \lambda | \sum_{j \neq i} V_j | i, \lambda \rangle$$

Nous limitons les paramètres que nous utilisons aux niveaux atomiques et aux intégrales de transfert. En négligeant les intégrales de dérive ou tout au moins la part de ces intégrales qui ne peut pas être réduite à une grandeur fonction du site étudié, on néglige essentiellement les effets de symétrie du champ cristallin.

Dans le cas de l'arséniure de gallium, on peut limiter les orbitales atomiques aux seules fonctions 4s et 4p. Les niveaux atomiques sont donc quatre paramètres que nous pourrions noter de façon claire:

$$\begin{matrix} \epsilon_{ss}^a & , & \epsilon_{pp}^a \\ \epsilon_{ss}^c & , & \epsilon_{pp}^c \end{matrix}$$

où a et c représentent l'anion (arsenic) et le cation (gallium) respectivement. Les intégrales de recouvrement diminuent très rapidement (loi exponentielle ou localement approchable par une loi en d^2) avec la distance séparant deux sites. On les limite en général aux seconds voisins.

Nous avons choisi de prendre des paramètres à trois centres; ceci nous conduit alors à un jeu de paramètres notés:

$V_{ss}(1/2, 1/2, 1/2)$ entre orbitales s de premiers voisins,

$V_{sx}^a(1/2, 1/2, 1/2)$ entre orbitales s sur l'anion et p_x sur le cation,

$V_{sx}^c(1/2, 1/2, 1/2)$ entre orbitales s sur le cation et p_x sur l'anion,

$V_{xx}(1/2, 1/2, 1/2)$ entre orbitales p_x de premiers voisins,

$V_{ss}^a(0, 1, 1)$ entre orbitales s de seconds voisins, l'atome de gauche étant l'anion,

$V_{ss}^c(0, 1, 1)$ entre orbitales s et p_x de seconds voisins, l'atome de gauche étant le cation,

$V_{sx}^a(0, 1, 1)$ entre orbitales s et p_x de seconds voisins, l'atome de gauche étant l'anion,

$V_{sx}^c(0, 1, 1)$ entre orbitales s de seconds voisins, l'atome de gauche étant le cation,

$V_{xx}^a(0, 1, 1)$ entre orbitales p_x de seconds voisins, l'atome à gauche étant l'anion et les orbitales ayant un recouvrement maximum,

$V_{xx}^c(0, 1, 1)$ entre orbitales p_x de seconds voisins, l'atome à gauche étant le cation et les orbitales ayant un recouvrement maximum,

$V_{xx}^a(1, 1, 0)$ entre orbitales p_x de seconds voisins, l'atome à gauche étant l'anion et les orbitales ayant un recouvrement minimum,

$V_{xx}^c(1, 1, 0)$ entre orbitales p_x de seconds voisins, l'atome à gauche étant le cation et les orbitales ayant un recouvrement minimum,

Quatre termes équivalent aux précédents, les orbitales pointant, l'une dans la direction x, l'autre dans la direction y.

La détermination des valeurs des paramètres de liaisons fortes aux seconds voisins se fait par ajustement des valeurs propres du hamiltonien de liaisons fortes à celles déterminées par des calculs plus complets en des points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

Utilisant ce hamiltonien, on peut calculer les densités locales d'états à l'aide de la fonction de Green du système qui peut être définie à partir du hamiltonien par:

$$z \in \mathbb{C} \quad G(z) = (zI - H)^{-1} \quad (C.2)$$

La densité locale d'états sur le site i et l'orbitale λ est alors:

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\lim_{\epsilon \rightarrow 0} G_{ii}^{\lambda\lambda}(E + i\epsilon) \right)$$

où $g_{ii}^{\lambda\lambda} = \langle i, \lambda | G | i, \lambda \rangle$

Les calculs de densités d'états dans un solide nécessitent de faire un choix: Si le système contient une périodicité, il est très avantageux d'utiliser le théorème de Bloch pour réduire le volume de calculs. La périodicité dans les trois dimensions est bien sûr la plus avantageuse. On peut alors développer le hamiltonien sur une base de fonctions de Bloch exprimée en termes d'orbitales atomiques. On réduit alors le hamiltonien à une matrice 8×8 qui peut être facilement diagonalisée pour donner les valeurs propres du hamiltonien en fonction du vecteur du réseau réciproque. Les densités d'états sont alors déterminées sans passer par la fonction de Green en intégrant les bandes ainsi déterminées dans la zone de Brillouin réduite. Dans le cas où l'on veut étudier une surface on peut éventuellement avoir une périodicité bidimensionnelle. Il est encore possible d'avoir recours à des calculs peu volumineux en développant le hamiltonien dans une base d'onde de Bloch parallèlement à la surface. Les méthodes les plus efficaces pour traiter ce cas utilisent des techniques de décimation. Nous les avons abordées à l'issue de cette thèse, mais les résultats sont trop récents pour que nous puissions en faire déjà mention. Nous avons utilisé une technique qui ne nécessite pas explicitement un système périodique; c'est la technique de récursion que nous détaillons ici.

C.2 Méthode de récursion

La méthode de récursion¹¹⁷ permet le calcul de la fonction de Green en développant celle-ci en fraction continue. Cette démarche équivaut à rechercher le changement de base qui transforme le cristal en une chaîne linéaire. Elle conduit à la tridiagonalisation du hamiltonien. Le processus est très semblable à celui de la tridiagonalisation de Schmitt; la tridiagonalisation est effectuée de façon récurrente. Pour la description de cette méthode, nous négligeons l'indice de l'orbitale λ pour simplifier.

L'algorithme est initialisé en prenant comme orbitale de départ celle du site sur lequel on désire connaître la fonction de Green.

$$|1r\rangle = |0r\rangle$$

Les autres vecteurs sont alors déterminés de la façon suivante:

$$\begin{aligned} b_1 |2r\rangle &= H |1r\rangle - a_1 |1r\rangle \\ b_2 |3r\rangle &= (H - a_2) |2r\rangle - b_1 |1r\rangle \\ &\vdots \\ B_n |n+1r\rangle &= (H - a_n) |nr\rangle - b_{n-1} |n-1r\rangle \end{aligned} \quad (C.3)$$

où les coefficients a_i orthogonalisent H et b_i assurent la normalisation de $|i+1r\rangle$ à 1:

$$\begin{aligned} a_n &= \langle n | H | nr \rangle \\ b_{n-1} &= \langle n-1 | H | nr \rangle \\ b_n &= \langle n+1 | H | nr \rangle \end{aligned} \quad (C.4)$$

On constate donc l'analogie formelle avec un hamiltonien de chaîne linéaire. Les coefficients a_i et b_i permettent de calculer les moments de la fonction de Green comme pour une chaîne semi infinie et de développer celle-ci en fraction continue:

$$G(z) = \frac{b_0^2}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{z - a_2 - \frac{b_2^2}{z - a_3 - \frac{b_3^2}{\dots}}}} \quad (C.5)$$

