

M. NISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI,  
OUM EL BOUAGHI

INSTITUT DES SCIENCES EXACTES

N° de Série



148 Exp. CH. 99.

## CARACTERISATION DES OXYDES

### D'InP

## PAR XPS ET ELLIPSOMETRIE

## SPECTROSCOPIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Chimie

Option : Spectrochimie

Présenté par : Mohammed Tayeb Oucif Khaled

Date de soutenance : Le 15/01/2003

Membres du Jury :

*M.S. Aïda	Pr	Université de Constantine	Président
*A. Mahdjoub	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Rapporteur
*S. Hafsi	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Examinateur
*A. Boumaza	MC	C. U. Oum El Bouaghi	Examinateur

06/A<sub>5</sub>

# Dédicace

**Je dédie ce modeste travail**

à

*l'esprit de mon chikh et mon maître : Sidi M<sup>ed</sup> El Bachir Tidjani*

et

mes **chers parent** qui ont fait de mon succès le but de leur sacrifice qui mon soutenu durant toute ma formation

mes **chers frères et mes chères sœurs**

spécialement à **Sassia** et leurs enfants

et à

ma tante **Salha** et leur famille

et à

tous mes amis, mes collègues et mes connaissances

*Mohammed tayeb*

## Remerciements

Pour la réalisation de ce travail, et après avoir rendu grâce à dieu.

Je remercie mon encadreur Mr A. Mahdjoub pour avoir accepté de m'encadrer, pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et son aide sans laquelle ce travail n'aurait pu aboutir.

Je tiens tout spécialement à remercier les docteurs M. P. Besland et Y. Robach pour les mesures XPS et ellipsométriques qui ont permis de valider nos modèles théoriques.

Je veux par la même occasion, remercier le Dr A.ZIAR ainsi que mes deux sœurs SALMA et NADJOI pour leurs aides dans le domaine de la programmation informatique.

Mes remerciements vont tout particulièrement aux membres de jury qui ont eu la courtoisie d'accepter la critique de ce mémoire.

## ملخص

إن دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لسطح فسفيد الإنديوم (InP) أحد مركبات أشباه النواقل المتكونة من المجموعتين III و V ذو أهمية بالغة في تصنيع المكونات الإلكترونية. استعملنا من أجل هذه الدراسة تقنيتين طيفيتين كثرتي الاستعمال في ميدان تحديد خصائص السطوح :

مطيافية XPS وتسمى أيضا ESCA وكذا مطيافية (ellipsométrie) إلا أن استعمال مطيافية (ellipsométrie) يستلزم استعمال نماذج نظرية وبرامج حسابية لاستغلال النتائج التجريبية المتحصل عليها .

الاستعمال المزدوج لهتين التقنيتين يسمح لنا بالتحديد الكمي و الكيفي للطبقة معقدة التركيب لطبقات الأكسيد المتحصل عليها بطريقة كهروكيميائية على سطح فسفيد الإنديوم (InP) .

تسمح هذه الدراسة بفهم أعمق لتصرف العناصر الإلكترونية التي يتم تصنيعها على سطح فسفيد الإنديوم.

## Résumé

L'étude des propriétés physico-chimiques de la surface du phosphure d'indium (InP) l'un des semi-conducteurs composés III-V les plus intéressants, est indispensable pour la fabrication des composants électroniques.

Pour cette étude nous avons utilisé deux techniques spectrales très utilisées dans la caractérisation physico-chimique de l'état de surface :

La spectroscopie XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) appelée aussi ESCA ( Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ) et l'ellipsométrie spectroscopique.

L'utilisation de l'ellipsométrie nécessite la mise au point de modèles théoriques et de programmes de calcul pour l'exploitation des spectres mesurés.

La corrélation entre les deux techniques nous permet une détermination quantitative et qualitative de la nature très complexe de l'oxyde formé par voie électrochimique sur la surface du phosphure d'indium (InP).

Cette étude permettra une bonne compréhension du comportement des composants électroniques à base de phosphure d'indium.

**Mots clés : InP, XPS, Ellipsométrie, Oxyde anodique**

## Abstract

The study of physico-chemical properties of the indium phosphide (InP) surface (one of the most interesting composed semiconductors III-V) is very important in the manufacture of some electronic components.

In this study, we used two useful spectral techniques applied in the physico-chemical characterisation of the surface state namely:

spectroscopy XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) called also ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), and spectro-ellipsometry.

But using ellipsometry requires the proposition of theoretical models and calculating programs for the exploitation of the obtained spectra.

The correlation between both techniques, allows to determine a qualitative and quantitative identification of the complex nature of the oxide classes obtained by electrochemical ways on InP surface.

Therefore, this study will allow a better understanding of the behavior of electronic components based on indium phosphide.

**Key words :InP, XPS, Ellipsometry, Anodic oxide.**

## SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE I METHODES DE CARACTERISATION</b>	
1- L'ellipsométrie.....	3
1.1- Introduction.....	3
1.2- Principe de l'ellipsométrie.....	4
1.3- Coefficient de réflexion.....	5
1.4- Paramètres ellipsométriques.....	6
1.5- Modèle à une couche.....	6
1.6- Modèle multicouches.....	8
1.7- Cas des milieux hétérogènes.....	11
1.8- Aspect instrumental.....	12
1.8.1- Ellipsomètre à extinction.....	13
1.8.2- Ellipsomètre à modulation.....	13
1.8.3- Techniques expérimentales.....	16
2- Spectroscopie de photoélectrons.....	18
2.1- Introduction.....	18
2.2- Principe de la photoémission.....	18
2.2.1- La photoémission dans les solides.....	20
2.3- Instrumentation en XPS.....	21
2.3.1- Principe de fonctionnement.....	21
2.3.2- Sources de rayonnement.....	23
2.3.3- Les analyseurs.....	23
2.3.4- Détection et acquisition.....	24
2.4- Principe de la mesure.....	24
2.4.1- Définition du niveau de Fermi.....	25
2.4.2- Identification des pics photoélectroniques.....	26
2.5- La spectroscopie du niveau de cœur.....	26
2.6- La spectroscopie de bande de valence.....	28
2.7- Etude des oxydes d'InP.....	28
2.7.1- Spectroscopie de niveau de cœur.....	28
2.7.2- Spectroscopie du bandes de valence.....	32

## CHAPITRE II METHODES D'OXYDATION DE L'InP

1- Introduction.....	33
2- L'oxydation thermique .....	33
3- L'oxydation chimique .....	34
4- L'oxydation par UV.....	35
4-1 Principe de l'oxydation par UV .....	35
5- L'oxydation anodique .....	36
5-1 Principe de l'oxydation anodique .....	36
1) Le mode intensiostatique.....	36
2) Le mode potentiostatique .....	37
3) Le mode mixte .....	37
5.2- Cellule d'oxydation .....	38
5.3- Choix de l'électrolyte .....	38
5.3.1- Oxydation dans le milieu AGW .....	39
5.3.2- Oxydation dans l'eau .....	39
5.3.3- Oxydation dans le méthanol.....	40
5.4- Influence de la densité de courant .....	40
6 - Préparation de l'échantillon.....	40

## CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

1- Introduction.....	42
2-Ellipsométrie monochromatique.....	42
3- Spectrométrie XPS.....	48
1°) L'oxyde superficiel.....	48
2°) L'oxyde interfacial.....	51
4- Spectroellipsométrie.....	55
4-1- Oxyde interfacial.....	55
4-2- Oxyde superficiel.....	61
4-3- Détermination des indices $n$ et $k$ .....	64
5- Conclusion.....	66
Conclusion générale .....	67

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

---

---

*Introduction*

*générale*

---

---

## Introduction générale

Le Phosphure d'Indium (InP) est l'un des semi-conducteurs composés III-V les plus intéressants, de par sa grande mobilité électronique, son gap direct, la possibilité d'obtention de composés ternaires et quaternaires à gap variable. Ces caractéristiques qualifient l'InP pour être un matériau d'avenir pour l'optoélectronique, la microélectronique et les composants en hyperfréquences.

L'étude de l'état de la surface d'un tel matériau est indispensable pour maîtriser le processus de fabrication de ces composants.

Nombreuses méthodes sont disponibles pour caractériser l'état de la surface des matériaux. Parmi les méthodes non destructives, la spectroscopie de photoélectrons ESCA ( Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ) appelée aussi XPS ( X ray Photoelectron Spectroscopy) [1] et la spectroellipsométrie [2-5], sont très largement utilisées pour ce genre d'études et donnent de très bon résultats.

L'InP, comme tout les semi-conducteurs composés, présente à sa surface une large gamme d'oxyde ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ...) plus ou moins stables, de composition et de propriétés variables selon les traitements utilisés pour améliorer la qualité de la surface fragile de l'InP. L'une des méthodes de passivation les plus utilisées consiste à faire croître une mince couche d'oxyde natif stable sur la surface d'InP.

Parmi les méthodes d'oxydation connues à ce jour ( thermique, chimique, sous UV...), la méthode électrochimique ou anodique[6] s'est révélée très prometteuse. Cette méthode permet un bon contrôle du processus d'oxydation et un large éventail de possibilités sur les paramètres d'oxydation (densité de courant, tension, éclairnement, électrolyte ...). Pour ces raisons nous avons choisi d'étudier l'oxyde obtenu par voie électrochimique sur la surface d'InP. Sa nature complexe permet de mettre en évidence les opportunités qu'offrent les deux méthodes spectroscopiques ( XPS et ellipsométrie) utilisées pour la caractérisation physico-chimique de l'état de surface.

Ce travail consiste principalement à modéliser le système InP/oxyde, les résultats théoriques seront confrontés à des mesures expérimentales. Cela permettra une meilleure exploitation des informations fournies par l'expérience.

Le mémoire est présenté en trois chapitres :

Le premier est consacré aux techniques de caractérisation, leurs principes, l'instrumentation et les méthodes d'obtention des spectres XPS et ellipsométriques .

Dans le second chapitre différents modes d'oxydation sont décrits, en particulier l'oxydation anodique. Les conditions de préparation des échantillons témoins utilisés dans notre étude sont mentionnées.

Le troisième chapitre regroupe les résultats théoriques de simulation et les spectres mesurés. La corrélation des deux méthodes de caractérisation XPS et la spectro-ellipsométrie permet une étude détaillée, précise et sans ambiguïté de la nature et la morphologie de l'oxyde anodique obtenu.

Pour finir une conclusion permet de regrouper l'essentiel des résultats et les perspectives d'une telle étude.

---

---

# Chapitre I

***METHODES DE CARACTERISATION***

---

---

## 1- L'ellipsométrie

### 1.1- Introduction

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane.

Le principe de l'ellipsométrie, qui a été découvert il y a plus d'un siècle, a trouvé un essor récent grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique des moteurs, permettant l'automatisation et l'optimisation des mesures, ainsi que l'exploitation à partir de modèles de plus en plus complexes.

Il faut distinguer l'ellipsométrie monochromatique, et la spectroellipsométrie. L'ellipsométrie à une longueur d'onde, outil simple d'utilisation, mais ne permettant de déterminer que deux paramètres du système à analyser (par exemple l'indice de réfraction et l'épaisseur pour un film transparent).

L'ellipsométrie spectroscopique, qui effectue des mesures sur tout un spectre de longueurs d'ondes permet de caractériser des structures plus complexes (systèmes multicouches, présence de rugosité, films inhomogènes ...).

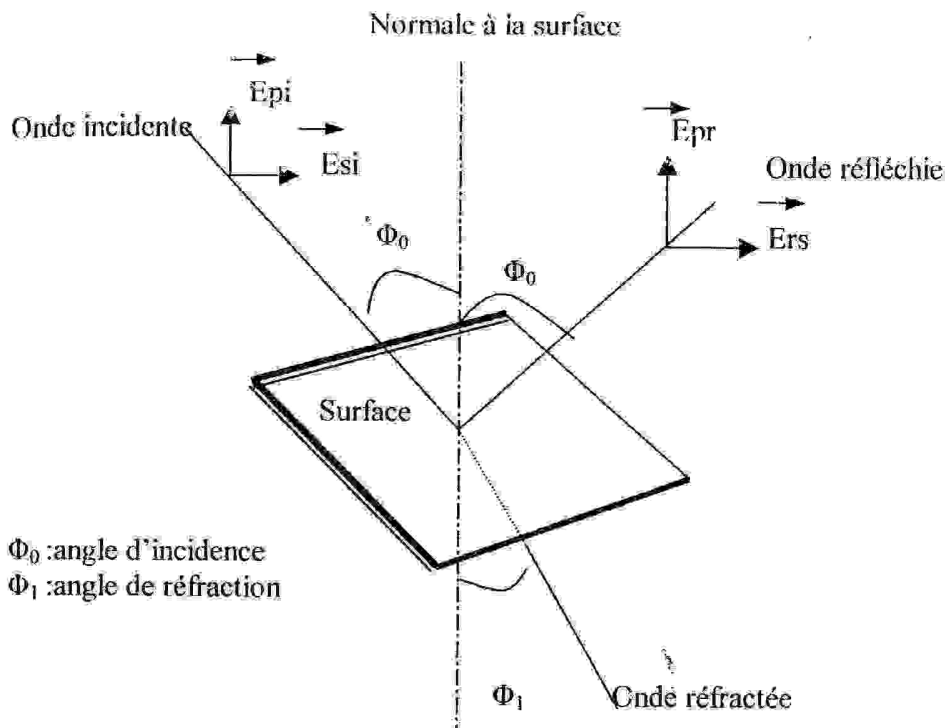
La détermination du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée, à partir de la mesure des deux paramètres indépendants ( $\psi, \Delta$ ) et la connaissance de certaines caractéristiques du système étudié [7], permet d'obtenir :

- soit les paramètres optiques de la surface réfléchissante, si celle-ci n'est pas recouverte d'aucun film superficiel.
- soit, si un film est présent sur une surface connue, l'épaisseur et les propriétés optiques de ce film.
- soit enfin, les caractéristiques de la région de transition (rugosité) séparant la surface du film la recouvrant.

### 1.2- Principe de l'ellipsométrie :

Comme toutes méthodes optiques, l'ellipsométrie utilise les informations recueillies au niveau du détecteur lors de l'interaction entre une onde électromagnétique incidente et la matière.

Considérons la réfraction et la réflexion d'une onde plane entre deux milieux homogènes, isotropes, semi-infinis, d'indices optiques  $N_0$  et  $N_1$  (fig. 1.1)



$\Phi_0$  : angle d'incidence  
 $\Phi_1$  : angle de réfraction

$E_{pi}$ :composante du champ électrique incident, dans le plan d'incidence.

$E_{si}$ :composante du champ électrique incident, perpendiculaire au plan d'incidence .

$E_{pr}$ :composante du champ électrique réfléchi, dans le plan d'incidence.

$E_{sr}$ :composante du champ électrique réfléchi, perpendiculaire au plan d'incidence.

Figure 1.1 : réflexion d'une onde électromagnétique sur un substrat [8].

L'angle de réfraction est lié aux indices optiques et à l'angle d'incidence par la loi de Snell-Descartes [9,10]:

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \dots\dots\dots(1.1)$$

avec :  $N_1 = n_1 - ik_1 \dots\dots\dots(1.2)$

$n_1$  :indice réel de réfraction.

$k_1$  :la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe et appelée coefficient d'extinction. Il décrit l'atténuation de l'onde dans un milieu conducteur.

Pour un milieu isolant transparent  $k$  est nul.

L'indice optique complexe est lié à la permittivité relative du milieu [10]:

$$N = \sqrt{\epsilon} \quad \dots\dots\dots(1.3)$$

$\epsilon$  est le rapport entre la vitesse de l'onde électromagnétique dans le milieu considéré et sa valeur dans le vide au carré[10]. On a donc:

$$\epsilon = (c/v)^2 \quad \text{soit} \quad v = c / \sqrt{\epsilon} \quad \dots\dots\dots(1.4)$$

où  $c$  est la vitesse de l'onde électromagnétique dans le vide et  $v$  la vitesse de l'onde électromagnétique dans le milieu considéré.

Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes :

$E_p$  : parallèle au plan d'incidence (l'indice  $p$  pour parallèle )

$E_s$  : perpendiculaire au plan d'incidence (  $s$  pour senkrecht : perpendiculaire en allemand).

$i$  pour incident.

**1.3- Coefficient de réflexion :**

Le coefficient de réflexion est le rapport entre l'intensité du champ électrique réfléchi à celle du champ électrique incident[9]. Pour les deux polarisations  $p$  et  $s$  on a:

Le coefficient de réflexion pour une polarisation parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = E_{pr}/E_{pi} = |r_p| \exp(i\delta_p) \quad \dots\dots\dots(1.5)$$

Le coefficient de réflexion pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = E_{sr}/E_{si} = |r_s| \exp(i\delta_s) \quad \dots\dots\dots(1.6)$$

Les deux coefficient  $r_p$  et  $r_s$  sont complexes, leurs modules  $|r_p|$  et  $|r_s|$  représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ .

Leurs phases  $\delta_p$  et  $\delta_s$  représentent le retard introduit par la réflexion.

Le rapport de ces deux coefficients , s'exprime sous la forme[11] :

$$\rho = r_p/r_s = \text{tg}(\psi) \exp(i\Delta) \quad \dots\dots\dots(1.7)$$

avec  $\text{tg}(\psi) = |r_p/r_s| \quad \dots\dots\dots(1.8)$

$\Delta$  est la différence de phase introduite par la réflexion.

$\psi$  et  $\Delta$  sont les paramètres mesurables de l'ellipsométrie.

Les coefficients  $r_p$  et  $r_s$  dépendent en particulier des indices optiques  $N_0$  et  $N_1$  de chacun des deux milieux, ces indices sont généralement des nombres complexes et les coefficients sont également complexes. Il peuvent se mettre sous la forme [9] :

$$\begin{aligned}
 r_{01p} &= \frac{N_1 \cos(\Phi_0) - N_0 \cos(\Phi_1)}{N_1 \cos(\Phi_0) + N_0 \cos(\Phi_1)} & r_{01s} &= \frac{N_1 \cos(\Phi_0) - N_0 \cos(\Phi_1)}{N_1 \cos(\Phi_0) + N_0 \cos(\Phi_1)} \\
 t_{01p} &= \frac{2 N_0 \cos(\Phi_0)}{N_1 \cos(\Phi_0) + N_0 \cos(\Phi_1)} & t_{01s} &= \frac{2 N_0 \cos(\Phi_0)}{N_0 \cos(\Phi_0) + N_1 \cos(\Phi_1)}
 \end{aligned} \quad \dots (1.9)$$

**1.4- Paramètres ellipsometriques :**

Les deux paramètres ellipsometriques que permet d'atteindre la mesure sont les deux angles  $\psi$  et  $\Delta$ . Pratiquement, la mesure de  $\rho$  conduit à l'identification de ces deux paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  ou  $tg(\psi)$  et  $cos(\Delta)$ .

Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnée permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon (les indices  $n$  et  $k$  d'un substrat ou l'épaisseur et l'indice d'un film transparent par exemple ). C'est le type d'exploitation d'un ellipsomètre à une longueur d'onde.

Dans le cas simple du système Substrat/Air, l'indice optique du substrat peut alors s'exprimer en fonction de  $N_0$ ,  $\Phi_0$  et  $\rho$  sous la forme[ 12] :

$$N_1 = N_0 \sin(\Phi_0) [1 + ((1 - \rho)/(1 + \rho))^2 \text{tg}^2(\Phi_0)]^{1/2} \dots \dots \dots (1.10)$$

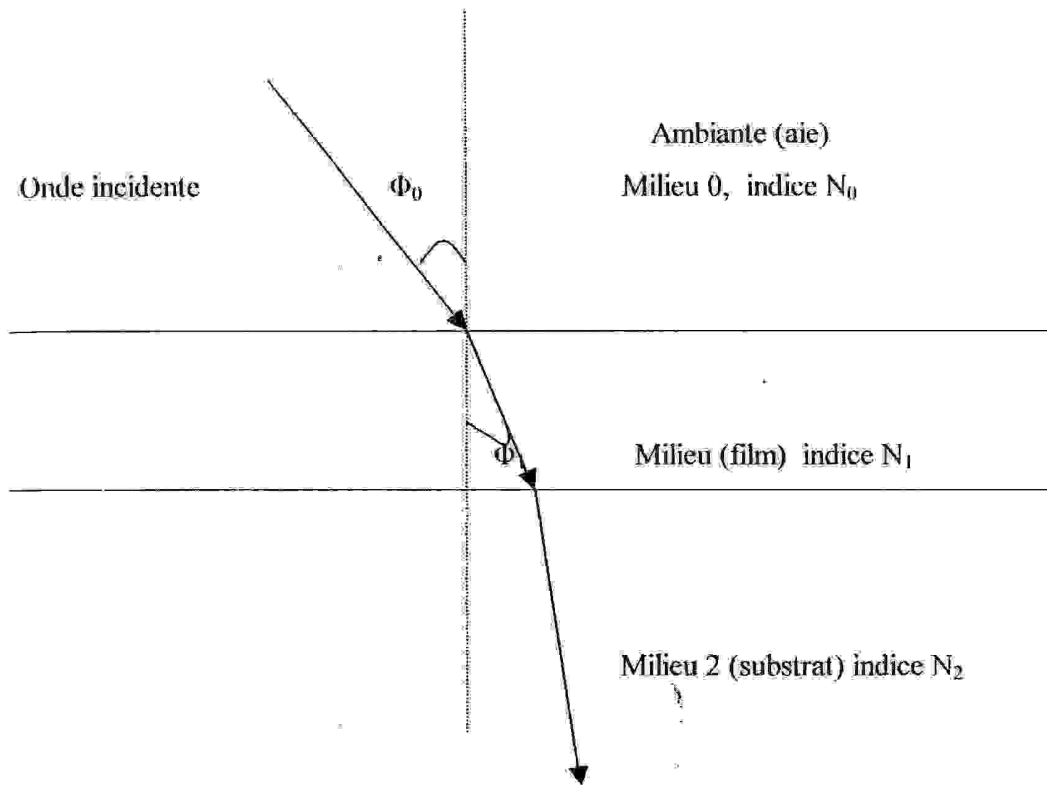
Ce modèle, dit à deux milieux, représente le cas idéal d'une interface abrupte avec une surface de séparation parfaitement plane .

En réalité, la présence de rugosité, de contamination de surface et dans certains cas d'oxydes natifs, nécessite l'utilisation de modèle plus complexes.

**1.5- Modèle à une couche**

Considérons maintenant un modèle à une couche formé d'une surface réfléchissante d'indice de réfraction complexe  $N_2$ , recouverte d'un film d'épaisseur  $d$  et d'indice  $N_1$  et immergée dans un environnement d'incidence de coefficient de réfraction  $N_0$  (fig.1.2).

Ce modèle très simple est fréquemment utilisé pour l'étude de structures non complexes[13].



**Figure I.2 :** réflexion multiple de la lumière à la surface d'un substrat recouvert d'un film.

Ce modèle permet une représentation mathématique simple des phénomènes de réflexion et permet de calculer le déphasage introduit par une telle lame ainsi que son coefficient de réflexion. Le coefficient de réflexion global est déterminé en calculant les coefficients de réflexion relatifs aux interfaces 1 et 2 soit  $r_{01}$  et  $r_{02}$  par les relations (1.9). Le déphasage introduit par le film d'indice  $N_1$  est donné par [7] :

$$\beta = (2\pi / \lambda) d [N_1 \cos \Phi_1] \dots\dots\dots(1.11)$$

comme :  $\cos \Phi_1 = (1 - \sin^2 \Phi_1)^{1/2} = [1 - (N_0^2 / N_1^2) \sin^2 \Phi_0]^{1/2} \dots\dots\dots(1.11a)$

on en tire :  $\beta = (2\pi / \lambda) d [N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \Phi_0]^{1/2}$  .....(1.12)

$\lambda$  : la longueur d'onde.

$d$  : l'épaisseur du film diélectrique.

Le coefficient de réflexion global du système à une couche s'écrit donc [14] :

Pour la polarisation p : 
$$r_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-2i\beta}}$$
 .....(1.13 a)

Pour la polarisation s : 
$$r_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-2i\beta}}$$
 .....(1.13b)

et donc :

$$\rho = r_p / r_s = \frac{(r_{01p} + r_{12p} e^{-2i\beta}) (1 + r_{01s} r_{12s} e^{-2i\beta})}{(r_{01s} + r_{12s} e^{-2i\beta}) (1 + r_{01p} r_{12p} e^{-2i\beta})}$$
 .....(1.13c)

Connaissant le coefficient de réflexion pour chaque type de polarisation ( p et s ) et donc  $\rho$ , on peut tirer  $\psi$  et  $\Delta$  à partir des relations (1.7)et (1.8) .

**1.6- Modèle multicouches :**

On ne peut pas caractériser tous les systèmes à l'aide d'un modèle à une couche. Beaucoup de structures complexes nécessitent l'utilisation d'un modèle multicouches. Considérons une structure formée d'une succession d'interfaces parallèles correspondant à un empilement de m couches 1,2,3,...,j,...,m d'épaisseur  $d_j$  comprises entre le milieu ambiant 0 et le substrat m+1 considérés comme des milieux semi-infinis. La direction du champ ,suivant les deux axes s et p, reste inchangées, aussi est-il plus facile de raisonner sur l'une ou l'autre de ces composantes sans préciser leur indice (fig. 1 .3)[15].

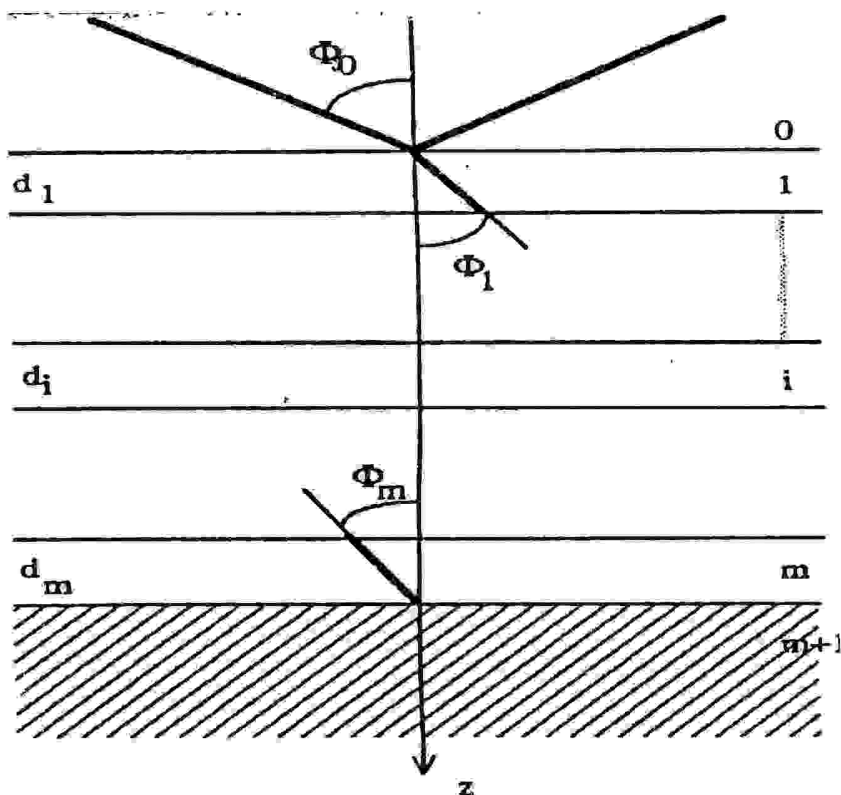


Figure I.3 : système multicouches

Dans la j ième couche, le champ électrique est la résultante du champ transmis par l'interface j-1/ j et celui réfléchi par l'interface j / j+1. Il est donc décrit par le vecteur colonne :

$$E(z_j) = \begin{pmatrix} E^+(z_j) \\ E^-(z_j) \end{pmatrix} \dots\dots\dots(1.14)$$

La transmission par l'interface (j-1), j est décrite par la matrice I(j-1),j :

$$E(z_j - 0) = I_{j-1,j} E(z_j + 0) \quad *$$

Où E(z\_j - 0) représente le champ dans le milieu j-1 à la coordonnée z\_j, et E(z\_j + 0) le champ dans le milieu j à la même coordonnée.

