

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Mr. HAMMADI Mohamed
Et
Mr. SELMOUNE Belkacem

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Technologie et physique des couches minces nano-structurées

Thème :

Interface métal/semi conducteur:
Semi conducteur magnétique dilué (DMS)

Soutenue le : 13 juin 2016

Devant le jury :

Mr. SENOUCI Djamel Eddine

MCB

président

PROMOTION 2016/2017

Mr. HALLES Lahdjel

MAA

Examineur

Mr. ZERROUKI Miloud

MCA

Encadreur

Liste des acronymes :

- **AES** : Auger Electron Spectroscopy (Spectroscopie des électrons Auger).
- **DMS** : Diluted Magnetic Semiconductors (Semi-conducteur magnétiques dilués).
- **RHEED** : Reflection High Energy Electron Diffraction (Diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion)
- **LEED ou DEI** : Low Energy Electron Diffraction (Diffraction d'électrons lents).
- **ESCA** : (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).
- **UPS** : Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (Spectroscopie de Photoémission ultraviolette).
- **XPS** : X-ray Photoemission Spectroscopy (Spectroscopie de photoémission X).
- **EXAFS** : (Extended X-ray Absorption Fine Structure).
- **XANES** : (X-ray Absorption Near Edge Structure).
- **TEY** : Total Electron Yield).
- **UHV** : Ultra high vacuum (l'ultravide).
- **XHV** : Extreme high vacuum.
- **UV** : Ultra violet .
- **CMA** : Cylindrical Mirror Analyzer (Analyseur à miroirs cylindriques)
- **(CEM)** : multiplicateur d'électrons (un channeltron).
- **MBE** : Molecular Beam Epitaxy (Epitaxie par jets moléculaires).
- **STM** : Scanning Tunneling Microscopy (Microscopie à effet tunnel).
- **XRD** : X-Ray Diffraction (Diffraction de rayons X).

Table de matière

Introduction	1
Chapitre I : Techniques d'analyse	
I.1. Spectroscopie d'Electrons Auger (AES)	2
I-1.1. Principe de l'émission Auger	2
I-2. Diffraction d'électrons	3
I-3. Diffraction d'électrons lents (DEL)	3
I-4. La photoémission	5
I-4.1 Introduction	5
I-4.2. Principe.....	6
I-5. Spectroscopie EXAFS de surface.....	7
I-5.1. Approximation de la diffusion simple.....	10
I-5.2. Perte inélastique	11
I-5.3. Désordre structural et agitation thermique	12
I-5.4. Diffusion multiple	13
I-5.5. Acquisition et analyse des spectres EXAFS.....	13
Chapitre II : Outils expérimentaux	
II.1. Chambre expérimentale (bâti)	15
II.2. Ultra vide et système de pompage.....	16
II.2.1. Ultra vide.....	16
II.2.2. Système de pompage et contrôle du vide	18
II-2.2.1. Pompe primaire	18
II-2.2.2. Pompe turbo-moléculaire (débit 1000 l/s)	19
II-2.2.3. Pompe ionique (débit 400 l/s).....	19
II-3. Contrôle du vide.....	20
II-3.1. Jauge Bayard-Alpert	20
II-3.2. Jauge Penning ou jauge à cathode froide	21
II-3.3. Balance à quartz	21
II-4. Spectromètre Auger	22
II-5. Diffractomètre DEL	25
II-6. Dispositif de photoémission.....	27
II-7. Rayonnement synchrotron	28

Table de matière

Chapitre III : Interface métal / Semi conducteur

III.1. Préparation de la surface propre.....	31
III.2. Croissance des échantillons par MBE.....	32
III.3. Technique MBE	33
III.3.1. Homoépitaxie	34
III.3.2. Hétéroépitaxie	34
III.4. Principe de la MBE	35
III.5. Modes de croissance	36
III.5.1. Le mode de croissance bidimensionnel (2D)	36
III.5.2. Le mode de croissance tridimensionnel (3D)	37
III.5.3. Un mode mixte.....	37

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. Résultats Auger	38
IV.1. La surface propre	38
IV.2. Dépôt de Mn à la température ambiante.....	39
IV.3. Dépôt de Mn à $T_S = 200^\circ\text{C}$	43
V. Résultats de la photoémission	50
VI. Résultats EXAFS	56
Conclusion	59

Introduction

Les semi-conducteurs magnétiques dilués ou Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) ont suscité beaucoup d'intérêt auprès des chercheurs ces dernières années grâce à leurs propriétés remarquables. En effet, ces matériaux peuvent ouvrir un champ d'application nouveau qu'on appelle la spintronique. On peut citer quelques exemples d'application comme : FET (spin polarised field effect transistor), interrupteur de spin dipolaire, composants de détection et d'injection de spin...etc. Ces matériaux peuvent être obtenus en incorporant un élément magnétique, comme le manganèse par exemple dans la structure des semi-conducteur III-V. Dans certaines conditions, les atomes de l'élément magnétique apportent au semi-conducteur des propriétés magnétiques. Mais, l'obstacle majeur dans la fabrication de ce type de matériaux est le degré de dilution du métal dans le semi-conducteur. En effet ce dernier doit être très faible (de l'ordre de 2%). Dans ces conditions, les atomes du métal comme dans le cas du manganèse, jouent un rôle à la fois d'accepteurs et d'ions métalliques. On peut donc contrôler la magnétisation par l'injection des porteurs. Cette nouvelle propriété présente un intérêt particulier puisque on peut utiliser le spin de l'électron dans la conception du composant magnétique.

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de l'interaction de certains métaux avec des semi conducteur en particulier InAs, GaAs. Mais, le magnétisme induit par les porteurs dans les DMS reste mal compris.

Dans ce travail nous nous intéressons au dépôt par MBE du manganèse sur le semi-conducteur InSb et nous essayons de comprendre leur interaction à l'aide des techniques d'analyse comme la spectroscopie Auger, la photoémission et la diffraction d'électrons lents. Ce mémoire est ainsi divisé en quatre chapitres. Le chapitre I est consacré aux techniques d'analyse à savoir la spectroscopie d'électrons Auger, la diffraction d'électrons lents et la spectroscopie de photoémission de niveaux de cœur. L'EXAFS de surface est aussi abordé. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons l'appareillage comme la chambre expérimentale (bâti), le système de pompage, le diffractomètre DEL, le dispositif de photoémission et le rayonnement synchrotron. L'interface métal/semi-conducteur constitue le chapitre III où nous parlons aussi de la technique de croissance MBE et les modes de croissance. Enfin, dans le chapitre IV, nous présentons les résultats et leurs analyses.

I.1. Spectroscopie d'Electrons Auger (AES)

La technique AES (*Auger Electron Spectroscopy*) est l'une des techniques les plus adaptées à l'étude et à l'analyse chimique des surfaces des matériaux solides. Elle est décrite par l'émission d'un électron résultant d'une désexcitation des niveaux énergétiques d'un matériau lors de son ionisation par des électrons ou des rayons X d'énergie suffisante [01].

L'effet électronique mis en évidence par Pierre Auger en 1926 [02] est un processus d'auto ionisation des atomes, qui conduit à l'émission d'un électron, appelé électron Auger. Son énergie dépend uniquement de l'atome émetteur. Ainsi, la spectroscopie Auger permet de déterminer la composition chimique d'une surface.

I-1.1. Principe de l'émission Auger

Lorsqu'un faisceau primaire (photon, ion) suffisamment énergétique interagit avec un atome de l'échantillon, un électron d'un niveau de cœur (niveau K par exemple) est éjecté. L'atome se trouve donc dans un état excité et tend à se désexciter. La lacune électronique ainsi créée va être comblée par un électron d'une couche supérieure (couche L₁ par exemple). L'excès d'énergie ($E_K - E_{L1}$) peut, soit être émis sous forme d'un photon : c'est la fluorescence X [03], soit servir à éjecter un électron d'une couche supérieure (couche L₂₃) : c'est l'émission Auger [04] (figure I.1).

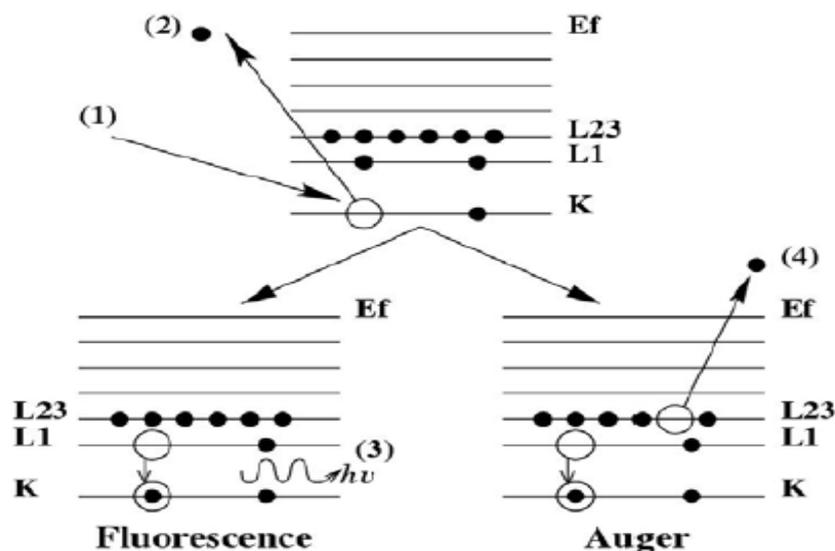


Figure I-1 : Schéma de l'effet Auger et de la fluorescence X.

(1) électron incident, (2):électron éjecté, (3): photon X, (4):électron Auger.

Techniques d'analyse

L'énergie cinétique de l'électron Auger correspondant à la transition KL_1L_{23} est donnée par:

$$E_C = E_K - E_{L1} - E_{L_{23}} - \phi$$

E_K et E_{L1} sont les énergies de liaisons des électrons des couches K et L_1 et $E_{L_{23}}$ représente l'énergie de liaison en présence du trou dans la couche L_{23} , ϕ est le travail de sortie du matériau.

La désexcitation par émission Auger ou par voie radiative dépend du numéro atomique Z. L'effet Auger est prépondérant pour les éléments légers alors que la fluorescence X est dominante pour les éléments lourds.

I-2. Diffraction d'électrons

La diffraction d'électrons permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces. Cette technique est basée sur l'aspect ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. Pour pouvoir caractériser la surface, on utilise un faisceau d'électrons de faible énergie cinétique ($50 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$) ce qui correspond à un libre parcours moyen de l'ordre de la distance interatomique (quelques angströms), comme dans le cas de la diffraction d'électrons lents (DEL).

On peut aussi utiliser des électrons avec une grande énergie ($E_C > 1 \text{ keV}$) comme dans le cas du RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction) mais en émission rasante. La géométrie de cette technique permet alors de suivre en temps réel l'évolution de la structure de surface au cours de la croissance de films minces.

I-3. Diffraction d'électrons lents (DEL)

La diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction) est basée sur le même principe que celui de la diffraction des rayons X [05] (figure I-2). Comme à trois dimensions (3D), les études de structure cristalline à 2D par diffraction reposent sur les effets d'interférences cohérentes entre les ondes diffusées par le réseau périodique qui produisent des pics à des positions définies par la loi de Bragg.

Expérimentalement, on envoie un faisceau d'électrons monocinétique sur la surface de l'échantillon. Ce faisceau électronique est assimilé à une onde plane monochromatique de vecteur d'onde k_i . L'énergie d'un électron est reliée à sa longueur d'onde donnée par la relation de Louis De Broglie :

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{150.42/E(\text{eV})}$$

Techniques d'analyse

Dans le cas de la diffraction, les électrons sont réfléchis sans perte d'énergie ($k_d = k_i$). Le phénomène d'interférence ne peut avoir lieu que si les ondes diffractées par les atomes du cristal sont en phase (conservation du vecteur d'onde parallèle à la surface $k_{d\parallel} = k_{i\parallel} + g_{hk}$). Ces électrons diffractés sont récupérés sur un écran hémisphérique fluorescent, et donne ainsi selon la position de l'écran, une représentation du réseau réciproque de la surface de l'échantillon, ce qui permet de remonter à sa structure cristallographique.

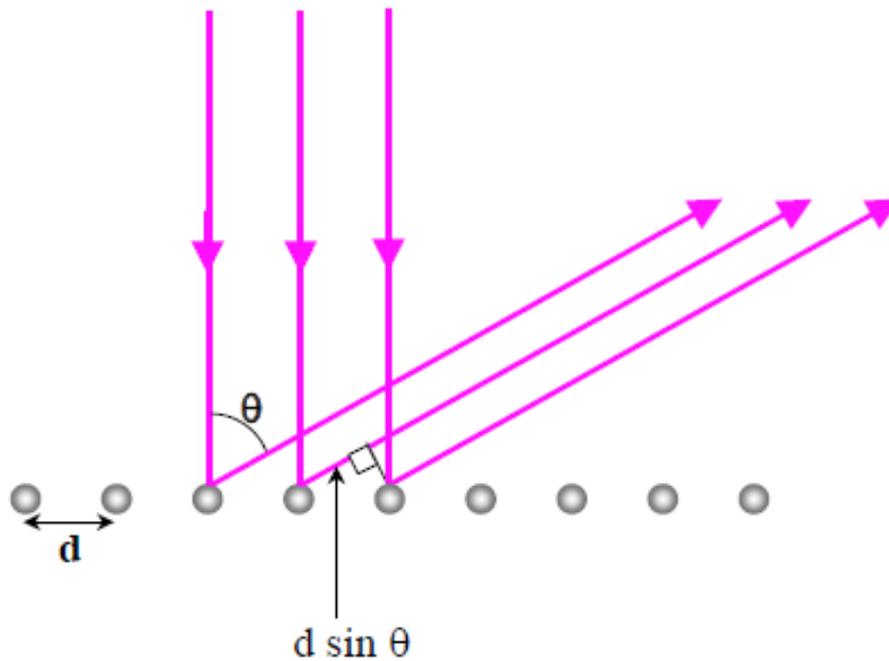


Figure I-2 : Schéma du principe de diffraction selon la loi de Bragg : $2d \sin \theta = n \lambda$. Où λ est la longueur d'onde du faisceau primaire.

La condition de diffraction est représentée par la construction de la sphère d'Ewald. En effet, les taches de diffraction peuvent avoir lieu sur une sphère de rayon k ($k_i = k_d = k$) lorsque celle-ci intercepte un nœud du réseau réciproque du cristal défini par g_{hk} . Nous montrons dans La figure I-3 un schéma du principe de la diffraction d'électrons lents sur un réseau bidimensionnel.

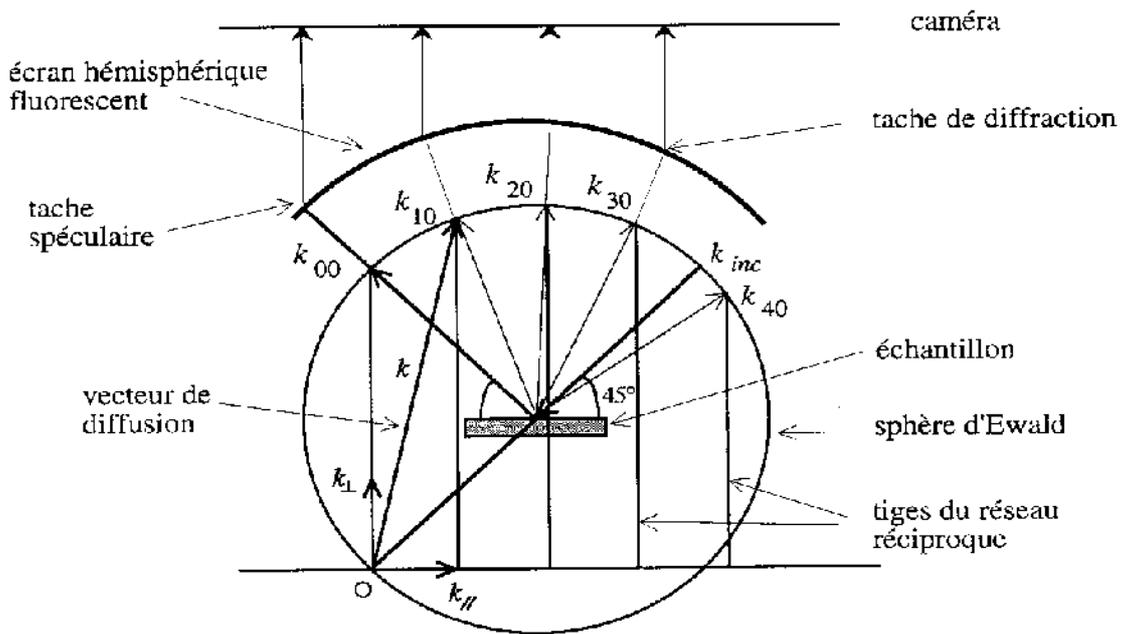


Figure I-3: Construction de la sphère d'Ewald dans le cas du DEL en incidence normale. Le réseau réciproque est constitué par des lignes (hkl) perpendiculaires à la surface de l'échantillon.

L'analyse des clichés de diffraction DEL nous renseigne sur :

- 1- la reconstruction de surface.
- 2- la présence de marches périodiques ou aléatoires sur la surface. Dans le premiers cas, on observe des dédoublements de taches. Le deuxième cas conduit à un allongement des taches dans une direction perpendiculaire à la direction du bord des marches.

I-4. La photoémission

I-4.1 Introduction

Les matériaux ont la propriété d'émettre des électrons lorsqu'ils sont illuminés par un rayonnement électromagnétique dont l'énergie est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans l'échantillon. Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet photo électrique. Ce phénomène a été expliqué par A. Einstein en 1905 en énonçant une relation liant l'énergie de la source excitatrice, l'énergie de liaison de l'électron et son énergie cinétique après extraction du matériau.

Cette relation correspond à la conservation d'énergie :

$$h\nu = E_l + E_c +$$

Techniques d'analyse

où, h représente l'énergie du photon, E_l l'énergie de liaison de l'électron, E_c l'énergie cinétique du photoélectron et ϕ le travail de sortie du matériau.

La connaissance de l'énergie cinétique du photoélectron et du travail de sortie du matériau conduit à la détermination de l'énergie de liaison de l'électron dans le solide. C'est ce phénomène qui est à l'origine des diverses techniques de spectroscopie de photoélectrons. Ces techniques ne sont apparues que vers les années 1970 et ont valu à Kai Siegbahn le prix Nobel de physique en 1981 pour sa contribution à l'élaboration de l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) qui regroupe différentes techniques de photoémission telle que UPS (Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy) et XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

I-4.2. Principe

Le principe de la photoémission est basé sur l'envoi d'un faisceau de photons (faisceau incident) sur un échantillon et de faire l'analyse de la distribution en énergie des photoélectrons émis. Trois grandeurs sont mesurables pour les photoélectrons :

- i) l'énergie.
- ii) l'impulsion.
- iii) le spin.