Un des problèmes posés par la méthode de récursion est le comportement asymptotique des coefficients a_n et b_n . La taille de l'ordinateur IBM 4381 du LEP nous permet d'utiliser 16 Moctets de mémoire vive. Dans ces conditions on atteint 27 étages de récursion. On peut montrer

que les coefficients a_n et b_n tendent vers des limites a_∞ et b_∞ pour des solides sans bande interdite. Même pour un solide avec des bandes interdites, on peut se satisfaire de faire tendre les coefficients vers une limite unique pour chacun. En particulier la densité d'états intégrée ne sera pas affectée par ce choix. Par contre, si l'on désire voir les détails du profil de la densité d'états, il est nécessaire d'utiliser une technique de prolongement des coefficients. En présence de bandes interdites, les coefficients oscillent à l'infini entre deux valeurs. Ce comportement oscillatoire et quasi périodique a permis à G.Allan⁹⁹ de développer un prolongement analytique à partir des premiers termes par un technique de récursion. Nous l'avons utilisée pour la comparaison entre les spectres de bande de valence expérimentaux et les bandes calculées.

Annexe D. Le plasma de fréon 14 sur la surface d'arséniure de gallium

Nous avons inclus dans cet appendice l'article qui relate les résultats obtenus par fluoration de la surface de GaAs. Ce système nous a paru intéressant *a priori* dans la mesure où plusieurs équipes ont annoncé des améliorations des caractéristiques courant-tension de diodes Métal-Isolant-Semiconducteurs obtenues par oxy-fluoration de la surface de GaAs^{27,118}. De plus, les plasmas à base de fréon (autres que le fréon 14, CF_4 , il est vrai) sont fréquemment utilisés pour la gravure de GaAs. Nous avons donc cherché à savoir sous quelle forme la molécule de CF_4 interagissait avec la surface. Les résultats que nous avons obtenus sont très partiels; ils ne concernent que le plasma de fréon 14 pur. Une étude plus complète aurait dû être entreprise pour déterminer les mouvements du niveau de Fermi en fonction de la concentration d'oxygène dans le plasma. Néanmoins, il nous a semblé intéressant d'inclure dans notre thèse cet exemple assez réussi de caractérisation par photoémission. L'article que nous joignons dans cette annexe montre comment la molécule de CF_4 s'adsorbe sur la surface en perdant un atome de fluor et en se liant à une orbitale pendante du substrat.

Electronic structure of CF_3 radicals on GaAs(001)

13607

P. K. Larsen and L. F. Feiner

Philips Research Laboratories, NL-5600 JA Eindhoven, The Netherlands

P. Friedel

Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, 3 avenue Descartes, 94450 Limeil—Brévannes, France

(Received 27 May 1986)

A reconstructed GaAs(001)- 2×4 surface, prepared *in situ* by molecular-beam epitaxy, has been exposed to a CF_4 plasma and subsequently studied by reflection high-energy electron diffraction, valence-band photoemission, and core-level photoemission. The exposed surface is crystalline with a 1×1 structure. Valence-band spectra show five plasma-induced peaks in the energy range -16 to -5 eV below the valence-band maximum. The spectra resemble those for gas-phase CF_4 but are shifted 4 eV upwards in energy. The line shape of the core levels, especially the As(3d) level, has also been modified. We propose that the plasma exposure leads to a bonding of CF_3 radicals on As surface atoms, and results of a Hartree-Fock self-consistent-field calculation for a simple model of this chemisorption system are presented. It is found that the radicals can bond to the surface without significant changes in their internal electronic structure and the calculated and experimental energy positions agree well for all orbitals, except the highest-lying bonding orbital derived from the empty carbon sp_z orbital and the As dangling-bond orbital. An analysis of the core-level data indicates strong electronic charge transfer from the substrate to the chemisorbed radical.

I. INTRODUCTION

The chemisorption and reaction of gas-phase species (atoms, molecules, ions, radicals) with semiconductor surfaces are not only of fundamental interest, but also of technological importance. For GaAs the adsorption of oxygen has been widely studied (see Ref. 1 and references therein) with the interest being at least partly related to problems in passivating the surface using oxidation.²⁻⁵ Uses of other gases in the oxidation processes have also been attempted and the combination of oxygen and CF_4 in plasma exposures has been reported to have beneficial effects on the interface state density.^{6,7} Recently, chemisorption of hydrogen on GaAs has attracted some attention⁸⁻¹⁷ mainly for two reasons. This system can be considered as a chemisorption model system, and the presence of hydrogen during molecular-beam epitaxy (MBE) might influence the growth.

The experimental investigations of the interaction of hydrogen or oxygen with the surface have largely been carried out by means of surface sensitive electron spectroscopies, exposing the semiconductor surface to the gas-phase species in the UHV chamber which also contains the electron spectrometer. Obviously, such arrangements are only of use for chemisorption of relatively "harmless" species like oxygen, hydrogen, or nitrogen which do not damage the analyzing system. These limitations can be avoided if a dedicated chemisorption-reaction chamber is linked to the main experimental chamber by a UHV sample transfer system. This approach was used in studies of the interaction of hydrogen and nitrogen plasmas with GaAs surfaces¹⁸⁻²⁰ and it was also used in the present investigation of the interaction of a CF_4 plasma with GaAs(001).

The fluoromethane compounds CF_4 and CF_3H and similarly chlorinated methanes are widely used in dry etching of semiconductors.^{6,21-28} The gas-phase species are excited in a plasma to form ions and radicals which then interact with the surface. A precursor state of etching can be chemisorption of the species provided by the plasma on the surface, and studies of the type and position of the chemisorbed species and their energy levels might not only lead to a better insight into dry etching, but would also be of considerable interest from a fundamental point of view. The fluorinated methanes in the gas phase have been studied both experimentally and theoretically and their electronic structures are well understood.²⁹⁻³² This is a useful basis for the interpretation of spectra of the chemisorbed species originating from a CF_4 plasma. In the unexcited gas phase this fluoromethane is very inert. In a plasma the CF_4 gas can be converted to contain radicals, e.g., CF_3 , CF_3^+ , and F^+ ions^{21,22,26} which are strongly reactive and interact with the semiconductor surface.

We have investigated the effects of exposing a clean, reconstructed GaAs(001) surface to a CF_4 plasma using angle-resolved photoemission (ARPES), core-level photoemission, and reflection high-energy electron diffraction (RHEED). The 2×4 GaAs(001) surface, grown *in situ* by molecular-beam epitaxy (MBE), is close to being stoichiometric As-terminated.^{33,34} The present results show strong evidence for chemisorption of CF_3 radicals to As dangling bonds with a large electronic charge transfer from the dangling bond towards the radical. A self-consistent calculation of a pseudomolecule CF_3H^* shows excellent agreement with the experiments.