Compte-tenu des relations entre les champs à une interface, cette matrice prend la forme :

$$I_{j-1,j} = (1/t_{j-1,j}) \begin{vmatrix} 1 & \Gamma_{j-1,j} \\ \Gamma_{j-1,j} & 1 \end{vmatrix} \dots\dots\dots(1.15)$$

Où  $t_{j-1,j}$  est le coefficient de transmission à l'interface  $j-1,j$  et  $r_{j-1,j}$  son coefficient de réflexion, calculé à partir des relation (1.9).

La propagation entre les deux interfaces, dans la  $j^{ième}$  couche, est prise en compte par la matrice  $L_j$  d'ordre 2 :

$$E(z_j + 0) = L_j E(z_j + d_j - 0). \dots\dots\dots(1.16)$$

$$L_j = \begin{vmatrix} \exp(i \beta) & 0 \\ 0 & \exp(i \beta) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(1.17)$$

Le déphasage introduit par la couche  $j$  est donné par :

$$\beta = (2 \pi d_j n_j) \cos(\Phi_j) / \lambda \dots\dots\dots(1.18)$$

- Où  $n_j$  :est l'indice de la  $j^{ième}$  couche,
- $\Phi_j$  :est l'angle d'incidence à l'interface  $j,j+1$ ,
- $d_j$  est l'épaisseur de la  $j^{ième}$  couche,

$\Phi_j$  est déterminé à partir des lois de Snell- Descartes :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 = \dots\dots\dots = N_j \sin \Phi_j \dots\dots\dots(1.19)$$

L'action du système multicouche sur la vibration incidente se traduit, sous forme matricielle par la relation :

$$E(z_1 - 0) = S E(z_{m+1} + 0) \dots\dots\dots(1.20)$$

$$\text{Où } S = I_{01} L_1 I_{12} L_2 \dots\dots I_{(j-1)j} L_j \dots\dots L_m I_{m(m+1)} \dots\dots\dots(1.21)$$

La relation précédente permet d'obtenir les coefficients de réflexion et de transmission du système en faisant  $E(z_{m+1} + 0) = 0$ , dans la relation précédente puisque il n'y a pas d'onde se propageant vers les  $z$  décroissant dans le substrat.

$$\begin{pmatrix} E^+(z-0) \\ E^-(z-0) \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} E^+(z_m+0) \\ 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots(1.22)$$

$$\text{D'où l'on tire : } r = \frac{S_{21}}{S_{11}} \dots\dots\dots(1.23)$$

Il suffira de calculer les éléments de la matrice S correspondants respectivement aux polarisations s et p pour obtenir le rapport des coefficients de réflexion :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \frac{S_{11s}}{S_{21s}} \dots\dots\dots(1.24)$$

Les deux paramètres ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  seront déterminés par la relation (1.7).

**1.7- Cas des milieux hétérogènes**

En réalité, les milieux les plus fréquemment rencontrés dans la pratique sont inhomogènes. Les variations de densité affectent considérablement les propriétés optiques d'un matériau. On peut par une moyenne spatiale, considérer le milieu comme macroscopiquement homogène et donc le caractériser par une constante diélectrique effective.

Il existe de nombreuses théories du milieu effectif, la plupart d'entre elles sont établies dans l'approximation quasi-statique : on suppose les dimensions des inhomogénéités suffisamment petites devant la longueur d'onde pour que l'on puisse étendre les résultats obtenus à fréquence nulle aux fréquences finies. Ces théories sont généralement basées sur l'additivité des polarisabilités. Les deux théories les plus utilisées sont les approximations de Maxwell-Garnett et de Bruggeman, également connues sous le sigle EMA(Effective Medium Approximation)[16]. Dans l'approximation de Maxwell-Garnett, les constituants ont des rôles asymétriques : l'un des composés reçoit les inclusions des autres. Si le composé A joue le rôle de milieu hôte on a :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon + 2 \epsilon_a} = \sum f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_a}{\epsilon_i + 2 \epsilon_a} \dots\dots\dots(1.25)$$

- Où  $\epsilon$  : constante diélectrique effective du milieu,
- $\epsilon_a$  : constante diélectrique du milieu hôte,
- $f_i$  : fraction volumique du constituant i,
- $\epsilon_i$  : constante diélectrique du constituant i.

Dans l'approximation de Bruggeman, c'est le milieu effectif lui-même qui tient le rôle de milieu hôte, la constante diélectrique est alors calculée à partir de la relation[16] :

$$\sum f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2 \epsilon} = 0 \dots\dots\dots(1.26)$$

Où  $\epsilon$  est la constante diélectrique effective du milieu,

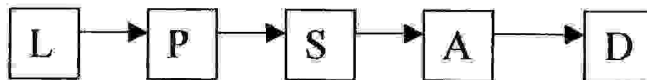
$\epsilon_i$  est la constante diélectrique du constituant i.

Pour une couche constituée de deux composants A et B on trouve :

$$f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon_A + 2 \epsilon} + f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon_B + 2 \epsilon} = 0 \dots\dots\dots(1.27)$$

**1.8- Aspect instrumental**

Dans sa forme la plus simple, un ellipsomètre est constitué d'une source de lumière, un polariseur, le système à étudier, un analyseur et un détecteur (fig.1.4) [7]



L : source de la lumière,                      A : analyseur,  
 P : polariseur,                                      D : détecteur,

**Figure I .4 :** Image représentatif des constituants d'un ellipsomètre

La lumière monochromatique issue de la source L, est polarisée rectilignement à l'aide d'un polariseur P. Sa réflexion sur le système S, transforme sa polarisation en polarisation elliptique analysée par un second polariseur A (analyseur). A partir de ce schéma simple, d'autres éléments optiques peuvent être utilisés tels un compensateur ou un modulateur de phase. On peut très schématiquement ranger les ellipsomètres dans deux grandes familles :

- Les ellipsomètres à extinction .
- Les ellipsomètres à modulation.

## 1.8.1- Ellipsomètre à extinction

Dans l'ellipsomètre dit nul (EN), un compensateur rend la vibration incidente elliptique afin qu'elle soit rectiligne après réflexion sur l'échantillon[9]. Un analyseur croisé détecte par extinction la position angulaire de la rectiligne résultante (fig. I.5).

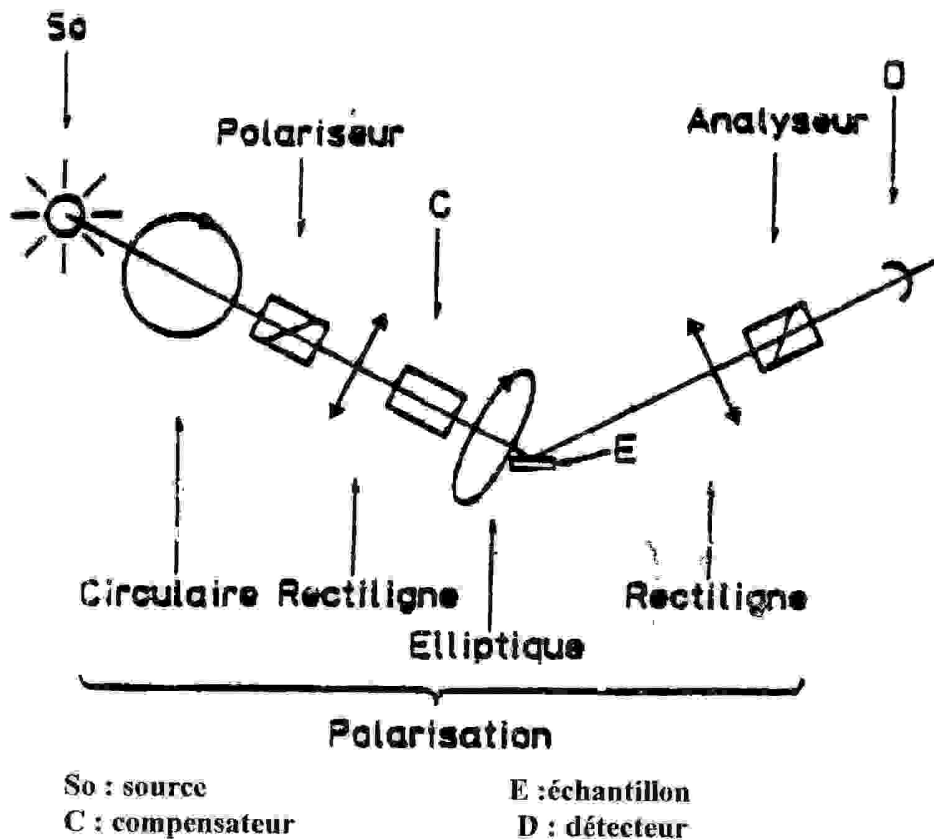


Figure I.5 : Ellipsomètre à extinction.

## 1.8.2- Ellipsomètre à modulation

Dans ce type d'ellipsomètre un des composants (polariseur, analyseur, compensateur) est en rotation[9]. La détection se fait à la fréquence de modulation par analyse numérique du signal détecté(fig. I.16).



$$S_3 = \int_{\pi/2}^{3\pi/4} I(p) dp = \frac{I_0}{2} (-\alpha + \beta + \pi/2) \dots\dots\dots(1.29c)$$

$$S_4 = \int_{3\pi/4}^{\pi} I(p) dp = \frac{I_0}{2} (\alpha + \beta + \pi/2) \dots\dots\dots(1.29d)$$

Les paramètres de signal peuvent alors être exprimés en fonction des sommes :

$$\alpha = (1/2I_0) (S_1 - S_2 - S_3 + S_4) \dots\dots\dots(1.30a)$$

$$\beta = (1/2I_0) (S_1 + S_2 - S_3 - S_4) \dots\dots\dots(1.30b)$$

$$I_0 = (1/\pi) (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) \dots\dots\dots(1.30c)$$

Les trois paramètres :  $I_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  dépendent des paramètres ellipsométriques de l'échantillon ( $\Psi$  et  $\Delta$ ) ainsi que de l'angle de l'analyseur  $A$  par les relations :

$$I_0 = \frac{|rs|^2 |E_0|^2}{2} \cos^2 A / (\text{tg}^2 \psi + \text{tg}^2 A) \dots\dots\dots(1.31a)$$

$$\alpha = (\text{tg}^2 \psi - \text{tg}^2 A) / (\text{tg}^2 \psi + \text{tg}^2 A) \dots\dots\dots(1.31b)$$

$$\beta = 2 \cos \Delta (\text{tg} \psi \cdot \text{tg} A) / (\text{tg}^2 \psi + \text{tg}^2 A) \dots\dots\dots(1.31c)$$

On peut facilement en déduire les paramètres ellipsométriques :

$$\text{tg} \psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \text{tg} A \dots\dots\dots(1.32a)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \dots\dots\dots(1.32b)$$

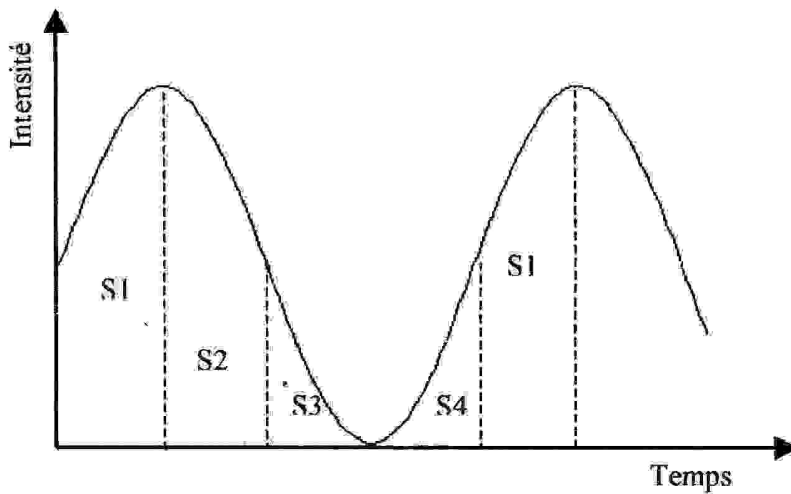


Figure I.7 : Intégration de signal.

**I.8.3- Techniques expérimentales**

La mesure des paramètres ellipsométriques ( $\psi$  et  $\Delta$ ) a été effectuée par un spectromètre automatique « Rudolph 436 » de type analyseur tournant, avec un angle d'incidence de  $70^\circ$ . Il permet une analyse spectroscopique dans un intervalle de longueurs d'onde entre 240 et 700 nm (soit entre 5.2 et 1.8 eV)(fig.I.8).

La source de la lumière utilisée est une lampe de Xénon, un miroir escamotable, placé à la sortie du monochromateur permet d'utiliser un laser He-Ne comme source de lumière monochromatique ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ ) pour l'ellipsométrie monochromatique.

Dans la configuration de ce type d'ellipsomètre (ellipsomètre à analyseur tournant :R.A.E) le signal détecté par le photomultiplicateur a une dépendance sinusoïdale en fonction de la position angulaire de l'analyseur(fig.I.7) :

$$I = I_0 + I_1 \cos(2A) + I_2 \sin(2A) \dots \dots \dots (1.33)$$

Ou encore :

$$I = I_0 (1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2A)) \dots \dots \dots (1.34)$$

Avec:  $\alpha = I_1 / I_0$  et  $\beta = I_2 / I_0$

Les paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  peuvent être calculés directement en fonction des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  et de l'angle de la polariseur P par les relations suivantes :

$$\text{tg } \psi = \frac{\sqrt{1+\alpha}}{\sqrt{1-\alpha}} \text{ tg } P \qquad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \dots \dots \dots (1.35)$$

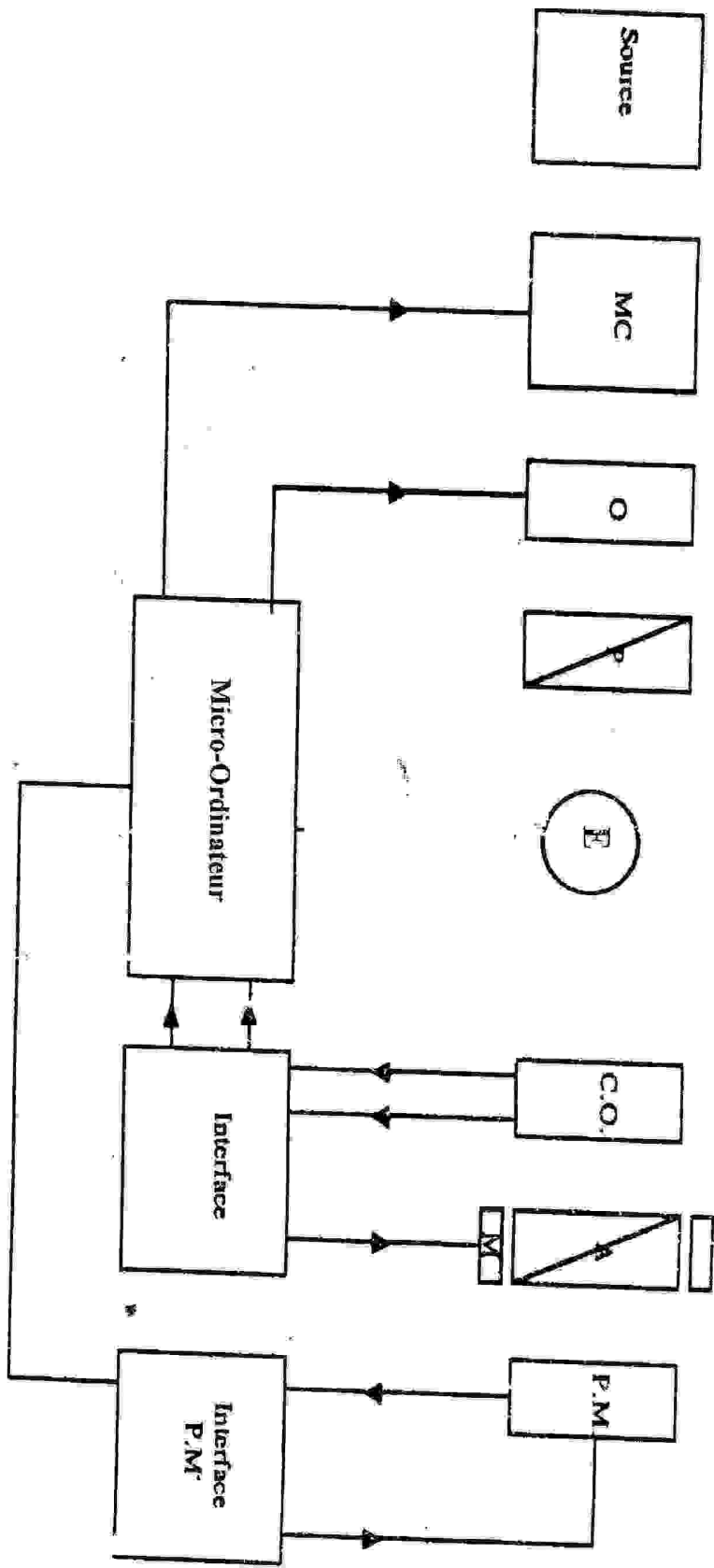


Figure.I.8 : Schéma du dispositif de mesure [15] :

MC : monochromateur, O : obturateur, P : polariseur, E : échantillon,  
 C.O : codeur optique angulaire, A : analyseur, M : moteur, P.M : photomultiplicateur.

## 2-Spectroscopie de photoélectrons

### 2.1-Introduction

La spectroscopie de photoélectrons ESCA ( Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ), et appelée aussi XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) a été développée à partir des années cinquante par l'équipe du professeur K.Siegbahn qui en fut récompensé par le prix Nobel de physique en 1981[17]. La méthode est basée sur la détermination à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons atomiques par effet photoélectrique sous irradiation X monochromatique. Sa sensibilité spécifique pour les analyses de surfaces découle des faibles valeurs des libres parcours moyens des photoélectrons, qui sont de ce fait porteurs d'informations analytiques n'intéressant que les premières mono-couches atomiques sous-jacentes à la surface des échantillons solides étudiés. Depuis deux décennies, la spectroscopie ESCA s'est imposée comme l'un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs :

- analyse quantitative.
- information sur la nature chimique des éléments.

### 2.2- Principe de la photoémission

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photo-émis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par des photons X ou UV (UPS : Ultraviolet Photoélectrons Spectroscopy ).

Si  $E_f$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie[18] :

$$E_f = hv - E_{cin}$$

Où  $hv$  est l'énergie excitatrice fixe (portée par les photons X)

$E_{cin}$  est l'énergie cinétique mesurée (fig. I .9)

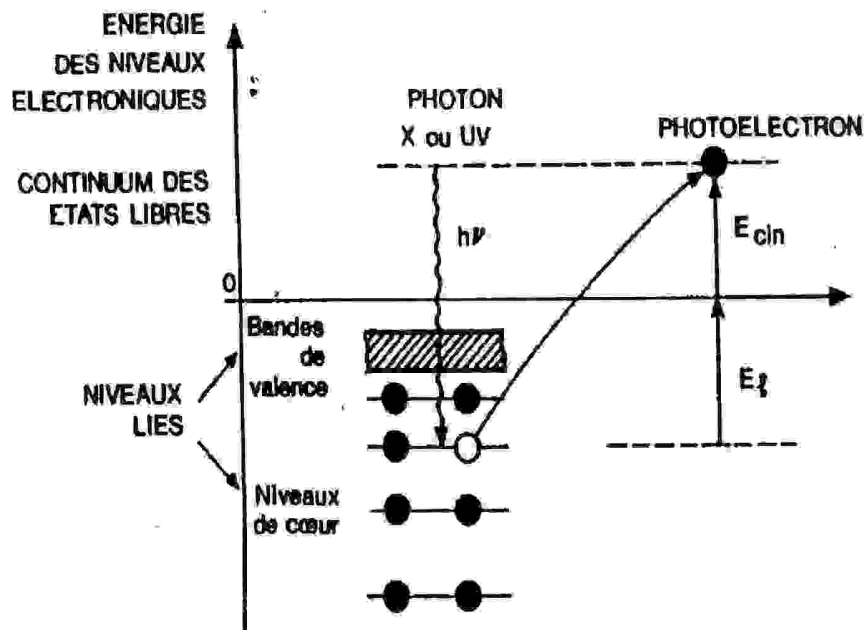


Fig. I .9: Principe de la spectroscopie de photoélectrons[18]

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$  peut être extrait, ce qui permet d'accéder aux diagrammes électroniques des matériaux analysés.

Le spectre des énergies de liaison des électrons de niveau de cœur est spécifique d'un atome ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné. Le déplacement chimique de niveau de cœur (de l'ordre de l'électron-volt) dépend de l'environnement chimique de l'atome, ce qui renseigne sur son "état chimique" dans le matériau analysé.

La distribution en énergie des électrons participant aux bandes de valence fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du matériau.

## 2.2.1-La photoémission dans les solides

On peut décrire la photoémission dans le solide comme la succession de trois types de processus distincts. La décomposition en trois étapes est la suivante :

1<sup>ère</sup> étape : photoexcitation d'un niveau lié vers un état libre. Ce processus est régi essentiellement par la section efficace de photoionisation.

2<sup>ème</sup> étape : transfert de l'électron vers la surface, à travers le solide au cours duquel il peut subir des interactions inélastiques se traduisant par l'existence de libre parcours moyen  $\lambda$  qui joue un rôle primordial en limitant l'épaisseur analysée. La loi d'absorption exponentielle des électrons monocinétiques dans la matière conduit à des profondeurs analysées d'environ trois fois le libre de parcours moyen (figI.10a).

3<sup>ème</sup> étape : le franchissement de la surface. L'effet de ce processus ne sera vraiment considéré que lorsque l'on utilise les possibilités de la photoémission angulaire donnant accès aux spectres  $N(E_{cin}, k)$  (représentant le nombre de photoélectron détectés en fonction de leur énergie cinétique et leur vecteur d'onde  $k$ ).

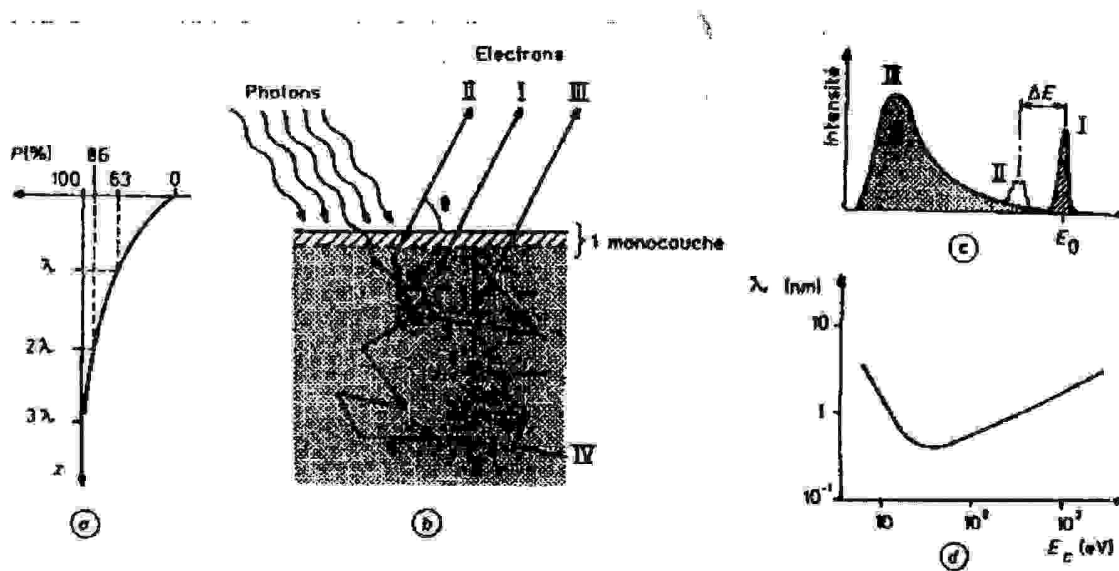


Fig. I.10 : Description des processus intervenant en spectroscopie de photoélectrons  
 a) contribution en % des différentes régions de l'échantillon au pic de photoélectrons en fonction de la profondeur  $Z$ , b) processus d'interaction photoélectron-solide au voisinage de la surface, c) représentation schématique d'un spectre de photoélectrons, d) évolution du libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons en fonction de leur énergie cinétique  $E_{cin}$  [19].

La validité du modèle à une étape est bien établie dans la plupart des situations rencontrées, et notamment en spectroscopie XPS pour tout photoélectron ayant une énergie cinétique suffisante pour avoir un grand libre parcours moyen c'est à dire  $\lambda \geq 15\text{\AA}$  (fig.1.10d). Au cours de la deuxième étape, quatre possibilités peuvent se présenter pour le photoélectron, illustrées par les figures (b ,c) :

- L'électron ne subit aucun choc inélastique (cas I) et arrive à la surface avec son énergie initial  $E_0$  : il contribue alors au pic photoélectrique.
- L'électron subit un choc inélastique (cas II), donc une perte d'énergie quantifiée et arrive à la surface avec l'énergie  $(E_0 - \Delta E)$  : il contribue aux différents pics de perte.
- L'électron subit de façon aléatoire plusieurs chocs inélastiques (cas III) et devient alors un électron secondaire contribuant au fond à basse énergie cinétique.
- En fin l'électron peut être absorbé dans le solide (cas IV) et ne jamais atteindre la surface.

## 2.3- Instrumentation en XPS

### 2.3.1- Principe de fonctionnement

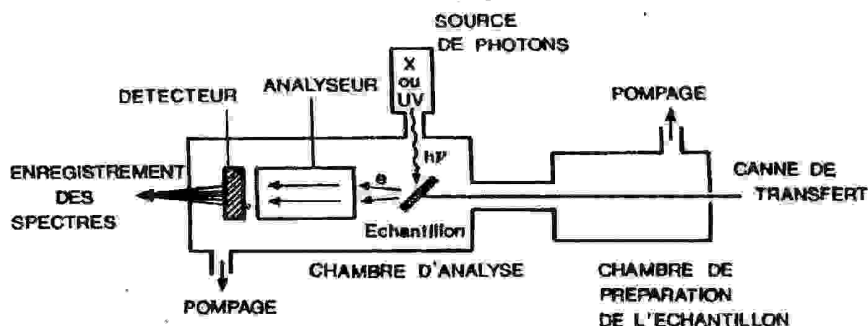
Les principaux éléments d'une installation sont schématisés sur la figure (I.11), ils comprennent [18 ,20] :

- une source d'excitation (RX) monochromatique;
- un échantillon;
- un spectromètre à électron;
- un système de détection et de comptage;
- un système de pompage en ultra-vide.