Dans le cas de la photoémission résolue en angle, liée aux quantités i) et ii), on envoie un rayonnement sur un échantillon et les photoélectrons émis sont détectés en fonction de leur direction (θ , ϕ) par rapport à la surface de l'échantillon et de leur énergie cinétique. (Figure I-4).

Utilisant la conservation du vecteur d'onde k , on peut accéder à la dispersion de l'énergie des électrons $E(\mathbf{k})$. La composante du vecteur d'onde parallèle à la surface est conservée dans le processus de photoémission. [06]

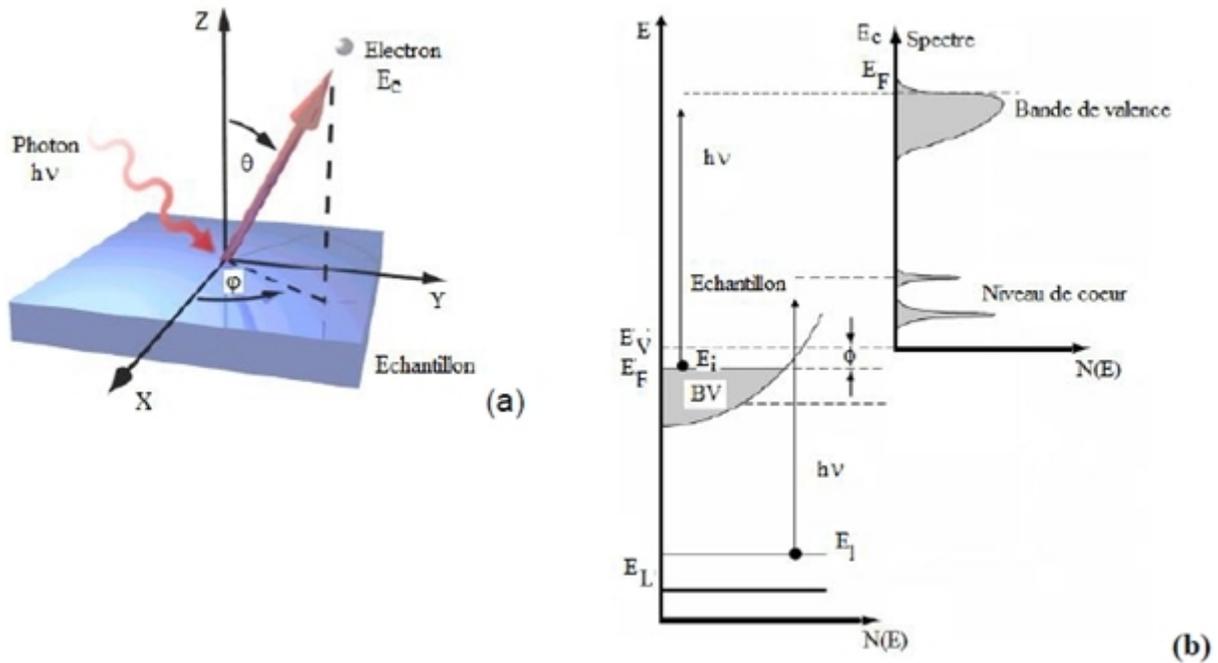


Figure I-4: (a) géométrie de la photoémission résolue en angle, (b) schéma des niveaux d'énergie décrivant la photoémission.

I-5. Spectroscopie EXAFS de surface

La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique d'absorption des rayons X. Elle consiste à mesurer le coefficient d'absorption autour d'un seuil d'absorption d'un élément donné en fonction de l'énergie des photons incidents. Le spectre ainsi obtenu présente juste après le seuil, des oscillations appelées EXAFS ou spectre d'interférence. Ces oscillations sont le résultat des interférences entre deux ondes associées à un électron : une, qui est émise par un atome qu'on appelle atome central et une onde rétrodiffusée par un atome voisin. Cette technique est chimiquement sélective et sensible à l'ordre local.

Soit un faisceau de photons monocinétique d'énergie h et d'intensité I_0 qui interagit avec un échantillon d'épaisseur x . Une partie de ce faisceau de photons est absorbée (Figure I-5), l'autre est transmise (I). Les deux intensités sont reliées par la loi de Beer – Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

Où : μ : est le coefficient d'absorption de l'élément.

x : est l'épaisseur de l'échantillon.

I_0 : est l'intensité du rayonnement incident. I : est l'intensité transmise.

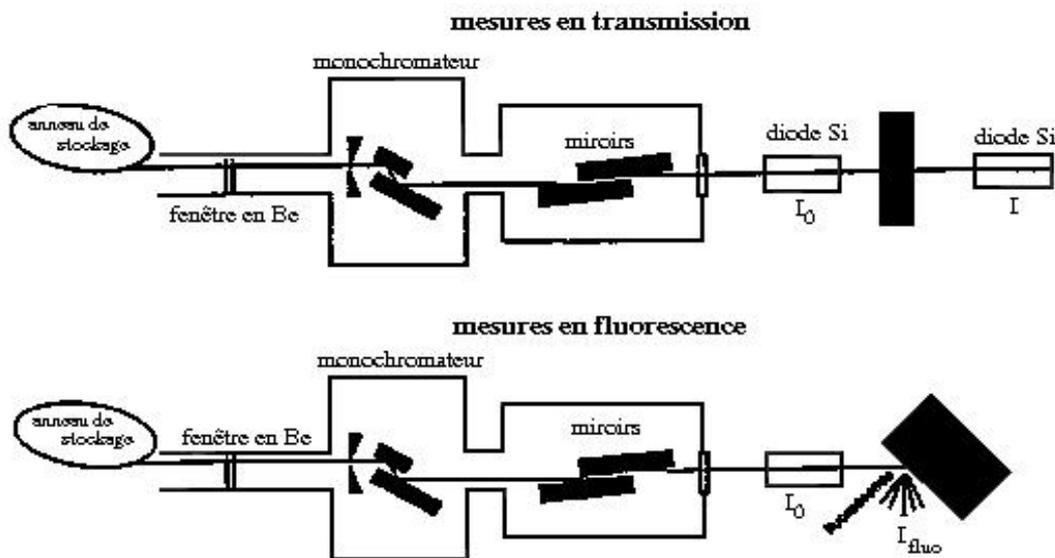


Figure I-5 : Schéma d'une expérience d'absorption.

Lorsqu'un atome absorbe un photon, ceci se traduit par l'éjection d'un électron d'un niveau de cœur (par exemple K) vers un état final.

Pour des énergies de photons avant un seuil (région 1 dans la figure I-6), l'absorption est faible. Elle est due à l'absorption par des seuils d'énergies plus faibles (exemple seuil L, M...). Cette région appelée fond continu présente une décroissance monotone assimilée à une droite. Quand l'énergie de photons atteint le seuil d'absorption (c'est à dire l'énergie de liaison des électrons du seuil K), on observe un saut dans le spectre d'absorption (appelé saut au seuil), qui traduit la transition des électrons K vers les états vides juste au-dessus du niveau de Fermi. L'allure de spectre proche au seuil d'absorption dépend fortement de la structure électronique de l'échantillon. La région qui s'étend jusqu'à 40 eV depuis le seuil (région 2 dans la figure I-6) est nommée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et son interprétation est très complexe, elle nécessite un calcul de la structure électronique [07].

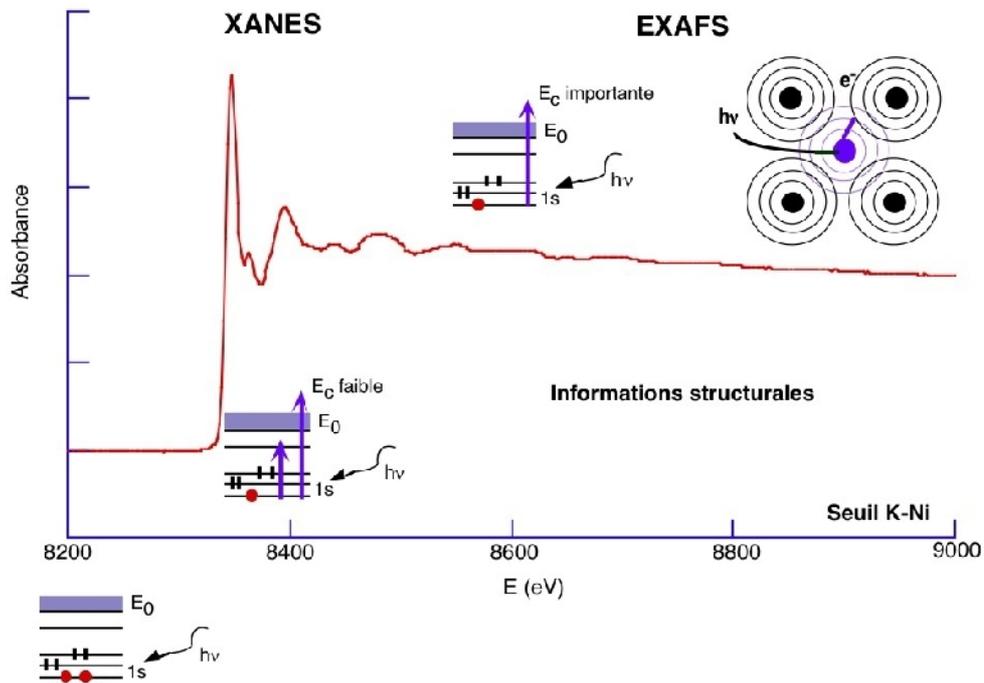


Figure I-6: Composition d'un Spectre d'absorption.

Lorsque l'énergie de photons dépasse de 40 à 1000 eV au-dessus du seuil, on observe des oscillations décroissantes (région 3 dans la figure I-6). C'est cette région qui donne le spectre EXAFS où les électrons sont éjectés dans un continuum d'états vides et diffusent dans le solide. Les oscillations EXAFS ne sont pas observables dans le cas d'un gaz [08]. Le fait que ces oscillations n'existent que dans un environnement bien défini, montre que l'EXAFS peut donner des informations sur la structure atomique du matériau.

Pour la région de l'EXAFS, l'énergie cinétique de l'électron émis dans le continuum (>40 eV) est suffisamment grande pour qu'on puisse considérer approximation de l'électron libre.

$$E_c = h\nu - E_{seuil} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

Le signal EXAFS ($\chi(E)$) est donné à partir du coefficient d'absorption μ .

$$\chi(E) = \frac{(\mu(E) - \mu_0(E))}{\mu_0(E)} \quad (3)$$

Où :

μ : absorption de l'atome dans le solide.

μ_0 : absorption de l'atome isolé.

Techniques d'analyse

Le coefficient d'absorption μ peut être calculé par la règle d'or de Fermi, qui établit la probabilité de transition d'un électron d'un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$

$$\mu \propto \sum_f \langle f | H | i \rangle^2 \delta(E_i - E_f + \hbar \nu) \quad (4)$$

H : Hamiltonien d'interaction entre le rayonnement et la matière.

L'expression de μ est valable uniquement pour les systèmes isotropes car les coefficients angulaires ne sont pas pris en compte dans H, f, i.

Dans la formulation standard de l'EXAFS, on utilise les simplifications suivantes :

1. Une approche semi-classique dans laquelle le caractère quantique de la matière est pris en compte. Par contre le rayonnement électromagnétique est décrit par la théorie classique.
2. Une approche mono électronique dans laquelle on considère que les états initiaux et les états finaux sont mono électroniques, c'est à dire qu'il n'y a l'émission et la diffusion que d'un seul électron, les autres électrons du système n'interviennent pas. L'énergie cinétique de l'électron est suffisamment grande pour se placer dans l'approximation d'électron libre.
3. L'approximation dipolaire électrique dans laquelle la source excitatrice est représentée par un opérateur $H = r \cdot \mathbf{E}$ où \mathbf{E} est le champ électrique. Ceci est valable dans le cas où $k \cdot a \ll 1$, où k est le vecteur d'onde de photons primaires et $a = a_0/Z$ est la région d'interaction donnée par l'extension spatiale de l'orbitale 1s avec a_0 le rayon de Bohr et Z le nombre atomique.

I-5.1. Approximation de la diffusion simple

Dans l'approximation de la diffusion simple, on ne considère que le parcours d'aller et retour de l'électron entre l'atome central et chacun des atomes voisins (Figure I-7).

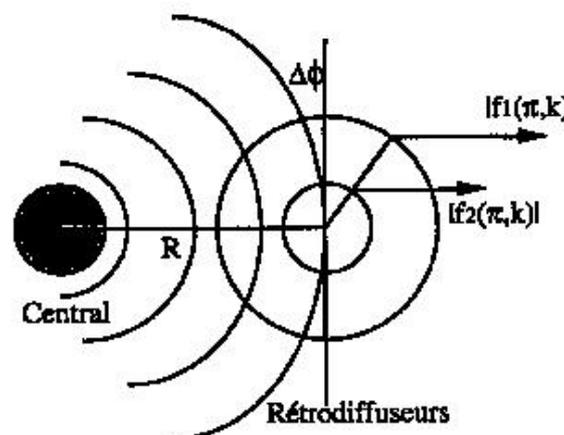


Figure I-7: Schéma du processus d'une diffusion simple.

Techniques d'analyse

Dans cette approximation, le photoélectron éjecté de l'atome central sera rétrodiffusé à 180° par l'atome voisin.

L'état final $|f\rangle$ peut être décomposée en deux parties : $|f_0\rangle + |\delta f\rangle$

La fonction d'onde $|f_0\rangle$ décrit l'atome central isolé, quant à $|\delta f\rangle$, elle représente une légère perturbation traduisant la rétrodiffusion par l'atome voisin. Dans ce cas, l'absorption peut être définie par l'élément de matrice au premier ordre de la règle d'Or de Fermi :

$$\mu \propto \left| \langle f_0 | H | i \rangle \right|^2 + 2R_e \langle \delta f | H | i \rangle \times \langle f_0 | H | i \rangle \quad (5)$$

Introduisant la formule de μ (eq. 5) dans l'équation (3) :

$$\text{Avec } \chi(E) = 2R_e \left[\frac{\langle \delta f | H | i \rangle}{\langle f_0 | H | i \rangle} \right] \quad (6)$$

$$\mu_0 = \left| \langle f_0 | H | i \rangle \right|^2 \quad (7)$$

L'électron éjecté de l'atome central a une fonction d'onde $|f_0\rangle$, et s'il passe par l'atome voisin avant d'être éjecté, sa fonction d'onde devient H_{L+} ayant un déphasage dû à l'interaction coulombienne quand cet électron a traversé le potentiel de l'atome central d'où :

$$|\delta f\rangle = |f_0\rangle H_{L+}(k, r) \exp(i\delta_L) \quad (8)$$

H_{L+} est appelée la fonction sphérique de HANKEL. Elle a une forme asymptotique lorsque : $kr \gg 1$ et si $i \equiv s \Rightarrow L=0$.

Utilisant la règle de sélection $\Delta L = \pm 1$, on obtient :

$$|f\rangle \equiv p \Rightarrow L = 1, \text{ d'où } |f_1\rangle = |f_0\rangle \frac{i \exp(ikr)}{2kr} \exp(i\delta_1) \quad (9)$$

I-5.2. Perte inélastique

Du fait des interactions inélastiques que subit l'électron lors de sa diffusion dans le solide, un facteur correctif d'amortissement $e^{(-2R'/)}$ est introduit dans l'expression de l'EXAFS pour prendre en considération ces phénomènes.

Les diffusions élastiques n'ont donc un sens que sur des distances moyennes correspondant au libre parcours moyen qu'est fonction de l'énergie cinétique.

$$\lambda = \frac{1}{0.53} \left[\left(\frac{3.9}{k} \right)^4 + k \right] \quad (10)$$

Où, k est le vecteur d'onde qu'on peut calculer à partir de (eq2).

I-5.3. Désordre structural et agitation thermique

La distance entre l'atome central et tous les atomes voisins de la même couche n'est pas fixe. En effet, les distances atomiques d'une couche présentent des fluctuations autour d'une valeur moyenne R par rapport à l'atome central. La distribution des distances est due au désordre structural et à l'agitation thermique. Elle peut être décrite par une fonction gaussienne. Ceci a pour conséquence l'atténuation des oscillations EXAFS par un facteur correctif $\exp(-2\sigma^2 k^2)$ où σ est le facteur de DEBYE – WALLER.

En prenant en considération ce facteur correctif et toutes les simplifications mentionnées auparavant, l'expression finale du signal EXAFS peut être donnée sous la forme :

$$\chi(k) = -S_0^2 \frac{f(\pi, k)}{kR^2} e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-2R/\lambda} \sin(2kR + 2\delta_1 + \Phi(\pi, R)) \quad (11)$$

Où :

S_0 : est un terme de réduction. Il tient compte des effets multiélectroniques.

σ : est le facteur de Debye Waller. Ce terme rend compte de l'atténuation du signal dû au désordre au voisinage de l'atome absorbeur. Ce désordre résulte en partie de l'agitation thermique.

k : est le vecteur d'onde du photoélectron.

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)}$$

E_0 : est l'énergie d'ionisation.

E : est l'énergie du photon.

$\lambda(k)$: est le libre parcours moyen de l'électron éjecté, il rend compte des effets de perte de cohérence.

δ_1 : est le déphasage de l'atome central. : est le déphasage de l'atome voisin.

L'expression (11) de l'EXAFS n'est valable que pour une paire d'atomes (central et voisin). Si l'atome central est entouré de N couches, et que la couche i est composée de n_i atomes placés à la même distance R_i , alors le signal EXAFS total sera donné par :

$$\chi(k) = -s_0^2 \sum_i n_i \frac{|f_i(\pi, k)|}{kR_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda} \sin(2kR_i + 2\delta_i + \Phi_i(\pi, R_i)) \quad (12)$$

L'expression (12) considère le cas d'une diffusion simple. En effet, dans le cas général, nous pouvons supposer que l'énergie cinétique de l'électron excité est suffisamment élevée pour que l'électron émis d'un atome central soit rétrodiffusé par un seul atome voisin avec un angle de 180° (l'approximation de la diffusion simple), soit diffusé vers le vide. Cette approximation est justifiée dans les premières oscillations d'EXAFS où contribue la première couche atomique. Cette supposition peut générer des erreurs importantes sur les couches plus éloignées, d'où la nécessité de tenir compte de la diffusion multiple.

I-5.4. Diffusion multiple

Dans l'approximation d'une diffusion multiple, trois atomes au moins doivent intervenir. La formulation de l'EXAFS devient beaucoup plus complexe, elle est déduite de la résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la réduction d'un problème à N électrons à un problème mono électronique. Deux approches peuvent être utilisées pour déterminer le coefficient d'absorption : l'approche de la fonction de Green et celle de l'onde diffusée [09].