In this paper the experimental technique and the experimental results will be described in Secs. II and III, respec-

tively. In Sec. IV we present the model and results of the self-consistent calculation and the comparison with the experiments. Finally, Sec. V deals with other aspects than those treated by the calculation.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The experiments were carried out in a UHV system consisting of a main chamber and a plasma chamber, linked together by a UHV substrate transfer system. In the main chamber there are provisions for *in situ* growth of GaAs by MBE, and for characterization by RHEED and ARPES.³⁵ The chamber is connected to a beamline of the ACO storage ring [at Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) Orsay], allowing both photoemission studies of the valence bands and measurements of the Ga(3*d*) and As(3*d*) core levels. The plasma source is a hot cathode discharge combined with multipole magnetic confinement of the electrons. Because of the low voltages used a quiescent plasma free of very energetic particles is created. The plasma-surface interactions are therefore mainly of chemical nature while mechanical effects due to ion bombardment are minimized (the plasma is a few volts negatively biased with respect to the substrate potential). The system has previously been used in the present configuration in the studies reported in Refs. 18–20 where details about the plasma chamber and exposure procedures have been described.

On the GaAs(001) substrate a fresh GaAs layer was first grown under As-stable conditions ($T_{\text{sub}} \approx 830$ K, Ga:As₂ fluxes $\approx 1:3$), corresponding to a 2×4 structure. RHEED and photoemission studies were carried out to ensure that the layer and surface grown were of high quality. The substrate was then transferred to the plasma chamber and exposed in a CF₄ plasma under the following conditions: CF₄ pressure $\sim 6 \times 10^{-4}$ torr, filament bias -60 V, discharge current 14 mA, exposure time 5 sec. From Langmuir probe characteristics for oxygen and oxygen + CF₄ plasmas we estimate the density of the plasma under these conditions to be in the range 10^8 – 10^9 cm⁻³. On the basis of earlier experiments with N₂ and H₂ plasma exposures^{18–20} and the (expected) larger reactivity of a CF₄ plasma compared to a N₂ or H₂ plasma, these conditions were assumed to lead to a significant but not excessive surface modification. In the following only results from this exposure are reported. The CF₄ gas used was research grade (99.99%).

Winters, Coburn, and Kay have discussed the dissociation of CF₄.²² These authors conclude that both for dissociation of this molecule into ionic fragments and for dissociation into neutral fragments the probability for formation of CF₃ and F radicals is $\sim 80\%$. For electronic excitation of CF₄ there is a threshold energy of ~ 12.5 eV for dissociation and up to an energy of ~ 16 eV only neutral fragment are formed. At an energy of ~ 70 eV the cross sections for dissociation into neutral and ionic fragments are of the same order. We would therefore expect for the present experimental conditions that the major components of the plasma are CF₃ and F radicals ($\sim 80\%$) and that both neutrals and ions are present. A crude calculation of the number of radicals impinging on

the surface during the exposure can be made on the basis of the experimental parameters (plasma density, etc.). We estimate an upper limit in the order of a few tenths of a monolayer.

Immediately after the exposure, the plasma chamber was pumped down to its base pressure (below 10^{-8} torr) followed by transfer of the substrate back to the main chamber for characterization by RHEED and photoemission. The overall energy resolution in the photoemission measurements was 0.2–0.4 eV in the valence-band studies and 0.23 eV in core-level measurements at the photon energy $h\nu = 72.7$ eV.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

The exposure of the GaAs(001)- 2×4 surface to the CF₄ plasma has a dramatic effect on the surface properties. RHEED measurements show a change of the diffraction pattern from a 2×4 to a streaky 1×1 structure with a rather high background. The 2×4 reconstruction of the clean, As-terminated GaAs(001) surface is closely connected with the formation of asymmetric As-As dimers³⁴ and the RHEED results therefore indicate that the dimer bonds have been broken by the CF₄ plasma exposure, but that the surface remains crystalline. This is in agreement

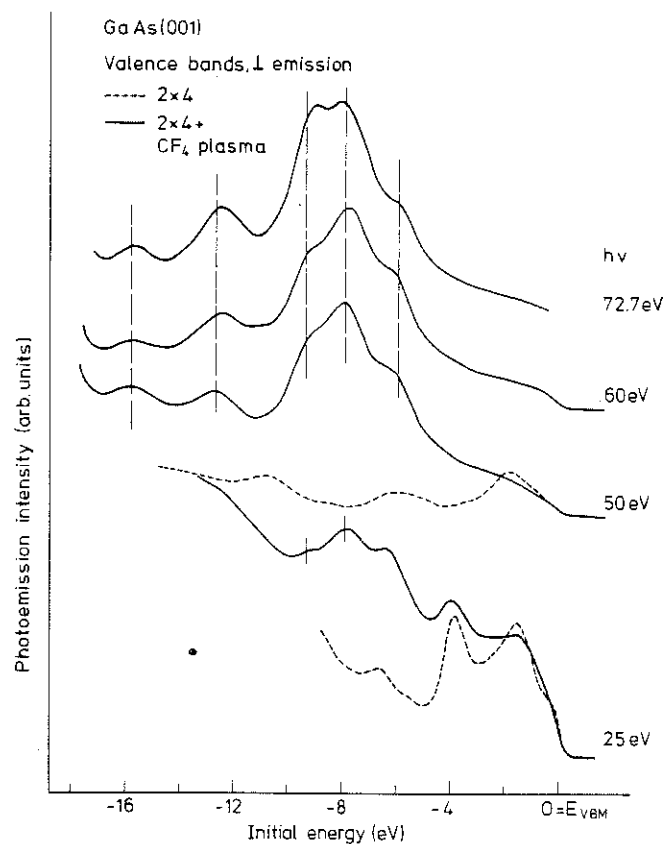


FIG. 1. Photoelectron-energy spectra taken at normal emission for a number of photon energies of the clean GaAs(001)- 2×4 surface and of this surface after an exposure to a CF₄ plasma. The vertical dashed lines indicate the energy positions of CF₄-induced features.

with our estimate that the total exposure of the surface during the plasma treatment corresponds to considerably less than one monolayer.