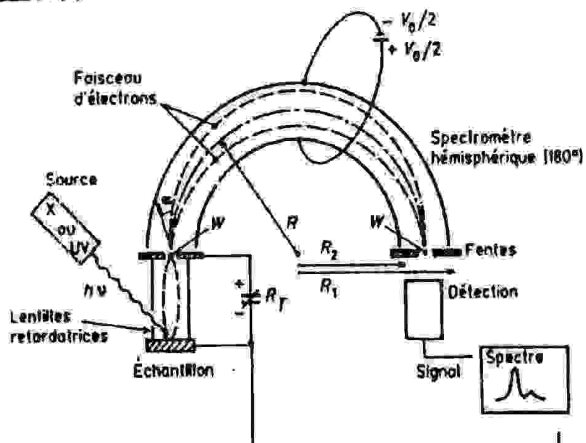
Les spectromètres doivent opérer sous un vide d'au moins  $10^{-6}$  torr pour éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère avant d'atteindre le détecteur. Le champ magnétique résiduel au niveau de l'échantillon doit être inférieur à  $10^{-4}$  gauss afin d'éviter des modifications des trajectoires électroniques. Cela peut être atteint grâce à un blindage magnétique en mumetal (alliage Ni-Fe). Le pompage

secondaire est assuré par des pompes ioniques, turbo moléculaires ou à diffusion d'huile éventuellement couplées avec des pompes à sublimation de Titane.

a)



b)



$R$  : rayon moyen de la trajectoire,  
 $R_T$  : potentiel retardateur,  
 $V_0$  : potentiel appliqué entre les sphères de l'analyseur,  
 $W$  : largeur des fentes d'entrée et de sortie.

Fig. I.11: dispositif expérimental de spectroscopie de photoélectron

a) principaux éléments d'installation [17]

b) schéma de fonctionnement d'un analyseur hémisphérique[20]

Les spectres utilisés dans ce travail ont été relevés au LEOME de l'Ecole Centrale de Lyon avec un spectromètre « Hewlett-Packard 5950 » couvrant le gamme 0-1000 eV d'énergie cinétique utilisant une source à RX ( $Al\ \alpha$ ) à  $30^\circ$  d'incidence.

### 2.3.2- Sources de rayonnement

Les sources généralement utilisées sont les raies  $K\alpha$  produites dans un tube à rayons X et à anode d'aluminium ou de magnésium. La largeur de la raie d'émission doit être suffisamment fine (0.7eV à 0.9eV) pour permettre des études spectrométriques (tableau I .1).

Tableau I .1 :Energie des principales sources des photons utilisés en XPS [21].

Radiation	Energie de la raie principale eV	Energie des raies satellites eV	Intensité relative des raies satellites	Largeur à mi-hauteur eV
Mg $K\alpha$	1253.6	.....	100 .....	0.7
$K\alpha$	.....	1258.1	0	
$K\alpha_3$	.....	1262.0	90.2	
$K\alpha_4$	.....	1263.6	5.1	
Al $K\alpha$	1486.6	.....	100 .....	0.85
$K\alpha$	.....	1492.1	1	
$K\alpha_3$	.....	1496.2	7.8	
$K\alpha_4$	.....	1498.1	3.3	

### 2.3.3- Les analyseurs

Les analyseurs les plus couramment utilisés sont des tubes hémisphériques [18] avec focalisation à 180° (fig.I.10b). Pour une tension  $V_0$  appliquée entre les sphères, ils transmettent sur la trajectoire centrale des électrons d'énergie égale à :

$$E_a = V_0 / [(R_2/R_1) - (R_1/R_2)]$$

Pour ce type d'analyseur, la résolution est égale à :

$$\Delta E / E = (w / 2R) + \alpha^2 / 4$$

où E est l'énergie d'analyse ;

w : la largeur de la fente d'entrée et de sortie de l'analyseur;

$\alpha$  : l'angle d'incidence par rapport à la normale au dièdre d'entrée.

Les analyseurs sont généralement associés à une optique d'entrée. L'analyse en énergie des électrons peut se faire selon deux modes :

- a) L'analyse à énergie  $E$  constante, l'analyseur joue le rôle de filtre, les électrons sont retardés (ou accélérés) par l'optique d'entrée jusqu'à l'énergie d'analyse  $E$  (10 à 100 eV) la résolution  $\Delta E$  est alors constante sur tout le domaine des énergies cinétiques mais la transmission de l'analyseur diminue quand l'énergie cinétique augmente.
- b) L'analyse à résolution relative  $\Delta E / E$  constante. Il n'y a pas de potentiel retardateur, l'énergie d'analyse varie pendant la mesure. La résolution se dégrade quand l'énergie cinétique des électrons croît mais la transmission augmente.

### 2.3.4- Détection et acquisition

Le détecteur est généralement placé après la fente de sortie de l'analyseur. Le courant d'électrons sortant d'un analyseur est très faible ( $10^{-13}$  A à  $10^{-19}$  A)[15], il est donc amplifié au moyen d'un multiplicateur d'électrons (gain =  $10^6 - 10^8$ ) puis envoyé dans une chaîne de comptage. Deux modes d'acquisitions sont possibles :

- a) un mode analogique où le courant d'électrons amplifié est envoyé sur un tableau  $x - y$ ;
- b) un mode digital où les impulsions correspondant au passage d'un électron sont comptées et envoyées dans une mémoire numérique.

### 2.4- Principe de la mesure

L'interprétation des spectres en énergie des photoélectrons ESCA s'effectue généralement selon un diagramme de niveaux d'énergie mono-électroniques. Comme le montre la figure (fig.I.12), le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan suivant lors de l'absorption photon d'énergie  $h\nu$  :

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_{\text{f}} + \Phi_{\text{A}}$$

où  $E_{\text{cin}}$  : l'énergie cinétique du photoélectron mesurée dans le spectromètre par rapport au niveau de Fermi de celui-ci.

$\Phi_{\text{A}}$  : représente la fonction d'extraction du spectromètre.

$E_{\text{f}}$  : l'énergie de liaison de l'électron, définie par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon qui dans le cas d'un solide métallique en contact électrique avec le spectromètre est égal à celui du spectromètre.

## 2.4.1- Définition du niveau de Fermi

La position du niveau de Fermi n'est bien déterminée que dans le cas des métaux. Elle correspond au dernier niveau occupé des électrons du métal, d'énergie  $E_F$ . En dessous de  $E_F$  les états sont peuplés par les électrons, au dessus les états sont inoccupés, la position de  $E_F$  est visible dans le spectre ESCA de la bande de valence (conduction de métaux). Pour un semi-conducteur ou a fortiori un isolant, la position du niveau de Fermi n'est pas bien définie puisqu'il existe une bande interdite entre les derniers états occupés et les premiers inoccupés.  $E_F$  peut être l'un quelconque de ces niveaux d'énergie de cette bande interdite [19].

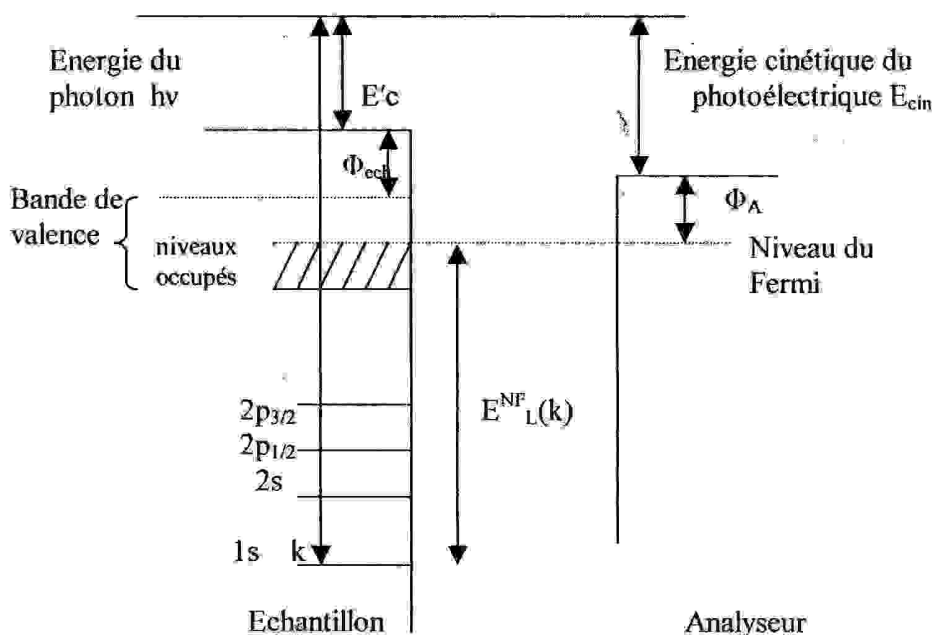


Fig. 1.12 : Représentation schématique des relations énergétiques en spectroscopie de photoélectrons dans le cas des solides [19].

### 2.4.2- Identification des pics photoélectroniques

Sur un spectre de photoélectron, les pics sont repairés par les nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $j$ . Les pics  $p$ ,  $d$ ,  $f$  sont dédoublés par l'interaction spin-orbite, l'écart entre les raies d'un doublet peut varier de quelques dizaines d'eV à quelques eV (il augmente avec l'énergie de liaison). L'intensité relative des pics reflète principalement la valeur de la section efficace de photoionisation, qui est caractéristique de l'orbitale atomique et varie avec l'énergie de photon. Les pics les plus fins correspondent en général à des énergies de liaison faibles.

L'identification des pics photoélectriques se fait par comparaison avec les énergies de liaison, tabulées, mesurées à partir d'étalons [18].

### 2.5- La spectroscopie de niveau du cœur

L'intérêt de la spectroscopie de niveau de cœur tient à l'existence d'un déplacement chimique : l'énergie du niveau de cœur est modifiée si l'environnement chimique d'un atome change. A travers trois cas typiques les différentes applications possibles du déplacement chimique sont illustrées sur la figure (fig.I.13). Le terme  $\Delta E_F$  traduit une modification éventuelle de la position du niveau de fermi (référence des énergies) par rapport aux niveaux électroniques des échantillons semi-conducteurs ou isolants.

Pour un environnement chimique donné la variation de l'énergie de liaison  $E_C$  par rapport à celle de l'électron s'exprime par :

$$\Delta E_C = -\Delta\varepsilon - \Delta E_R + \Delta E_F$$

avec :  $\Delta\varepsilon$  est le déplacement chimique, il correspond à la variation de l'énergie du niveau électronique dans le solide.

$\Delta E_R$  est la variation d'énergie de relaxation, elle varie avec la nature des matériaux (métalliques ou isolants) ;

Le terme  $\Delta E_F$  traduit une modification éventuelle de la position du niveau de fermi (référence des énergies) par rapport aux niveaux électroniques des échantillons semi-conducteurs ou isolants.

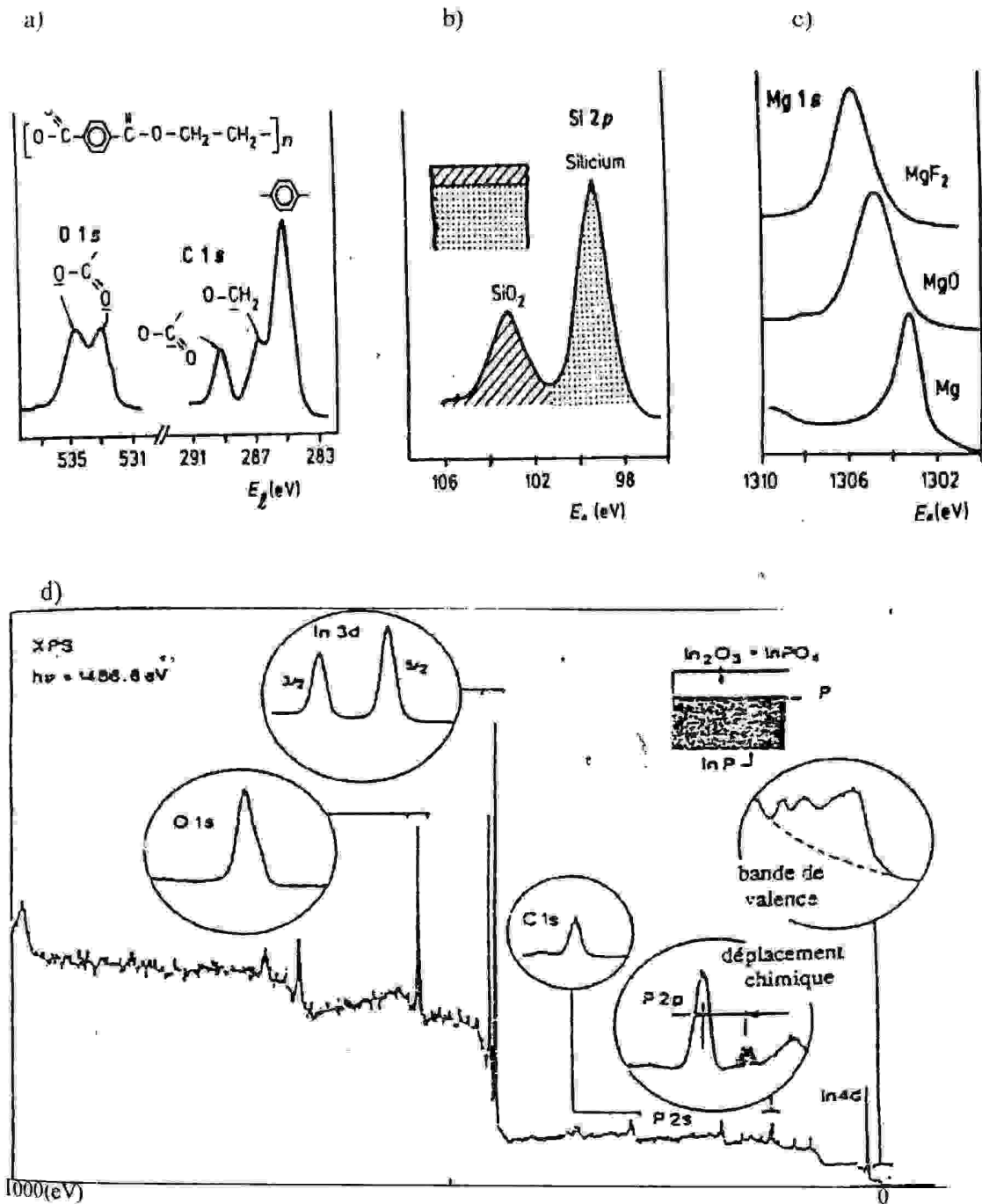


Figure I.13 : Illustration du déplacement chimique [19].

a) Sites inéquivalents dans un composé (polyéthylène triphthalate), b) Existence de deux composés dans un échantillon hétérogène, c) Comparaison des énergies du Mg pour trois échantillons différents, d) Spectres d'ensemble d'un échantillon d'InP oxydé thermiquement.

## 2.6- La spectroscopie de bande de valence

Le déplacement chimique des niveaux électroniques de cœur n'est que la conséquence de modification de la structure électronique affectant les électrons de valence lors de la formation de la liaison chimique. La mesure directe des énergies de liaison des électrons de valence permet d'approcher l'allure de la densité des états électroniques occupés, cette densité a été reliée au spectre de photoémission au moyen de la relation suivante [22] :

$$N(E_e) = \alpha \sum \sigma_{if}(h\nu) \rho_{fi}(E)$$

où  $\sigma_{if}$  est la section efficace ;

$\rho_{fi}$  est la densité d'état partielle.

La spectroscopie de bande de valence est utilisée dans deux domaines [23] :

- Pour étudier la structure électronique des gaz, des solides, des surfaces et interfaces. Elle permet d'évaluer les positions des bandes d'énergie et d'estimer des densités d'états relatives. Associée à des calculs de structure électronique elle permet de remonter à des grandeurs comme l'ionicité des liaisons, le degré de covalence...

- Pour suivre l'évolution d'un système. Les spectres des bandes de valence peuvent être plus sensibles à des modifications chimiques que ceux des électrons de cœur. Ils peuvent alors servir de " signature " et permettre d'identifier la présence de certains composés.

## 2.7- Etude des oxydes d' InP

L'InP en s'oxydant peut donner différents composés comme :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{InPO}_4$ ,  $\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  ... Pour les échantillons non isolants, les énergies sont mesurées directement par rapport au niveau de Fermi. Pour les échantillons isolants présentant un effet de charge, les énergies sont alors corrigées [24].

### 2.7.1- Spectroscopie de niveau de cœur

Les énergies de liaison mesurées par rapport au niveau de Fermi des échantillons sont groupées dans le tableau (I .2). La variation de l'énergie de liaison, associée à des changements d'environnement chimique, qui est à l'origine du développement et du succès de la spectroscopie de photoélectrons. Les spectres des niveaux  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{In}_{3d}$  et  $\text{P}_{2p}$  sont présentés sur la figure (I .14).

## 2.4.1- Définition du niveau de Fermi

La position du niveau de Fermi n'est bien déterminée que dans le cas des métaux. Elle correspond au dernier niveau occupé des électrons du métal, d'énergie  $E_F$ . En dessous de  $E_F$  les états sont peuplés par les électrons, au dessus les états sont inoccupés, la position de  $E_F$  est visible dans le spectre ESCA de la bande de valence (conduction de métaux). Pour un semi-conducteur ou a fortiori un isolant, la position du niveau de Fermi n'est pas bien définie puisqu'il existe une bande interdite entre les derniers états occupés et les premiers inoccupés.  $E_F$  peut être l'un quelconque de ces niveaux d'énergie de cette bande interdite [19].

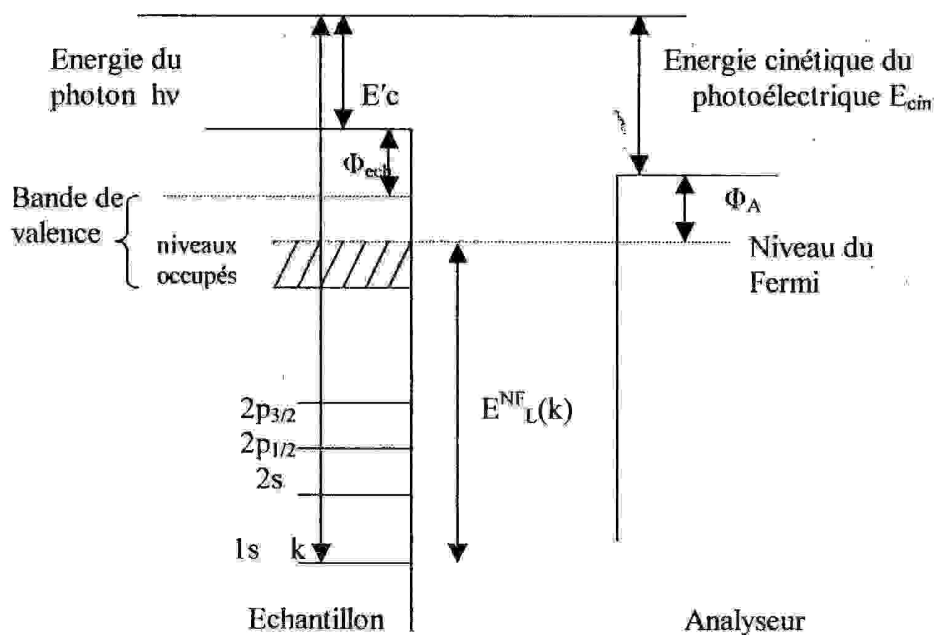


Fig. I .12 : Représentation schématisée des relations énergétiques en spectroscopie de photoélectrons dans le cas des solides [19].

### 2.4.2- Identification des pics photoélectroniques

Sur un spectre de photoélectron, les pics sont repérés par les nombres quantiques  $n, l$  et  $j$ . Les pics  $p, d, f$  sont dédoublés par l'interaction spin-orbite, l'écart entre les raies d'un doublet peut varier de quelques dizaines d'eV à quelques eV (il augmente avec l'énergie de liaison). L'intensité relative des pics reflète principalement la valeur de la section efficace de photoionisation, qui est caractéristique de l'orbitale atomique et varie avec l'énergie de photon. Les pics les plus fins correspondent en général à des énergies de liaison faibles.

L'identification des pics photoélectriques se fait par comparaison avec les énergies de liaison, tabulées, mesurées à partir d'étalons [18].

### 2.5- La spectroscopie de niveau du cœur

L'intérêt de la spectroscopie de niveau de cœur tient à l'existence d'un déplacement chimique : l'énergie du niveau de cœur est modifiée si l'environnement chimique d'un atome change. A travers trois cas typiques les différentes applications possibles du déplacement chimique sont illustrées sur la figure (fig. I.13). Le terme  $\Delta E_F$  traduit une modification éventuelle de la position du niveau de fermi (référence des énergies) par rapport aux niveaux électroniques des échantillons semi-conducteurs ou isolants.

Pour un environnement chimique donné la variation de l'énergie de liaison  $E_L$ , par rapport à celle de l'électron s'exprime par :

$$\Delta E_L = -\Delta\varepsilon - \Delta E_R + \Delta E_F$$

avec :  $\Delta\varepsilon$  est le déplacement chimique, il correspond à la variation de l'énergie du niveau électronique dans le solide.

$\Delta E_R$  est la variation d'énergie de relaxation, elle varie avec la nature des matériaux (métalliques ou isolants) ;

Le terme  $\Delta E_F$  traduit une modification éventuelle de la position du niveau de fermi (référence des énergies) par rapport aux niveaux électroniques des échantillons semi-conducteurs ou isolants.

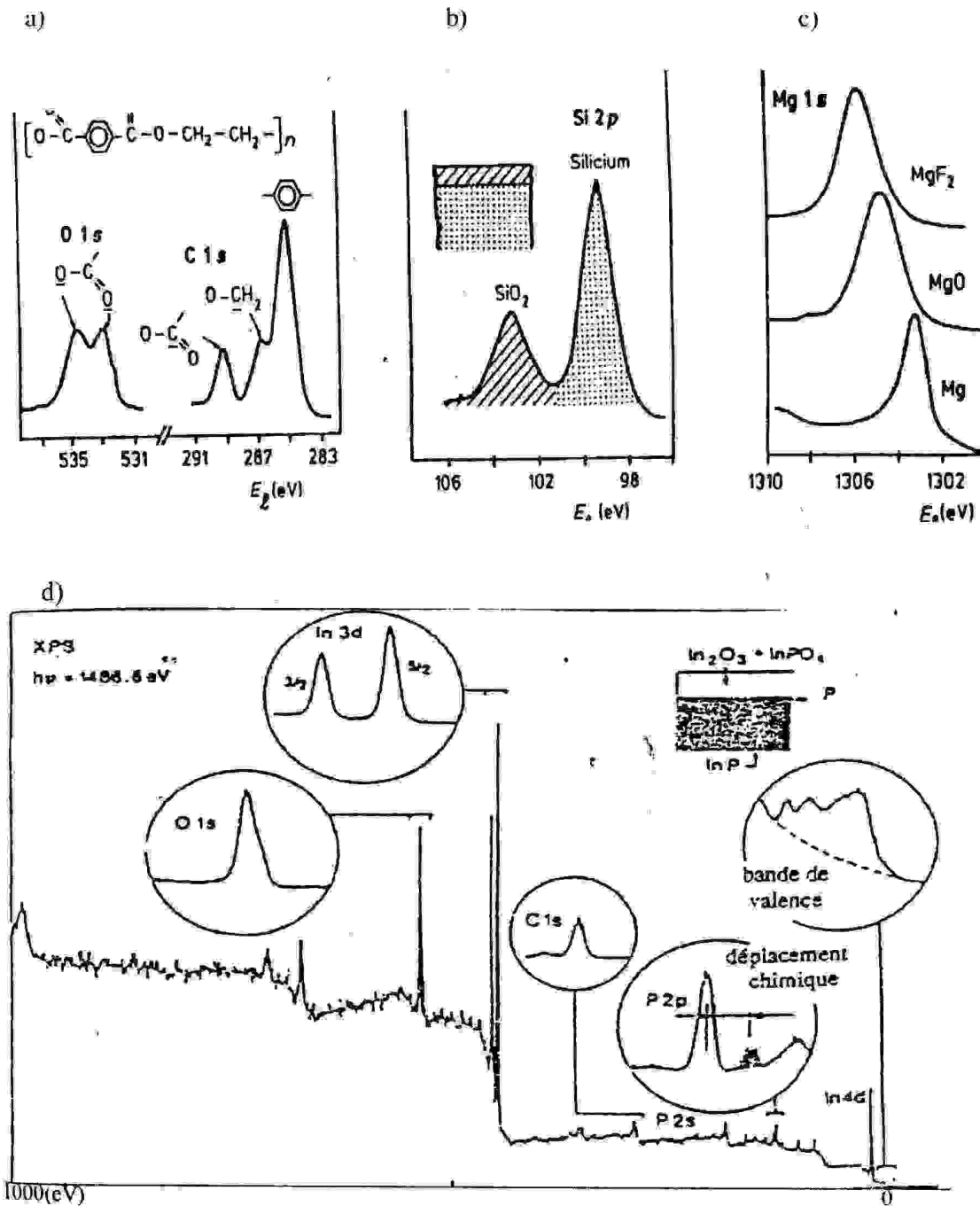


Figure I.13 : Illustration du déplacement chimique [19].

a) Sites inéquivalents dans un composé (polyéthylène triphthalate ), b) Existence de deux composés dans un échantillon hétérogène, c) Comparaison des énergies du Mg pour trois échantillons différents, d) Spectres d'ensemble d'un échantillon d'InP oxydé thermiquement.

## 2.6- La spectroscopie de bande de valence

Le déplacement chimique des niveaux électroniques de cœur n'est que la conséquence de modification de la structure électronique affectant les électrons de valence lors de la formation de la liaison chimique. La mesure directe des énergies de liaison des électrons de valence permet d'approcher l'allure de la densité des états électroniques occupés, cette densité a été reliée au spectre de photoémission au moyen de la relation suivante[22] :

$$N(Ec) = a \sum \sigma_{it}(h\nu) \rho_{it}(E)$$

où  $\sigma_{it}$  est la section efficace ;

$\rho_{it}$  est la densité d'état partielle.

La spectroscopie de bande de valence est utilisée dans deux domaines [23] :

- Pour étudier la structure électronique des gaz, des solides, des surfaces et interfaces. Elle permet d'évaluer les positions des bandes d'énergie et d'estimer des densités d'états relatives. Associée à des calculs de structure électronique elle permet de remonter à des grandeurs comme l'ionicité des liaisons, le degré de covalence...

- Pour suivre l'évolution d'un système. Les spectres des bandes de valence peuvent être plus sensibles à des modifications chimiques que ceux des électrons de cœur. Il peuvent alors servir de " signature " et permettre d'identifier la présence de certains composés.

## 2.7- Etude des oxydes d' InP

L'InP en s'oxydant peut donner différents composés comme :  $In_2O_3$ ,  $In(OH)_3$ ,  $InPO_4$ ,  $In(\lambda O_3)_3$  ... Pour les échantillons non isolants, les énergies sont mesurées directement par rapport au niveau de fermi. Pour les échantillons isolants présentant un effet de charge, les énergies sont alors corrigées [24].

### 2.7.1- Spectroscopie de niveau de cœur

Les énergies de liaison mesurées par rapport au niveau de fermi des échantillons sont groupées dans le tableau (I .2). La variation de l'énergie de liaison, associée à des changements d'environnement chimique, qui est à l'origine du développement et du succès de la spectroscopie de photoélectrons. Les spectres des niveaux  $O_{1s}$ ,  $In_{3d}$  et  $P_{2p}$  sont présentés sur la figure (I .14).

**Tableau 1.2:** Énergie de liaison (eV), écarts d'énergie et largeur à mi-hauteur (entre parenthèses) des niveaux de cœur pour les différents composés étalons. C :effet de charge (O) détecté (N) pas d'effet de charge [18].