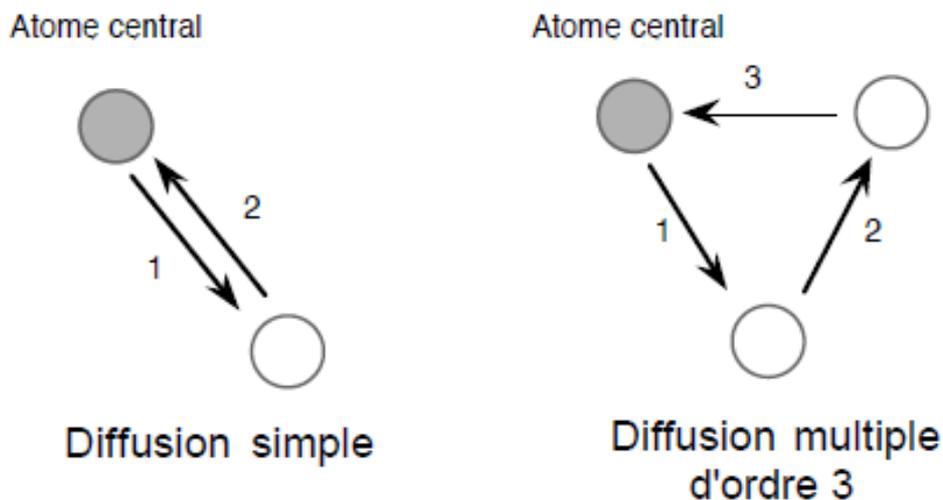


Figure I-8: Diffusion simple et diffusion multiple.

I-5.5. Acquisition et analyse des spectres EXAFS

L'acquisition des spectres d'absorption peut se faire selon trois grands modes de détection :

1. le mode transmission : le signal d'adsorption est donné par la loi de Beer-Lambert. Ce mode est réservé aux échantillons concentrés en éléments absorbant. C'est une technique de caractérisation du volume.

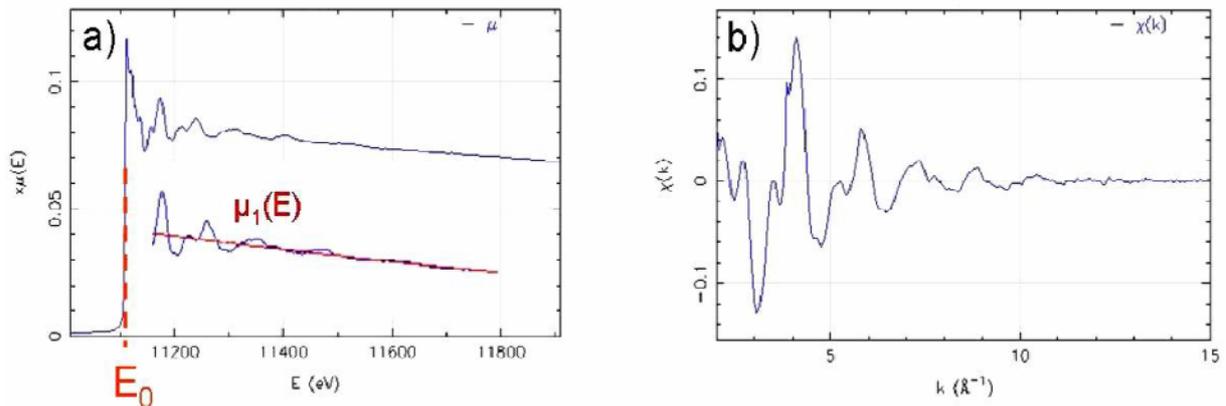


Figure I-9: Traitement d'un spectre d'absorption avec la suppression en (a) de la ligne de base μ_1 afin d'extraire en (b) les oscillations EXAFS.

2. le mode fluorescence et le mode rendement électronique total (TEY, Total Electron Yield) qui sont des mesures indirectes du signal d'absorption puisque ce sont des mesures de désexcitation radiative (fluorescence) et non radiative (TEY).

Le spectre expérimental (μ) représenté dans la figure I-9 (a) est composé d'un fond continu avant seuil, d'un saut au seuil, d'absorption atomique (atome isolé) et de la contribution EXAFS. Le traitement du spectre d'absorption consiste alors à extraire les oscillations EXAFS. Il faut donc séparer la contribution contenant les oscillations EXAFS de la " ligne de base " et normaliser par rapport au saut d'absorption (figure I-9 (b)). Le signal EXAFS est donc égal à :

$$\chi = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_0}$$

La transformée de Fourier (TF) du spectre d'absorption permet ensuite de traiter le signal EXAFS en séparant les différentes contributions sinusoïdales en fonction de leur fréquence. L'environnement retro-diffuseur local autour de l'atome sondé est représenté par une fonction qui tient compte du module de la TF de (R), d'une fenêtre de pondération $w(k)$ et d'une fonction puissance k^n .

La transformée de Fourier, appelée Fonction de Distribution Radiale (FDR) est donnée par :

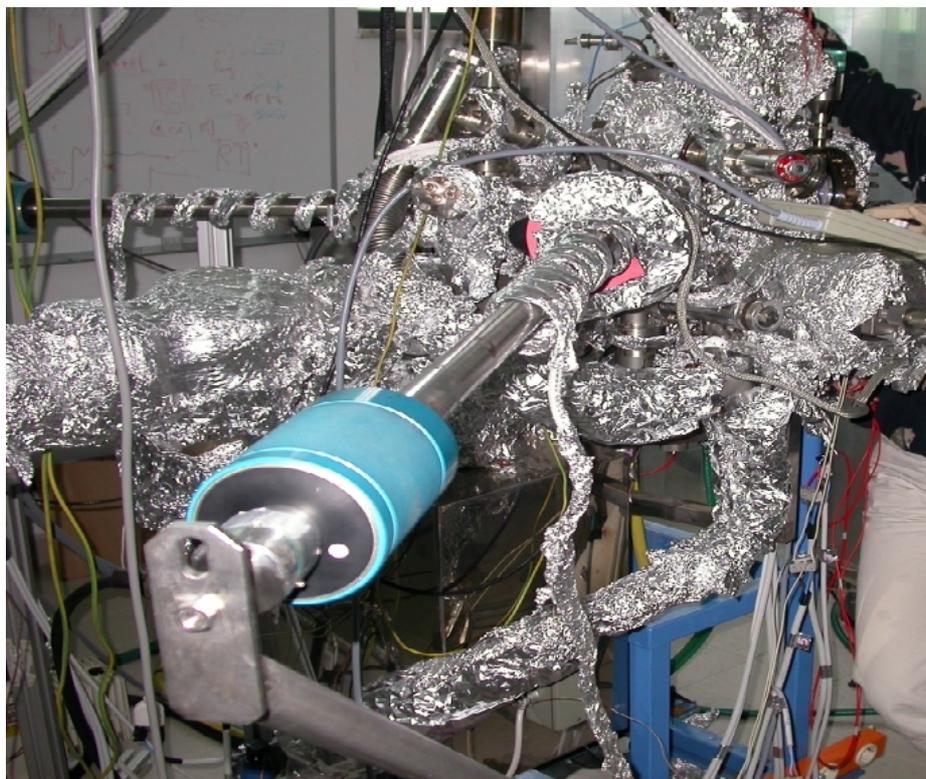
$$FDR = | TF[\omega(k) \cdot k^n \cdot \chi(k)] |_{k_{min}}^{k_{max}}$$

Le signal expérimental d'EXAFS ($\chi(k)$) décroît de manière rapide, c'est pourquoi il est multiplié par k^n . Plus l'exposant n augmente, plus les oscillations en fin de spectre deviennent prépondérantes [10]. L'amplification des oscillations lointaines risquent d'augmenter le bruit.

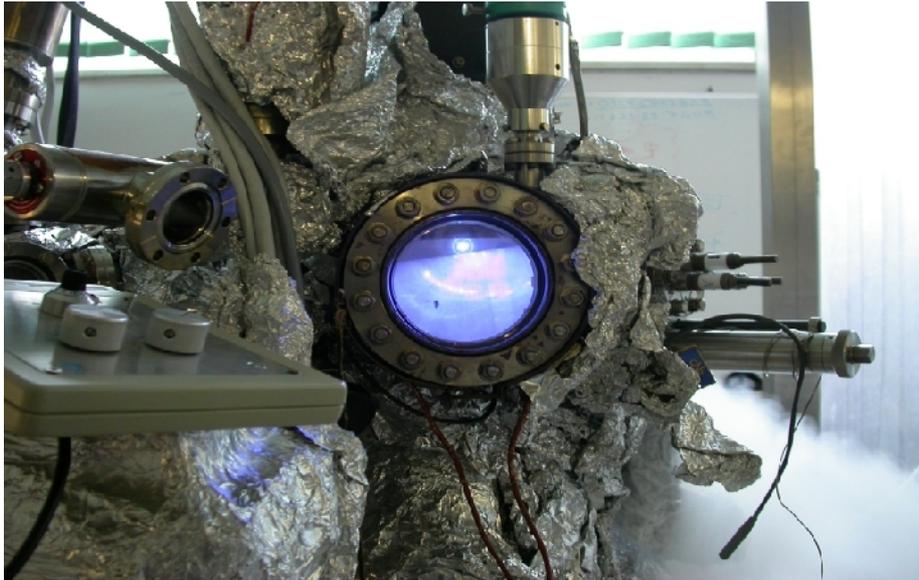
Outils expérimentaux

II.1. Chambre expérimentale (bâti)

La croissance et l'analyse des échantillons ont été réalisées dans différentes enceintes expérimentales (selon l'expérience). Une enceinte en inox capable (appelé souvent bâti ou chambre d'analyse) de maintenir l'ultra vide de l'ordre de 10^{-11} torr, (1 Torr = 1 mm Hg = 133,322 Pa), ce vide traduit l'absence presque de toute contamination dans la chambre d'analyse. Le schéma de la figure II-10 donne un aperçu de l'enceinte utilisée pour des analyses des surfaces. Comme le montre cette figure, l'enceinte comporte plusieurs ouvertures ou piquages permettant d'annexer différents accessoires de mesure ou de contrôle. Dans la chambre de préparation on peut élaborer des échantillons en couches minces par évaporation par exemple. A l'intérieur de cette chambre de préparation se trouvent des sources d'évaporation et une balance à quartz et dans la chambre d'analyse on trouve des techniques conventionnelles d'analyse de surface (spectroscopie d'électrons Auger, diffraction d'électrons lents,...). Dans d'autres installations, on peut trouver une seule chambre dédiées à la préparation et l'analyse.



Laboratoire de photoémission IMS Rome (Italie)



Vue prise sous un autre angle montrant le RHEED

Figure II-10 : Dispositif expérimental d'un ensemble d'analyse fonctionnant sous UHV.

Comme on peut le voir sur le dispositif de la Figure II-10, le vide est obtenu par un système de pompes. Avant d'atteindre l'ultra vide nécessaire pour les analyses des surfaces, on doit passer par des vides intermédiaires (le vide primaire et le vide secondaire) qu'est obtenu par un système de pompes primaires et pompes turbo moléculaire, ce qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-7} torr. A partir de ce vide, un autre système de pompage assuré par des pompes ioniques et sublimateur de titane prend le relai pour atteindre l'ultravide (UHV).

II.2. Ultra vide et système de pompage

II.2.1. Ultra vide

Dans un volume fermé, étanche, le nombre de molécules présentes à un instant donné doit être inférieur au nombre de molécules du même volume lorsqu'il est ouvert à la pression atmosphérique. Comme il est difficile de compter les molécules, on a choisi une grandeur physique proportionnelle à ce nombre de molécules : c'est la pression.

On a pris l'habitude de délimiter la gamme des pressions inférieures à la pression atmosphérique de 10^5 Pa à 10^{-13} Pa en plusieurs domaines définis arbitrairement et dont les limites sont approximativement :

- domaine du vide grossier : de 10^5 Pa à 10^2 Pa ;
- domaine du vide moyen : de 10^2 Pa à 10^{-1} Pa ;

Outils expérimentaux

- domaine du vide poussé : de 10^{-1} Pa à 10^{-5} Pa ;
- domaine de l'ultravide (UHV ultra high vacuum) : de 10^{-5} Pa à 10^{-8} Pa ;
- domaine de l'extrême-vide (XHV extreme high vacuum) : inférieur à 10^{-8} Pa.

Pour donner au lecteur une idée de l'étendue du domaine, nous montrons dans la figure II-11 les bornes supérieures des pressions communément admises dans différentes applications. [12]

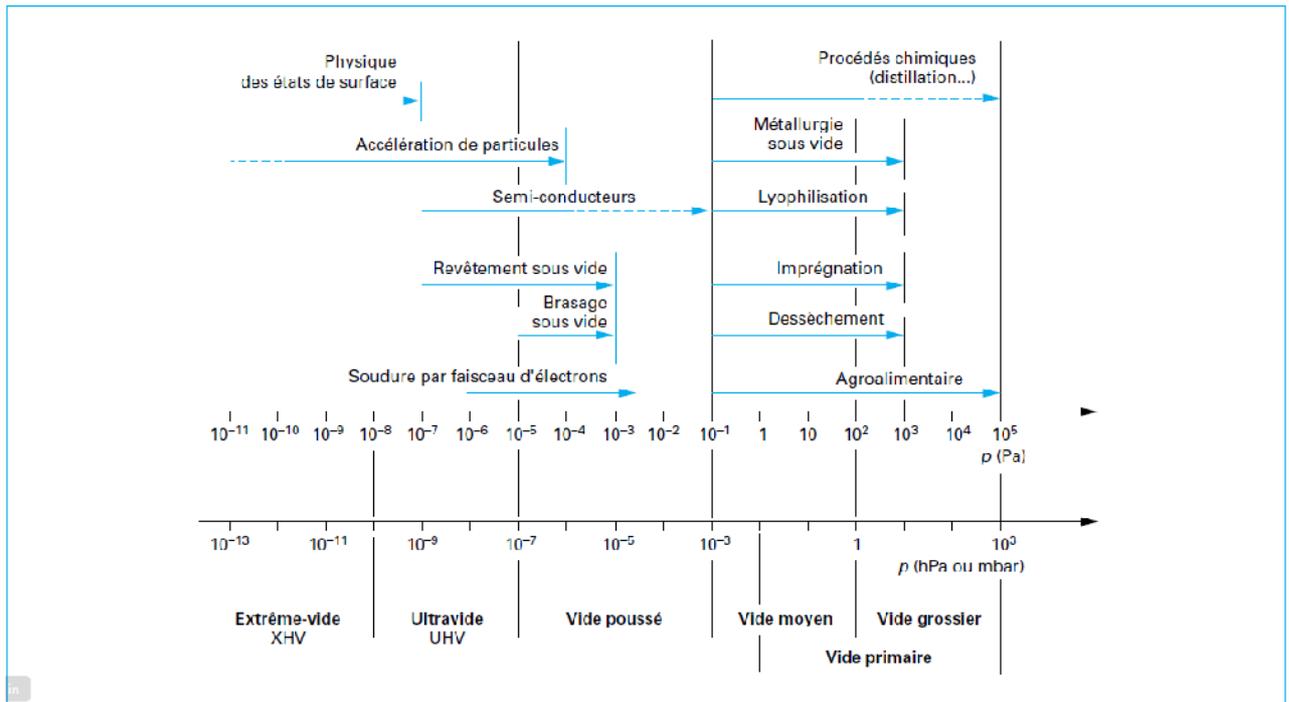


Figure II-11: Domaines de pression pour différentes utilisations.

La gamme des différents vides est expliquée par le schéma de la Figure II-12 suivant :

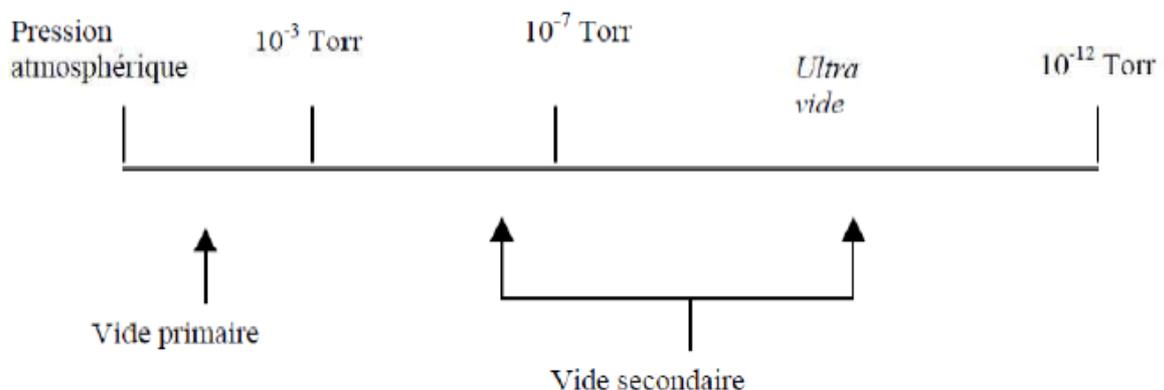


Figure II-12: Diagramme des vides.

Outils expérimentaux

- a)- Le vide primaire dont la pression varie entre 10^{-2} à 10^{-3} torr sert à dépoussiérer l'enceinte.
- b)- Le vide secondaire avec une pression variant de 10^{-3} à 10^{-7} Torr est considéré comme un bon vide mais il est insuffisant pour faire de l'analyse Auger. Le vide primaire est secondaire sont obtenus facilement par un système de pompes classiques.
- c)- L'ultra vide : la pression atteinte est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} torr qu'est obtenue par des pompes puissantes (des pompes turbo moléculaires tournant avec une grande vitesse ou des pompes ioniques à sublimation de titane).

II.2.2. Système de pompage et contrôle du vide

Pour atteindre l'ultravide, plusieurs types de pompes sont nécessaires ayant chacune différentes plages d'utilisation (Figure II-13) .[13]

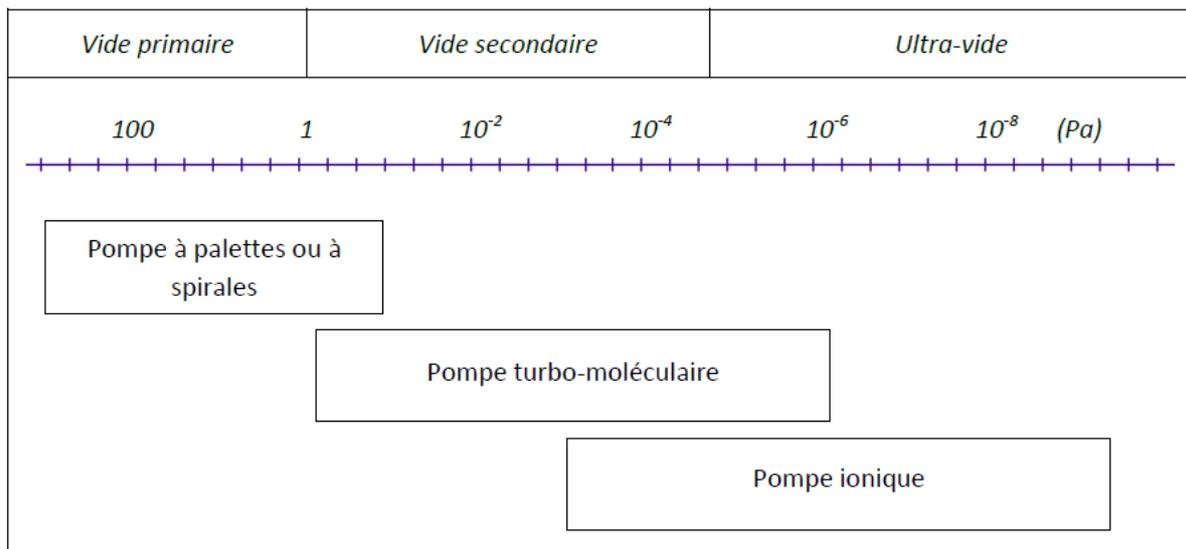


Figure II-13: Plages d'utilisation des différentes pompes.