The photoemission results also demonstrate that the plasma treatment has a large influence on the surface electronic properties. This is seen in Fig. 1, in which ARPES spectra taken at normal emission at different photon energies are shown for the exposed surface and for comparison also for the clean reconstructed surface. At low photon energies (25 eV) the GaAs valence-band structure can still be recognized for the exposed surface, but the shoulder seen for the 2×4 surface near the top of the valence bands is reduced in intensity. This shoulder is related to dangling-bond-like surface states³⁴ and at polar angles where it is a strong peak for the 2×4 surface it appears also for the exposed surface, but again with a much reduced intensity. At initial energies below ~ -5 eV the $h\nu=25$ eV spectrum shows several features induced by the CF₄ plasma. At higher photon energies these features are dominating compared to the GaAs valence-band structure, showing five major peaks or shoulders at $E_i < -5$ eV and rather little structure for $E_i \geq -5$ eV. The energy positions of these features which we have indicated by vertical dashed lines (eye fit) are independent of the photon energy (no energy dispersion with $k_{\parallel}$) which is in agreement with their surface nature. (The apparent disagreement in energy position of lower and higher photon energies for the feature at $E_i \simeq -5.9$ eV is due to the presence of a bulk GaAs feature at $E_i \simeq -6.5$ eV which dominates at lower photon energies.) The increase in intensity of the plasma-induced features with increasing photon energy is related to a higher surface sensitivity (smaller electron escape depth) and to the energy dependence of the cross section for photon excitation.

It is interesting to compare these spectra with those of gas-phase CF₄ (see, e.g., Refs. 29–32): They appear to be quite similar, but with a considerable change in binding energies towards smaller values. This is shown in Table I (lower five rows), where results for gas-phase CF₄ are given together with the present results. The binding energies and assignments for (CF₄)_{gas} have been determined by He II photoelectron measurements.²⁹ The present results

TABLE I. Energy levels for gas-phase CF₄, E_{CF_4} (after Refs. 29 and 32), and for the present measurements GaAs(001) + CF₄ plasma, E_{plasma} . The energy difference $\Delta E = E_{CF_4} - E_{plasma}$ is also given. The energies are binding energies referred to the vacuum level, $E_{vac}=0$. The symmetry labels for the CF₄ levels are also indicated. The results in brackets refer to very weak features; see the text.

E_{CF_4} (eV)	Symmetry	E_{plasma} (eV)	ΔE (eV)
43.8	$3a_1$	(38.7)	(5.1)
40.3	$2t_2$	(36.1)	(4.2)
25.1	$4a_1$	21.2	3.9
22.1	$3t_2$	18.0	4.1
18.5	$1e$	14.7	3.8
17.4	$4t_2$	13.3	4.1
16.2	$1t_1$	11.3	4.9

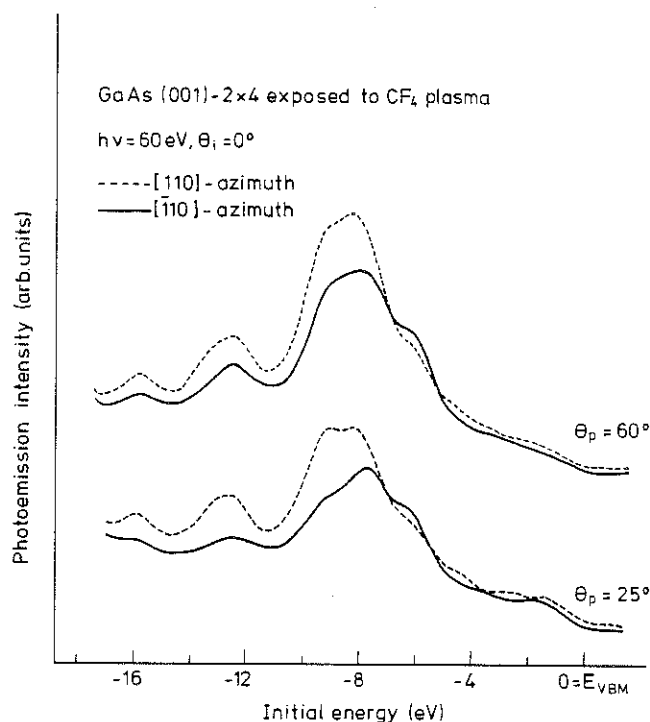


FIG. 2. Photoelectron-energy spectra taken at $h\nu=60$ eV at two polar angles (θ_p) of the GaAs(001)- 2×4 surface after an exposure to a CF₄ plasma. The incident radiation was s polarized (normal incidence, $\theta_i=0^\circ$), with the vector potential $\mathbf{A}$ directed along the $[110]$ azimuth (dashed line) and the $[\bar{1}\bar{1}0]$ azimuth (full line).

are those indicated by the vertical dashed lines in Fig. 1, which are referenced to the vacuum level by adding the photoelectric threshold E_{th} of GaAs ($\simeq 5.4$ eV) to the binding energy of Fig. 1 ($= -E_i$). For the observed levels there seems to be a one-to-one correspondence with a rather uniform energy shift of ~ 3.9 eV, except for the highest-lying level.

Photoemission spectra taken at off-normal polar angles show peaks or shoulders at almost the same energies as observed for normal emission, but the intensities depend markedly on the polar angle and the polarization of the incoming electromagnetic radiation. This is seen in Fig. 2 where spectra are shown for s -polarized light (normal incidence) with the vector potential $\mathbf{A}$ parallel to the $[110]$ and the $[\bar{1}\bar{1}0]$ azimuthal directions. For p -polarized radiation ($\theta_i=45^\circ$) it is also found that spectra with $\mathbf{A}$ parallel to the $[110]$ azimuth display more intense peaks than for the $[\bar{1}\bar{1}0]$ azimuth.

In addition to the levels discussed above two more levels are experimentally observed for gas-phase CF₄ using XPS. These levels of symmetries $3a_1$ and $2t_2$ have strong F $2s$ character and are observed at binding energies of 43.8 and 40.3 eV, respectively. If similar levels are present here they should be observed in the energy range between the As($3d$) level ($E_b \simeq 46$ eV) and the Ga($3d$) level ($E_b \simeq 24$ eV), irrespective of whether they have been shifted by ~ 3.9 eV towards lower binding energies or not. We have measured the photoemission spectra for the ener-

gy range between the As(3*d*) and Ga(3*d*) levels at $h\nu=72.7$ eV for both the clean surface and the surface exposed to the CF₄ plasma. By subtracting the former signal from the latter the background signal due to inelastically scattered electrons could partly be eliminated. The difference spectrum shows the presence of two weak and broad features at binding energies of 36.1 ± 0.4 eV and 38.7 ± 0.4 eV. The peak heights are of the order of 5–10% of the background signal and $\sim 1\%$ of the Ga(3*d*) peak height. The binding energies are 4–5 eV lower than those of the F(2*s*) derived levels of CF₄ having 2*t*₂ and 3*a*₁ symmetry character³² (see Table I, upper two rows). The relative weakness of the two levels observed here will be discussed in Sec. V.

Photoemission spectra of the As(3*d*) and Ga(3*d*) core levels measured before and after the exposure of the GaAs(001)-2 $\times$ 4 surface to the CF₄ plasma are shown in Fig. 3. The line shape of the As(3*d*) has changed a great deal, while the Ga(3*d*) spectrum shows a broadening towards higher binding energies. The changes are seen more clearly in the difference spectra, also shown in Fig. 3, obtained after normalizing the As and Ga spectra, respectively, to the same peak height. (A better way of analyzing the spectra would be to deconvolute these into the different components but we were not able to do so in a satisfactory, unambiguous way; see below.)