Echantillon	C	O1s	In3d	P2p	O1s- In3d	O1s- P2p	In3d- P2p
InP	N		444.4 (1.17)	128.8 (1.5)			315.6
In	N		444.0 (1.02)				
P rouge	O			130.3 (1.44) 134,4(oxyde)			
P noir	N			130.3 (1.98) 135.1(oxyde)			
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	N	532.5(1.8) 534.2(1.88)		135.6 (1.96)		396.9 398.6	
InPO <sub>4</sub>	O	538.8(1.82)	445.7 (1.53)	134.1(1.92)	86.1	397.7	311.6
InPO <sub>4</sub> : 2H <sub>2</sub> O		531.6(1.82) 533.3	445.7 (1.53)	133.8(1.85)	86.1 87.8	397.8 399.5	311.9
In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> verre	O	531.9(1.73) 533.4(1.94)	445.6 (1.69)	134.5 (2.08)	86.3 87.8	397.4 398.9	311.1
In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cristallin	O	532.5(2.05) 534.0(2.31)	446.3 (2.18)	135.0 (2.22)	86.2 87.7	397.5 399.0	311.3
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N	530.2(1.5) 532.2	444.7 (1.49)		85.5		
In(OH) <sub>3</sub>	O	531.8(2.25)	445.2 (1.55)		86.6		

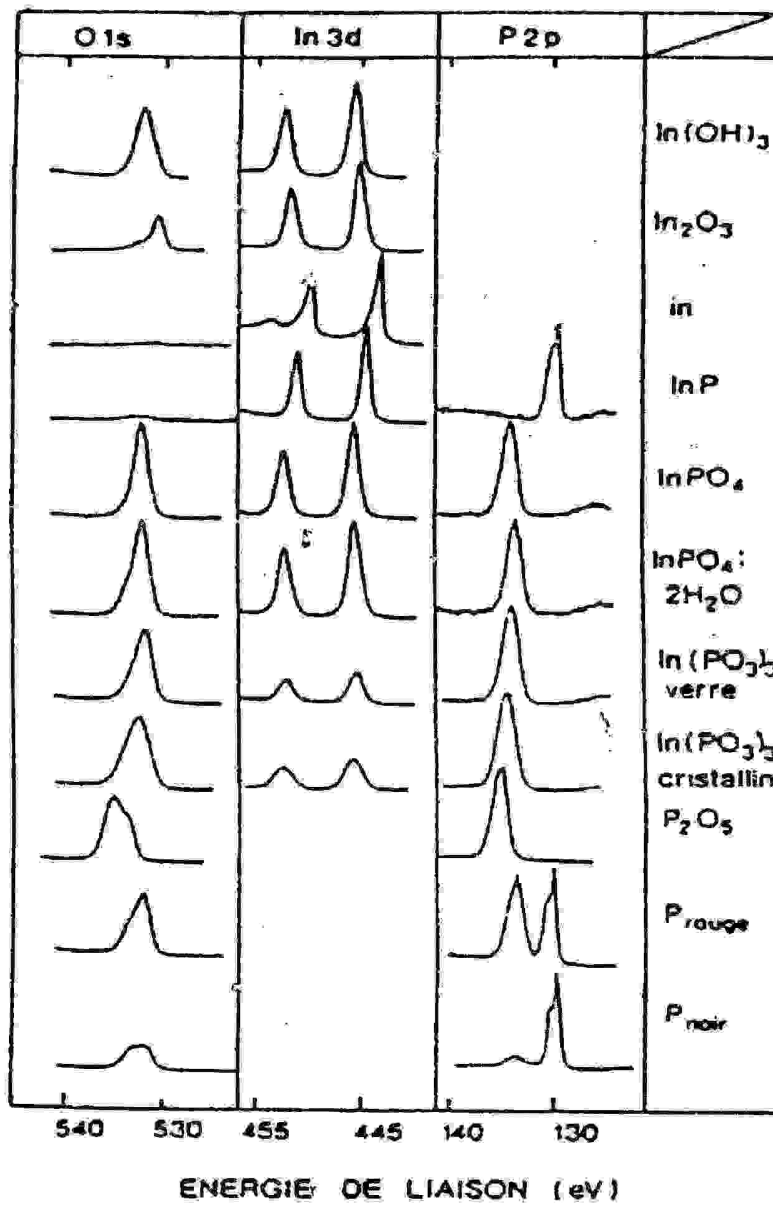


Fig. I.14 : Spectres de niveau de cœur pour O<sub>1s</sub>, In<sub>3d</sub> et P<sub>2p</sub> des composés étalons du système In-P-O [24]

Qualitativement, l'électro-négativité des éléments (In :1.7, P :2.1, O :3.5) permet de prévoir le sens des transferts de la charge et donc des variations d'énergie de liaison. Cela est clairement illustré par la variation des énergies des niveaux P2p : les énergies croissent de InP vers P, InPO<sub>4</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'écart entre les pics O1s -In3d, O1s -P2p et In3d - P2p (rassemblés dans le tableau 1.2) joue un rôle très important pour distinguer In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (écart =85.5 eV) de In(OH)<sub>3</sub> (écart=86.6 eV). L'intensité relative des pics de niveau de cœur reflète la valeur de la section efficace de photoionisation, elle est caractéristique de l'orbitale atomique et varie avec l'énergie des photons. Les rapports d'intensité des pics de cœur sont directement proportionnels aux rapports (In/P, In/O et P/O) des concentrations atomiques. Cette proportionnalité est donnée par la relation :

$$I = k F N \sigma [ T - \exp(-Z / \lambda \sin\theta) ]$$

- Avec I : L'intensité d'un pic ;  
 F : Le flux des photons ;  
 N : La densité atomique ;  
 σ : La section efficace ;  
 λ : Le libre parcours de l'électron ;  
 T : Le facteur de transmission instrumental ;  
 θ : L'angle de la direction d'émission.

C'est cette expression qui est à la base de toutes les analyses semi quantitatives faites en ESCA.

Les rapports des facteurs de proportionnalité sont déterminés à partir d'échantillons étalons. Les valeurs utilisées dans notre travail sont [25] :

$$O1s/P2p = 2 \qquad O1s/In3d_{5/2} = 0.15 \qquad P2p/In_{5/2} = 0.074$$

## 2.7.2- Spectroscopie des bandes de valence

La forme des spectres des bandes de valence est représentatives de la composition atomique (fig. 1.15). Cette forme est spécifique, dans le cas des composés d' InP, les spectres de  $P_2O_5$ ,  $InPO_4$  et  $In(PO_3)_3$  [18,24] sont très différents les uns des autres tant du point de vue de leur largeur totale que de leur forme. On peut considérer les spectres de bande de valence comme une signature caractéristique de chaque composé.

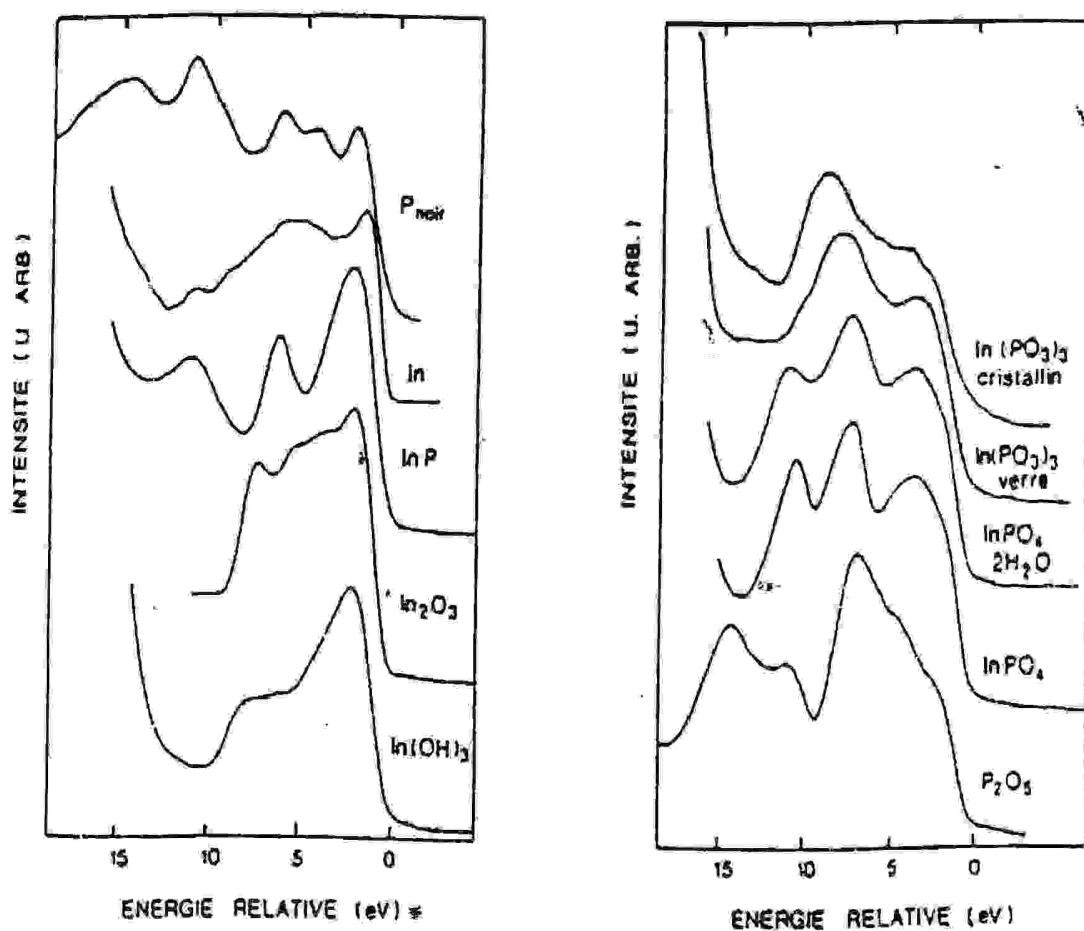


Fig.1.15 : Spectres des bandes de valence des composés du système In-P-O [26].

## 2.7.2- Spectroscopie des bandes de valence

La forme des spectres des bandes de valence est représentatives de la composition atomique (fig. I .15). Cette forme est spécifique, dans le cas des composés d' InP, les spectres de  $P_2O_5$ ,  $InPO_4$  et  $In(PO_3)_3$  [18,24] sont très différents les uns des autres tant du point de vue de leur largeur totale que de leur forme. On peut considérer les spectres de bande de valence comme une signature caractéristique de chaque composé.

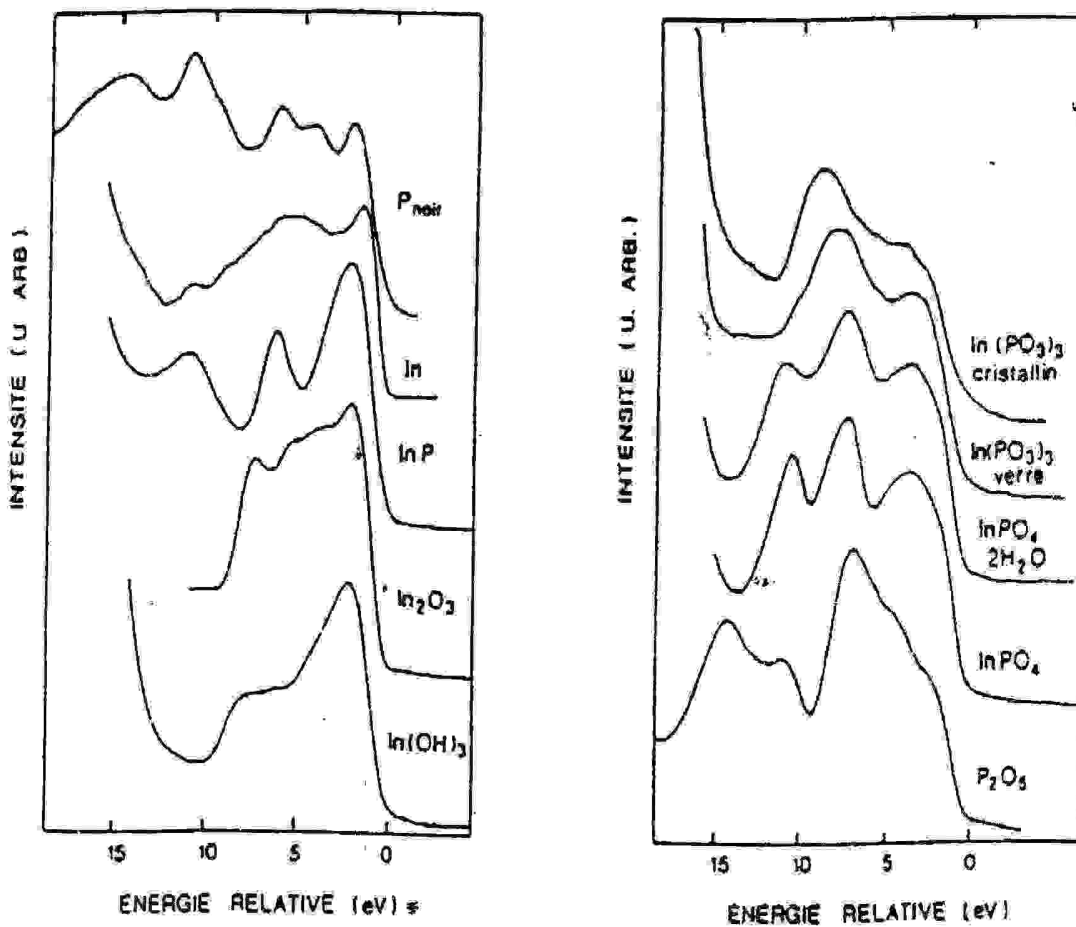


Fig.1.15 : Spectres des bandes de valence des composés du système In-P-O [26].

---

---

# Chapitre II

**METHODES D'OXYDATION DE L'InP**

---

---

### 1-Introduction :

Il existe de très nombreux procédés d'oxydation pour les semi-conducteurs : thermique, anodique, chimique, assistée par les radiations UV ...

Pour le silicium, l'oxyde thermique donne les meilleurs résultats, que ce soit en terme de densité d'états ou en qualité de diélectrique, mais les températures utilisées, dans cette technique, ne peuvent être employées pour l'InP. En effet à partir de 340 °C, le phosphore très volatil quitte la surface qui se recouvre progressivement d'une couche d'Indium. Il faut donc envisager d'autres méthodes d'oxydation plus douces.

La situation du phosphore d'indium (InP) est plus complexe que pour le silicium. L'oxydation du silicium ne donne naissance qu'à un seul type d'oxyde la silice ( $\text{SiO}_2$ ) alors que pour l'InP, les deux éléments chimiques peuvent s'oxyder simultanément. On trouve donc une très grande variété de composés :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InPO}_4$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ... [26].

A l'équilibre thermodynamique, il se forme de l' $\text{InPO}_4$ , c'est le cas pour les oxydes thermiques à  $T < 350^\circ\text{C}$ , les autres types d'oxydes sont obtenus, grâce à des vitesses de réaction différentes donnant des oxydes métastables, ou à des dissolutions sélectives qui ne laissent qu'une espèce d'oxyde. Ainsi la nature de l'oxyde dépend de la méthode d'oxydation.

### 2-L'oxydation thermique

Une croissance rapide d'un oxyde thermique a lieu à partir d'une température de 340°C [27], la figure II-1 représente les cinétiques de croissance observées à différentes températures pour des oxydes thermiques élaborés sous une pression d'oxygène sec de 1 atmosphère.

On observe une phase initiale de croissance rapide, linéaire (gouvernée par la vitesse de réaction de l' $\text{O}_2$  avec le substrat) suivie d'une deuxième phase de croissance parabolique (limitée par la diffusion).

Dans une gamme de température comprise entre 400°C et 620°C, les oxydes thermiques sont caractérisés par une faible résistivité, de l'ordre de  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ . Leurs propriétés électriques peuvent être notablement améliorées si l'oxydation thermique a lieu soit sous pression élevée d' $\text{O}_2$ , soit en présence d'une atmosphère riche en Phosphore [27].

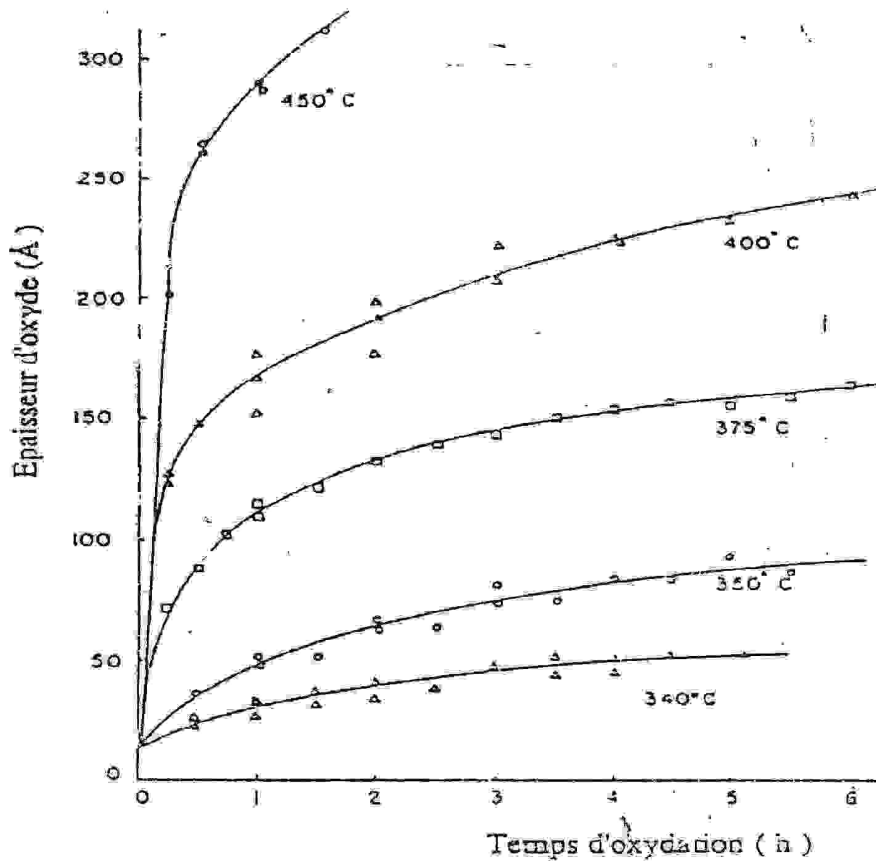


Figure II.1 : Cinétique de croissance d'oxyde thermique à différentes températures sous 1 atm. de  $O_2$  [27]

### 3- L'oxydation chimique

L'oxydation chimique constitue la voie d'élaboration la plus simple pour former un oxyde natif sur l'InP. Il est ainsi possible de faire croître un oxyde natif épais dans une solution fortement oxydante comme l'acide nitrique concentré ( $HNO_3$  à 65%) sous éclairage intense. La cinétique de croissance dépend cependant fortement des températures et du type de conductivité du substrat. La variation en fonction du temps de l'épaisseur d'oxyde formé  $x$  suit la loi empirique suivante [28] :

$$x = At^{0.7 \pm 0.007}$$

( A : coefficient dépendant de la température )

Cette loi est intermédiaire entre une loi cinétique gouvernée par la diffusion ( $x = kt^{1/2}$ ) et une loi cinétique gouvernée par une réaction chimique du 1<sup>er</sup> ordre ( $x = kt$ ). Les oxydes ainsi formés présentent une résistivité de l'ordre de  $10^{12} \Omega \text{ cm}$ .

On observe une amélioration des caractéristiques électriques si l'oxydation chimique est réalisée en présence de vapeurs d'acide nitrique.

Il est possible de faire croître des oxydes chimiques épais en milieu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bien que ce milieu de croissance ait été beaucoup moins étudié, il est couramment utilisé, en conjonction avec un acide, pour une attaque chimique des couches superficielles d'un substrat d'InP, par une action simultanée d'oxydation, dissolution. La cinétique de croissance est beaucoup plus lente qu'en milieu acide nitrique. Les oxydes formés sont ainsi beaucoup plus hydratés. La réaction d'oxydation peut être catalysée soit par des ions  $\text{OH}^-$  soit par éclairage UV.

#### 4- L'oxydation par UV

Les lampes UV sont généralement utilisées pour la décontamination en espèces carbonées des surfaces de semi-conducteurs. Les propriétés de ces systèmes dépendent du type de la lampe utilisée.

##### 4.1- Principe de l'oxydation par UV

La lumière UV utile est celle absorbée lors de la réaction. La répartition en longueur d'onde est donc un paramètre important. Suivant la nature de la lampe[29] :

La raie à 184,9 nm est absorbée par les molécules d'oxygène pour former l'ozone.



Celle à 253,7 nm est absorbée par les composés hydrocarbonés, par l'ozone, et les semi-conducteurs[30] :



Cela explique pourquoi le traitement UV est un bon procédé de nettoyage pour les substrats semiconducteurs. Les espèces contaminantes hydrocarbonées sont éliminées sous forme de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O grâce à la raie à 253.7 nm.

Les oxydes obtenus sous UV appartiennent à la famille des polyphosphates riches en Indium. La perte de phosphore ne peut avoir lieu que sous la forme d'espèces gazeuses : les espèces PO, PO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont effectivement volatiles à basses températures [31].

## 5- L'oxydation anodique

Ce mode d'oxydation est largement utilisé dans l'oxydation des semi-conducteurs. En effet, pour le silicium, elle permet d'obtenir des oxydes de propriétés voisines de celles des oxydes thermiques. La méthode est facile à mettre en oeuvre et permet le suivi de l'oxyde lors de sa formation et permet une évaluation approximative de l'épaisseur directement à la fin de l'oxydation. Il s'agit d'une oxydation à basse température se qui évite la dégradation de la surface fragile d'InP à cause du problème des lacunes de phosphore.

### 5.1- Principe de l'oxydation anodique :

La croissance d'un oxyde anodique sur l'InP est obtenue en polarisant positivement l'électrode à base de semi-conducteur par rapport à une électrode inerte en platine, dans un électrolyte approprié. Les espèces oxydantes présentes dans la solution arrivent sur le semi-conducteur, réagissent avec celui-ci en cédant des électrons. Il se forme ainsi une couche d'oxyde dont la croissance est gouvernée par le courant circulant dans le montage.

On distingue alors trois grands modes d'oxydation anodique :

#### 1) Le mode intensostatique

L'intensité du courant anodique est imposée et maintenue constante au cours de l'oxydation. La croissance de l'oxyde a lieu à vitesse constante et peut être aisément contrôlée en suivant l'évolution de la tension aux bornes de l'oxyde. Le choix de la densité de courant détermine la vitesse de croissance [25].

### 2) Le mode potentiostatique

La différence de potentiel  $V$  entre les électrodes est imposée et maintenue constante. Le courant décroît alors en fonction du temps jusqu'à s'annuler généralement. L'épaisseur finale de l'oxyde formé dépend du choix de la tension  $V$ [25].

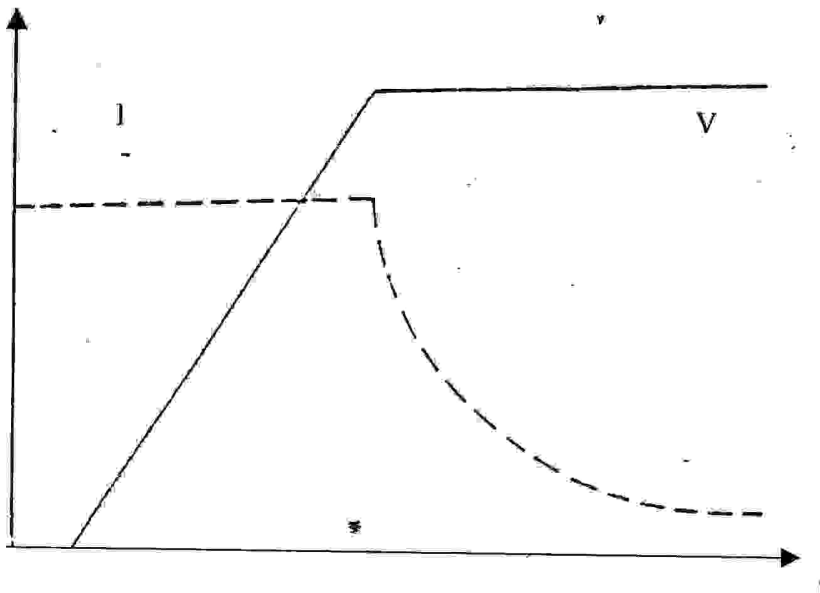
### 3) Le mode mixte

Les deux modes précédents peuvent être associés :

La croissance de l'oxyde a lieu initialement à courant imposé et lorsque la tension atteint une certaine valeur, l'oxydation est poursuivie en maintenant cette tension constante ( figure II.2)[33]. Le mode mixte permet ainsi l'élimination des espèces chargées dans l'oxyde.

En jouant sur les paramètres d'oxydation tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant, l'éclairement, cette méthode permettrait de modifier les propriétés de la couche d'oxyde formé.

C'est selon cette dernière méthode ( oxydation mixte ) que les échantillons utilisés dans ce travail ont été préparés.



**Figure II.2 :** Mode de croissance mixte[27].

Variation de la tension et de l'intensité en fonction du temps.

### 5.2- Cellule d'oxydation :

La cellule d'oxydation est composée d'une cellule contenant l'électrolyte, d'une cathode de platine, d'un porte-échantillon constituant l'anode, d'un générateur Keithley pouvant fonctionner suivant deux modes (intentionstatique et potentiostatique) et de deux multimètres permettant de suivre la tension sur un enregistreur et de contrôler le courant (Figure II.3)[33] :

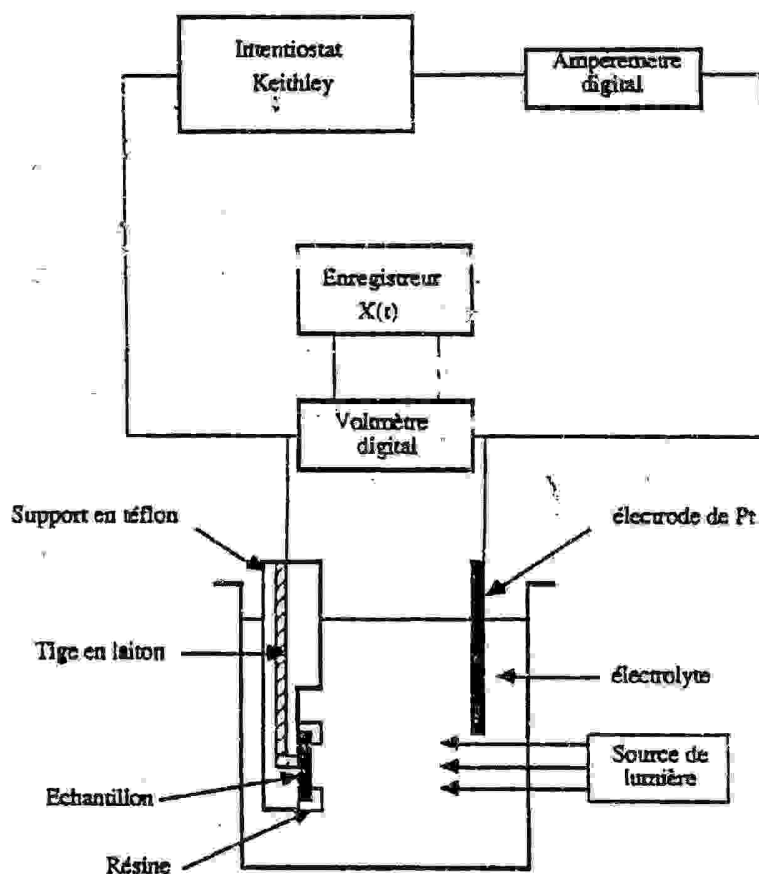


Figure II.3 : Cellule d'oxydation anodique

### 5.3- Choix de l'électrolyte

Le choix de l'électrolyte est conditionné par l'exigence d'obtenir une croissance homogène d'oxyde de bonne qualité, non poreux, dans des conditions reproductibles.