II-2.2.1. Pompe primaire

Deux types de pompes permettent d'atteindre un vide primaire (10^{-1} Pa) : la pompe sèche à spirale et la pompe à palettes (vitesse de pompage de $5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$). Cette dernière pompe est équipée d'un filtre à zéolithes placé entre la pompe et l'enceinte de façon à prévenir toutes remontées intempestives d'huile dans l'enceinte.

II-2.2.2. Pompe turbo-moléculaire (débit 1000 l/s)

Une telle pompe est constituée d'un rotor comportant différents étages de roues à ailettes tournant à grande vitesse (de l'ordre de 70000 tours/min) et d'un stator comprenant une succession de couronnes déflectrices. Les molécules gazeuses sont ainsi entraînées vers le système de refoulement qui est assuré par la pompe primaire. Cette pompe est connectée à la chambre d'introduction et sert donc quotidiennement à l'obtention d'un vide secondaire (environ 10^{-5} Pa) lors de l'introduction des échantillons. Egalement, cette pompe, couplée à un système d'étuvage, est utilisée pour retrouver un vide secondaire suite à une remise à l'air. En effet, après l'atteinte d'une pression d'environ 10^{-3} Pa, un étuvage, constitué de différents systèmes de chauffage (rubans chauffant, lampe UV) amenant à une température d'environ 150°C pendant deux jours, est réalisé. Cela permet d'améliorer le vide dans l'enceinte en désorbant les particules gazeuses des parois. Afin d'homogénéiser le chauffage, du papier aluminium recouvre l'ensemble de l'enceinte.

II-2.2.3. Pompe ionique (débit 400 l/s)

L'ultravide (10^{-6} - 10^{-9} Pa) est obtenu grâce à une pompe ionique. Le principe de cette pompe consiste à ioniser les particules libres de l'enceinte par une haute tension. Et d'autre part, des aimants induisent un champ magnétique qui permet de projeter les particules ionisées sur des plaques en titane qui les adsorbent. Lors d'un étuvage, ces pompes sont chauffées afin de désorber les particules accumulées sur les plaques de titane (sublimation de titane).

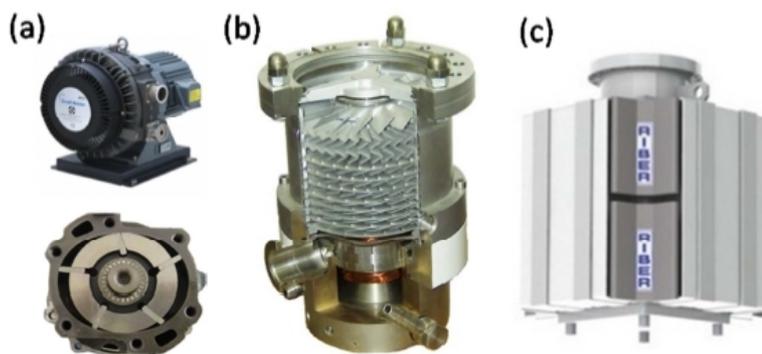


Figure II-14: (a) Pompe primaire à palette (b) Pompe turbo moléculaire (c) Pompe ionique.

II-3. Contrôle du vide

Le bâti est équipé de différents outils de mesures de pressions et de vitesse correspondant et adaptés aux différents sources (canon ou cellules) :

II-3.1. Jauge Bayard-Alpert:

C'est une jauge triode composée d'un filament émetteur d'électrons relié à la masse, une grille accélératrice reliée à un potentiel positif (200V) et un collecteur d'ions placé dans l'axe de la grille relié à un potentiel négatif (Figure II-15). Les électrons émis ionisent pendant leur parcours les molécules du gaz environnant, qui seront attirés par le collecteur (la grille). C'est le dispositif de mesure de pressions de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-11} mbar le plus fiable et le plus utilisé dans les réacteurs de MBE.

Le flux (pression) est donné par la formule suivante :

$$P = \frac{I^+}{I^- \times S}$$

Ou I^+ : le courant des ions, I^- : le courant des électrons,

S : Le facteur de sensibilité des gaz (coefficient de correction S des gaz dont on souhaite mesurer la pression).

Le bâti peut être équipé de plusieurs jauges, deux par exemple : l'une est située sur le manipulateur, permettant la mesure des flux provenant des cellules à effusions lorsqu'elle est mise en position adéquate. Une autre jauge placée dans le compartiment puis, permet la mesure du vide loin des flux et près des pompes.

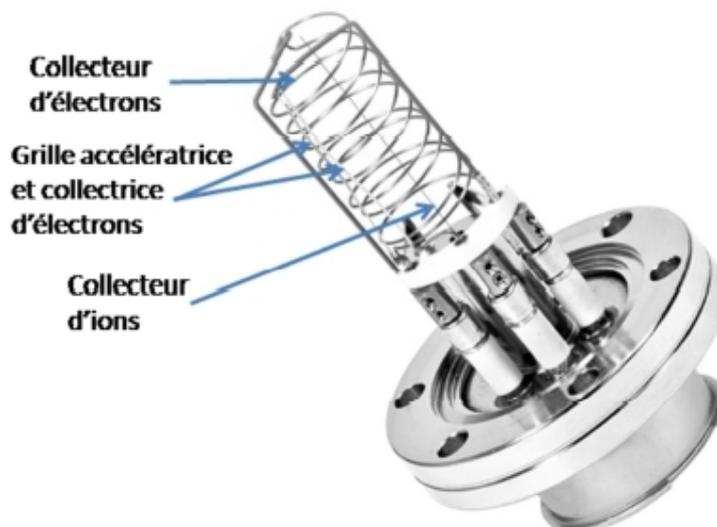


Figure II-15: Jauge d'ionisation Bayard-Alpert.

II-3.2. Jauge Penning ou jauge à cathode froide

Moins précise, elle est utilisée pour mesurer un vide secondaire (10^{-1} - 10^{-5} Pa). Elle est constituée d'une anode située entre deux cathodes et placée dans un champ magnétique produit par un aimant permanent. Les électrons émis par la cathode (émission froide) par l'intermédiaire d'une haute tension ionisent les particules gazeuses qui sous l'effet du champ magnétique sont déviés et collectés par l'anode. Comme dans la jauge Bayard-Alpert, le courant mesuré est fonction de la pression. [14]

II-3.3. Balance à quartz :

La balance à quartz est un outil basique, efficace et indispensable en techniques de dépôt afin d'estimer la vitesse et les faibles masses des matériaux évaporés.

Le principe de son fonctionnement est très simple : il s'agit d'un résonateur en quartz qui vibre à vide à une fréquence de résonance donnée. Lorsqu'une couche de matériau est déposée dessus, sa fréquence de vibration change. Il existe une relation entre la fréquence de vibration et cette quantité de masse déposée, qui nous permet de déduire ces paramètres. La mesure des vitesses dépend de trois paramètres de sensibilité du quartz, qui sont choisis en fonction des matériaux :

-Tooling factor : désigne la différence entre la vitesse de dépôt sur le quartz et celle sur l'échantillon. Un étalonnage à l'aide d'autres techniques peut être utile afin de calibrer ce facteur.

-Z-ratio : Un facteur de correction qui dépend de la position du quartz par rapport au flux (100% quand il reçoit tout le flux en face et 0% quand il ne reçoit pas de flux), et qui se règle pour compenser sa position selon la proportion du flux qu'il reçoit.

-La densité : donnée par la bibliothèque des différents matériaux.

Connaissant la surface du quartz on peut déduire facilement la quantité de masse déposée sur une durée donnée, ce qui nous donne la vitesse de dépôt.

II-4. Spectromètre Auger

Le spectromètre est composé d'un canon à électrons d'une énergie maximale de 5 keV qui bombarde l'échantillon et d'un analyseur cylindrique CMA (Cylindrical Mirror Analyser) (Figure II-16) [15]. Seuls les électrons se dirigeant vers l'analyseur sont détectés. La sélection en énergie est réalisée à l'aide de deux cylindres coaxiaux. En effet, une différence de potentiel appliquée entre les deux cylindres permet la sélection des électrons ayant une énergie cinétique précise. Ils sont alors détectés par un multiplicateur d'électrons (un channeltron (CEM) aux bornes duquel on applique une haute tension (2800-2900V) suivi d'un préamplificateur et d'un compteur d'impulsions. Un spectre du nombre d'électrons détectés par unité de temps en fonction de l'énergie est acquis par un ordinateur. Le spectre typique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie incidente est repris à la figure II-17.

On y retrouve les caractéristiques typiques d'un spectre Auger :

- le pic élastique : pic intense à haute énergie cinétique associé aux électrons primaires réfléchis élastiquement par la surface. Nous l'utilisons pour vérifier la position de l'échantillon par rapport à l'analyseur.
- fond continu provenant de tous les électrons émis par des processus inélastiques multiples. C'est un signal très important à basse énergie.
- les pics correspondant aux transitions Auger : ils se superposent au fond continu.

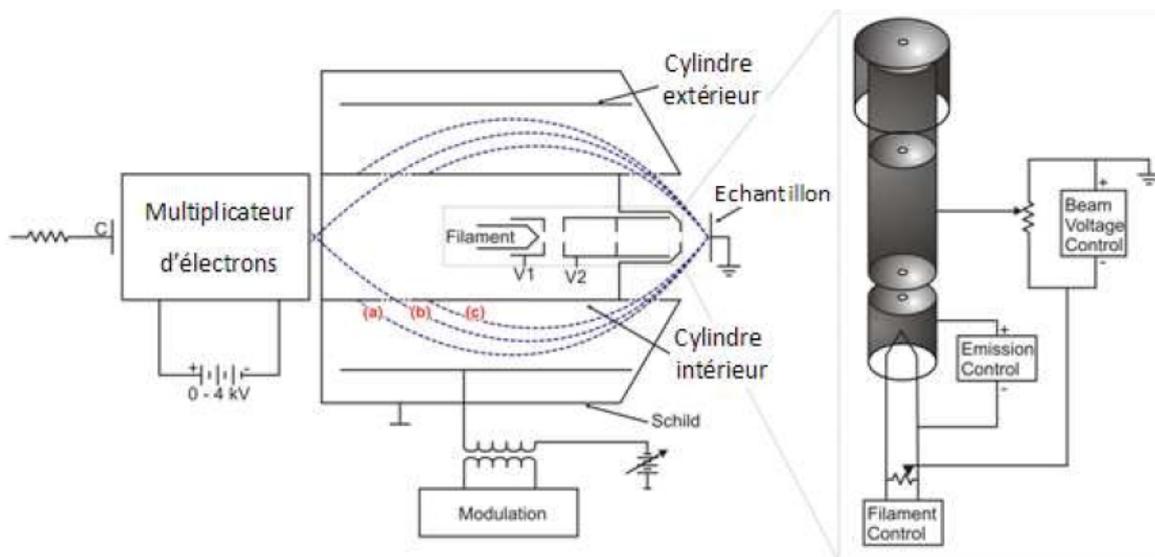


Figure II-16: Schéma d'un analyseur cylindrique CMA.

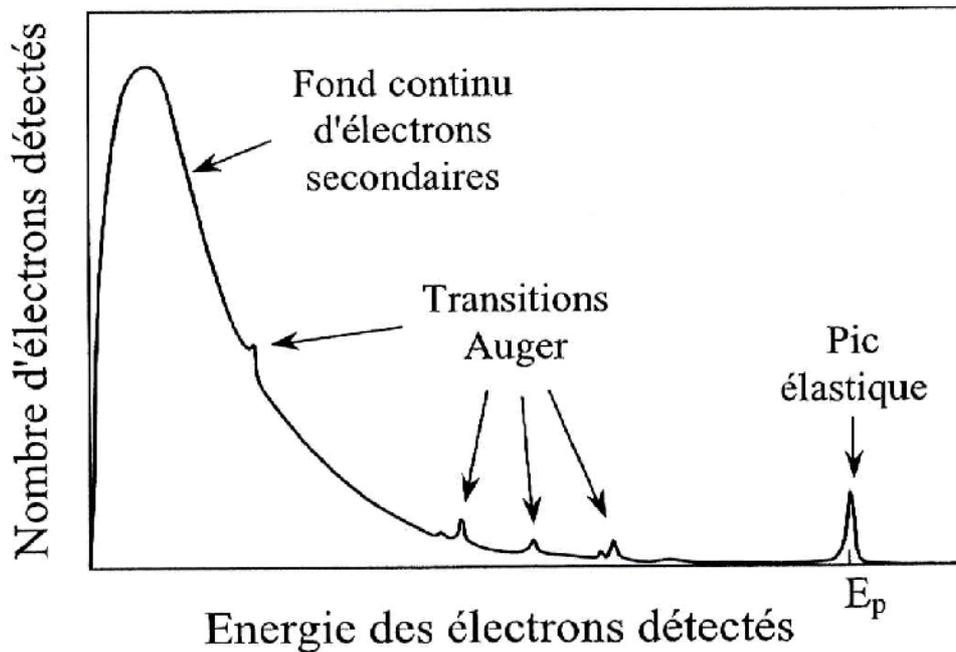


Figure II-17: Spectre typique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie incidente. [16]

Ce dispositif permet d'analyser des électrons ayant une énergie de 20 à 3200 eV avec une résolution relative (E/E) inférieure à 0,5 %. Il convient de noter que la résolution globale dépend aussi du type d'échantillons : en effet la connaissance des énergies de transition dépend de la discrétisation des niveaux d'énergies qui est propre à chaque matériau. L'intensité Auger est définie comme l'aire du pic principal divisée par l'intensité du bruit en dessous des pics. Les valeurs ainsi obtenues sont moins sensibles aux fluctuations de l'intensité du faisceau primaire.



Figure II-18 : Installation expérimentale pour l'analyse Auger et XPS comprenant l'enceinte UHV et d'autres accessoires.

Les échantillons introduits dans la chambre de préparation subissent un certain nombre de nettoyage (recuit thermique, bombardements ioniques). Cette procédure permet de décontaminer la surface de toute sorte d'impureté. La surface est déclarée propre après un contrôle en analyse Auger.

L'acquisition des spectres se fait soit en mode direct ($N(E)$, analyseur hémisphérique) où nous mesurons le rapport signal Auger sur le fond ou en mode dérivée (dN/dE) pour l'analyseur CMA où l'évolution est mesurée par la hauteur pic a pic de l'intensité Auger (voir figure II-19).

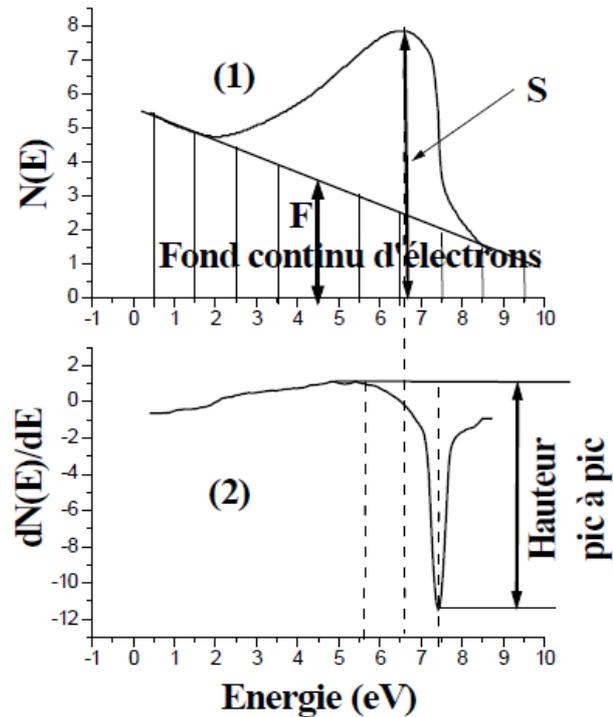


Figure II-19 : Les pics Auger en différents modes. (1) : Mode direct ; (2) : Mode dérivé.

II-5. Diffractomètre DEL

Le diffractomètre DEL est constitué par un système de quatre grilles hémisphériques (G_1 , G_2 , G_3 et G_4), d'un canon à électrons ($0 < E_p < 1000$ eV) et d'un écran fluorescent hémisphérique pour visualiser les taches de diffraction. L'échantillon et la grille G_1 sont reliés à la masse pour éviter la présence d'un champ électrique qui pourrait influencer la trajectoire des électrons diffractés. Les grilles G_2 et G_3 sont reliées à une tension V_0 pour empêcher les électrons dont l'énergie cinétique est inférieure à l'énergie primaire E_p de passer (filtre passe haut).

Outils expérimentaux

La figure II-20 schématise le diffractomètre utilisé dans nos expériences.