We shall first discuss the As(3*d*) spectra. The difference spectrum shows a large component shifted towards higher binding energies. This plasma-related component is broadened to such an extent that it is not possible to observe any spin-orbit splitting. The high background observed in RHEED points in the direction of a less well-ordered surface, and the absence of spin-orbit splitting might therefore be related to the presence of more than

one component and possibly a distribution rather than an intrinsic broadening of the level. At lower binding energies (~ 40 eV) the difference curve shows a sign reversal. It is well known from deconvolution of As(3*d*) spectra for GaAs(001)-2 $\times$ 4 that in addition to a bulk doublet (*B*) there is a surface doublet (*S_L*) shifted ~ 0.3 eV towards lower binding energies (see, e.g., Ref. 33 for details). The negative peak in the difference curve indicates that the surface contribution *S_L* has decreased as a result of the plasma exposure. We have attempted to deconvolute the As(3*d*) spectrum for the exposed surface and, in addition to the two doublets mentioned, the presence of a doublet *S_H* at 0.9 ± 0.1 eV higher binding energy than the bulk doublet is found in the curve-fitting procedure. Due to the broadening of the line shape at the high binding energy side it was not possible to obtain an unambiguous best fit with these three doublets (nor with more) and the relative intensities of the various doublets can only be qualitatively estimated. It is found, however, that the plasma treatment leads to a large reduction of the intensity of the surface component *S_L* (by more than 50%) and as is directly seen from Fig. 3 to the appearance of the component *S_H*.

Turning to the Ga(3*d*) results, the changes in line shape induced by the plasma exposure are much less prominent, although observable, than for the As(3*d*) level. The main effect is seen as a broadening towards higher binding energies. The difference spectrum in Fig. 3 shows a peak shifted ~ 0.9 eV towards higher binding energies than the bulk doublet. In Sec. V we shall discuss further the core-level results.

IV. MODEL CALCULATIONS

The results presented in Sec. III give strong indications in support of the hypothesis that the exposure of the GaAs(001)-2 $\times$ 4 surface to the CF₄ plasma leads to bonding of CF₃ radicals to the surface atoms. This is suggested by the similarity between the valence-band spectra presented here and CF₄ gas-phase spectra and by the fact that CF₃ radicals are a main constituent of the plasma. One would also expect an interaction between fluorine atoms and ions and the surface atoms, but the observable effects seem to be dominated by CF₃ radicals. Because the starting surface was As-terminated, the total exposure is considerably lower than corresponding to one monolayer and the As(3*d*) level is more modified by the exposure than the Ga(3*d*) level, it is natural to assume that the CF₃ radicals are bonded primarily to As surface atoms. The possibility of bonding to Ga atoms cannot be excluded, however, and we will return to this point in Sec. V.

In order to gain insight into the bonding of CF₃ radicals to the GaAs surface we have performed Hartree-Fock self-consistent-field (SCF) calculations for a model in which we assume that the radicals are bonded to As surface atoms.

A. Model

In Fig. 4(a) we show the asymmetric dimer of the GaAs(001)-2 $\times$ 4 surface with two dangling bonds and a dimer bond. The initial energies of the dangling bonds are

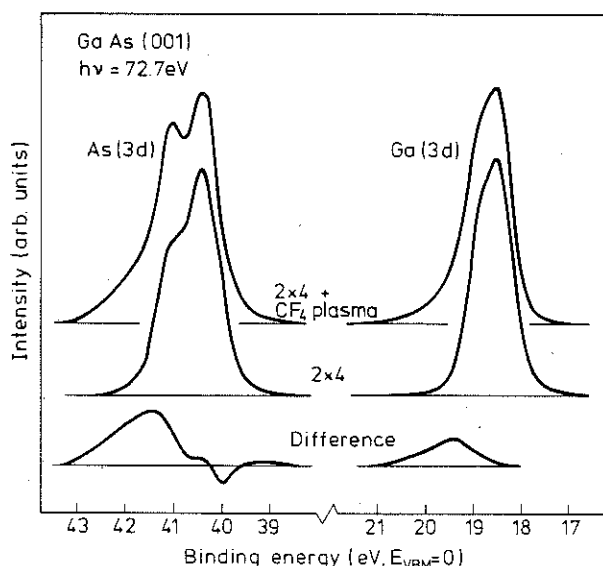


FIG. 3. As(3*d*) and Ga(3*d*) core-level spectra measured at normal emission and $h\nu=72.7$ eV of the GaAs(001)-2 $\times$ 4 surface and of this surface after an exposure to a CF₄ plasma. Difference spectra between the exposed and the clean surface are also shown.

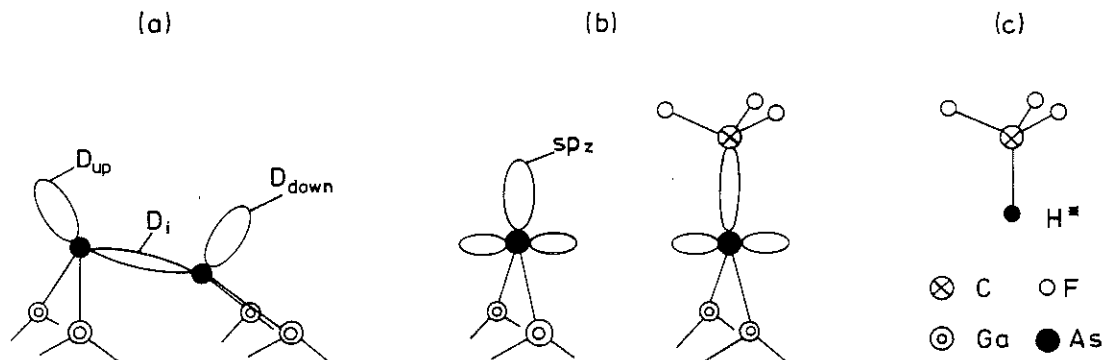


FIG. 4. Schematic diagrams of (a) the asymmetric dimer model for the reconstructed As-terminated GaAs(001) surface, showing the dimer bond (D_i) and dangling bonds (D_{up} and D_{down}); (b) the unreconstructed As-terminated GaAs(001) surface showing a dehybridized dangling bond (sp_z) and a CF_3^+ radical chemisorbed to such a dangling bond; (c) the pseudomolecule CF_3H^* where the pseudohydrogen atom H^* represents the surface.

in the range from -0.5 to -1.6 eV and for the dimer bond ~ -3.5 eV.³⁴ The RHEED results show that the dimer bond has been broken (the 2×4 pattern has changed to an unreconstructed 1×1 pattern) and the suggested situation after the chemisorption of a CF_3 radical to the surface is that shown schematically in Fig. 4(b). A new bond has been formed between the As surface atom and the carbon atom of the CF_3 radical and its orbital is derived from an sp_z -like As dangling orbital and the similarly unsaturated orbital of the CF_3 radical stretching out from the carbon atom.