L'électrolyte le plus utilisé dans l'oxydation des semi-conducteurs composés III-V est désigné par la sigle ACW proposé par Actinage[34], est constitué d'un mélange en proportions variables d'acide de propylène glycol et d'eau.

### 5.3.1- Oxydation dans le milieu AGW

L'un des composants importants de la solution AGW est le propylène glycol qui permet notamment, la formation d'oxyde homogène dans une large gamme de pH [35]. De nombreux acides ont été utilisés : acide tartrique, citrique, oxalique, phosphorique. On obtient alors des résultats différents en terme de composition et de porosité. L'évolution de la tension en fonction du temps est modifiée proportionnellement à la densité de courant utilisée comme le montre la figure II.4:

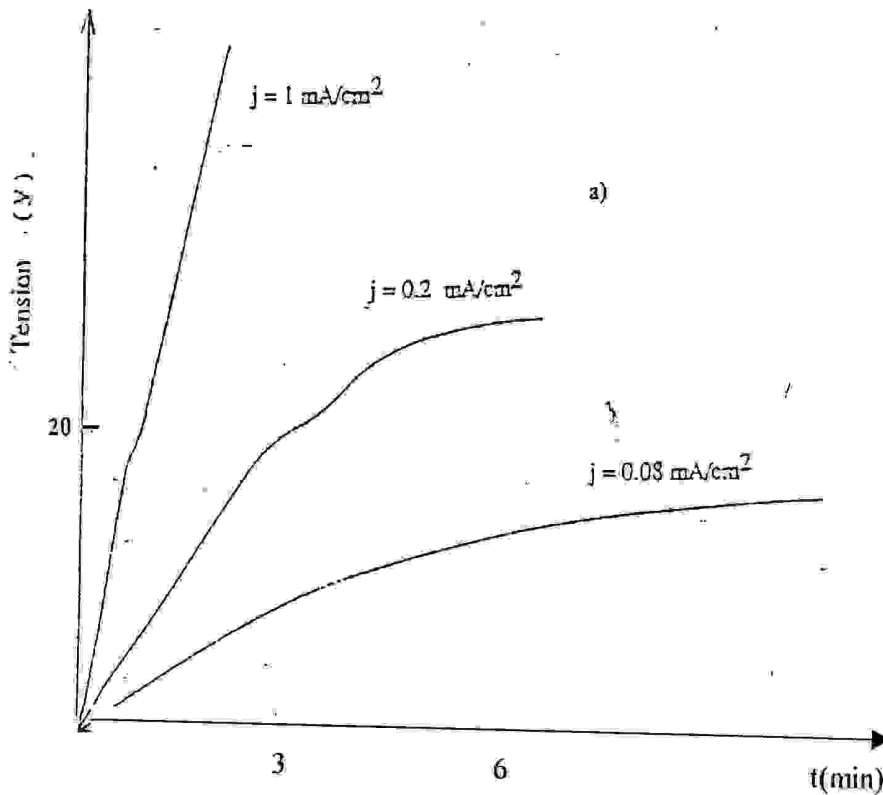


Figure II.4 : Courbe d'oxydation dans le milieu AGW à différentes valeurs de la densité de courant [33].

### 5.3.2- Oxydation dans l'eau

L'eau peut être utilisée comme électrolyte car elle permet de réduire les contaminations amenées par l'électrolyte. L'oxydation peut être réalisée avec de très faibles courants ( $20 \mu\text{A/cm}^2$ ) dans l'eau pure. Contrairement à cela il est plus difficile d'obtenir des oxydes avec un faible courant dans AGW.

### 5.3.3- Oxydation dans le méthanol

L'oxydation anodique de l'InP dans le méthanol pur est difficile .

On introduit des ions dans le méthanol, grâce à des sels ou des acides. Les ions sont chargés d'assurer la conduction. L'adjuvant le plus utilisé avec le méthanol est le KOH notamment pour l'oxydation du GaAs et du silicium.

### 5.4- Influence de la densité de courant

La densité de courant influe sur la vitesse de croissance de l'oxyde : Plus la densité de courant est forte, plus l'oxyde croît rapidement (tableaux II.1) .La vitesse d'oxydation varie énormément avec la densité de courant. Seulement, plus cette densité est élevée plus l'interface est rugueuse, un faible courant serait donc préférable pour la réalisation de couche minces.

**Tableau II.1** : Variation de la vitesse d'oxydation en fonction de la densité de courant [33]

Densité de courant mA/cm <sup>2</sup>	0.2	0.08	0.02
Vitesse d'oxydation Å/min	73,3	16	9,41

## 6 - Préparation de l'échantillon :

En général, les substrats utilisés sont principalement destinés à l'épitaxie, monocristaux de phosphure d'indium (InP) orienté (100) de type n, faiblement dopé, de surface polie. Ils sont recouverts d'une couche mince d'oxyde protégeant la surface et qui est enlevée juste avant son utilisation. Les surfaces ainsi obtenues sont de bonne qualité, le nettoyage des échantillons se fait selon une procédure standard composée de trempages successifs dans des bains bouillants de trichloréthylène, d'acétone, de méthanol, et d'eau désionisée. L'oxyde natif est ensuite enlevé à l'aide d'une solution HF diluée soit avec du méthanol soit avec l'eau désionisée [25].

Notre échantillon a été oxydé anodiquement (mode mixte) sous éclairage intense d'une lampe à incandescence (150W) dans un électrolyte AGW composé d'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  dilué à 3% (pH = 2) mélangé à du propylène glycol dans les proportions 1 : 2.

L'oxydation commence à courant constant ( $0.2 \text{ mA/cm}^2$ ), la tension aux bornes de la cellule d'oxydation croît linéairement avec le temps ( $5.8 \text{ V/min}$ ) jusqu'à 20V.

On maintient alors la tension constante dans la phase finale. le courant décroît alors rapidement pour s'annuler. On obtient un oxyde d'environ 25nm d'épaisseur ce qui donne une vitesse de croissance d'environ  $6.5 \text{ nm/min}$ .

L'oxyde sera ensuite, dissout progressivement dans une solution HF diluée à 0.01% en procédant à chaque étape à des mesures ellipsométriques et XPS.

---

---

# Chapitre III

## ***RESULTATS ET DISCUSSION***

---

---

### 1- Introduction

L'échantillon préparé selon la procédure du paragraphe 6 chapitre II, est partagé en deux parties :

La première partie a servi à relever les spectres XPS au moyen du dispositif expérimental décrit au chapitre I paragraphe 1-7.

La deuxième est destinée aux mesures ellipsométriques monochromatiques et spectroellipsométriques relevées avec le banc de mesure décrit au chapitre I paragraphe 2-2.

La corrélation entre les deux méthodes de caractérisation permettra une meilleure analyse de l'état de surface de l'InP traité électrochimiquement.

### 2- Ellipsométrie monochromatique :

Directement après oxydation et après chaque décapage dans une solution HF diluée (0.01%), des mesures ellipsométriques ( $\psi_{exp}$ ,  $\Delta_{exp}$ ) ont été relevées en utilisant la lumière monochromatique d'un laser He-Ne ( $\lambda = 632.8$  nm).

Pour l'exploitation de ces mesures, nous avons proposé un modèle très simple :

Une couche transparente d'indice réel  $N$  et d'épaisseur  $d$  sur un substrat d'InP.

A l'aide de l'organigramme (Fig.III.1), On a calculé des couples ( $\psi_{th}$ ,  $\Delta_{th}$ ) pour différentes valeurs de l'indice ( $N$  variant de 1,5 à 2.0) et de l'épaisseur ( $d$  varie de 10 à 30 nm), avec ces valeurs théoriques, on a tracé des abaques  $\psi = f(\Delta)$  (Fig.III.2).

La même figure montre la position des points expérimentaux ( $\psi_{exp}$ ,  $\Delta_{exp}$ ). On remarque que la majorité des couples de mesures sont situées autour de la courbe d'indice  $N = 1,7$ . Les abaques tracées permettent donc une première évaluation de l'épaisseur  $d$  et de l'indice  $N$  en considérant l'oxyde transparent.

Un programme itératif de minimisation d'erreurs  $F$  permet une détermination plus précise de  $N$  et  $d$ . La fonction  $F$  est définie par l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées :

$$F = (\psi_{exp} - \psi_{calc})^2 + (\Delta_{th} - \Delta_{exp})^2$$

L'organigramme de ce programme est présenté dans la figure III.3 .

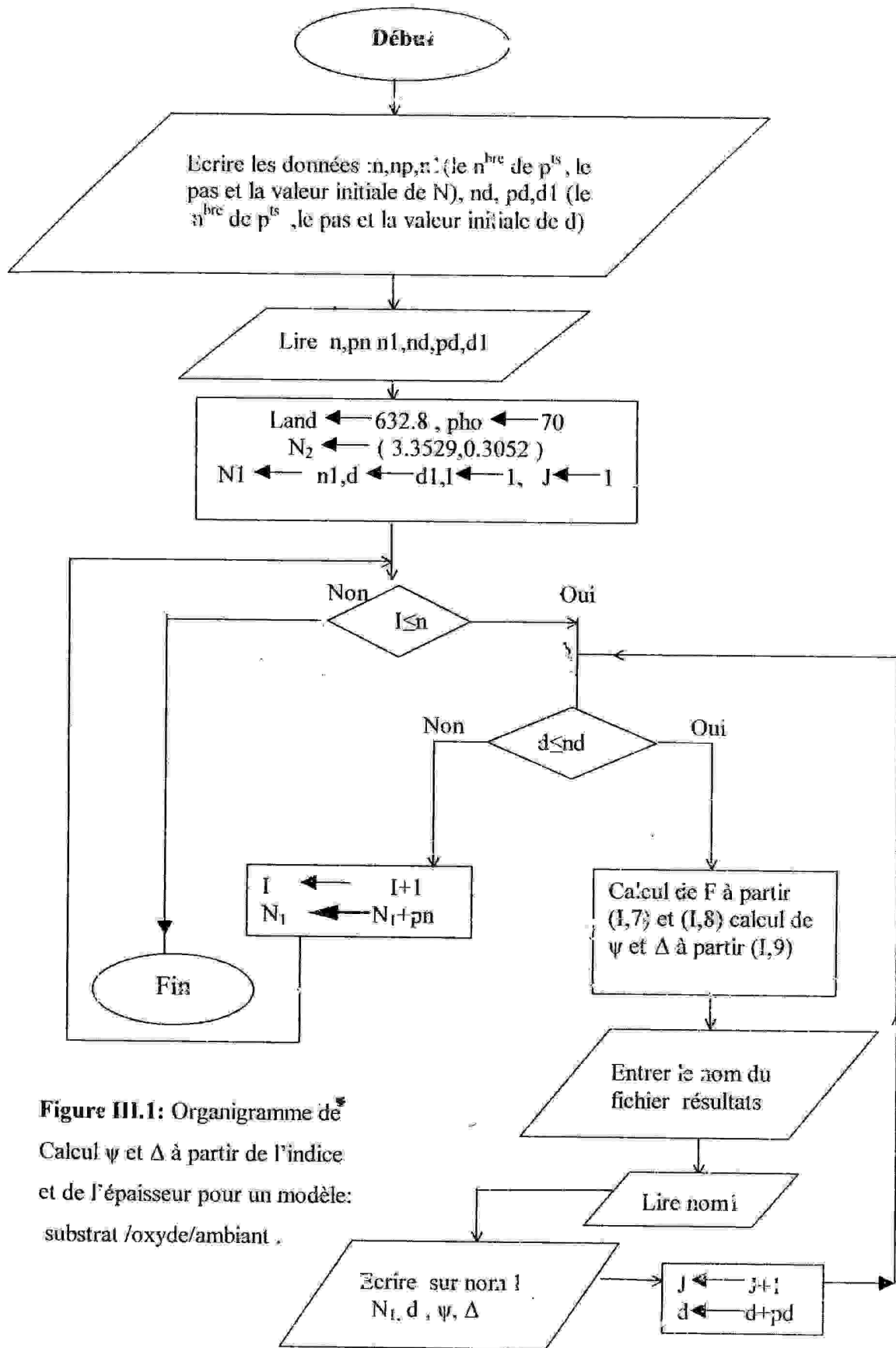
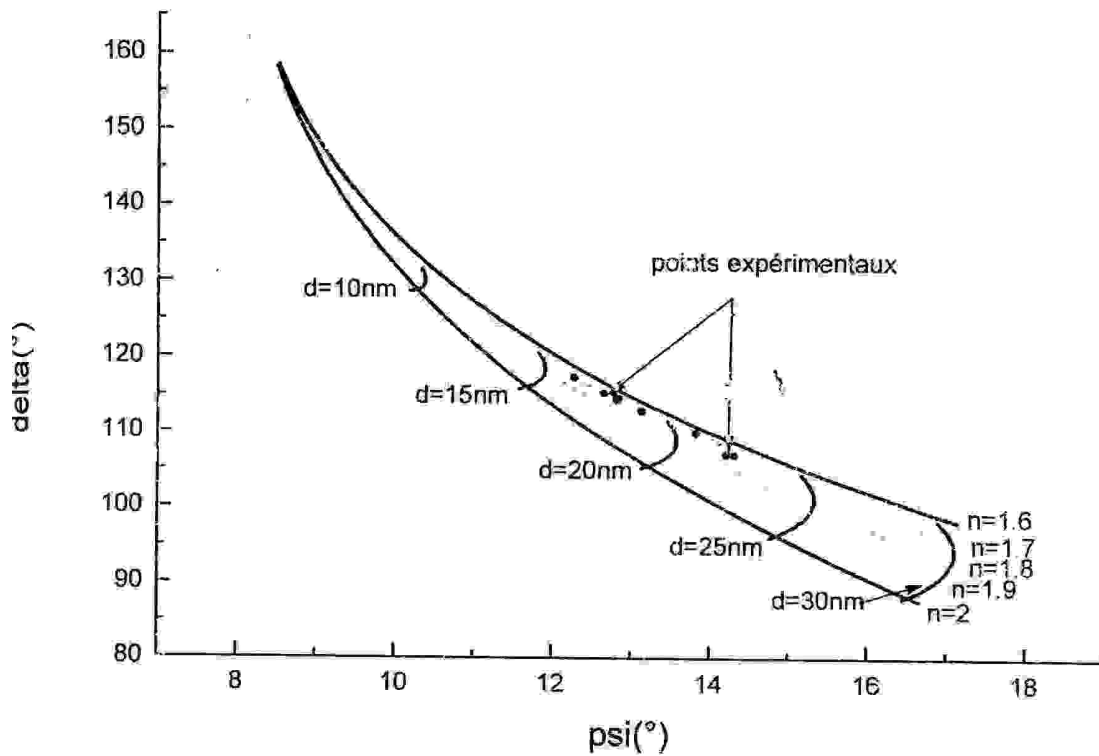


Figure III.1: Organigramme de Calcul  $\psi$  et  $\Delta$  à partir de l'indice et de l'épaisseur pour un modèle: substrat /oxyde/ambient .



**Figure III.2 :** Abaques  $\psi$  en fonction de  $\Delta$  pour différentes valeurs de l'indice  $n$  et de l'épaisseur  $d$ .

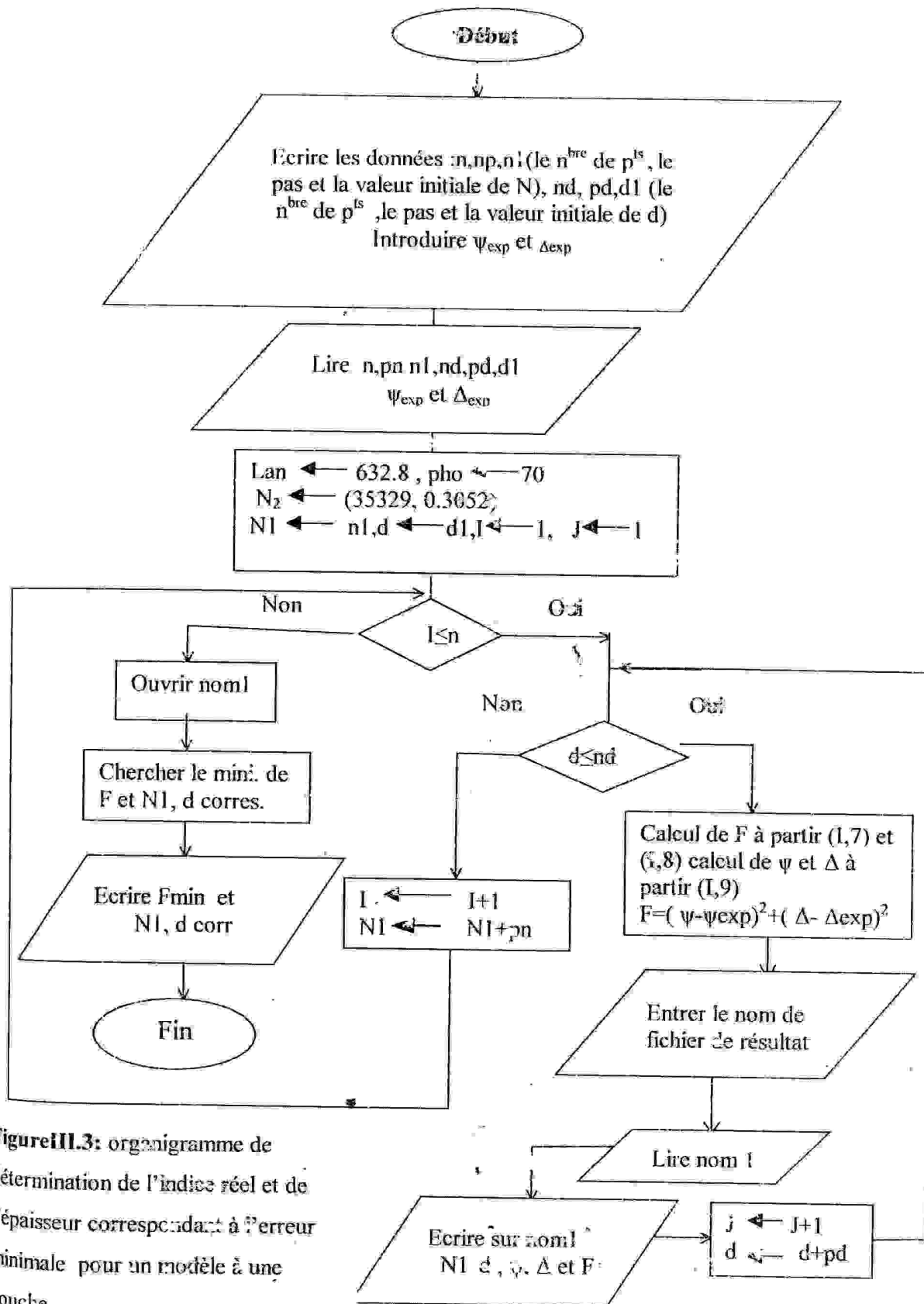


Figure III.3: organigramme de détermination de l'indice réel et de l'épaisseur correspondant à l'erreur minimale pour un modèle à une couche.

Le tableau (III.1a et b) regroupe les résultats obtenus.

**Tableau III.1 (a) :** Les valeurs calculées de  $\psi$  et  $\Delta$  en fonction de l'indice  $n$  et l'épaisseur  $d$ .

L'indice $n$	L'épaisseur $d$ (nm)	L'angle $\psi$ ( $^{\circ}$ )	L'angle $\Delta$ ( $^{\circ}$ )
1.6	10	10.335	131.479
1.7	10	10.383	130.225
1.8	10	10.368	129.363
1.9	10	10.3	128.823
2	10	10.186	128.558
1.6	15	11.826	120.494
1.7	15	11.908	118.747
1.8	15	11.885	117.438
1.9	15	11.773	116.481
2	15	11.583	115.824
1.6	20	13.461	111.635
1.7	20	13.579	109.448
1.8	20	13.551	107.695
1.9	20	13.396	106.283
2	20	13.132	105.154
1.6	25	15.168	104.348
1.7	25	15.323	101.748
1.8	25	15.293	99.556
1.9	25	15.101	97.67
2	25	14.766	96.029
1.6	30	16.902	98.223
1.7	30	17.097	95.225
1.8	30	17.069	92.595
1.9	30	16.847	90.223
2	30	16.451	88.041

**Tableau III.1.(b) :** Les valeurs expérimentales de  $\psi$  et  $\Delta$  en fonction du temps de dissolution dans HF 0.01%.

Temps de dissolution.(s)	$\psi$ ( $^{\circ}$ )	$\Delta$ ( $^{\circ}$ )	Epaisseur (nm)	Indice
0	14.721	104.26	22.5	1.73
15	14.323	106.80	21.5	1.72
30	14.075	107.86	20.8	1.7
60	13.391	111.73	18	1.68
90	12.833	114.28	17.5	1.65
120	12.688	115.13	17	1.64
180	12.293	117.14	15.9	1.64

La variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps de dissolution ( fig.III.4) met en évidence deux phases de dissolution de l'oxyde.

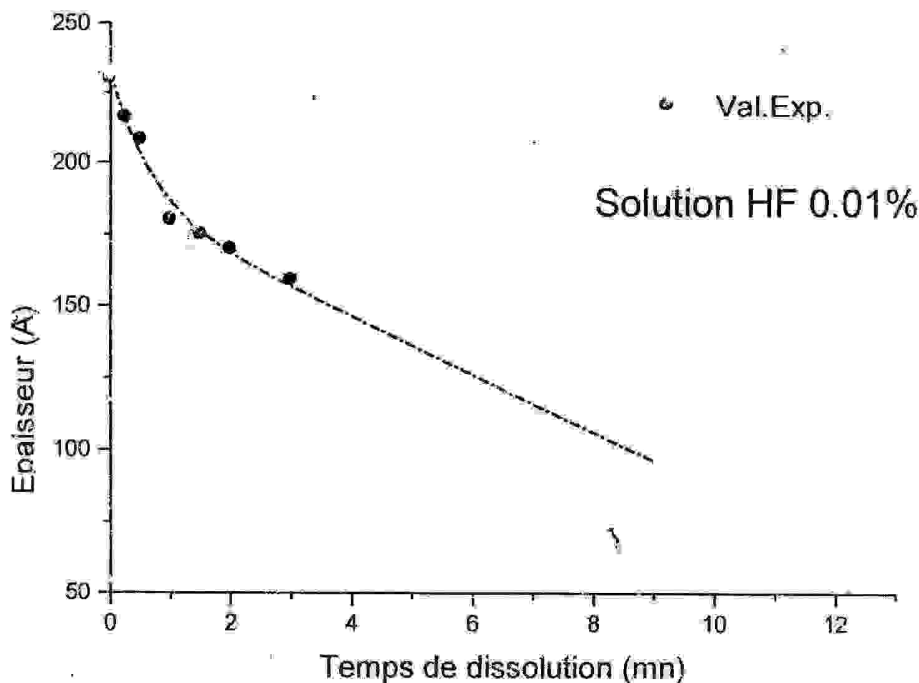


Figure III.4 : Profil de dissolution de l'oxyde anodique.

Cela montre la nature inhomogène de l'oxyde anodique.

D'après cette courbe on peut dire que :

- L'oxyde superficiel d'épaisseur 5nm environ se dissout très vite ( vitesse de dissolution de 5 à 7 nm /min).
- L'oxyde interfacial plus épais (20nm environ) se dissout moins vite que l'oxyde superficiel ( 1 à 1,5 nm/min).

Pour la caractérisation de ces deux phases, on a effectué des analyses XPS afin de déterminer la nature de ces oxydes.

D'autre part la spectroscopie ellipsométrique permet d'analyser les propriétés optiques de ces phases. La corrélation entre ces deux techniques permet une meilleure caractérisation qualitative et quantitative.

### 3- Spectrométrie XPS

Le premier spectre XPS a été relevé sur l'oxyde entier et correspond donc à l'oxyde superficiel vu que les rayons X pénètrent à 5 nm environ.

Le second spectre caractérise l'oxyde interfacial, a été relevé après dissolution de l'oxyde de surface.

L'analyse basée sur les niveaux de cœur  $O_{1s}$ ,  $In_{3d}$  et  $P_{2s}$  ainsi que la forme des spectres de bandes de valence comparé aux spectres caractéristiques des composés étalons ( $In_2O_3$ ,  $InPO_4$ ,  $P_2O_5$  ....) a révélé les résultats suivants :

#### 1°) L'oxyde superficiel

Le spectre global qui couvre une gamme spectrale de 0 à 1000 eV montre les pics des éléments principaux (In, P, O) ainsi que la bande de valence (Fig.III.5).

On peut remarquer d'après les intensités de ces pics, que l'oxyde superficiel est riche en Indium. La figure III-6 représente les pics essentiels  $O_{1s}$ ,  $P_{2p}$  et  $In_{3d_{5/2}}$ .

A partir des ces pics on peut calculer les rapports de concentration

$(O_{1s}/P_{2p}^o, O_{1s}/In_{3d_{5/2}}, P_{2p}/In_{3d_{5/2}})$  ce qui conduit à la détermination d'une formule brute de l'oxyde:



Les positions des pics  $O_{1s}$ ,  $In_{3d_{5/2}}$  et  $P_{2p}$  situés respectivement à 533.3eV, 445.6eV et 133.9eV (par comparaison au tableau I.2) suggèrent la possibilité de présence des composés chimiques suivant :

$In_2O_3$ ,  $In(OH)_3$ ,  $In(PO_3)_3$  ou  $InPO_4$  hydraté.