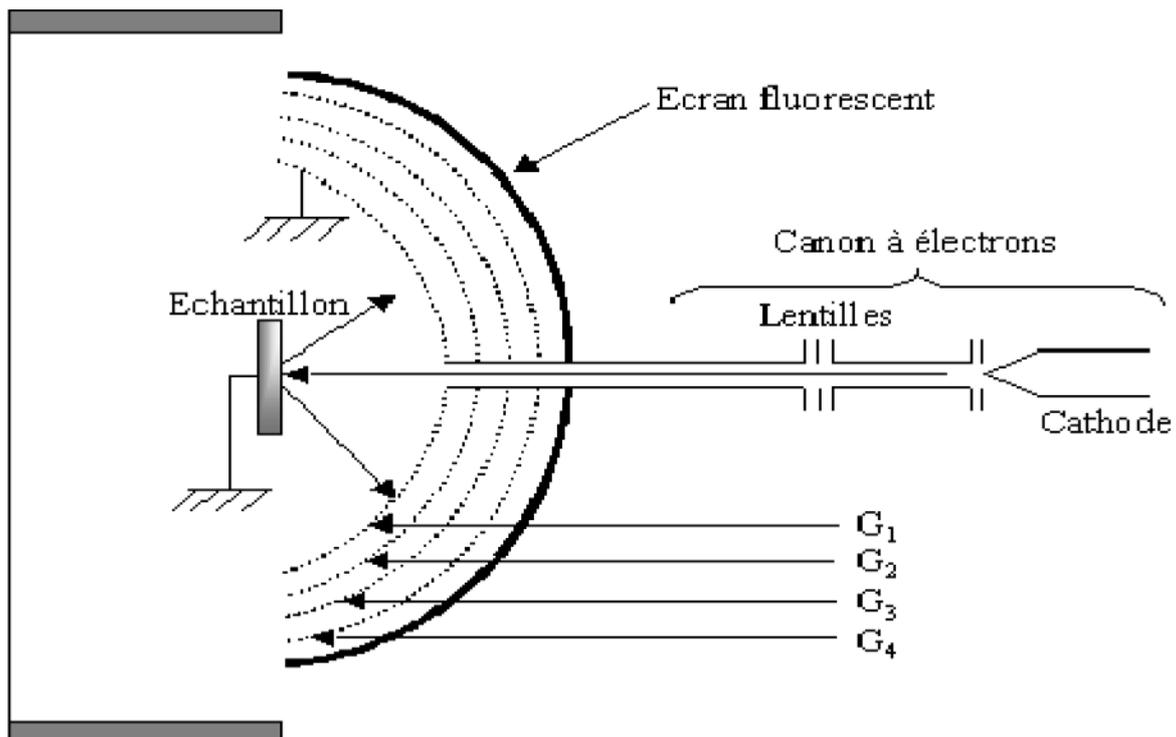


Figure II-20: Diffractomètre à quatre grilles hémisphériques.

Dans cette gamme d'énergie, la profondeur de pénétration des électrons dans la matière est de l'ordre du nanomètre. Les électrons détectés viennent donc des tout premiers plans du solide. Le DEL (ou LEED) a ainsi une bonne sensibilité pour observer les éventuelles sur-structures de la surface. La Figure II-21.b montre une vue de l'écran du LEED accessible à l'utilisateur. [17]

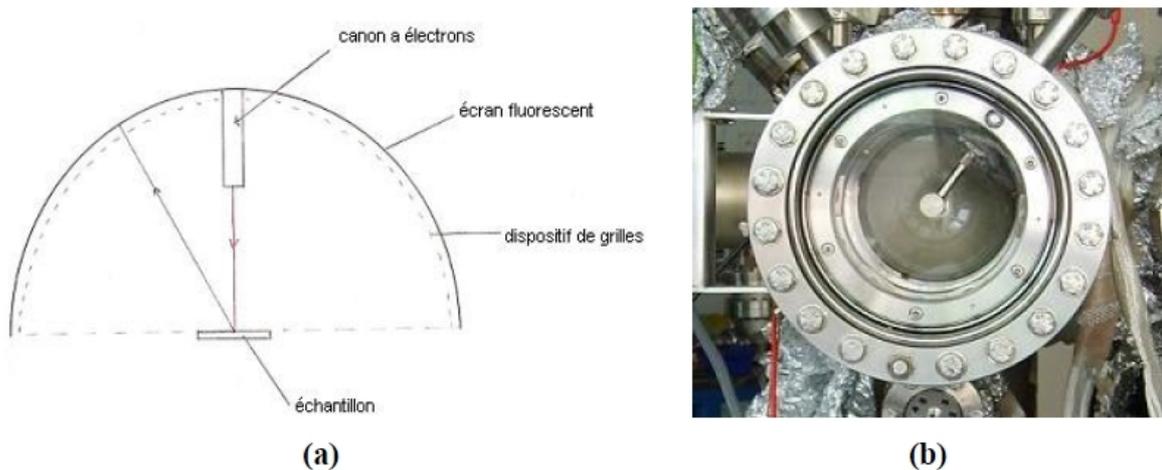


Figure II-21: Principe du LEED : (a) schéma de principe.

(b) Vue arrière de l'écran réel ; le cylindre métallique au centre est le canon à électrons.

II-6. Dispositif de photoémission

Le dispositif de photoémission est composé d'une source RX (rayon X), d'un monochromateur (parfois) et d'un analyseur.

La source des rayons X peut être un tube à rayon X (Al k 1486,6 eV, Mg k 1253,6 eV) dans le cas de l'XPS, ou une lampe de décharge de gaz rare (He, Ne, Ar) dans le cas de UPS (He I 21,2 eV, He II 40,8 eV) ou la source de rayonnement synchrotron (ELETTRA, SOLEIL, ESRF...). Le monochromateur est composé de cristaux et suivant la condition de Bragg on sélectionne l'énergie par inclinaison du cristal. L'analyseur permet la sélection en énergie des photoélectrons. Il est constitué de deux électrodes hémisphériques dont la différence de potentiel définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. A la sortie de l'analyseur se trouve un détecteur multiplicateur de type channeltron qui permet la comptabilisation des électrons et ainsi tracer la variation de l'intensité du signal photoélectron en fonction de leurs énergies cinétiques ou énergies de liaison.

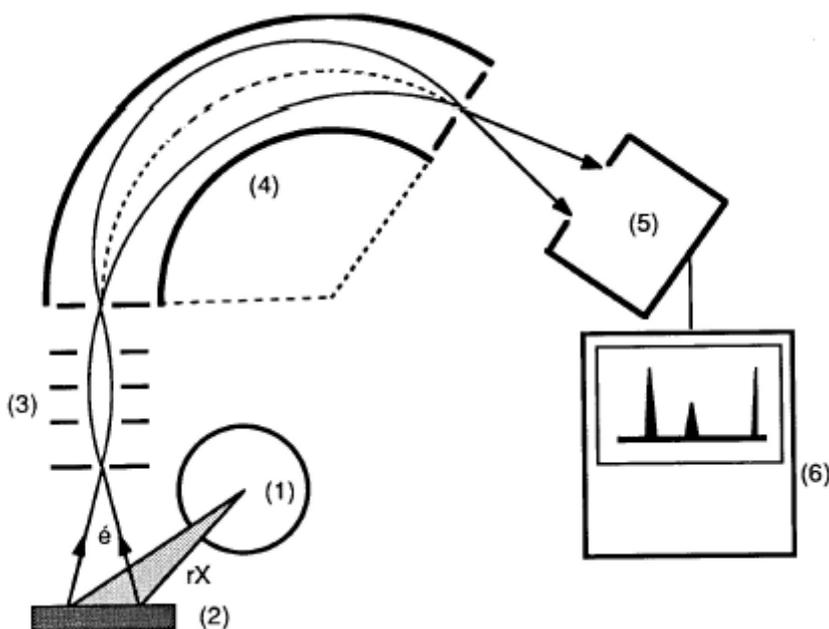


Figure II-22 : Schéma de fonctionnement d'un analyseur hémisphérique.

(1) Tube à rayons X; (2) Echantillon; (3) Système de focalisation électronique; (4) Analyseur ; (5) Détecteur à électrons (channeltron); (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

Outils expérimentaux

La résolution expérimentale comprend la résolution de la source (monochromateur) et de l'analyseur (analyseur). Elle est constante quelle que soit l'énergie cinétique des photoélectrons; par contre, la transmission de l'analyseur diminue lorsque l'énergie cinétique de photoélectrons augmente [18] [19].

II-7. Rayonnement synchrotron

Lorsqu'une particule chargée est accélérée, elle émet du rayonnement. Si la vitesse de la particule est relativiste, alors le rayonnement sera émis dans un cône très étroit, d'ouverture (mc^2/E). Cette propriété est utilisée dans les synchrotrons, qui placent le long du trajet des électrons des éléments d'insertion, servant à modifier leur trajectoire de façon à les faire rayonner de la façon désirée. Les lignes de lumière de photoémission utilisent comme source de lumière un onduleur, élément composé d'une série de dipôles magnétiques alternés.

Les propriétés du rayonnement synchrotron sont [21 -22] :

1°. La continuité spectrale à courte longueur d'onde allant des rayons X (RX) à l'infrarouge (IR) : RX ($h \nu = 1 \text{ keV}$ soit 10 \AA), IR ($1 \mu\text{m}$ à 1 mm).

2°. la grande brillance spectrale : Le rayonnement synchrotron est au moins un milliard de fois ou plus brillant que les sources usuelles de RX.

3°. La collimation naturelle de l'ordre du milli radian. Le rayonnement est émis dans un cône d'ouverture très faible, dont l'axe est tangent à la trajectoire, et la direction orientée vers l'avant. Cette émission peut être focalisée dans le plan de l'orbite des particules.

4°. La polarisation. Le rayonnement émis est polarisé linéairement selon le plan de l'orbite des particules chargées dans l'anneau du synchrotron. Ceci permet d'accéder à la symétrie des états (orbitales) électroniques mis en jeu dans la structure de bande mesurée par photoémission.

5°. La structure temporelle pulsée. Les particules sont injectées dans l'anneau sous forme de paquets, ce qui confère au rayonnement un caractère pulsé.

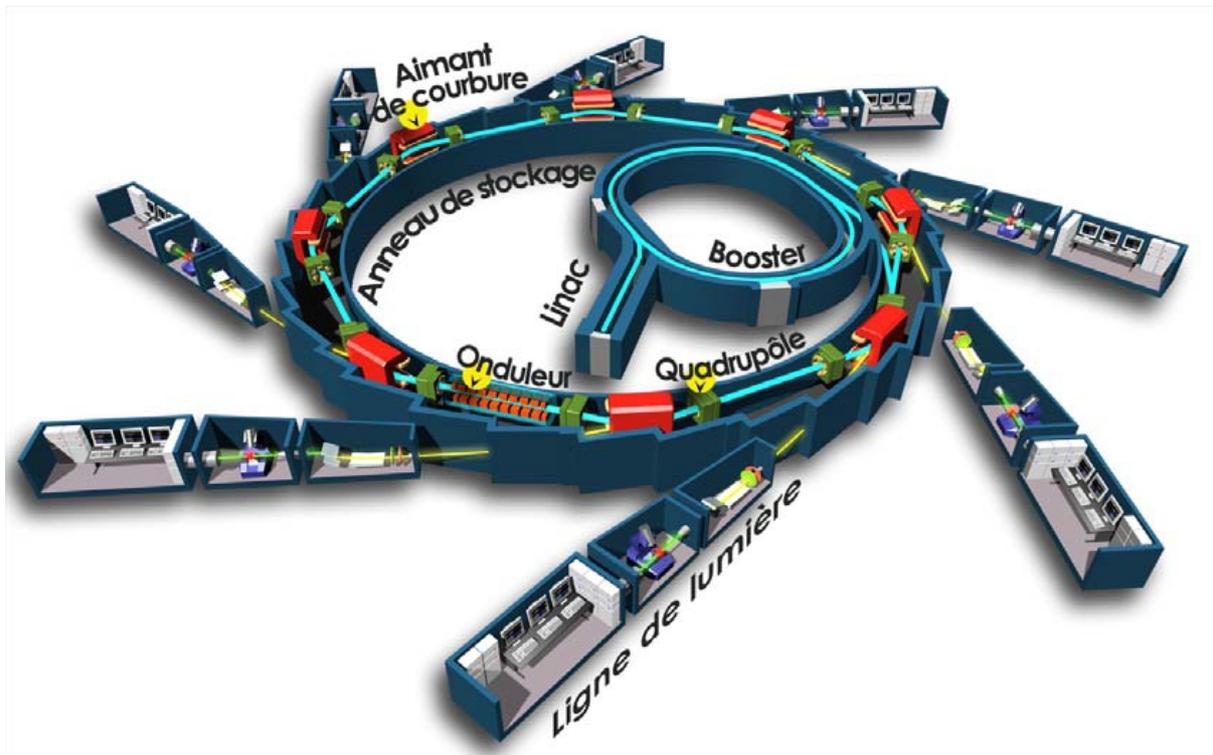


Figure II-23: Schéma de principe d'un synchrotron.

- **Le LINAC :** La rampe de lancement des électrons et la ligne de transfert
- **Le booster :** la ronde endiablée des électrons.
- **L'anneau de stockage:** la piste de fond des électrons.
- **Les lignes de lumière:** interfaces entre l'anneau de stockage et les expériences.

Les sources de rayonnement synchrotron sont donc constituées entre autre des anneaux de stockage autour desquels sont construits tangentiuellement des lignes de lumière qui acheminent le faisceau vers les stations expérimentales. Les anneaux de stockage comprennent des sections courbes et droites constituées des combinaisons des sources de champs magnétique et électrique. Les sources de champs magnétiques (aimants de courbure, onduleur) servent à produire le rayonnement en déviant le faisceau des particules de leur trajectoire. Les sources de champ électrique (cavité radiofréquence) servant à ré accélérer les particules pour maintenir leur énergie (Figure II-24).

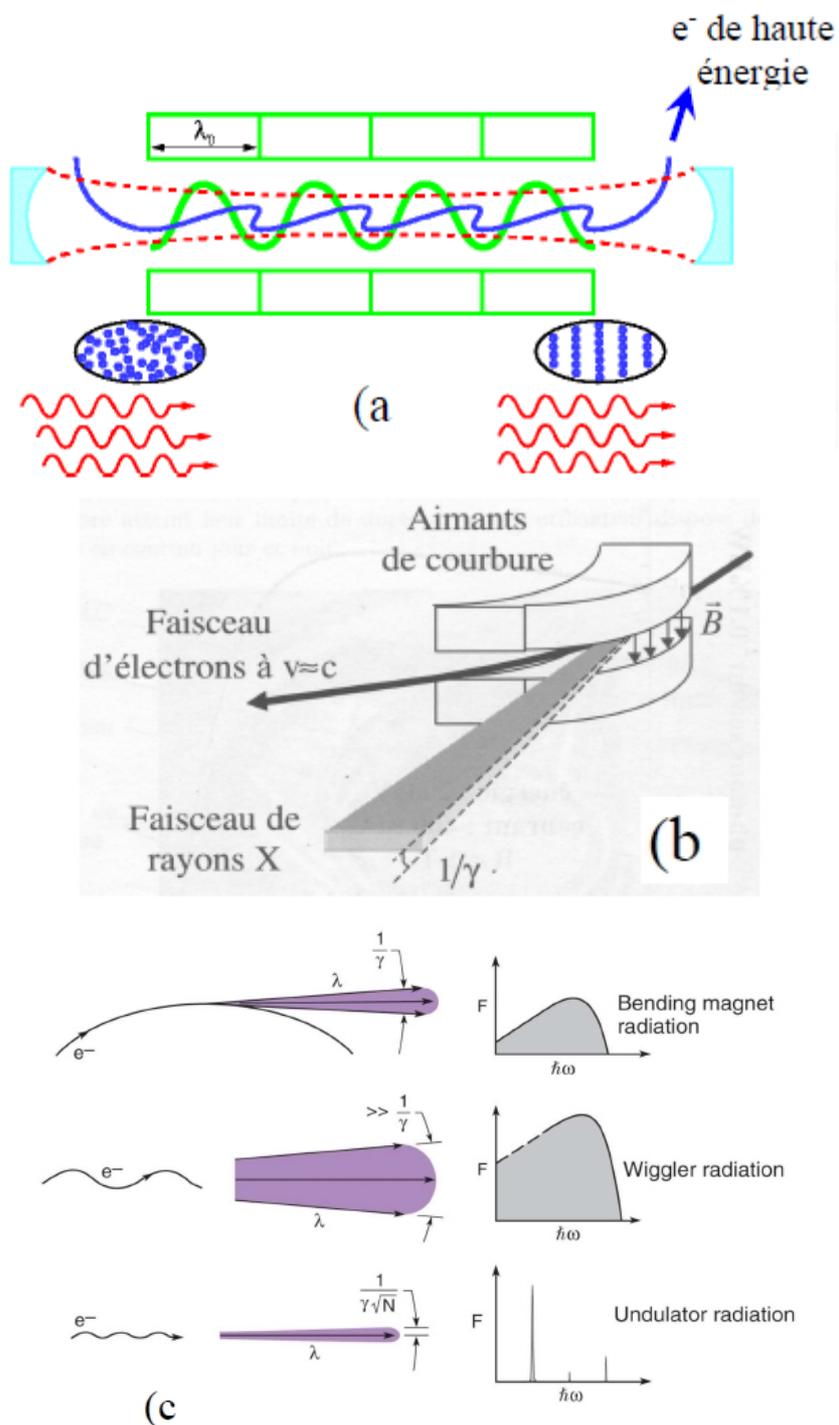


Figure II-24: Schémas de principe du rayonnement synchrotron (a) utilisant un onduleur (b) utilisant un aimant de courbure [2]. (c) Profil (à gauche) et spectre d'émission (à droite).

III.1. Préparation de la surface propre

On parle d'une surface propre d'un l'échantillon lorsqu'aucun contaminant n'est détecté dans son spectre Auger. Généralement, un échantillon est une plaquette (d'InSb(100) par exemple) d'une épaisseur environ 0.5 mm. Après l'introduction de l'échantillon dans la chambre de préparation, sa surface est nettoyée par une série de bombardements ioniques (500 eV, 12 mA, 7.10^{-4} Pa) suivi par un chauffage (600 K pendant 30 min dans le cas de la surface d'InSb). Un contrôle en Auger est opéré pour voir si cette procédure a éliminé l'oxygène et le carbone (figure III-25). La deuxième étape consiste à reconstruire la surface. Pour chaque reconstruction, il existe une température de recuit bien précise. Par exemple, pour obtenir la reconstruction $c(8 \times 2)(4 \times 2)$ nous devons utiliser une température de 370°C. Cette température est proche de la température de désorption de l'un des deux constituants du semi-conducteur III-V (dans ce cas, c'est l'antimoine). Pour cette raison, on a effectué plusieurs cycles de bombardements ioniques et de recuits (660 K) jusqu'à l'obtention d'un bon cliché DEL. La figure 3.25 montre une photo DEL prouvant la périodicité (4x2) de la surface. [23]

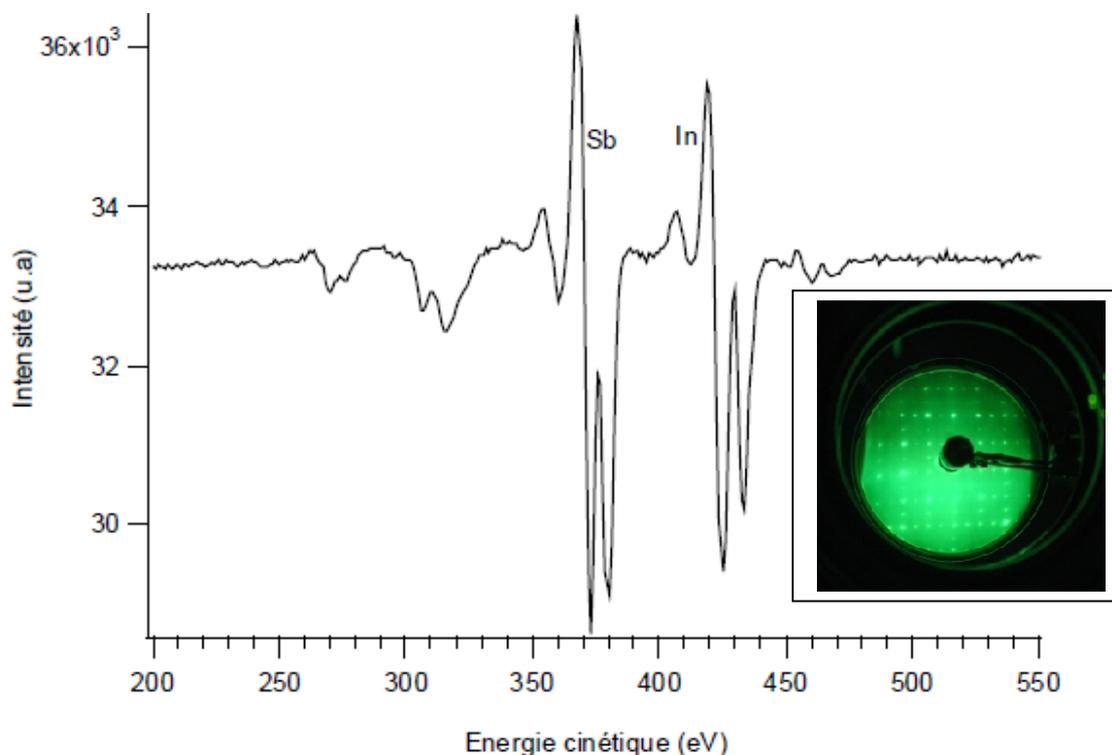


Figure III-25 : Spectre Auger obtenu sur l'échantillon InSb(100) après un bombardement (600 eV, 1H) et recuit thermique (660 K, 30 min). Image DEL insérée en bas à gauche.