We have taken an extremely simple model for the clean As-terminated GaAs(001) surface: Only the unpaired electron in the As dangling-bond orbital is included explicitly, the rest of the surface being represented by an attractive potential that keeps the electron bound. For simplicity we take for the potential that of a positive point charge Z^*e and the dangling orbital is represented by an s -orbital centered at the charge. So the surface is actually modeled as a pseudohydrogen atom H^* with a fractional "nuclear" charge Z^*e . One might think of Z^*e as the effective charge of the surface As atom as seen by the dangling-bond electron, i.e., screened by all other, core and valence, electrons. The value of Z^* is chosen so as to produce the appropriate electron binding energy corresponding to that of the dangling bond, i.e., $(Z^*)^2 \text{ Ry} = E_b = E_{th} - E_i \simeq 6$ eV or $Z^* = 0.67$, and accordingly the effective Bohr radius of the s orbital becomes $a^* = a_0/Z^* \simeq 0.80$ Å. Note that H^* is fractionally negatively charged by $-0.33e$.

We then take the molecule CF_3H^* shown in Fig. 4(c) to serve as a cluster model for a CF_3 radical chemisorbed onto the GaAs surface. In doing so we tacitly assume that any changes brought about by the adsorption in the surface itself (as, e.g., the disappearance of the reconstruction) are so small that the same model potential, i.e., the same value of the effective charge, can still be used after chemisorption has taken place. For our purposes this is a reasonable assumption since the energy associated with the reconstruction is of the order of a few tenths of an eV,

whereas we are interested here in shifts in the spectra of the order of several eV.

B. Hartree-Fock SCF calculations for CF_4 , CF_3H^* , and CF_3H_2^*

The Hartree-Fock SCF calculations were carried out with the program MOLECULE-ALCHEMY,³⁶ using atomic basis sets of contracted Cartesian Gaussian functions. The primitive basis sets were those given by Huzinaga:³⁷ ($9s, 5p$) for C and F, ($4s$) for H; they were contracted to $[3s, 2p]$ and $[2s]$, respectively.³⁸ For H^* the basis set of hydrogen was used, but with the exponents scaled down by a factor $(Z^*)^2 \simeq 0.45$; it was verified that this scaling led to reoptimization. The geometries used all had tetrahedral bond angles, with atomic distances $R(\text{C}-\text{F}) = 1.32$ Å, $R(\text{C}-\text{H}) = 1.09$ Å as in CF_4 (Ref. 39) and CH_4 ,⁴⁰ respectively, and $R(\text{C}-\text{H}^*) = 1.17$ Å. The last value was obtained by minimizing the total energy of CH_4^* . Further geometry optimization affects, in particular, the C— H^* distance, but changes the orbital energies by less than 0.1 eV, which is irrelevant for our purposes.

We first carried out calculations for the fluoromethane series ($\text{CF}_4, \dots, \text{CH}_4$) for which experimental ionization energies are well known. The calculated values of the Koopmans's theorem ionization potentials were found to agree very well with those given by Brundle *et al.*,²⁹ i.e., the rates at which the experimental ionization energies decrease upon hydrogenation are reproduced well in the calculations. However, the calculated binding energies are uniformly too high by about 3 eV. This is a common experience in *ab initio* SCF calculations, and may be ascribed to the imperfect cancellation of the reorganization energy and correlation energy errors. In Fig. 5(a) we show the results of the calculations for CF_4 , CF_3H , and CF_2H_2 together with the orbital assignments. Here and in the following we only discuss the calculated valence orbitals corresponding to the strong observed features (see lower five rows of Table I).

Turning to the results of the calculation for the series

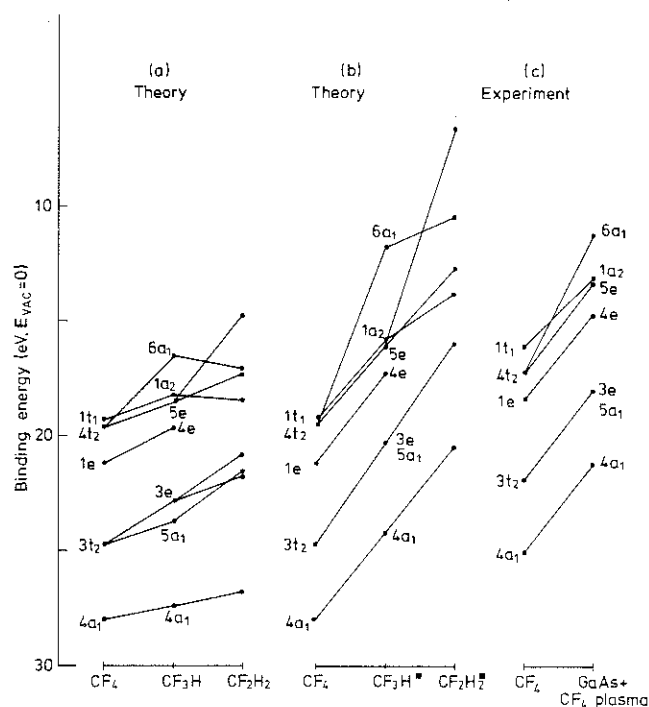


FIG. 5. Hartree-Fock SCF calculations of the binding energies for (a) CF_4 , CF_3H , and CF_2H_2 ; (b) CF_4 , CF_3H^* , and CF_2H_2^* (see text). In (c) the experimental values of binding energies are given for gas-phase CF_4 (from Ref. 29) and for GaAs(001)- 2×4 exposed to a CF_4 plasma.

with H replaced by H^* , shown in Fig. 5(b), we find that successive substitution of F by H^* instead of by H leads to a much larger and, with the exception of the highest level, more uniform upward energy shift. This may be qualitatively understood as follows. Owing to the weakness of the H^* nuclear potential the deeper levels are determined by the C and F nuclear potentials. Mulliken population analysis indeed shows that these orbitals change much less upon H^* substitution than upon hydrogenation: They remain very much CF_4 -like, i.e., behave as internal molecular orbitals. The weaker attraction of electrons by the H^* potential (as compared to that by an H nucleus) therefore acts, as a pure potential effect, rather indiscriminately on all these orbitals. The situation is quite different for the highest ($6a_1$) orbital where bonding effects are dominant. As it turns out, this single orbital, which has large contributions from the H^* 1s and the C 2s and $2p_z$ orbitals, accounts for nearly all of the C— H^* bond, and at the same time has become strongly C—F antibonding.