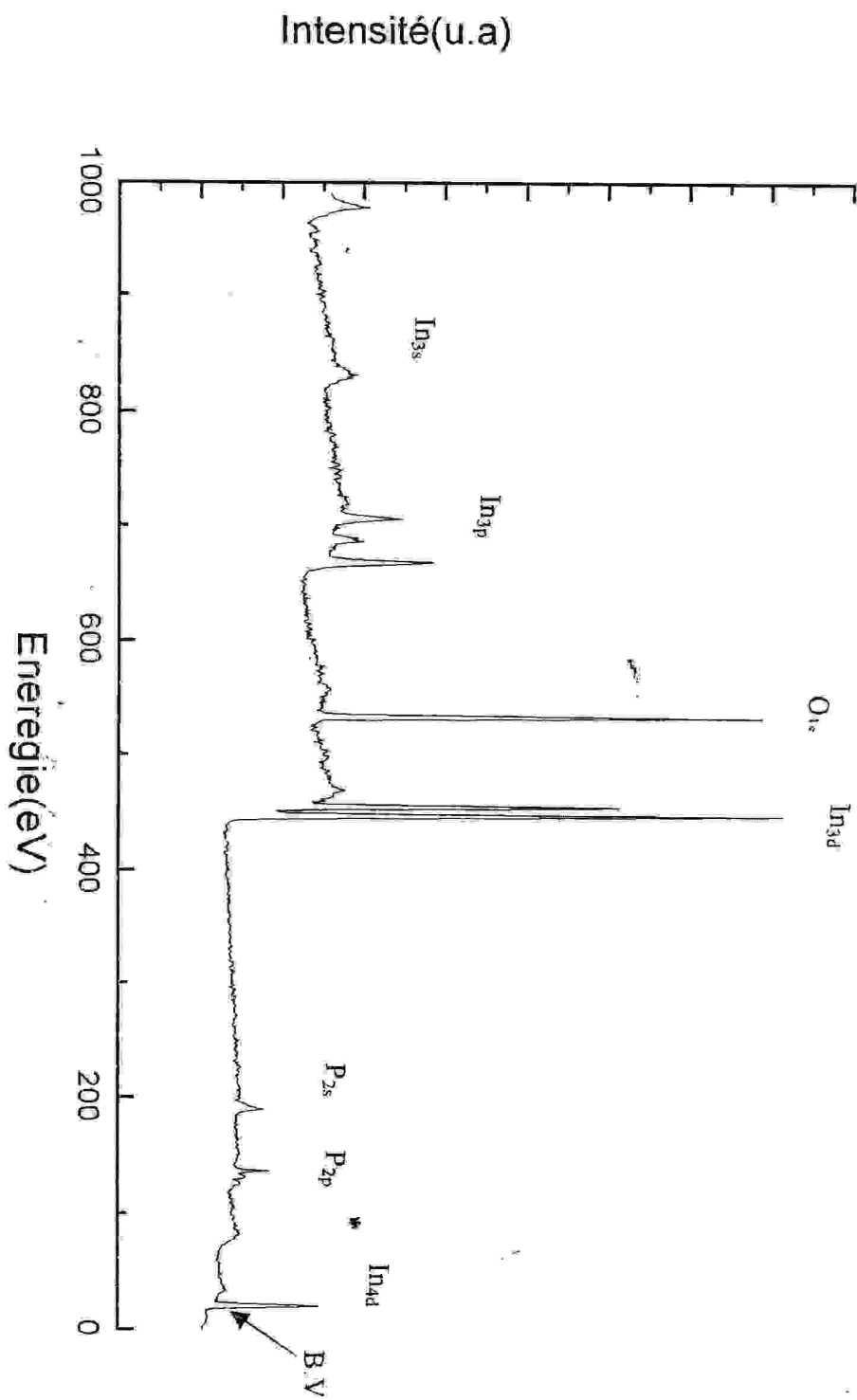
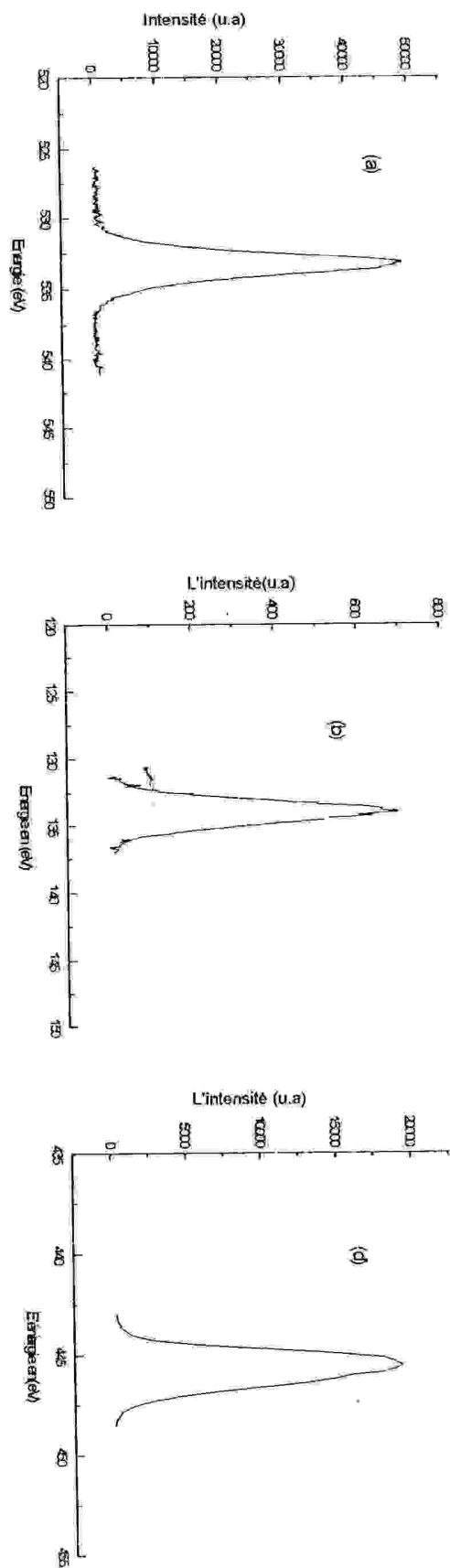


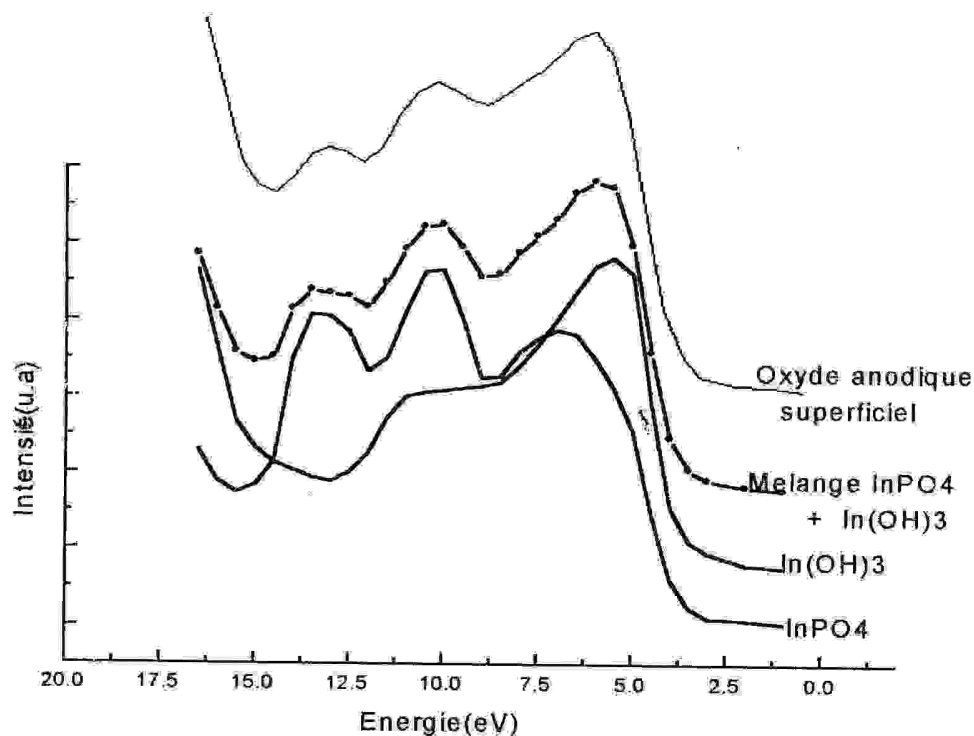
Figure III.5 : Spectre global pour l'oxyde superficiel



**Figure III.6 :** Les pics essentiels pour l'oxyde superficiel  
 (a) le pic de O<sub>1s</sub>  
 (b) le pic de P<sub>2p</sub>  
 (c) le pic de In<sub>4d5/2</sub>

D'autre part l'oxyde superficiel présente un spectre de bande de valence à trois pics typique de  $\text{InPO}_4$  sauf que la forte proportion d'indium préconise la présence de  $\text{In}_2\text{O}_3$  ou sa forme hydratée  $\text{In}(\text{OH})_3$ . La combinaison des spectres de bande de valence de  $\text{InPO}_4$  et  $\text{In}(\text{OH})_3$  donne un spectre comparable au spectre de l'oxyde anodique superficiel, la figure III-7 illustre bien ce résultat.

Donc, l'oxyde superficiel fortement hydratés, est probablement un mélange de  $\text{InPO}_4$  et  $\text{In}(\text{OH})_3$ .



**Figure III.7 :** Bande de valence de l'oxyde anodique superficiel comparé aux étalons  $\text{InPO}_4$  et  $\text{In}(\text{OH})_3$

2°) L'oxyde interfacial :

La figure III-8 montre le spectre XPS global de l'oxyde interfacial.

On remarque que le pic  $\text{P}_{2p}$  a augmenté d'intensité alors que celui de  $\text{In}_{3d5/2}$  a relativement diminué cela veut dire que cet oxyde est plus riche en phosphore.

Les pics  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{In}_{3d5/2}$  et  $\text{P}_{2p}$  sont situés respectivement à 533.2eV, 445.64eV et 134.52eV. Le calcul des concentrations à partir des pics représentés dans la figure III-9 donne un rapport  $\text{P}/\text{In} = 4,7$ .

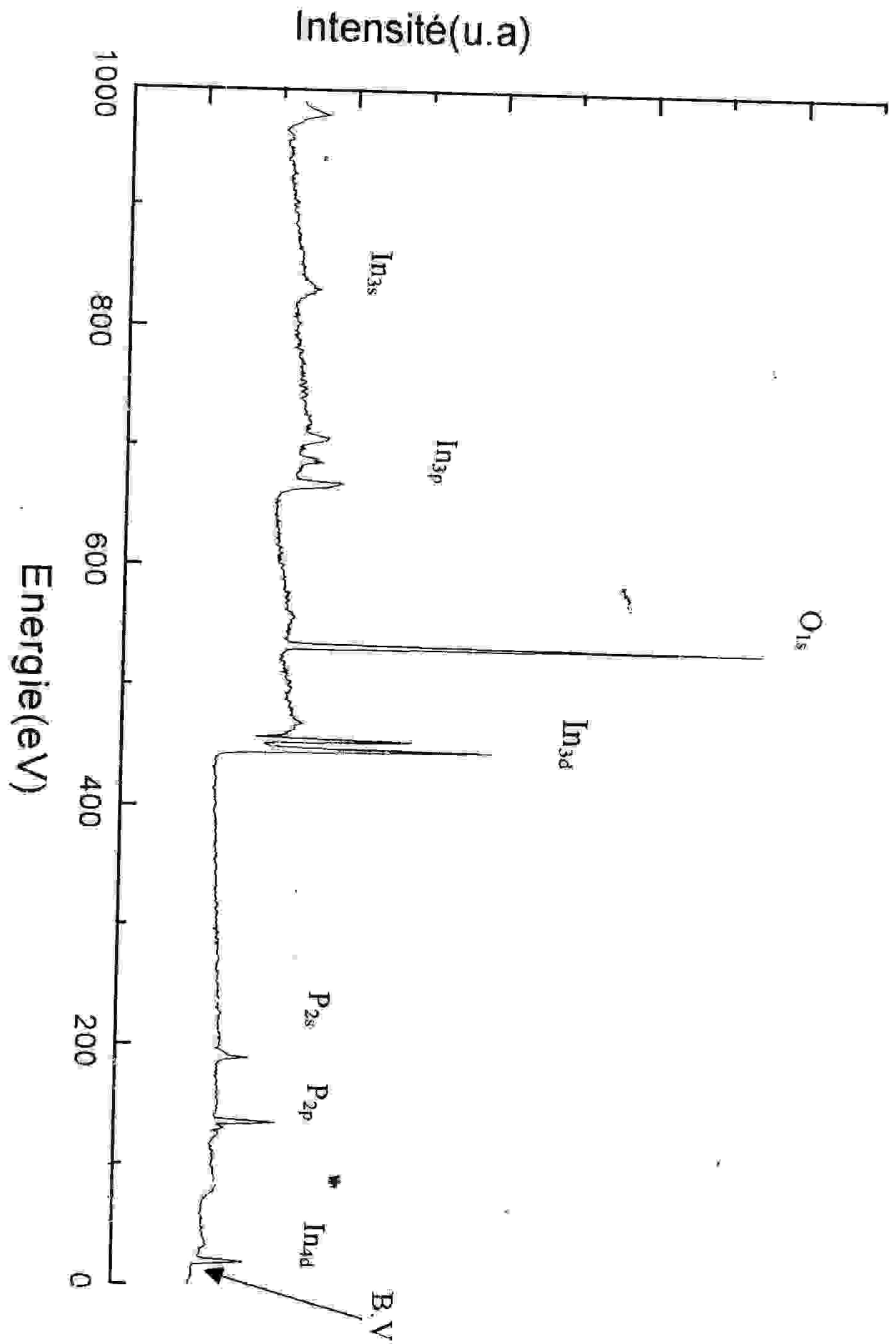
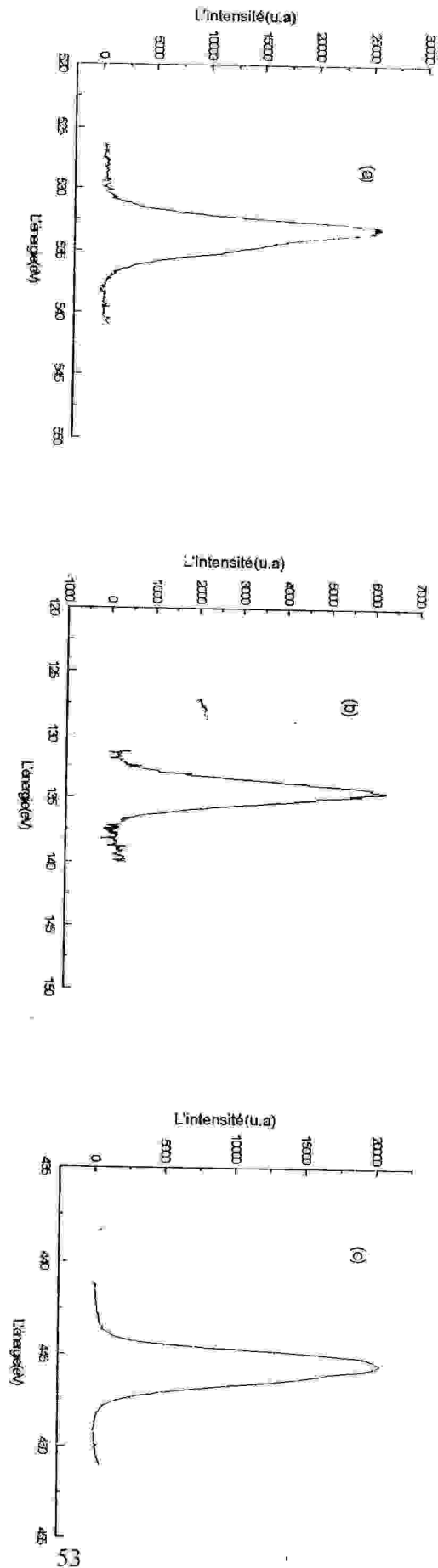
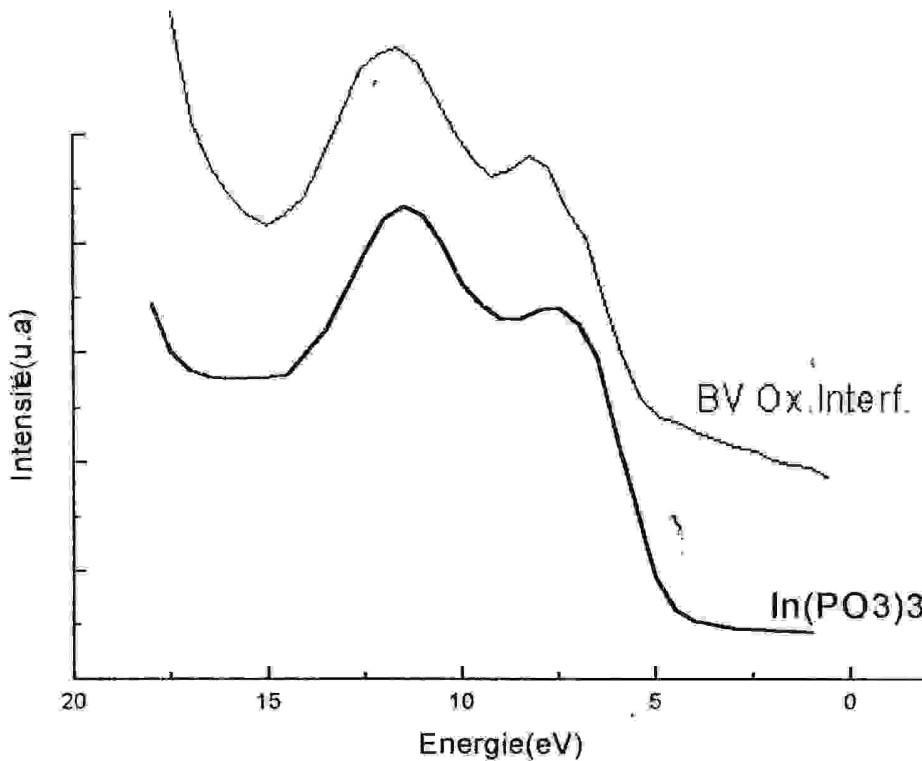


Figure III.8 : Le spectre XPS global de l'oxyde interfacial



**Figure III.9 :** Les pics essentiels pour l'oxyde interfaciel.  
 (a) Le pic de  $O_{1s}$   
 (b) Le pic de  $P_{2p}$   
 (c) Le pic de  $In_{3d_{5/2}}$

Le spectre de bande de valence (Fig.III.10) comparé à ceux des composés étalons de la figure I-15, est typique des phosphates condensés  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ .



**Figure III.10 :** Bande de valence de l'oxyde interfacial  
Comparée à celle de l'étalon  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$

La formule brute  $\text{InP}_{4,7}\text{O}_{13}$  montre que la stœchiométrie n'est pas respectée et que l'oxyde est fortement hydraté.

L'oxyde interfacial serait donc un polyphosphate condensé, non stœchiométrique, hydraté, proche de  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ .

#### 4-Spectroellipsométrie :

Des spectres ellipsométriques ont été relevés juste après oxydation anodique, et après dissolution de la couche superficielle riche en indium ( 2 min dans HF 0,01% ). En se basant sur les résultats XPS, des modèles simples peuvent être proposés pour exploiter les spectres relevés.

On a commencé par l'oxyde interfacial qui nécessite le modèle le plus simple.

##### 4-1- Oxyde interfacial :

L'oxyde interfacial étant proche du poly phosphate  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  ( résultats XPS ) un modèle a une couche **Air /  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  / InP** permettrait de simuler le comportement optique d'une telle structure.

Un programme ( organigramme figure III.11 ) permet l'évaluation des couples  $(\psi_{th}, \Delta_{th})$  en fonction de la longueur d'onde. On a tracé les courbes théoriques  $(\psi_{th}, \Delta_{th})$  comparées aux spectres ellipsométriques relevés pour des longueurs d'onde comprises entre 240 et 700nm (fig.III.12).

On remarque que les courbes  $\psi(\lambda)$  concordent, alors que les courbes  $\Delta(\lambda)$  sont décalées. Cela peut être expliqué par la présence d'une rugosité à l'interface.

Le système proposé devient donc **Air /  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  / rugosité / InP**.

La présence de la rugosité sur le substrat peut être prise en considération en remplaçant le substrat d'InP par un pseudo Substrat ( InP + rugosité ).

Le système simplifié devient :

**Air /  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  / pseudo Substrat.**

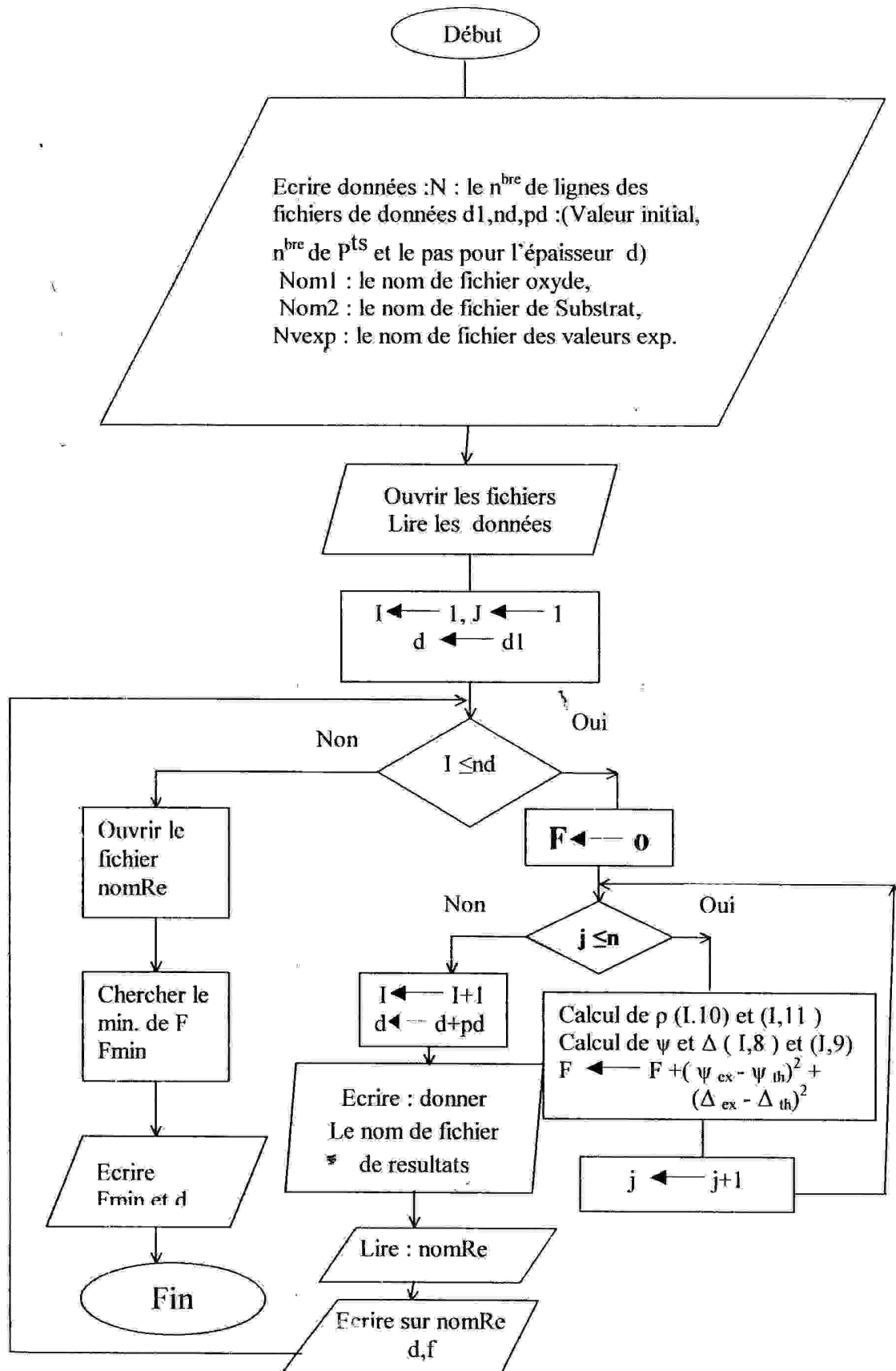
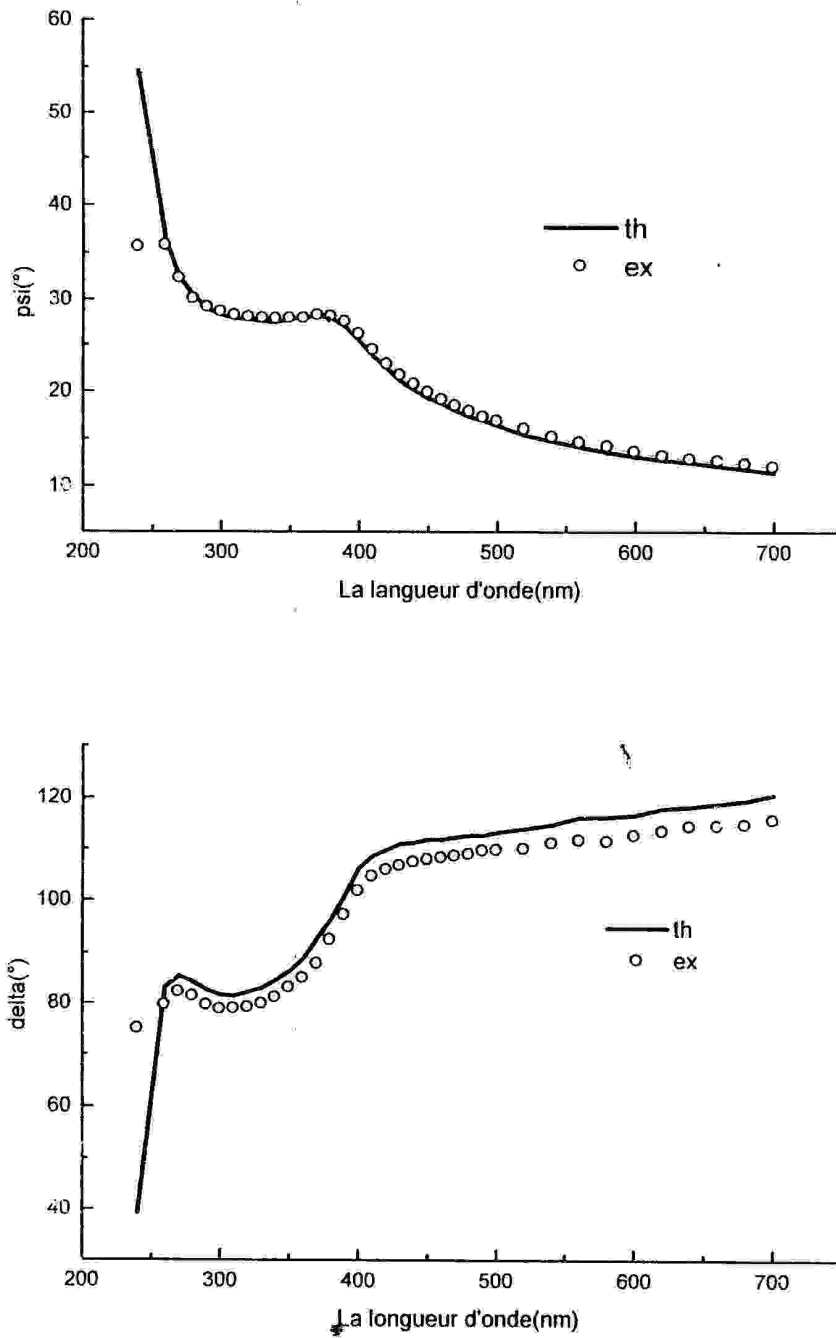


Figure III.11 : Organigramme de minimisation : détermination de l'épaisseur d'une couche d'oxyde ( InP/oxyde/ambient )



**Figure III.12 :** Spectres expérimentaux et courbes théoriques pour un modèle :  
Air/ $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ / $\text{InP}$  sans rugosité.

Les indices (  $n$  et  $k$  ) du pseudo-Substrat sont déterminés par un autre programme (organigramme fig. III.13) à partir de l'approximation des milieux effectifs pour un système monocouche  $\text{InP}$ / rugosité. On considère la rugosité comme étant un mélange de 50 % d' $\text{InP}$  et 50%  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ .

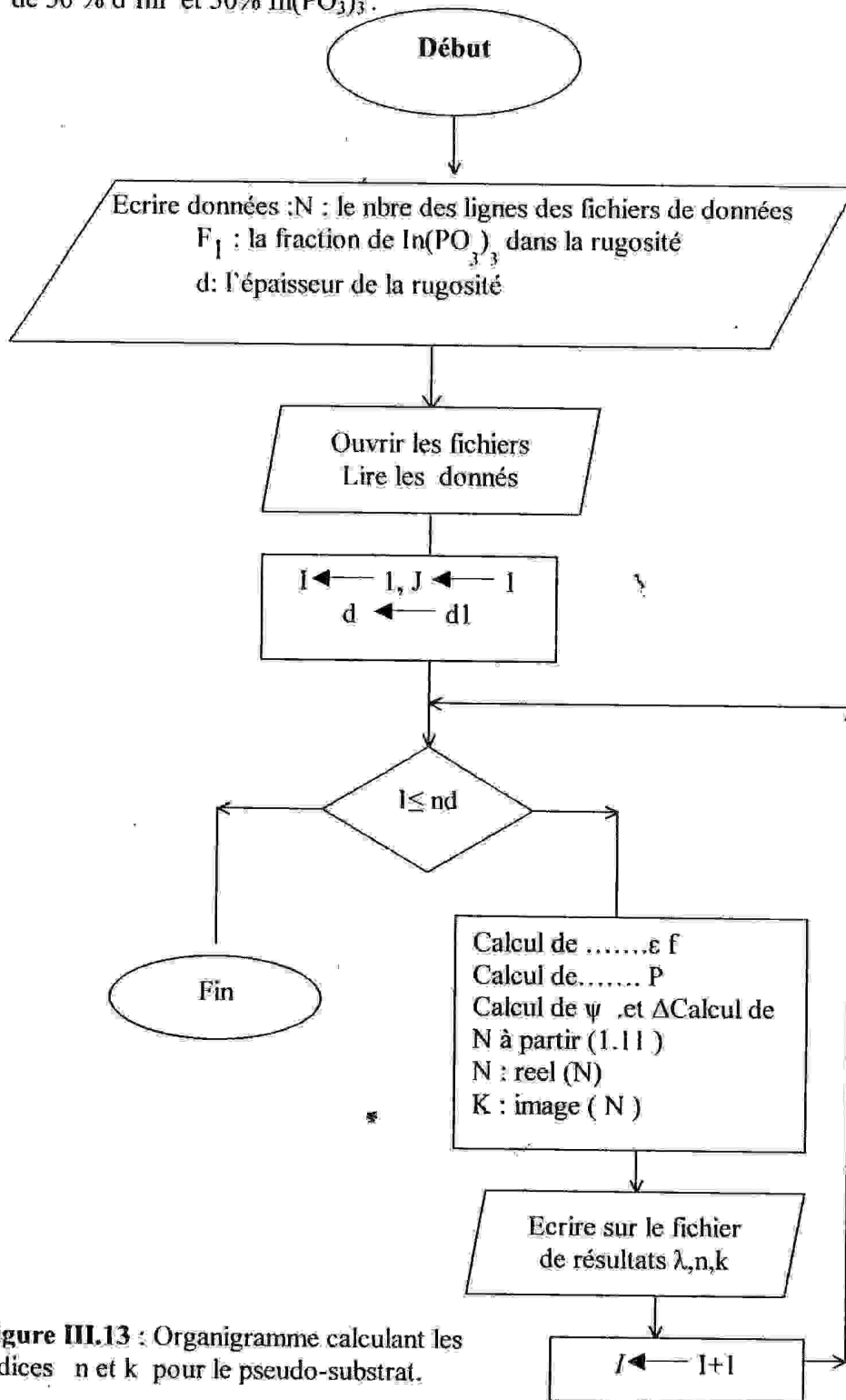


Figure III.13 : Organigramme calculant les indices  $n$  et  $k$  pour le pseudo-substrat.

La figure III-14 montre ces indices pour différentes épaisseurs de rugosité. Dans notre cas l'épaisseur de la rugosité est estimée à 2nm.

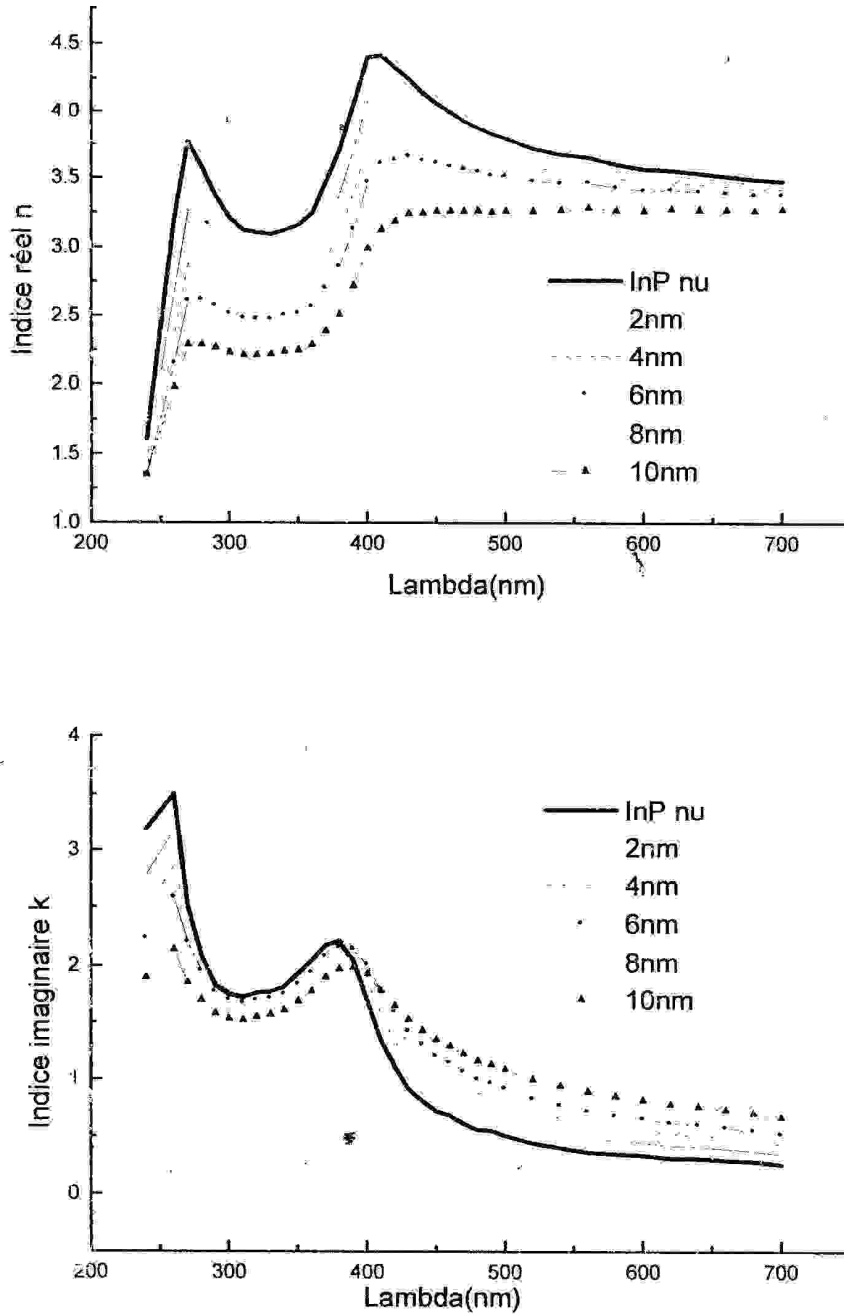


Figure.III.14 : Evolution de la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction de l'InP due à la rugosité.

Les indices du pseudo-substrat étant définis, le programme de minimisation (fig. III.11 ) permet d'estimer l'épaisseur de la couche de polyphosphate ( 17 nm environ).

La figure III.15 montre les courbes  $\psi(\lambda)$  et  $\Delta(\lambda)$  expérimentales et calculées après introduction de la couche de rugosité. Les courbes théoriques et expérimentales concordent bien ce qui valide notre modèle et confirme les résultats XPS.

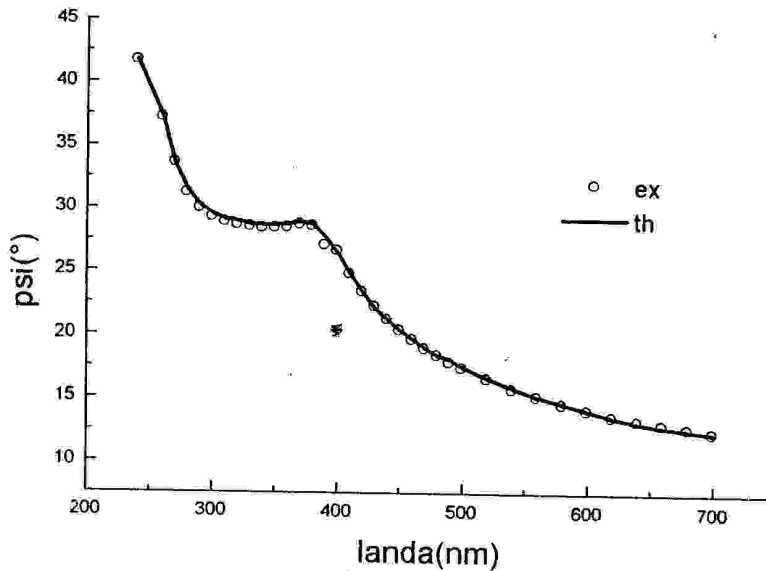
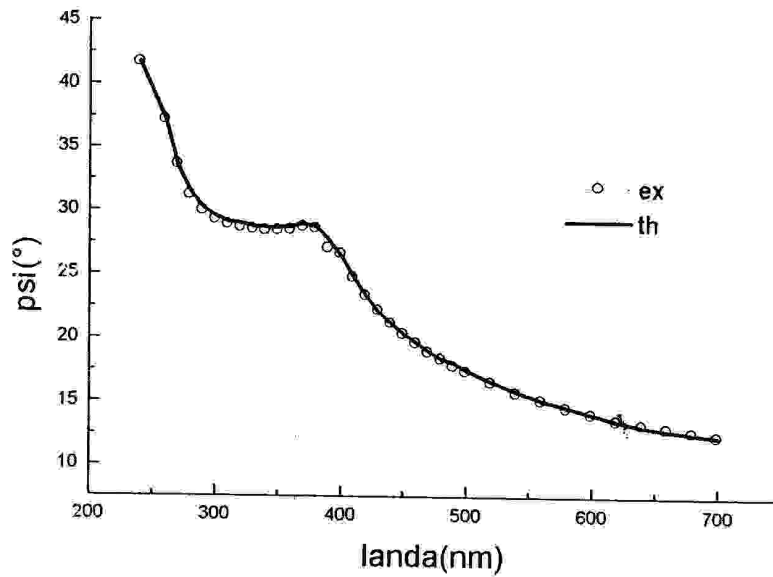


Figure III.15 : Spectres théoriques et expérimentaux pour l'oxyde inter facial

#### 4-2- Oxyde superficiel.

Pour mettre en évidence la nature inhomogène en profondeur de l'oxyde anodique, dans un premier abord nous avons essayé de traiter le système

InP/ oxyde anodique par un modèle monocouche :

##### **Air /oxyde anodique / pseudo-substrat**

Un programme de minimisation (organigramme fig. III.16) permet de déterminer la fraction volumique de chaque constituant et l'épaisseur de cette couche d'oxyde .

Les résultats obtenus montrent que l'oxyde anodique est formé de 76%  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  et 24%  $\text{In}_2\text{O}_3$ . La figure III-17 montre une bonne concordance entre les courbes théoriques et expérimentales. Cependant ce modèle reste insuffisant quand on se réfère aux résultats XPS. On a utilisé pour une étude plus fine un logiciel de minimisation par simplex (Simpla développé à EC Lyon ) qui permet de traiter un système double-couche :

##### **Air /oxyde superficiel / $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ / pseudo-substrat**

L'oxyde superficiel est constitué d'un mélange d'  $\text{InPO}_4$  et d' $\text{In}_2\text{O}_3$  hydraté.

Les résultats obtenus, en accord avec les précédents, se résume comme suit :

L'oxyde anodique de 22.3nm d'épaisseur est constitué :

- En surface de 4nm d'oxyde riche en Indium probablement un mélange de  $\text{InPO}_4$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  fortement hydraté.
- A l'interface un polyphosphate condensé proche de  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ , hydraté de 18.3nm d'épaisseur.
- Entre l'oxyde anodique et le substrat d'InP une couche rugueuse de 2 nm d'épaisseur.

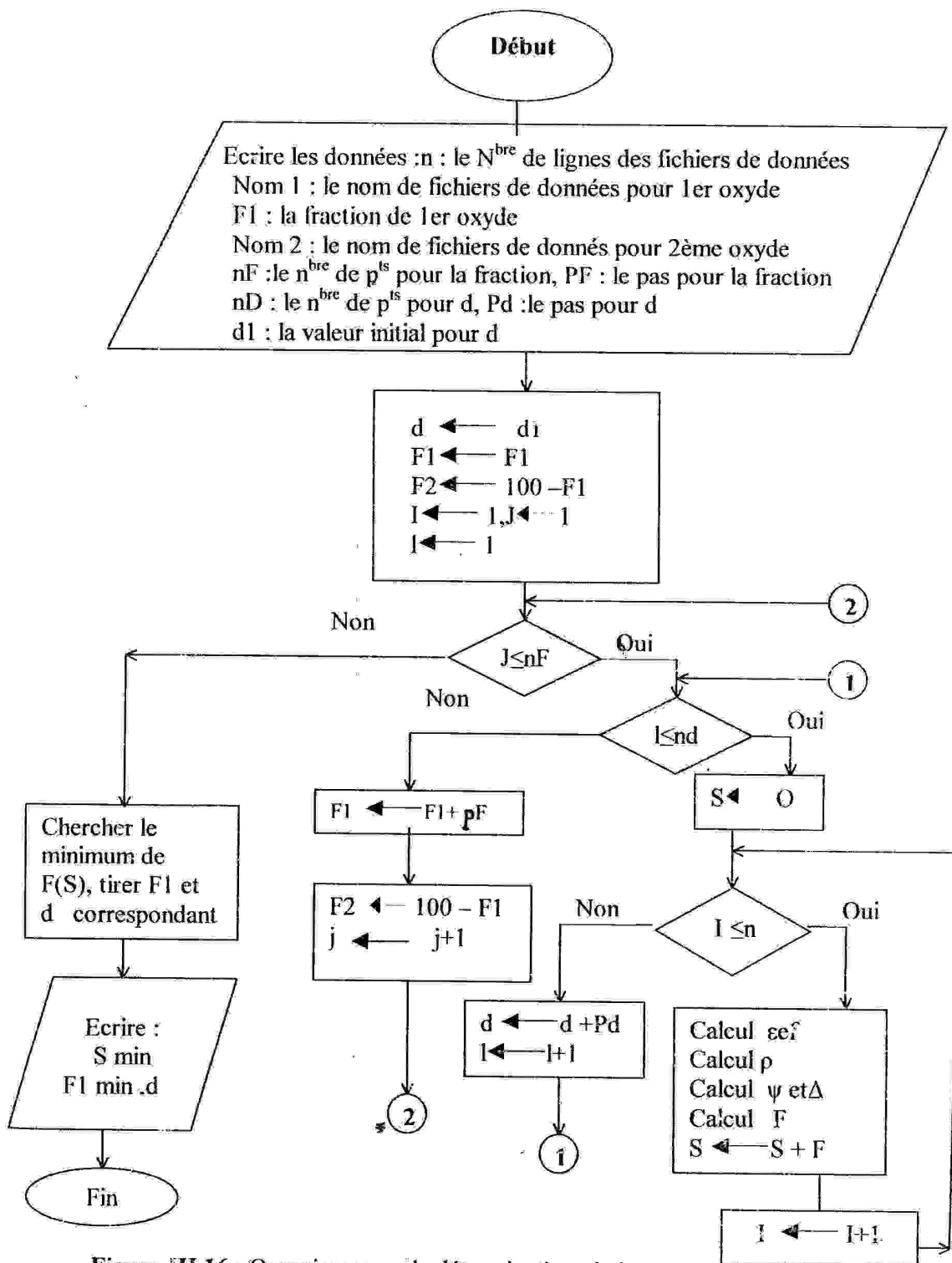
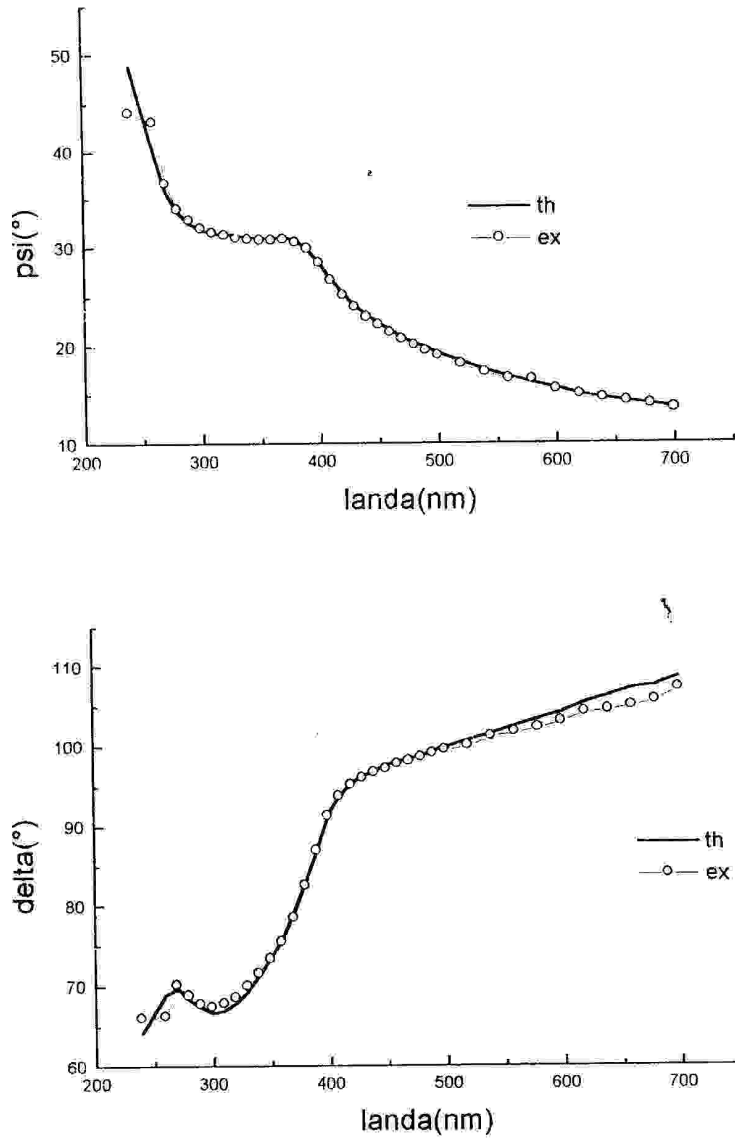


Figure III.16 : Organigramme de détermination de la composition et l'épaisseur du film pour un modèle : Air / film inhomogène / Substrat



**Figure III.17:** Spectres théoriques et expérimentaux pour l'oxyde anodique entier (modèle Air /oxyde superficiel / $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  / pseudo-substrat )

4-3- Détermination des indices  $n$  et  $k$ .

Notre programme ( organigramme fig. III.18 ) permettant la détermination des indices optiques  $n$  et  $k$  de l'oxyde à partir des mesures expérimentales  $\psi$  et  $\Delta$ .

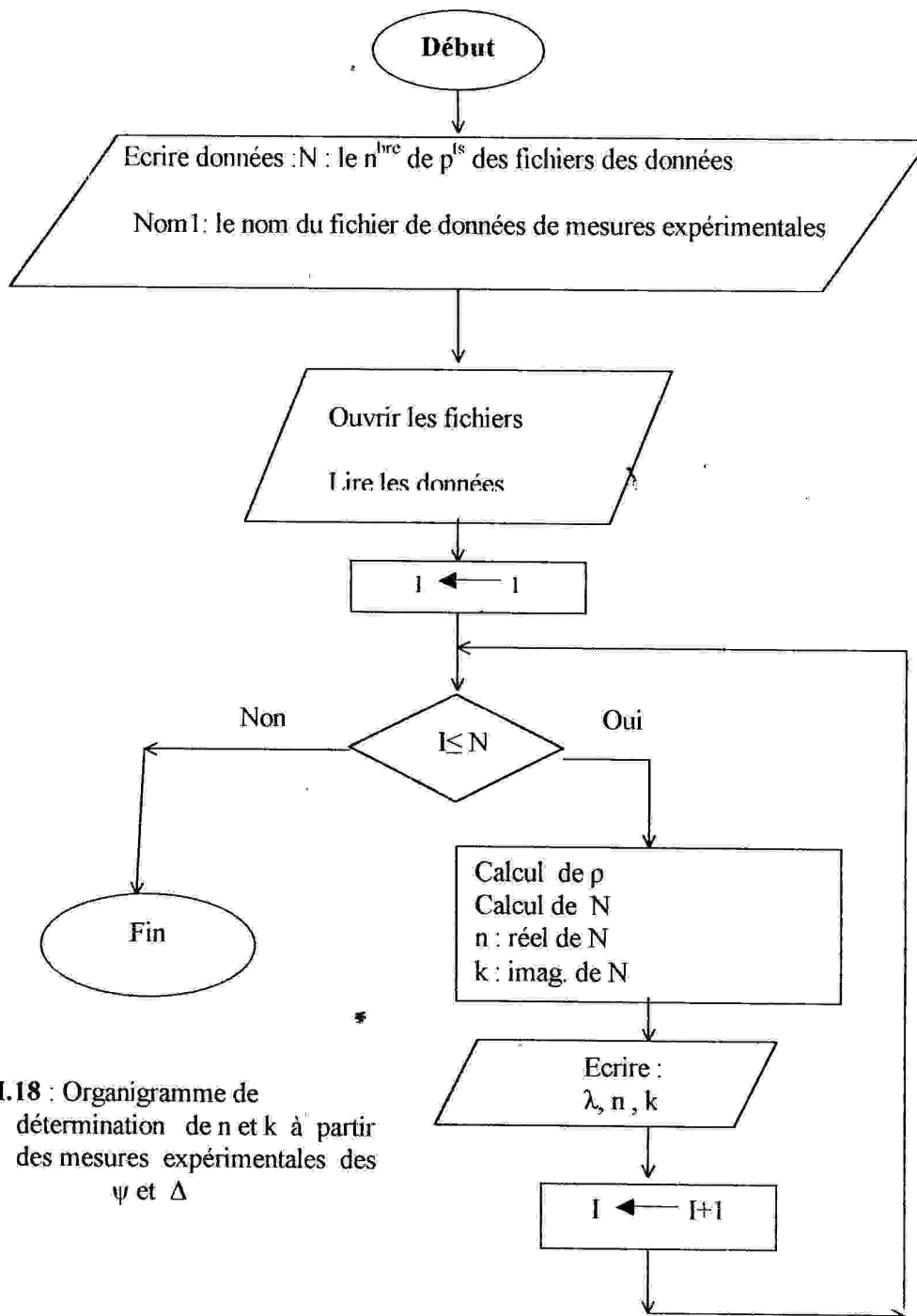


Figure III.18 : Organigramme de détermination de  $n$  et  $k$  à partir des mesures expérimentales des  $\psi$  et  $\Delta$

La figure III-19 montre les courbes de variation des indices  $n$  et  $k$  de la couche d'oxyde en fonction de la longueur d'onde.

On remarque que l'oxyde interfacial est complètement transparent sur tout le spectre. La largeur de la bande interdite  $E_g$  est donc supérieure à 5,2 eV, ce qui lui donne de bonnes propriétés diélectriques.

L'oxyde superficiel est absorbant vers 400 nm ce qui permet d'estimer la largeur de la bande interdite (3 eV environ). Ce résultat est en accord avec la valeur connue de  $E_g$  pour  $\text{In}_2\text{O}_3$  soit 3.1eV [25,36,37].

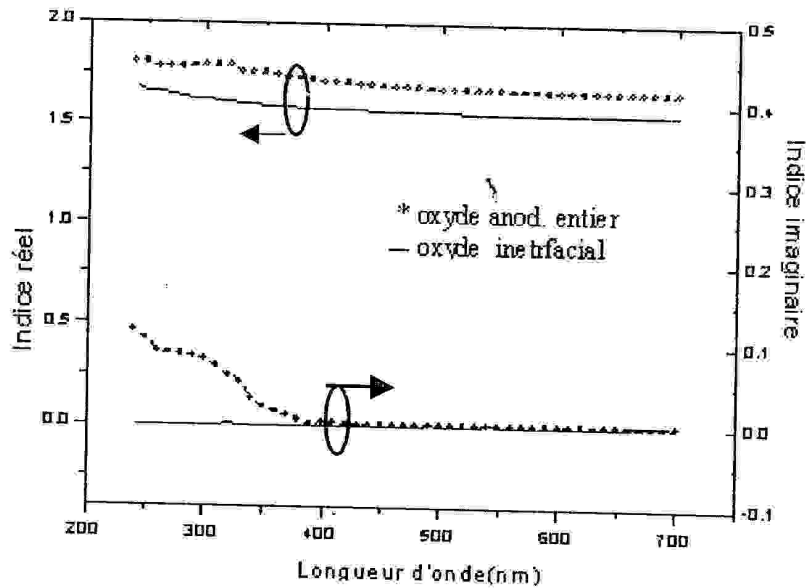


Figure III.19 : Indices réel et imaginaire de l'oxyde anodique entier et de l'oxyde interfacial.

### 5- Conclusion

L'étude de la surface d'InP oxydé anodiquement par l'ellipsométrie monochromatique, XPS et par spectro-ellipsométrie, montre l'inhomogénéité en volume de l'oxyde obtenu. La corrélation entre les deux techniques d'analyse conduit aux résultats suivants :

- La couche superficielle peu épaisse (4nm) riche en indium ( formée de  $\text{InPO}_4$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  hydratés ) absorbe les photons de longueurs d'onde inférieures à 400nm ce qui concorde avec la valeur de la bande interdite de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (3,1eV)[25,36].

- La couche interfaciale plus épaisse (18.3nm) formée de polyphosphate condensé non stœchiométrique proche de  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  est complètement transparente sur toute la gamme de longueurs d'onde utilisée ( $E_g > 5.2\text{eV}$ ).

- L'interface InP/oxyde anodique est faiblement rugueuse puisque 2nm de rugosité sont comparables aux 1 à 2nm observés pour une large gamme de traitements de surfaces connus ( $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ...)[15].

- L'inhomogénéité en volume de l'oxyde anodique a été déjà mentionnée dans plusieurs travaux. Elle est certainement liée à la présence du champ électrique pendant l'oxydation.

L'indium (plus électropositif) migre vers la surface (par processus lacunaire) pour s'oxyder. Son oxyde s'hydrate et se dissout partiellement.

Le phosphore (plus électronégatif) sera maintenu à l'interface pour former le polyphosphate riche en phosphore [26,31,35].

---

---

*Conclusión  
générale*

---

---

## Conclusion générale

L'utilisation des deux méthodes de caractérisation de l'état de la surface XPS et la spectroscopie ellipsométrique, ont permis d'étudier la nature complexe de l'oxyde obtenu par voie électrochimique sur le Phosphore d'Indium (InP).

A partir des modèles de simulation réalisés, les spectres ellipsométriques ont été exploités et ont permis de confirmer les résultats XPS tout en rajoutant des précisions sur la nature inhomogène de l'oxyde.

Les résultats obtenus se résument comme suit :

- L'oxyde anodique est inhomogène en profondeur probablement à cause du champ électrique qui règne au cours de l'oxydation.
- L'oxyde est riche en Indium en surface. Probablement un mélange d' $\text{InPO}_4$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  fortement hydraté qui absorbe les photons d'énergie supérieure à 3.1eV (vers 400nm) ce qui correspond à la largeur de la bande interdite de  $\text{In}_2\text{O}_3$ .
- A l'interface un polyphosphate condensé non stœchiométrique proche de  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  présente de bonnes propriétés diélectriques (bande interdite supérieure à 5.2eV) peut constituer un bon candidat pour la passivation de la surface fragile du phosphore d'indium.
- Une faible rugosité de l'ordre de 2nm d'épaisseur préconise une bonne qualité d'interface et permet donc des possibilités d'utilisation dans la technologie des composants électroniques à base de phosphore d'indium.