III.2. Croissance des échantillons par MBE

Lors d'une croissance par MBE (molecular beam epitaxy) les jets moléculaires évaporés sont dirigés sur la surface du substrat lequel est à une température appropriée pour l'épitaxie. Le schéma de la figure III-26 illustre le principe de fonctionnement du MBE.

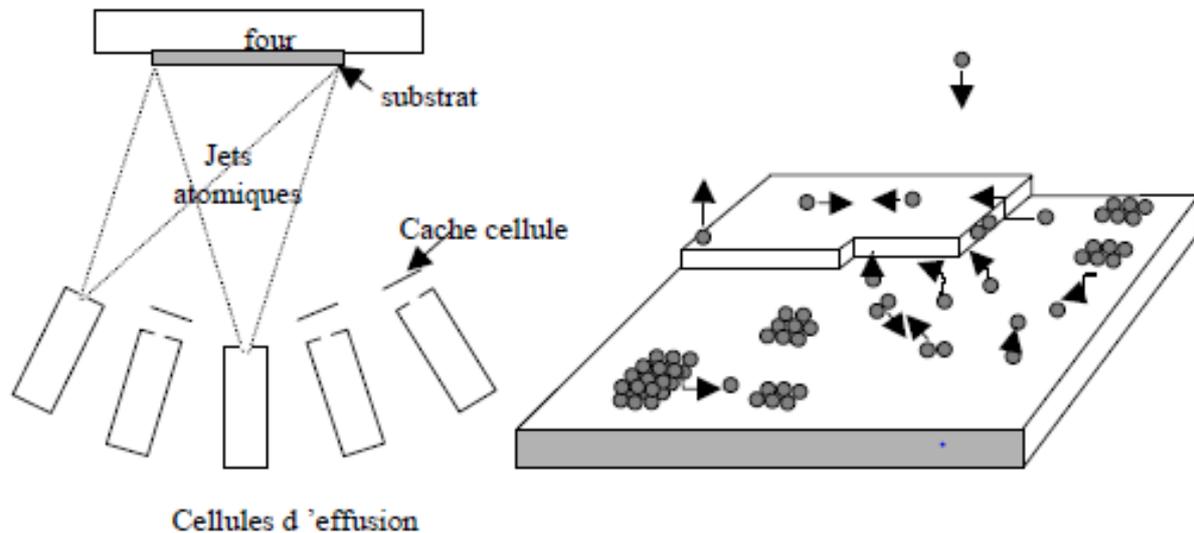


Figure III-26 : principe de fonctionnement de MBE.

En général, une partie de l'énergie des particules (atomes ou molécules) est perdue au moment de frapper la surface ce qui fait qu'elles restent temporairement adsorbées. Le temps d'adsorption dépend de la température à laquelle se trouve la surface. Il peut être très court si la température est très élevée, mais il est suffisamment long à la température d'épitaxie de manière à ce que les atomes restent collés à la surface. Les atomes qui ne sont pas accommodés de cette façon contiennent un certain excès d'énergie. Dû à cet excès d'énergie ils peuvent bouger sur la surface à une distance x du point d'incidence pour chercher un site favorable d'incorporation. Plusieurs types d'incorporation sont possibles, soit ils rejoignent d'autres atomes pour former un nucleus soit ils vont s'incorporer au bord d'une marche déjà existante. Eventuellement ils peuvent être désorbés. La formation de nucleus continue jusqu'à une densité critique où la distance entre eux devient courte, inférieure ou égale à la longueur de diffusion des constituants en surface. A ce point, les nouveaux atomes arrivant à la surface vont rejoindre plutôt les nucleus déjà formés pour donner lieu à des îlots en arrêtant donc la formation de nucleus. Les îlots continuent à s'agrandir jusqu'à coalescer pour former une

Interface métal / semi conducteur

couche épitaxiale. Le processus de croissance d'une couche est ainsi successivement répété pour donner lieu à un film. Ce processus de croissance peut être résumé dans les étapes suivantes :

- 1) nucléation,
- 2) formation d'îlots,
- 3) coalescence d'îlots
- 4) formation d'une couche cohérente.

La mobilité Z des atomes en surface dépend de deux paramètres [24] : la température de substrat (paramètre externe) et de la barrière d'énergie à la diffusion (paramètre interne). Cette dépendance est exprimée par l'équation suivante :

$$Z = Z_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}}$$

$$Z_0 = \frac{2k_B T}{h}$$

Où Z_0 est le terme de probabilité de diffusion superficielle, T la température de substrat, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, $E_A = E_s + nE_n$ est la barrière à la diffusion en surface, E_s est l'énergie de liaison entre les atomes superficiels et le substrat (liaisons verticales), E_n l'énergie entre les atomes en surface (liaisons latérales) et n est le numéro de coordination de l'atome considéré.

III.3. Technique MBE

On appelle *épitaxie* une technique de croissance orientée, d'un matériau cristallin sur un autre, possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. On distingue l'homoépitaxie, lorsque les deux matériaux sont de même nature chimique, et de l'hétéro-épitaxie, lorsqu'ils sont différents. Ces deux formes de croissance sont détaillées ci-dessous :

III.3.1. Homoépitaxie

Dans ce type de croissance la couche déposée par le faisceau moléculaire est de même nature que celle du substrat (voir Figure III-27).

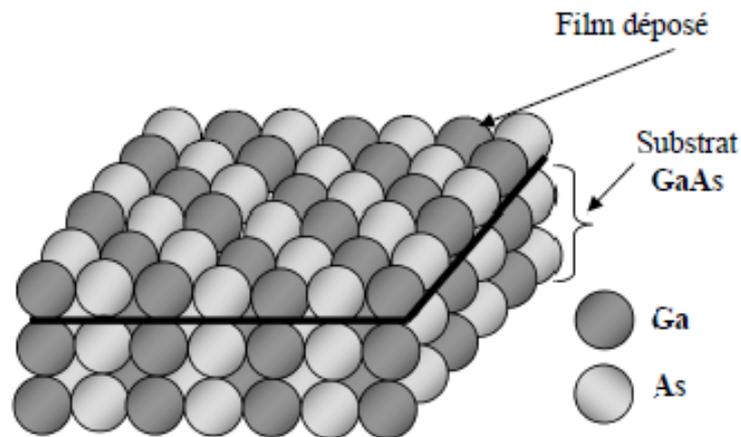


Figure III-27: Croissance homoépitaxiale dans le cas du GaAs/GaAs. [25]

III.3.2. Hétéroépitaxie

Ici, le matériau déposé est différent du substrat. Dans ce cas et pour réussir une croissance hétéroépitaxiale, il faut que le paramètre de maille de la couche déposée a_c et celui du substrat a_s soient voisins (accord du paramètre de maille).

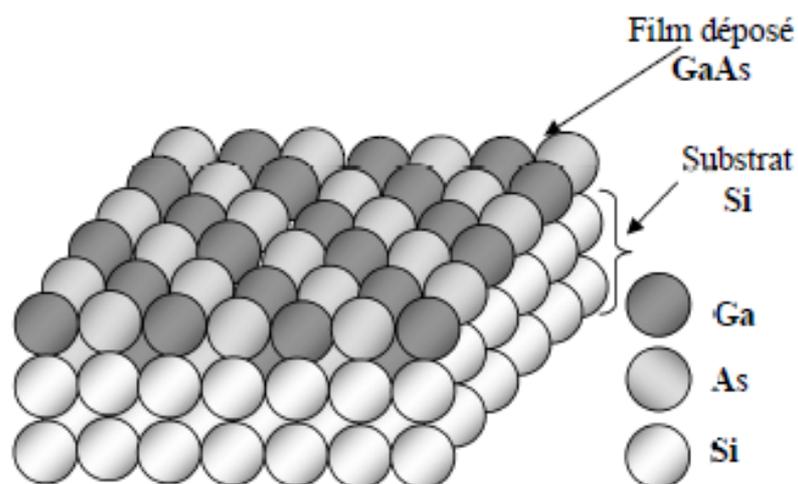


Figure III-28: Croissance hétéroépitaxiale dans le cas du GaAs/Si.

III.4. Principe de la MBE

Le principe de dépôt par MBE est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer à partir d'un creuset en céramique dans le cas d'une cellule Knudsen en le chauffant par effet joule (fil résistif), (Figure III-29) ou par bombardement électronique (canon à électrons), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels. Les atomes se déplaçant donc suivant une ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. [26]

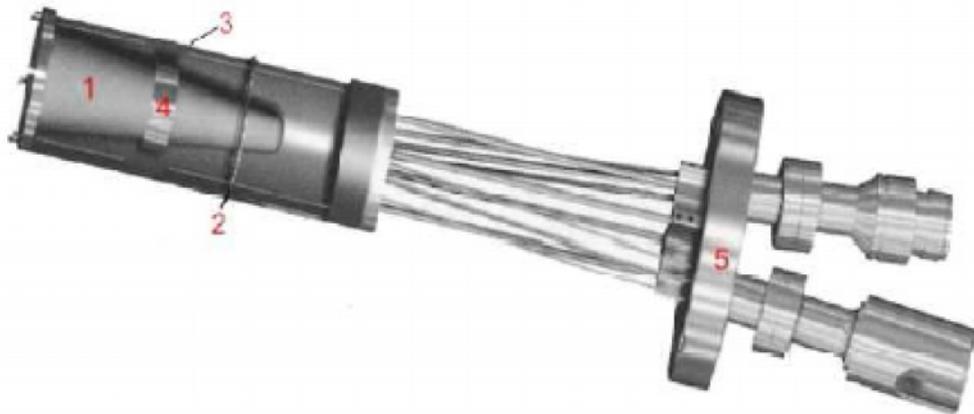


Figure III-29: Représentation d'une cellule de Knudsen.

(1. creuset, 2. filament de chauffage, 3. écran thermique, 4. thermocouple, 5. bride de montage).

Interface métal / semi conducteur

La figure III-30 montre une représentation d'une chambre de dépôt par épitaxie par jets moléculaires.

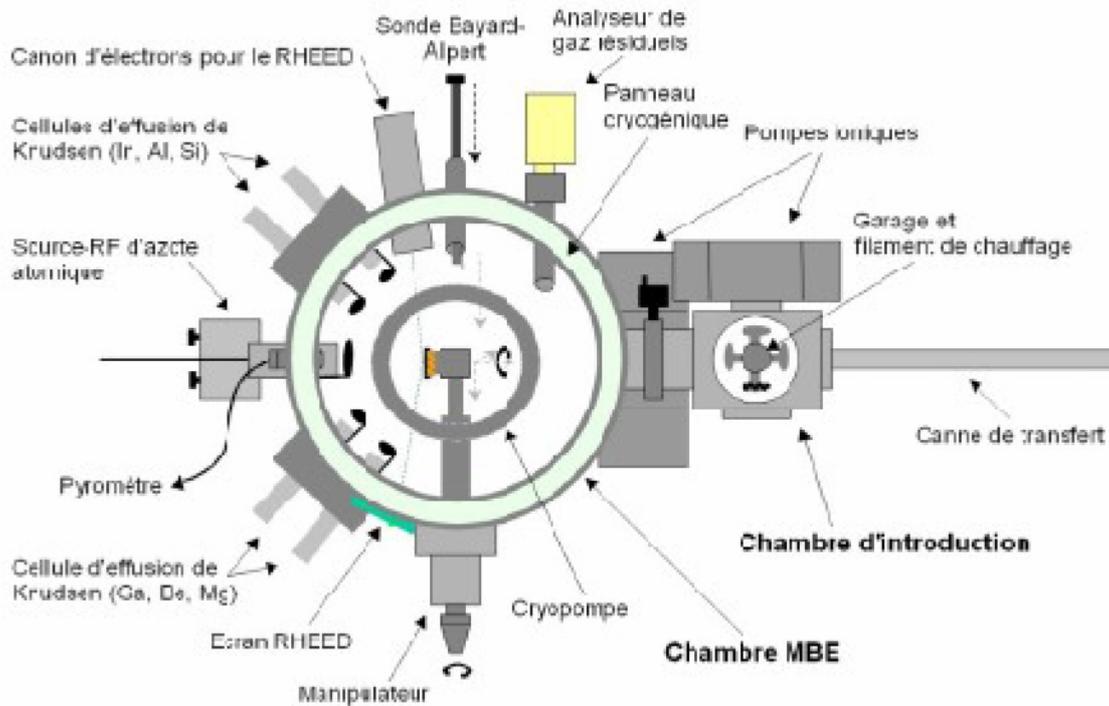


Figure III-30: Exemple d'un dispositif de croissance par MBE.

III.5. Modes de croissance

Lorsqu'on dépose un matériau M sur un substrat S, le matériau peut croître selon l'un des trois modes de croissance épitaxiales suivants :

III.5.1. Le mode de croissance bidimensionnel (2D) :

Ce mode de croissance est appelé *mode de croissance Frank-van der Merwe (FM)* (figure III-31(a)). Le matériau M se dépose couche par couche sur le substrat S. En effet, dans ce mode de croissance, l'énergie des atomes déposés est minimisée lorsque le substrat est entièrement couvert, ce qui favorise le dépôt couche par couche (les adatoms doivent avoir de grandes vitesses de diffusion en surface pour s'incorporer aux bords d'îlots). C'est généralement le type de croissance observée pour certains systèmes métal sur métal (ex : dépôts d'argent sur des surfaces de nickel), pour des gaz rares sur certains métaux et dans le cas de l'homoépitaxie de semi-conducteurs comme Si/Si. [27]

III.5.2. Le mode de croissance tridimensionnel (3D)

Dans ce mode de croissance, appelé mode de *Volmer-Weber (VW)*, le matériau M croit de manière tridimensionnelle sous forme d'îlots sur S (figure III-31(b)). Dans ce cas les atomes déposés sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. Ce mode de croissance est observé dans de nombreux systèmes de type métal sur isolant.

III.5.3. Un mode mixte

Dans ce mode de croissance, appelé *mode de Stranski- Krastanov (SK)*, il s'agit d'une croissance bidimensionnelle couche par couche suivie, au bout d'une certaine épaisseur d'une croissance en îlots (figure III-31(c)). Ce mode apparaît le plus souvent dans le cas d'une croissance hétéroépitaxiale (ex : Ge/si). Un faible désaccord de paramètre de maille entre le matériau épitaxié et le substrat, induit une contrainte dans la couche déposée.

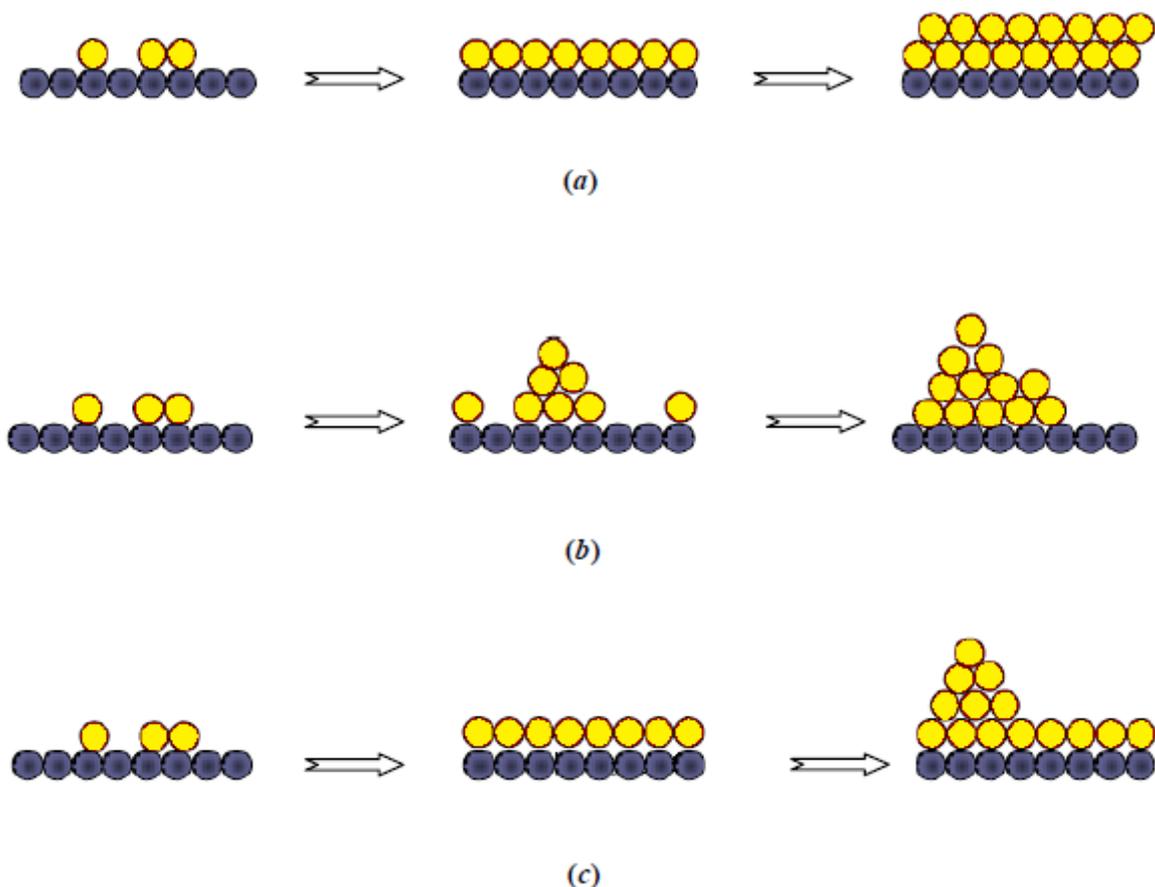


Figure III-31: Les trois principaux modes de croissance épitaxiale.