Finally we compare the calculated orbital energies for CF_3H^* with the experimental results for GaAs(001) after CF_4 plasma exposure, shown in Fig. 5(c). If we add 3 eV to the calculated energies to correct for the systematic error in SCF calculations discussed above, there is quite good agreement between theory and experiment: Not only the uniformity but also the magnitude (about 4.0 eV) of the level shifts with respect to CF_4 are reproduced well. For the uppermost level the agreement is somewhat less

good, but one should note that a similar though slightly smaller discrepancy occurs for CF_3H as well. In addition, precisely this highest bonding level will be most sensitive to the less adequate representation of the sp_z -like As dangling orbital by a spherical s orbital. In conclusion, the calculations support our hypothesis that CF_3 radicals are chemisorbed on the As site without significant changes in their internal electronic structure and all of the bonding effects taking place in a bond formed from the sp_z -like As dangling orbital and the carbon sp_z orbital.

V. DISCUSSION

In Sec. IV a model was used in which the substrate was reduced to a pseudohydrogen atom H^* . This simplification seems justified insofar as it provides a good general agreement between experimental and calculated orbital energy positions of the chemisorbed molecule. However, the limitations of the model are also obvious since the electronic structure of the substrate is not properly accounted for. This is reflected in the disagreement between the experimental and theoretical binding energies for the bonding orbital as discussed at the end of Sec. IV B, and in addition the model obviously cannot deal with the observation of an angular anisotropy as shown in Fig. 2. This latter result shows that the surface must have an ordering effect on the chemisorbed molecules. It is possible to calculate the photoemission intensity from localized orbitals on solid surfaces^{41,42} and by comparison with experiments to determine the geometry. This is outside the scope of this paper, however, and would require more systematic measurements than are presented here.

In Sec. III we reported the presence of two levels of binding energies of ~ 36.1 and ~ 38.1 eV. The levels are very weak and difficult to observe which can be related to a small photoionization cross section. We first note that Banna and Shirley³² have compared spectra for CF_3H measured using Mg $K\alpha$ radiation (1253.6 eV) and yttrium M_γ radiation (132.3 eV). The relative intensity of the peaks having 5e ($E_b = 16$ eV) and 2e ($E_b = 39$ eV) symmetry characters changes from 1:4 at $h\nu = 1253.6$ eV to 1:0.4 at $h\nu = 132.3$ eV, indicating that strong photoionization cross-section effects are present. We have therefore compared the expected peak intensities on the basis of calculated atomic photoionization cross sections σ and experimental widths w , setting $I = \sigma/w$. Using the Hartree-Fock-Slater dipole length approximation, Yeh and Lindau⁴³ calculated σ for all elements up to $Z = 103$. Taking the photon energy of 80 eV as representative for the energy used here (72.7 eV) one has $\sigma[\text{F}(2s)] = 0.67$ Mb and $\sigma[\text{Ga}(3d)] = 8.39$ Mb. The linewidths of the Ga(3d) level in GaAs is ~ 1 eV (including both spin-orbit split components). In the adsorbed CF_3 radical (i.e., CF_3H^*) the F(2s) level is expected to split into two levels of $3a_1$ and $2e$ symmetry having intensity ratios 1:2. The experimental linewidths are ~ 2 eV. Assuming equal numbers of Ga and F atoms one finds $I[\text{F}(2s, 2e)]$ to be about 2% of the Ga(3d) intensity. The observed signal (see Sec. III) is in the order of 1% of $I[\text{Ga}(3d)]$ which is quite reasonable in view of the estimate that the concentration of chemisorbed radicals is in the submonolayer range.

Considering the effects of the CF₄ plasma exposure upon the substrate surface ample evidence has been found for a strong modification of this, e.g., a change of reconstruction and a decrease of the surface state emission. This can be understood directly in the model of bonding of CF₃ radicals to As surface atoms because the dimer bond will be broken and the dangling bonds will disappear. The core-level results also suggest this model. We note that for the As(3d) level the surface contribution S_L is reduced while a new component S_H appears at higher binding energy. Using a simple electrostatic model proposed by Brennan *et al.*,⁴⁴ which has been applied to GaAs(001) in a study of the $c(4 \times 4)$ reconstruction,⁴⁵ one may relate a core-level shift to a charge transfer (see Ref. 45 for details). Using a value of 1.9 eV/electron and an energy shift between the bulk component and S_L of ~ 0.9 eV this implies a charge transfer of ~ 0.45 electron/surface atom from the surface As atom to the chemisorbed radical. If the energy shift between S_L and S_H (~ 1.2 eV) is considered more appropriate an even higher charge transfer (~ 0.6 electron/atom) is calculated. Both values are rather large, in agreement with what would be expected on the basis of the electronegative character of the CF₃ radical.

The Ga(3d) core-level results also show a large charge transfer, but the number of atoms involved is relatively small when judged on the basis of changes in line shapes. This could be explained by assuming that the bonding of the CF₃ radicals is felt also in the second layer of the substrate changing the charge distribution in that layer too. Another explanation, which we consider more plausible, is

that the surface stoichiometry has been changed during the plasma exposure by desorbing some As atoms. A bonding of CF₃ and/or F radicals to the Ga surface atoms formed in this way would lead to the observed strong charge transfer. Because only few Ga surface atoms have been created the change in the Ga(3d) line shape is small. With respect to the CF₃ radical-induced valence-band structure for a Ga-terminated GaAs surface we would not expect a very different structure compared to the As-terminated surface, since the energy levels of As and Ga dangling bonds are both close to the top of the valence bands.

In conclusion, the present investigations have demonstrated that photoemission and reflection electron diffraction can be fruitfully used to investigate the effects of a fluoromethane plasma exposure to a semiconductor surface, and the experimental results have largely been explained on the basis of an SCF calculation for a simplified chemisorption model.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to S. Gourrier for experimental advice and to M. Schuurmans for valuable discussions. We want to thank the technical staff of Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) and of the Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire (Orsay, France) for their help in operating the storage ring. We are indebted to P. S. Bagus for permission to use the MOLECULE-ALCHEMY program package.