---

---

# Bibliographie

---

---

## Bibliographie

- [1] B. X. YANG, Y. ISHIKAWA, T. OZEKI and H. HASEGAWA: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp 1267-1272
- [2] D. BHATTACHARYYA, N. K. SAHOO, S. THAKUR and N. C. DAS: Vacuum N° 60 (2001) pp 419-424
- [3] J. RIVORY: Thin Solid Films N° 313-314 (1998) pp 333-340
- [4] C. ROBERT, L. BIDEUX, B. GRUZZA, T. LOHNER, M. FRIED, A. BARNA, K. SOMOGYI and G. GERGELY: Semicond. Sci. Technol. N° 12 (1997) pp 1429-1432
- [5] R. BRENOT, B. DREVILLON, P. BULKIN, P. ROCA CABARROCAS and R. VANDERHAGHEN : Appl. Surf. Sc. N° 154-155 (2000) pp 283-290
- [6] T. DJENIZIAN, G.I. SPROULE, S. MOISA, D. LANDHEER, X. WU, L. SANTINACCI, P. SCHMUKI and M.J. GRAHAM: Electrochimica Acta N° 00 (2002) pp 1-8
- [7] P.MARCUS: Méthodes usuelles de caractérisation de surface : D. DAVID et R. CAPLAIN : Ellipsométrie, EYROLLES, PARIS(1988) pp 141-152.
- [8] L.TARASSOV : Bases physiques de l'électronique quantique, MIR, MOUSCOU, (1979)
- [9] F.BERNOUX, J.P.PIEL, J.H.LECAT et J.L.STEHLÉ : Ellipsométrie, Technique de l'ingénieur, traitement et contrôle, France (1993)
- [10] N.KALITÉ EVSKI : Optique ondulatoire, MIR.MOUSCOU, (1980)
- [11] G.JUNGK, Thin solid films, n° 234 (1993) pp 428-431
- [12] E.TOUSSARERE and J.ZYSS, Thin solid films, n° 234 (1993) pp 432-438
- [13] J.M.FRIGERIO, Rapport interne, Laboratoire d'Optique des Solides, Université Pierre et Marie Curie, France .
- [14] H.H.HAMZA : Thèse de l'Ecole central Lyon, n° :14-89 (1989)
- [15] A.GAGNAIRE : Thèse de l'Université de CLAUDE-BERNARD Lyon, n° :33-86 (1986)
- [16] P.J.ROUSSEL, J.VANHELLEMONT and H.E.MAES : Thin solid films, n° 234 (1993) 423-427

- [17] P.MARCUS : Méthodes usuelles de caractérisation de surface :  
D. DAVID et R.CAPLAIN : Spectroscopie de photoélectron (ESCA),  
EYROLLES, PARIS(1988) pp 141-152.
- [18] T.M.DUC :Analyse de surface par ESCA principe et instrumentation, Technique  
de l'ingénieur, Méthodes des analyses, France (1993)
- [19] G.HOLLINGER : Spectrométries de photoélectrons :XPS ou ESCA et UPS,  
Technique de l'ingénieur, Méthodes des analyses, France (1993)
- [20] P.PERTOSA, G.HOLLINGER et L.PORTE :Les spectroscopies de photoélectron  
(XPS et UPS) et Auger, Rapport interne LYCEN/8765 ,Institut de Physique  
Nucléaire, Université Claude Bernard Lyon I (novembre 1987)
- [21] J.P.THOMAS :Analyse par rayons X induits par particules chargés (PIXE),  
Technique de l'ingénieur, Méthodes des analyses, France (1993)
- [22] P.CHEVALLIER :Détection et mesure des rayonnements nucléaires, Technique  
de l'ingénieur, France (1993)
- [23] T.M.DUC :Analyse de surface par ESCA analyse élémentaire et application,  
Technique de l'ingénieur, Méthodes des analyses, France (1993)
- [24] N.SHIBATA and H.IKOMA :Jpn. J.Appl.Phys.31 (1992) pp 3976-3980
- [25] Y.ROBACH :Thèse E.C.Lyon, n°:02-89 (1989)
- [26] J.VAN DE VAN, J.J.M.BINSMA and N.M.A.DE WILD:J.Appl.Phys.67(12)  
(1990) pp 7568-7570
- [27] P.LOUIS :Thèse d'état, E.C.Lyon, No.92-38 (1992)
- [28] D.KIKUCHI, Y.MATSUI and S.ADACHI :J.Electrochem.Soc.147(5).  
(2000) pp 1973-1978.
- [29] G.ALLINGER, D.GALLET and M.GENDRY, J.Appl.Phys.Lett 59(13)  
(1991) pp 1617-1618
- [30] M.P.BESLAND, P.LOUIS, Y.ROBACH and J.JOSEPH :J.Appl.Surface Science.  
56(58) (1992) pp 846-854
- [31] R.R.SUMATHI, N.DHARMARASU, S.ARULKUMARAN, P.JAYAVEL and  
J.KUMAR :J. Electron. Mater, Vol.27, No.12 (1998) pp 1358-1361
- [32] J.JOSEPH: Oxides and oxide films journal, Vol.6 (1981) pp 85-139

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [33] M.P.BESLAND, Y.ROBACH and J.JOSEPH :J.Electrochem.Soc. Vol.140, No.1  
(1993) pp 104-108
- [34] P.SCHMUKI, G.I.SPROULE, J.A.BARDWELL, Z.H.LU and M.J.GRAHAM :  
J. Appl.Phys. 79(9) (May 1996) pp 7303-7310
- [35] Y.ROBACH, M.PIANER, C.DE VILLENEUVE and L.PORTE :  
J.Appl. Phys.Lett 61(21) (November 1992) pp 2551-2553
- [36] H.K.MULLER , Phys. Sol, n° 27 (1968) p723
- [37] Y.ROBACH, A.GAGNAIRE, J.JOSEPH, E.BERGIGNAT and G.HOLLINGER :  
Thin Solid Films, n°162 (1988) pp81-88

---

---

*Annexe*

---

---

## Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction de l'InP

Longueur d'onde(nm)	n	k
700	3.4764	0.2548
680	3.487	0.2813
660	3.5096	0.2945
640	3.5316	0.3078
620	3.5537	0.308
600	3.5647	0.3343
580	3.5978	0.3475
560	3.6508	0.3608
540	3.6728	0.4005
520	3.717	0.4402
500	3.7942	0.5064
490	3.8273	0.5462
480	3.8715	0.5594
470	3.9267	0.6124
460	3.9929	0.6786
450	4.0591	0.7183
440	4.1364	0.8084
430	4.2445	0.9143
420	4.3218	1.1103
410	4.4109	1.3381
400	4.399	1.693
390	4.0481	2.0479
380	3.706	2.2068
370	3.4764	2.1804
360	3.2447	2.0479
350	3.1564	1.9314
340	3.1233	1.8122
330	3.0924	1.7725
320	3.1034	1.7592
310	3.1234	1.7195
300	3.2115	1.746
290	3.366	1.8254
280	3.5757	2.0876
270	3.7722	2.5114
260	3.2005	3.4994
240	1.6069	3.1842

Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction de l' $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ 

Longueur d'onde(nm)	n	k
700	1.5483	0
680	1.5476	0
660	1.5476	0
640	1.5483	0
620	1.5489	0
600	1.55	0
580	1.5503	0
560	1.5522	0
540	1.5542	0
520	1.5555	0
500	1.5587	0
490	1.5594	0
480	1.5595	0
470	1.5614	0
460	1.5627	0
450	1.564	0
440	1.566	0
430	1.568	0
420	1.5693	0
410	1.572	0
400	1.5739	0
390	1.5759	0
380	1.5779	0
370	1.5819	0
360	1.5845	0
350	1.5884	0
340	1.5937	0
330	1.5977	0
320	1.6036	0
310	1.6082	0
300	1.6136	0
290	1.6233	0
280	1.6313	0
270	1.6399	0
260	1.6485	0
240	1.6709	0

Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du pseudo-substrat :  
InP +2nm de rugosité (50%In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 50%InP)

Longueur d'onde(nm)	n	k
700	3.4632	0.3687
680	3.4632	0.379
660	3.4823	0.379
640	3.4919	0.3893
620	3.511	0.4099
600	3.5301	0.4511
580	3.5569	0.482
560	3.5856	0.5129
540	3.6238	0.552
520	3.6717	0.6035
500	3.7291	0.6653
490	3.7673	0.7168
480	3.7864	0.7374
470	3.8343	0.7889
460	3.8917	0.861
450	3.949	0.9228
440	3.9949	1.0155
430	4.0619	1.1268
420	4.1288	1.3225
410	4.1575	1.5779
400	4.0715	1.8972
390	3.7004	2.1321
380	3.3866	2.2454
370	3.1475	2.163
360	2.9869	2.0208
350	2.9199	1.9178
340	2.8816	1.856
330	2.853	1.8045
320	2.8625	1.7839
310	2.9008	1.7633
300	2.939	1.7839
290	3.0634	1.8663
280	3.1858	2.0703
270	3.2623	2.4823
260 *	2.633	3.1168
240	1.4718	2.7274

Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction de l' $\text{In}_2\text{O}_3$ 

Longueur d'onde(nm)	n	k
700	1.9267	0
680	1.9276	0
660	1.9267	0
640	1.9295	0
620	1.932	0
600	1.9335	0
580	1.9387	0
560	1.9412	0
540	1.9492	0
520	1.9519	0
500	1.9586	0
490	1.9651	0
480	1.9746	0
470	1.9771	0
460	1.9838	0
450	1.9943	0
440	2.001	0
430	2.0103	0.0042
420	2.021	0.0073
410	2.0314	0.0131
400	2.0409	0.0145
390	2.0541	0.0056
380	2.0713	0.022
370	2.0913	0.0441
360	2.114	0.0619
350	2.1391	0.0796
340	2.1775	0.1045
330	2.2134	0.1591
320	2.2439	0.2211
310	2.2414	0.2713
300	2.1947	0.3081
290	2.1603	0.3331
280	2.1444	0.3522
270	2.1284	0.361
260	2.1217	0.3804
240	2.1337	0.4112

Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction de l'InPO<sub>4</sub>

Longueur d'onde(nm)	n	k
700	1.49466	0
680	1.49466	0
660	1.49466	0
640	1.49466	0
620	1.49469	0
600	1.49466	0
580	1.49533	0
560	1.49700	0
540	1.49820	0
520	1.49823	0
500	1.49823	0
490	1.49823	0
480	1.49823	0
470	1.49825	0
460	1.49840	0
450	1.49860	0
440	1.49900	0
430	1.49900	0
420	1.50000	0
410	1.50200	0
400	1.50800	0
390	1.51000	0
380	1.51200	0
370	1.51900	0
360	1.52279	0
350	1.52627	0
340	1.53320	0
330	1.53665	0
320	1.54353	0
310	1.55380	0
300	1.56061	0
290	1.57076	0
280	1.58474	0
270	1.59120	0
260	1.60470	0
240	1.65090	0.0352

Valeurs  $\Psi$  et  $\Delta$  expérimentales pour l'oxyde anodique  
directement après oxydation (prof A)

Longueur d'onde(nm)	$\Psi(^{\circ})$	$\Delta(^{\circ})$
700	13.442	107.092
680	13.874	105.578
660	14.188	104.861
640	14.539	104.38
620	14.904	104.134
600	15.426	102.96
580	16.426	102.152
560	16.53	101.582
540	17.176	101.078
520	18.061	99.923
500	18.938	99.389
490	19.465	98.961
480	19.979	98.498
470	20.6154	98.012
460	21.289	97.676
450	22.09	97.066
440	22.886	96.605
430	23.932	95.92
420	25.1	95.101
410	26.568	93.662
400	28.333	91.246
390	29.781	86.887
380	30.451	82.474
370	30.727	78.408
360	30.65	75.413
350	30.658	73.278
340	30.737	71.477
330	30.894	69.975
320	31.185	68.536
310	31.457	67.869
300	31.907	67.377
290	32.752	67.701
280	33.895	68.776
270	36.629	70.136
260	43.088	66.263
240	47.157	64.184

Valeurs  $\Psi$  et  $\Delta$  expérimentales pour l'oxyde anodique  
Dissout 30 secondes dans HF 0.01% (prof D)

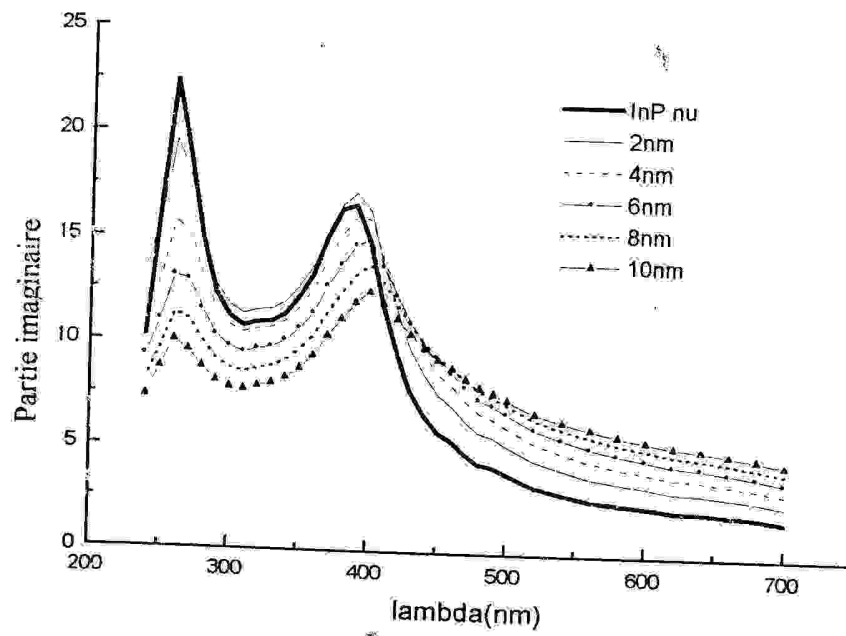
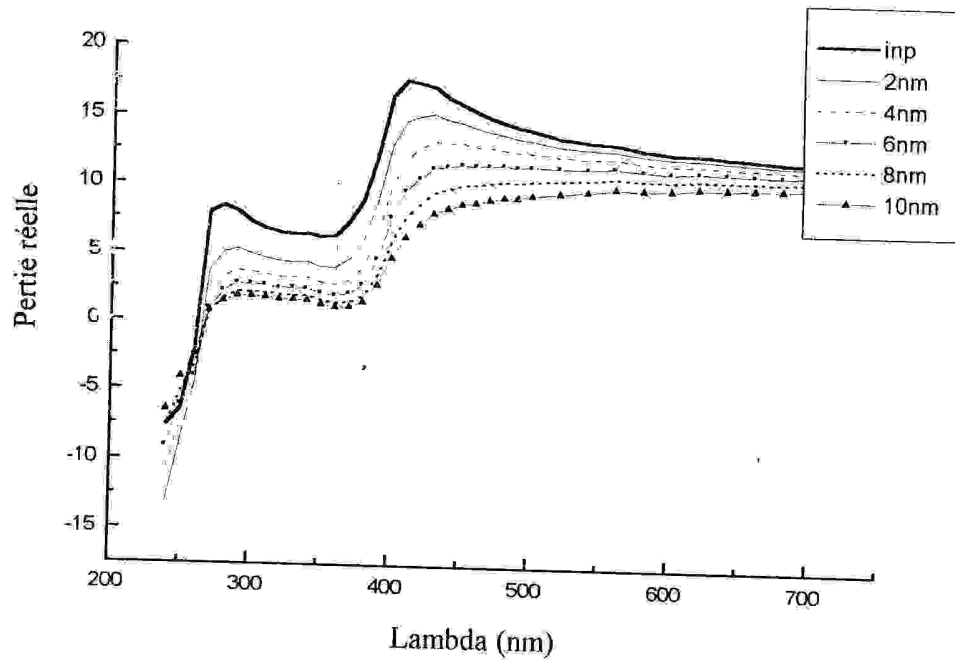
Longueur d'onde(nm)	$\Psi(^{\circ})$	$\Delta(^{\circ})$
700	12.952	110.466
680	13.304	108.923
660	13.784	108.235
640	13.947	108.05
620	14.304	107.683
600	14.763	106.845
580	15.344	105.841
560	15.832	105.352
540	16.458	105.021
520	17.317	104.322
500	18.213	103.697
490	18.658	103.194
480	19.206	102.778
470	19.776	102.53
460	20.435	101.902
450	21.202	101.439
440	22.073	101.005
430	23.045	100.39
420	24.272	99.412
410	25.701	98.322
400	27.449	95.692
390	28.872	91.18
380	29.462	86.901
370	29.637	82.624
360	29.52	79.801
350	29.463	77.809
340	29.519	76.123
330	29.641	74.954
320	29.831	73.802
310	30.108	73.207
300	30.557	73.098
290	31.225	73.684
280	32.484	74.72
270	34.871	75.989
260	38.364	74.261
240	44.479	65.778

Valeurs  $\Psi$  et  $\Delta$  expérimentales pour l'oxyde anodique  
Dissout 1 minute dans HF 0.01% (prof E)

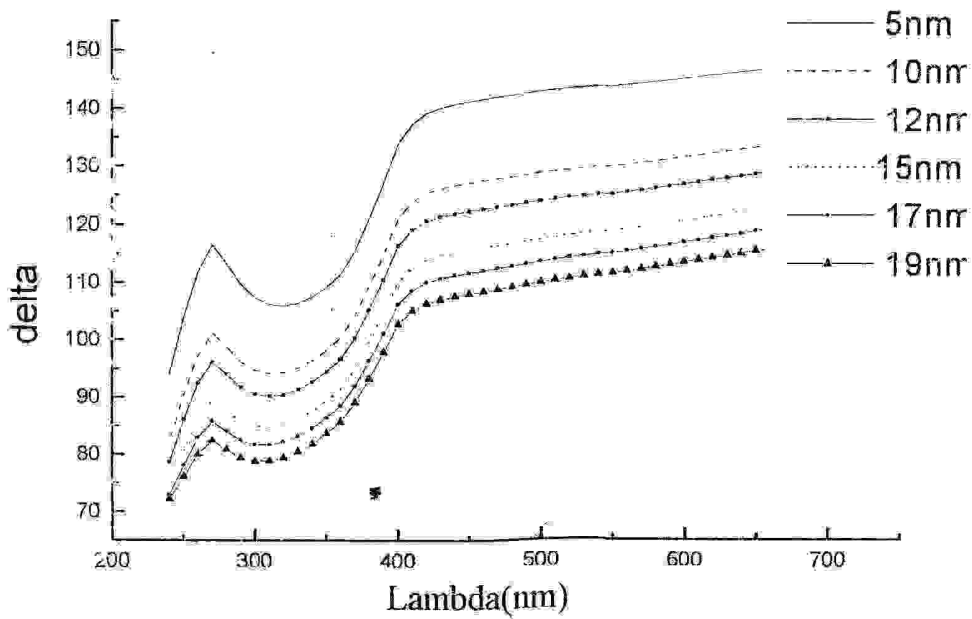
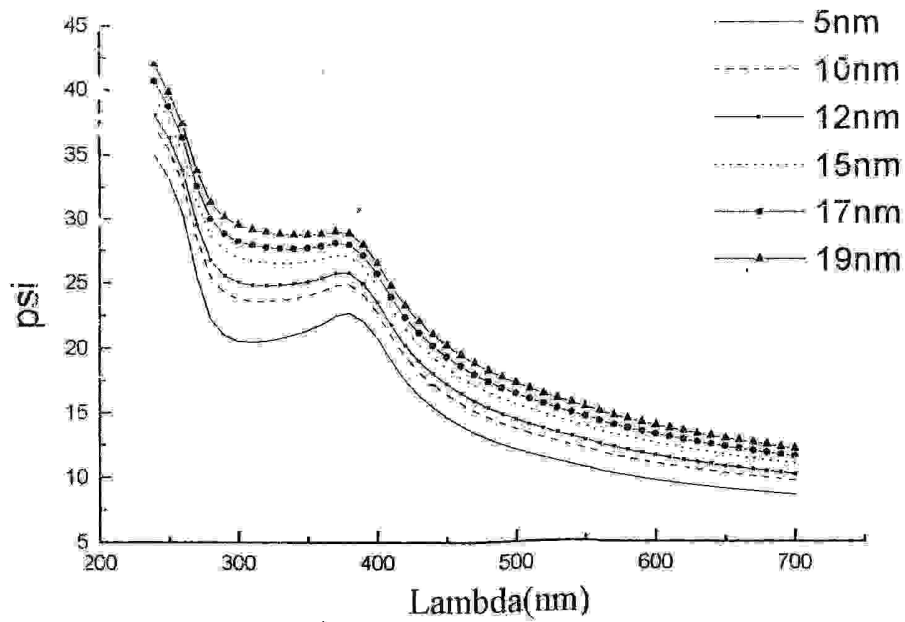
Longueur d'onde(nm)	$\Psi(^{\circ})$	$\Delta(^{\circ})$
700	12.329	113.528
680	12.654	112.323
660	12.958	112.107
640	13.237	111.901
620	13.545	111.364
600	14.025	110.452
580	14.522	109.587
560	15.087	109.228
540	15.676	108.991
520	16.482	107.82
500	17.338	107.312
490	17.774	107.211
480	18.339	106.796
470	18.87	106.396
460	19.566	106.024
450	20.3	105.641
440	21.159	105.169
430	22.147	104.566
420	23.319	103.619
410	24.749	102.317
400	26.567	99.713
390	27.95	94.983
380	28.539	90.577
370	28.669	86.065
360	28.424	83.311
350	28.375	81.321
340	28.353	79.705
330	28.47	78.341
320	28.589	77.495
310	28.845	76.782
300	29.214	76.892
290	29.915	77.606
280	31.13	78.848
270	33.593	80.009
260	37.14	77.512
240	41.621	68.861

Valeurs  $\Psi$  et  $\Delta$  expérimentales pour l'oxyde anodique  
Dissout 2 minutes dans HF 0.01% (prof I)

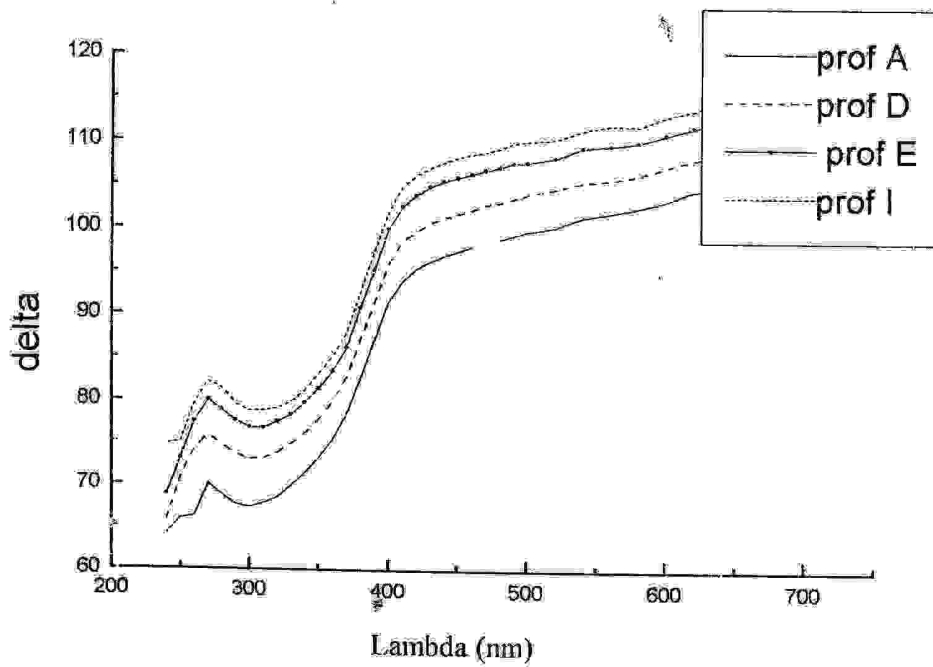
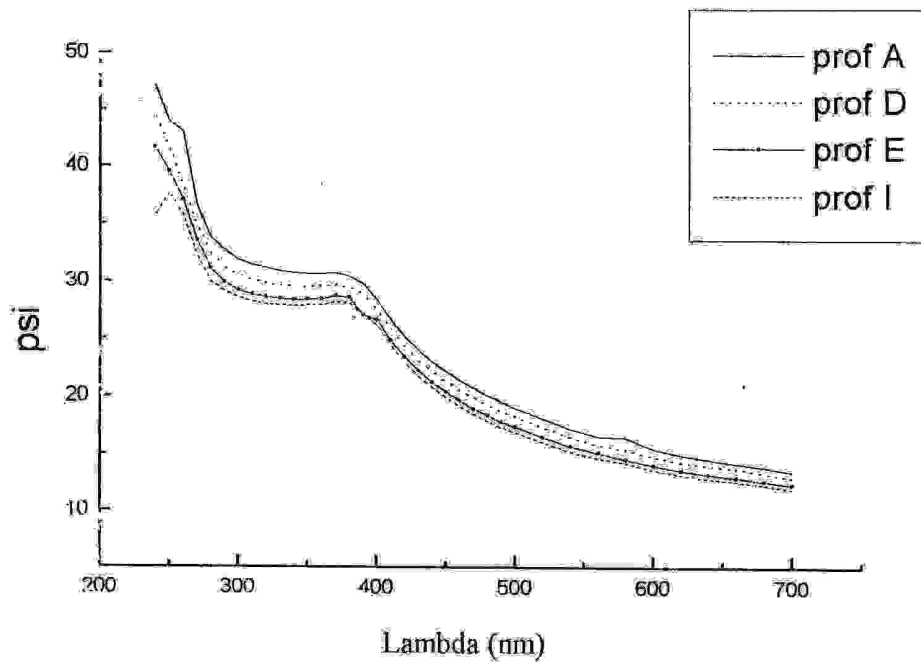
Longueur d'onde(nm)	$\Psi(^{\circ})$	$\Delta(^{\circ})$
700	11.978	115.608
680	12.32	114.622
660	12.633	114.391
640	12.852	114.32
620	13.181	113.332
600	13.622	112.607
580	14.213	111.41
560	14.61	111.58
540	15.206	110.981
520	16.055	109.946
500	16.857	109.731
490	17.281	109.554
480	17.813	108.91
470	18.441	108.493
460	19.075	108.245
450	19.844	107.898
440	20.695	107.311
430	21.67	106.717
420	22.818	105.883
410	24.349	104.595
400	26.118	101.715
390	27.467	97.129
380	28.071	92.455
370	28.191	87.781
360	27.87	85.051
350	27.845	83.064
340	27.792	81.104
330	27.896	79.832
320	27.992	79.09
310	28.195	78.851
300	28.608	78.787
290	29.116	79.588
280	29.985	81.394
270	32.301	82.226
260	35.797	79.622
240	35.665	74.883



Constante diélectrique  $\epsilon$  pour l'InP nu et un pseudo-substrat pour différentes épaisseurs de rugosité



L'influence de l'épaisseur sur spectres  $\psi(\lambda)$  et  $\Delta(\lambda)$   
pour le modèle : (Air/  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ / InP)



Spectres ellipsométriques expérimentaux  
relevés après chaque étape de dissolution  
de l'oxyde anodique.