- (a) mode de croissance de Frank-van der Merwe, (b) mode de croissance de Volmer- Weber, (c) mode de croissance de Stranski-Krastanov.

Résultats et discussions

IV. Résultats Auger

IV.1. La surface propre

Après l'introduction de l'échantillon dans la chambre de préparation la surface est nettoyée par une série de bombardements ioniques (trois fois à 500 eV, 7.10^{-4} Pa) suivi d'un chauffage à 370°C pendant 30 min (deux fois). Un contrôle en Auger a expliqué que cette procédure a éliminé l'oxygène et le carbone comme le montre la figure IV-32.

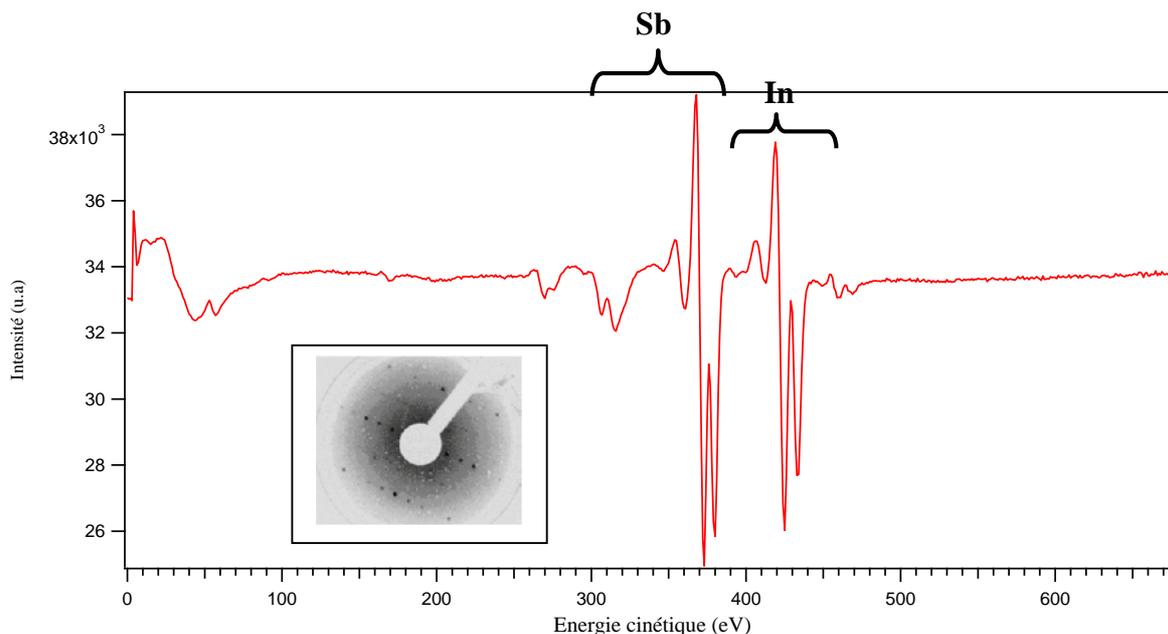


Figure IV-32 : Spectre Auger obtenu sur l'échantillon InSb(100) après un bombardement et recuit thermique (30 min). Insérée : Image DEL montrant la périodicité (4x2).

En effet, le Carbone présente une transition Auger autour de 300 eV (271eV) et l'oxygène autour de 503 eV [28]. Le spectre Auger de la surface propre enregistré sur une large fenêtre (de 0 à 680 eV) ne montre que des transitions issues de l'indium In et l'antimoine Sb comme montré sur la figure IV-32. Les transitions observées entre 334 jusqu'à 492 eV sont dues à l'antimoine, par contre celles observées entre 392 jusqu'à 424 eV sont dues à l'indium In. Rappelons que les spectres Auger sont enregistrés en mode dérivée ($dN(E)/dE$).

Pour suivre l'évolution des transitions Auger des différents éléments, nous allons nous concentrer sur une des transitions de chaque éléments (In, Sb et Mn) (la plus intense par exemple) et mesurer son intensité pic-à-pic.

Résultats et discussions

IV.2. Dépôt de Mn à la température ambiante

Après la préparation et l'analyse de la surface propre d'InSb(100), nous avons déposé du manganèse sur le substrat InSb gardé à la température ambiante (RT). Nous avons effectué des dépôts séquentiels allant de 1 monocouche (1 mc) jusqu'à 16 mc. Voici les résultats que nous avons obtenus :

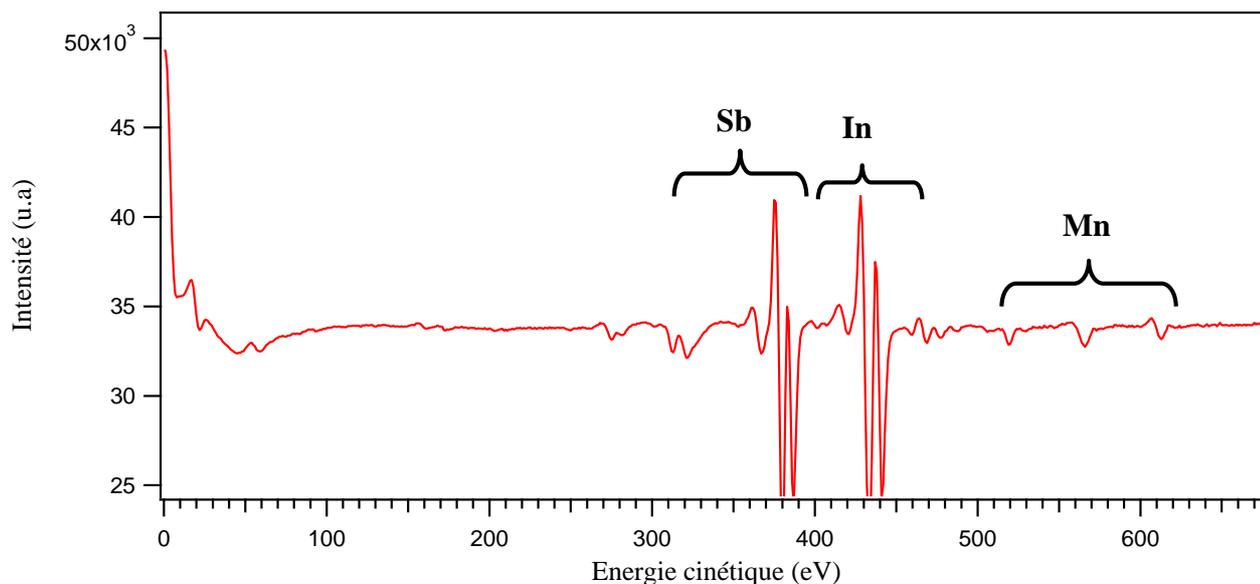


Figure IV-33: Spectre Auger de 1 mc de Mn déposée à la température

Sur la figure IV-33, nous montrons un spectre Auger enregistré après avoir déposé 1 mc de Mn. Nous pouvons observer facilement l'apparition de nouvelles transitions entre 557 eV et 618 eV. Ces transitions sont dues au manganèse (voir le Handbook de la spectroscopie Auger) [28]. Ce résultat prouve que nous avons bien déposé du manganèse sur le substrat. Concernant les éléments du substrat, à savoir l'antimoine et l'indium, nous allons nous concentrer sur leurs transitions les plus intenses : celle de 376 eV à 380 eV pour l'antimoine et celle de 428 eV à 433 eV pour l'indium. Comme attendu, les intensités des transitions Auger de l'antimoine et de l'indium ont diminué, de plus leur rapport d'intensité a changé. En effet, leurs intensités sont presque comparables. A ce stade, nous pouvons penser qu'un phénomène de substitution avec le manganèse s'est produit. Autre remarque importante, si le manganèse ait formé une couche sur la surface du substrat, les intensités de ses transitions Auger auraient été plus intenses. Ici, si nous nous concentrons sur la transition la plus intense, celle du milieu (autour de 562 eV), son intensité reste faible. Ceci nous laisse penser que le manganèse a pénétré dans le substrat, probablement pas très loin de la surface.

Résultats et discussions

Observons maintenant le spectre Auger correspondant à 2mc de Mn. Il est évident que l'intensité de l'indium est devenue plus intense que celle de l'antimoine, mais en absolu, leurs intensités respectives n'ont diminué que très peu. Nous pensons donc que ce processus de substitution ait continué. L'intensité du manganèse a continué à augmenter (Figure IV-34). Ces résultats sont observés sur les spectres à 4 mc et 8 mc comme on peut le voir sur les figures IV-35 et IV-36.

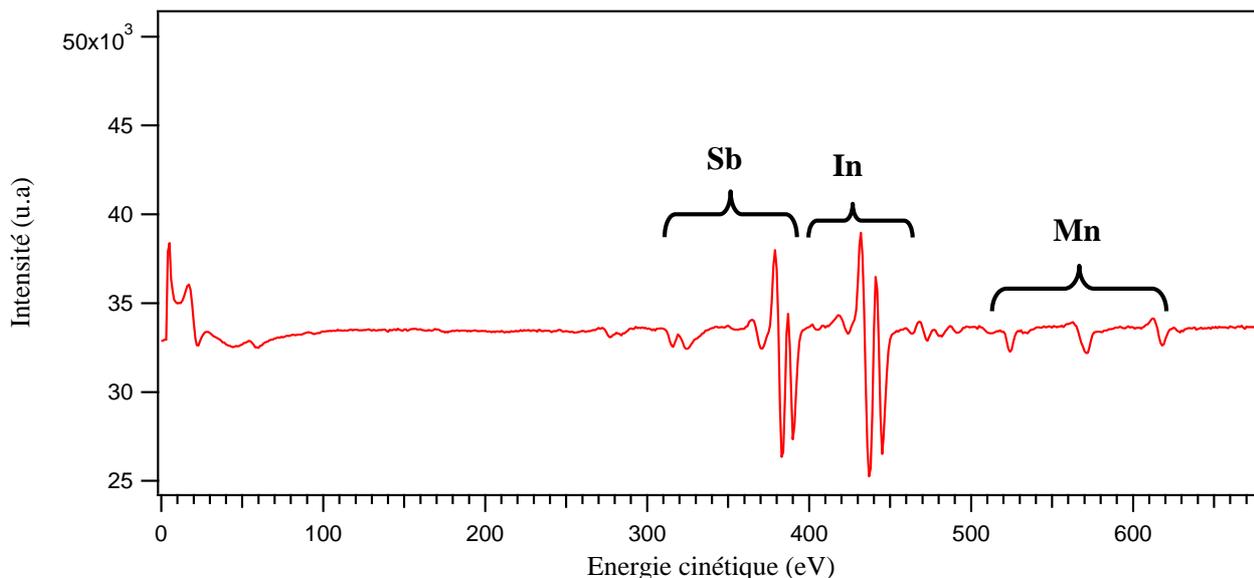


Figure IV-34 : Spectre Auger de 2 mc de Mn déposées à la température ambiante.

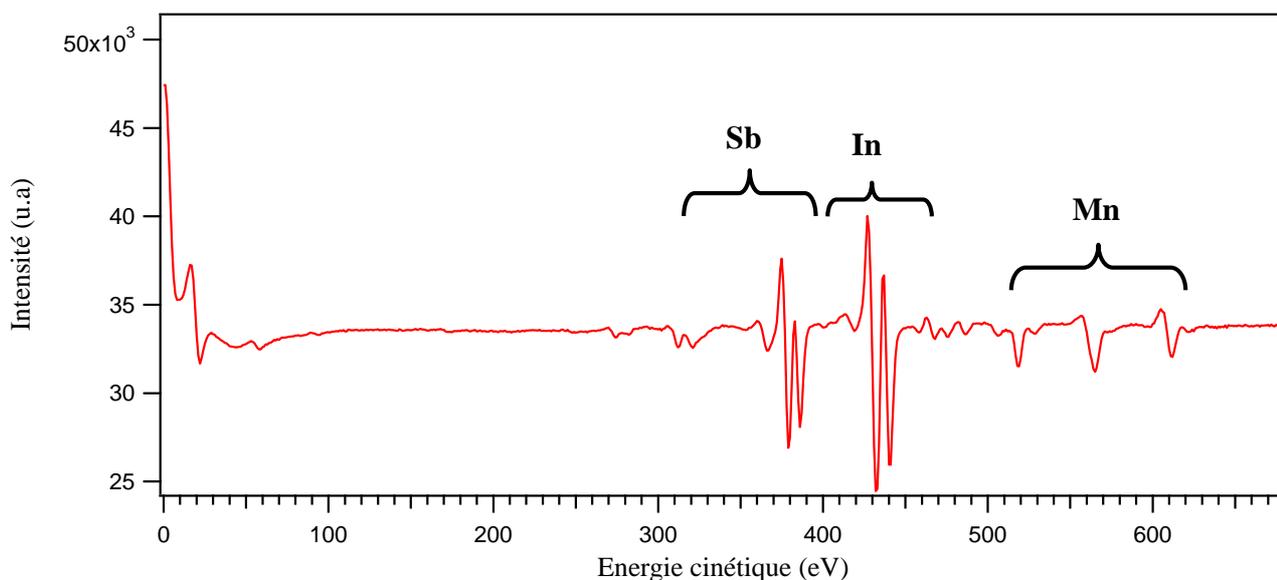


Figure IV-35: Spectre Auger de 4 mc de Mn déposées à la température ambiante.

Résultats et discussions

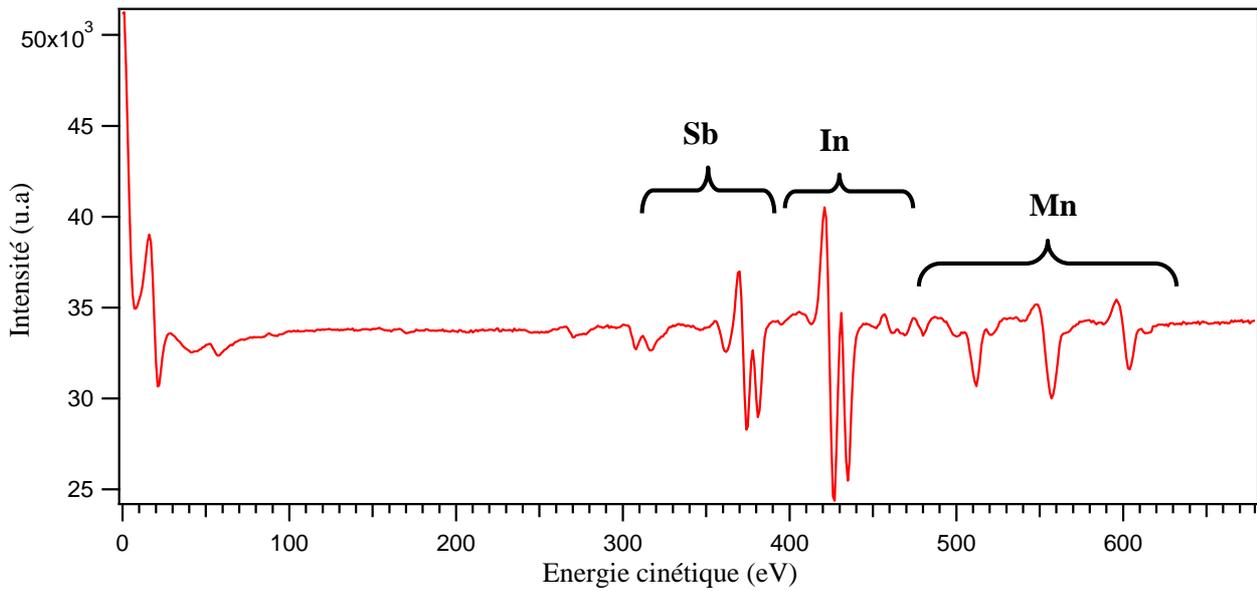


Figure IV-36 : Spectre Auger de 8 mc de Mn déposées à la température ambiante.

Pour mieux décrire la croissance du manganèse sur le substrat, nous allons tracer la variation de l'intensité Auger pic-à-pic des différents éléments en fonction du dépôt, ceci est présenté sur la figure IV-37.

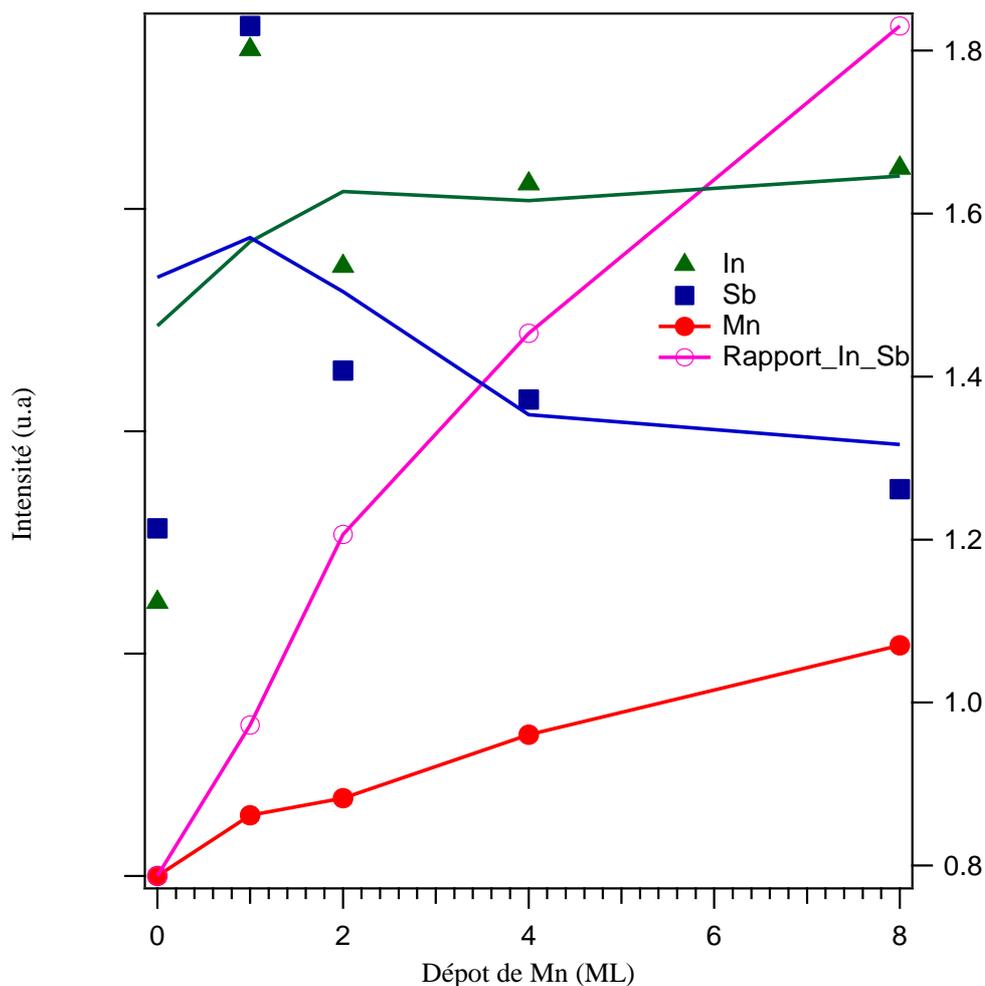


Figure IV-37 : Variation de l'intensité Auger des éléments : In, Sb et Mn en fonction du dépôt du Mn.