- ¹F. Bartels, L. Surkamp, H. J. Clemens, and W. Mönch, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1, 765 (1983); W. Mönch, in *Festkörper Probleme XXIV*, edited by P. Grosse (Vieweg, Braunschweig, 1984), p. 229.
- ²A. Y. Cho and J. R. Arthur, *Prog. Solid State Chem.* 10, 157 (1975).
- ³G. Weimann, *Thin Solid Films* 56, 173 (1978).
- ⁴N. Suzuki, J. Hariu, and Y. Shibata, *Appl. Phys. Lett.* 33, 761 (1978).
- ⁵H. H. Wieder, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 4 (1978).
- ⁶R. P. H. Chang, J. J. Coleman, A. J. Polak, L. C. Feldman, and C. C. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 34, 237 (1979).
- ⁷S. Gourrier, A. Mircea, and M. Bacal, *Thin Solid Films* 65, 315 (1980).
- ⁸H. Lüth and R. Matz, *Phys. Rev. Lett.* 46, 1652 (1981).
- ⁹J. Beyer, P. Krüger, A. Mazur, and J. Pollmann, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 358 (1982).
- ¹⁰F. Manghi, C. M. Bertoni, C. Calandra, and E. Molinari, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 371 (1982).
- ¹¹R. D. Bringans and R. Z. Bachrach, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1, 676 (1983).
- ¹²F. Antonangeli, C. Calandra, E. Colavita, S. Nannarone, C. Rinaldi, and L. Sorba, *Phys. Rev. B* 29, 8 (1984).
- ¹³P. K. Larsen and J. Pollmann, *Solid State Commun.* 53, 277 (1985).
- ¹⁴T. Carette, M. Lannoo, G. Allan, and P. Friedel, *Surf. Sci.* 164, 260 (1985).
- ¹⁵A. R. Calawa, *Appl. Phys. Lett.* 33, 1020 (1978).
- ¹⁶R. D. Bringans and R. Z. Bachrach, *Solid State Commun.* 45, 83 (1983).
- ¹⁷K. Kondo, S. Muto, K. Nanbu, T. Ishikawa, S. Hiyamizu, and H. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22, L121 (1983).
- ¹⁸S. Gourrier, L. Smit, P. Friedel, and P. K. Larsen, *J. Appl. Phys.* 54, 3993 (1983).
- ¹⁹P. Friedel, P. K. Larsen, S. Gourrier, J. P. Cabanie, and W. M. Gerits, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2, 675 (1984).
- ²⁰S. Gourrier, P. Friedel, and P. K. Larsen, *Surf. Sci.* 152/153, 1147 (1985).
- ²¹J. W. Coburn, H. F. Winters, and T. J. Chuang, *J. Appl. Phys.* 48, 3532 (1977).
- ²²H. F. Winters, J. W. Coburn, and E. Kay, *J. Appl. Phys.* 48, 4973 (1977).
- ²³J. W. Coburn and E. Kay, *Solid State Technol.* 22, April 117 (1979).
- ²⁴R. K. Ahrenkiel, L. L. Kazmerski, P. J. Ireland, O. Jamjourn, P. E. Russell, D. Dunlavy, R. S. Wagner, S. Pattillo, and J. Jervis, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 434 (1982).
- ²⁵Y. Yamane, K. Yamasaki, and T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, L537 (1982).
- ²⁶R. E. Klinger and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 54, 1595 (1983).
- ²⁷S. W. Pang, G. A. Lincoln, R. W. MacClelland, P. D. De Graff, M. W. Geis, and W. J. Piacentini, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1, 1334 (1983).
- ²⁸R. H. Burton, C. L. Hollien, L. Marchut, S. M. Abys, G. Smolinsky, and R. A. Gottscho, *J. Appl. Phys.* 54, 6663 (1983).
- ²⁹C. R. Brundle, M. B. Robin, and H. Basch, *J. Chem. Phys.* 53, 2196 (1970).
- ³⁰A. E. Jones, G. K. Schweitzer, F. A. Grimm, and T. A. Carl-

- son, J. Electron. Spectrosc. 1, 29 (1972/73).
- ³¹M. S. Banna, B. E. Mills, D. W. Davis, and D. A. Shirley, J. Chem. Phys. 61, 4780 (1974).
- ³²M. S. Banna and D. A. Shirley, Chem. Phys. Lett. 33, 441 (1975).
- ³³J. F. van der Veen, P. K. Larsen, J. H. Neave, and B. A. Joyce, Solid State Commun. 49, 659 (1984).
- ³⁴P. K. Larsen, J. F. van der Veen, A. Mazur, J. Pollmann, J. H. Neave, and B. A. Joyce, Phys. Rev. B 26, 3222 (1982).
- ³⁵P. K. Larsen, J. H. Neave, and B. A. Joyce, J. Phys. C 14, 167 (1981).
- ³⁶MOLECULE: J. Almlöf (University of Oslo, Oslo, Norway).
ALCHEMY: P. S. Bagus and B. Liu (IBM Laboratories, San Jose, California, USA).
Interfacing: U. A. Wahlgren (University of Stockholm, Stockholm, Sweden) and P. S. Bagus.
- ³⁷S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 42, 1293 (1965).
- ³⁸Th. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1970), Vol. 3.
- ³⁹C. G. Thorton, Diss. Abstr. 14, 604 (1954).
- ⁴⁰D. R. J. Boyd and H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. 49, 1281 (1953).
- ⁴¹B. W. Holland, Surf. Sci. 68, 490 (1977).
- ⁴²N. V. Smith, in *Photoemission in Solids I*, edited by M. Cardona and L. Ley (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1978), Chap. 6, p. 237.
- ⁴³J. J. Yeh and I. Lindau, Data Nucl. Data Tables 32, 1 (1985).
- ⁴⁴S. Brennan, J. Stöhr, R. Jaeger, and J. E. Rowe, Phys. Rev. Lett. 45, 1414 (1980).
- ⁴⁵P. K. Larsen, J. H. Neave, J. F. van der Veen, P. J. Dobson, and B. A. Joyce, Phys. Rev. B 27, 4966 (1983).

Titre

Etude par photoémission X et UV du nettoyage et de la passivation en plasma multipolaire d'une surface (100) de semiconducteur III-V.

Paul Friedel

Résumé:

Cette thèse est une étude des mécanismes microscopiques d'interaction d'un plasma d'hydrogène ou d'azote avec une surface de GaAs en vue de sa passivation. Le but poursuivi est d'obtenir une interface isolant-semiconducteur débarrassée de la forte densité d'états dans la bande interdite que l'on observe entre GaAs et son oxyde.

Nous avons fondé notre thèse sur un processus de retrait de l'oxyde puis de croissance d'un isolant exempt d'oxygène. Nous avons cherché à établir des corrélations entre la composition chimique et la position du niveau de Fermi à l'interface. La structure atomique de l'interface a été observée.

Nous avons développé un ensemble expérimental de traitement en plasma multipolaire et d'étude des surface par photoémission X de niveaux de cœur utilisant une source conventionnelle. Des études des bandes de valence ont été menées au synchrotron d'Orsay par photoémission UV résolue en angle. Des moyens d'interprétation des données tant du point de vue de la déconvolution des spectres que du calcul des densités d'états et des déplacements de niveaux de cœur ont été étudiés.

Cette thèse a abouti à une description détaillée de la liaison entre l'hydrogène et la surface obtenue en épitaxie par jets moléculaires ou bien nettoyée chimiquement. Les mouvements de niveau de Fermi sont observés et leur relation avec un composé que l'on identifie à l'arsenic élémentaire est discuté. Le plasma d'azote conduit à une liaison sur le gallium et l'arsenic. Le niveau de Fermi peut être trouvé à sa position de volume au moins sur un matériau dopé de type p.

Mots clef: Passivation, Photoémission, Filtrage, Entropie maximum, Liaisons fortes.