Nous remarquons que l'intensité Auger du manganèse augmente au cours du dépôt alors que celle de l'antimoine diminue. L'intensité Auger de l'indium, quand à elle, elle reste pratiquement insensible au dépôt. Nous pouvons dire que le manganèse diffuse dans le substrat, probablement pas très loin de la surface. Ceci est justifié par le fait que l'intensité du manganèse augmente mais faiblement au cours du dépôt. Le rapport d'intensité In/Sb augmente toujours en fonction du dépôt ce qui suggère un processus de substitution entre le manganèse et l'indium. Ce dernier peut ségréger sur la surface et contribue à la non-évolution de son intensité Auger lorsqu'on dépose du manganèse.

Résultats et discussions

IV.3. Dépôt de Mn à $T_s = 200^\circ\text{C}$

Comme pour les échantillons préparés à la température ambiante, nous avons d'abord préparé la surface propre en suivant la même procédure: une série de bombardements ioniques suivie par des recuits thermiques à 370 C. Le contrôle en Auger a confirmé l'absence de toute contamination, en particulier l'oxygène et le carbone comme le montre la figure IV-38. Le contrôle en DEL a montré la reconstruction de surface $c(8 \times 2)(4 \times 2)$. Après la préparation et l'analyse de la surface propre d'InSb (100), nous avons déposé du manganèse sur le substrat InSb gardé à la température 200°C. Nous avons effectué des dépôts allant de 1 monocouche (1 mc) jusqu'à 16 mc. Voici les résultats que nous avons obtenus :

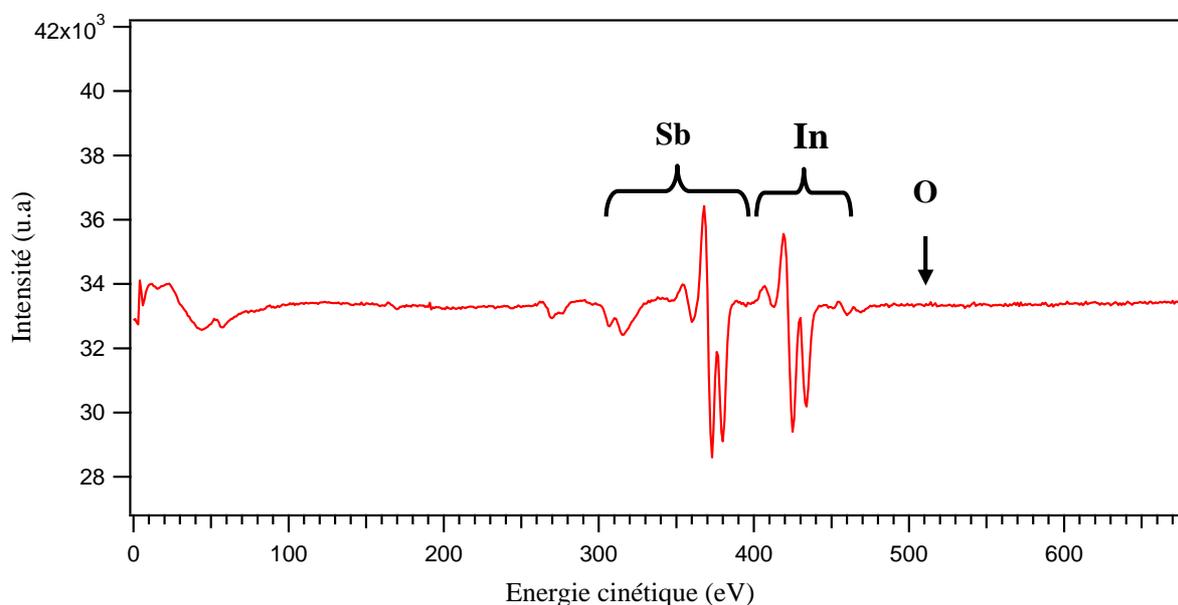


Figure IV-38: Spectre Auger de la surface propre.

Résultats et discussions

Nous montrons sur la figure IV-39, un spectre Auger enregistré après avoir déposé 1 mc de Mn.

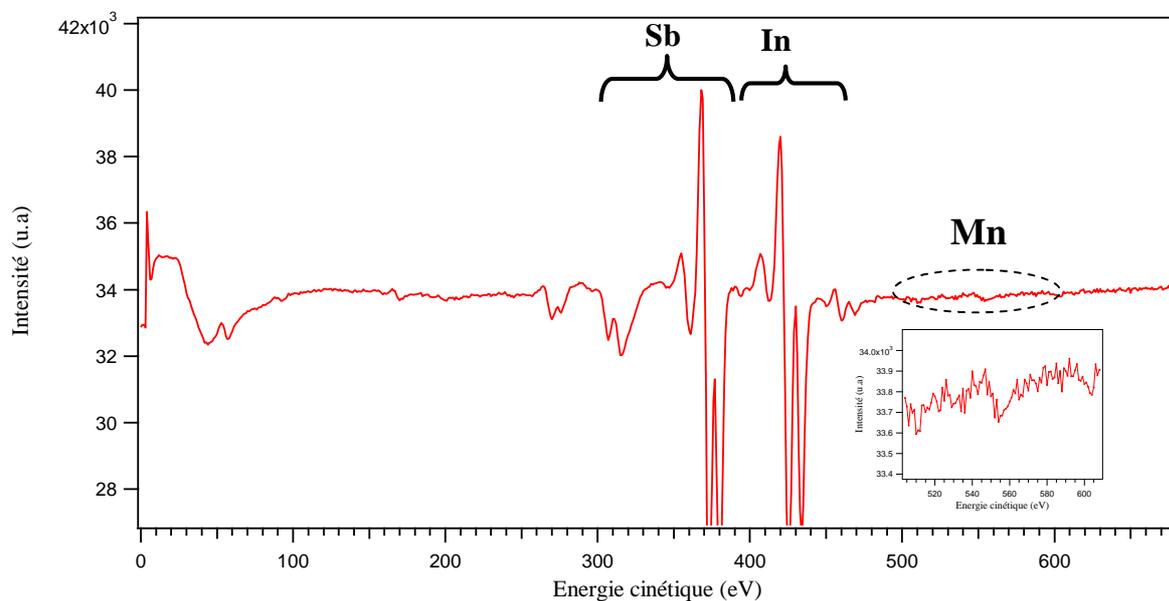


Figure IV-39: Spectre Auger de 1 mc de Mn déposée à la température 200°C.

Observons la zone entre 500 eV à 679 eV où il doit y avoir le signal Auger du manganèse, ici il est difficile de le voir à l'échelle de la figure. Nous avons donc fait un zoom sur cette partie et inséré en bas à droite de la figure IV-39. En effet on voit à peine l'apparition des transitions Auger du manganèse. Rappelons que nous avons effectué le dépôt dans les mêmes conditions qu'auparavant (dépôt à la température ambiante) et seule la température du substrat a changé. Donc, nous avons bien déposé du manganèse. La faible intensité des transitions Auger du Mn nous laisse penser que ce dernier a diffusé plus loin dans le volume du substrat par rapport au dépôt à la température ambiante. En effet, les signaux Auger associés aux éléments du substrat (Sb et In) n'ont subi pratiquement aucune diminution.

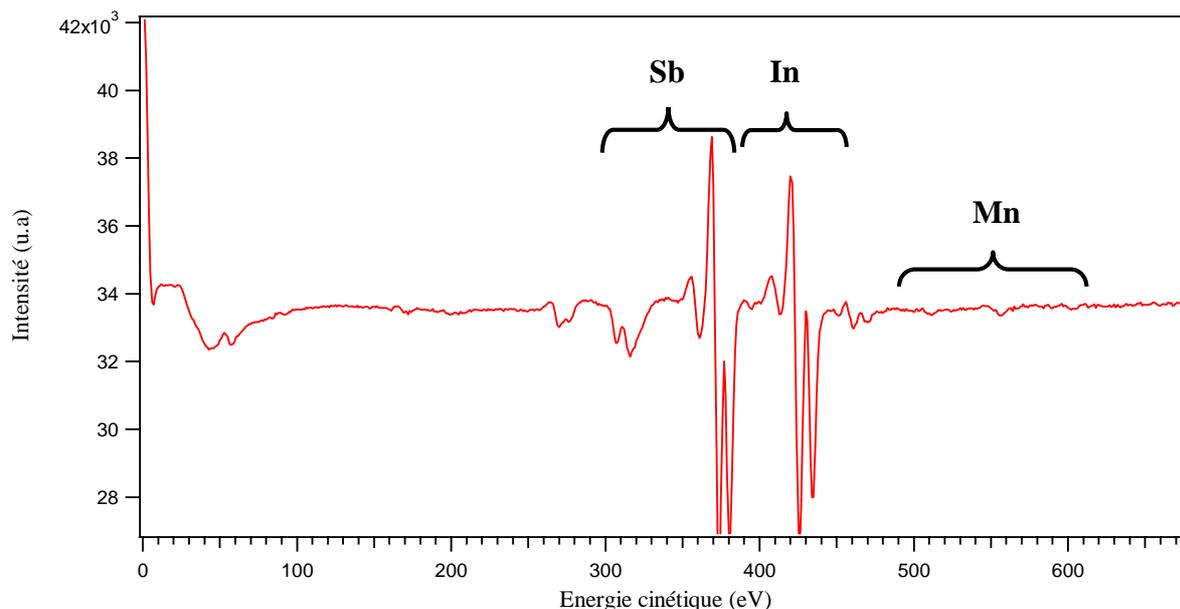


Figure IV-40: Spectre Auger de 2 mc de Mn déposée à la température 200°C.

Sur la figure IV-40, nous présentons le résultat correspondant à 2 mc. Les intensités Auger d'antimoine et d'indium commencent à diminuer sensiblement et on voit clairement les transitions du manganèse. Ce comportement continue de cette façon pour les dépôts suivants (4 ,8 et 16mc). L'intensité des transitions Auger des éléments du substrat (In et Sb) diminuent progressivement et de manière presque similaire. Il est évident que leur comportement est différent de celui du dépôt à la température ambiante. Nous pensons que le système est devenu plus homogène qu'à la température ambiante. Le dépôt à 200°C a permis aux atomes de Mn d'acquérir une certaine mobilité et de s'étaler sur une grande zone dans le volume du substrat en comparaison avec le dépôt à la température ambiante. Le manganèse est devenu ainsi plus dilué qu'à la température ambiante et a conduit probablement à un composé plus homogène. Quand à l'intensité du signal Auger du Mn, elle reste presque la même pour tous les dépôts (2, 4, 8 et 16mc). Ce résultat nous mène à penser que le processus de diffusion du manganèse dans le substrat se poursuit au cours du dépôt.

Résultats et discussions

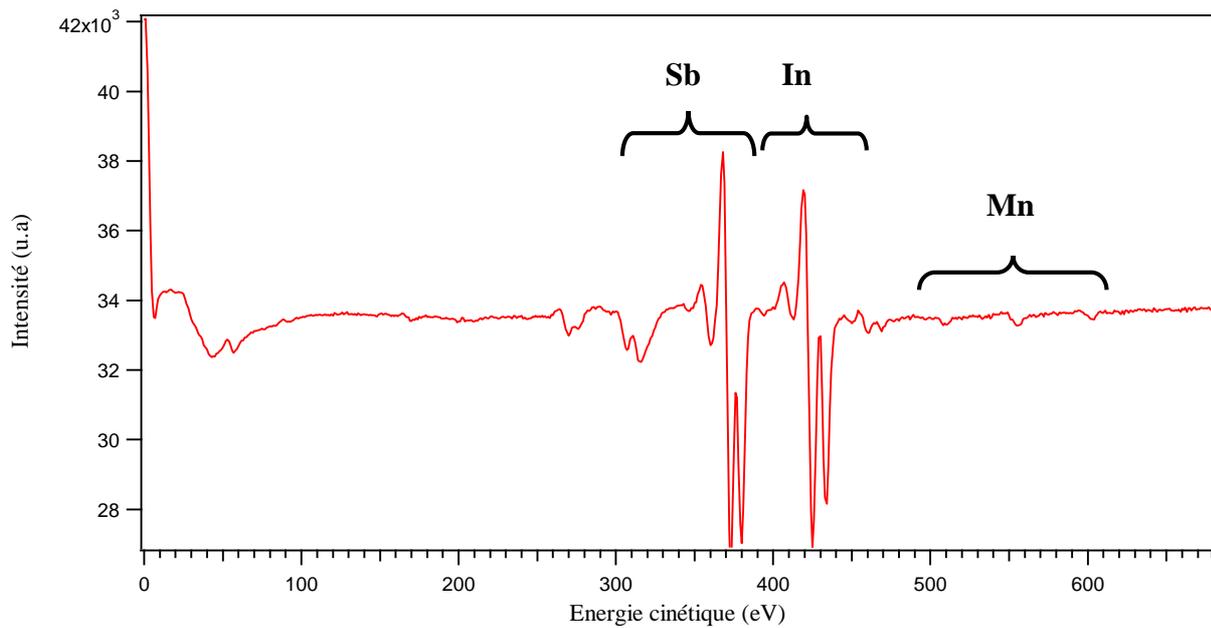


Figure IV-41: Spectre Auger de 4 mc de Mn déposées à la température 200°C.

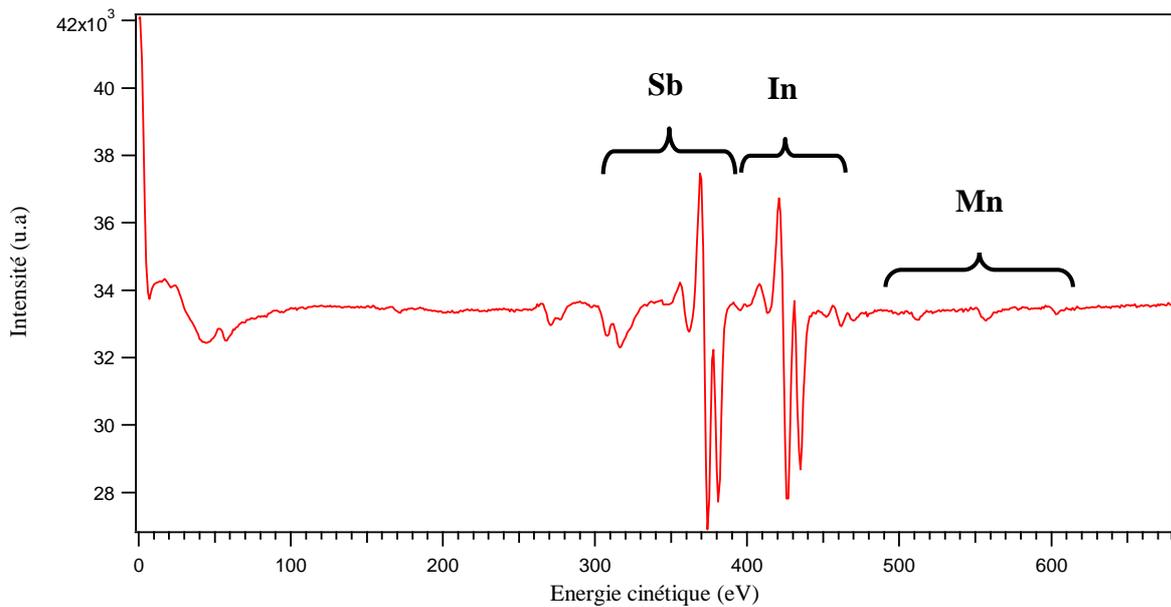


Figure IV-42: Spectre Auger de 8 mc de Mn déposées à la température 200°C.

Résultats et discussions

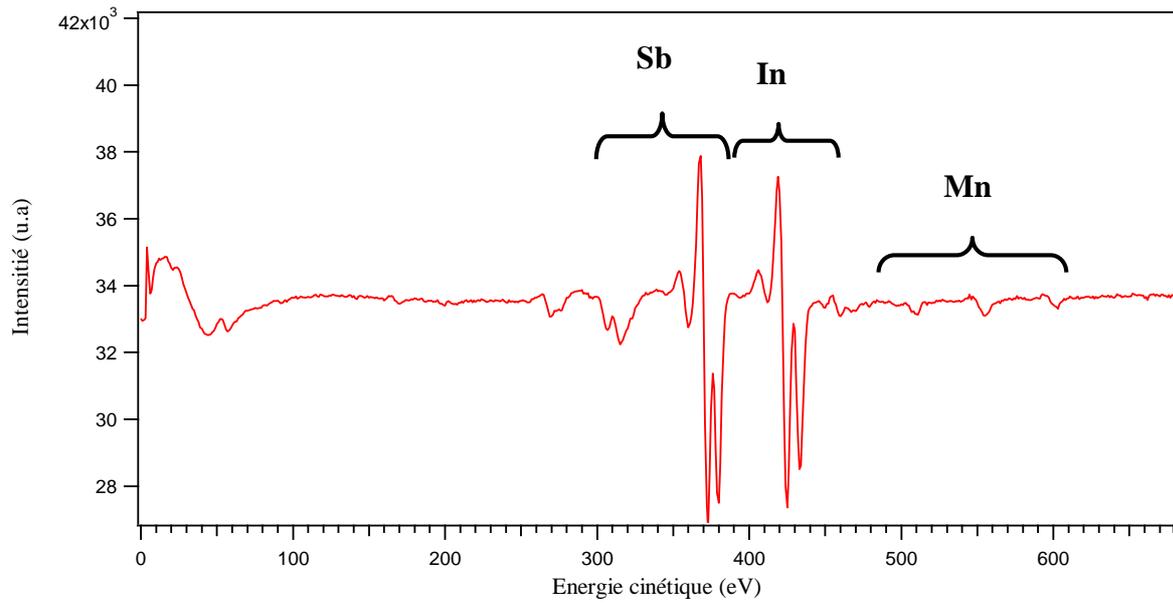


Figure IV-43: Spectre Auger de 16 mc de Mn déposées a la température 200°C.

Pour mieux voir l'évolution des signaux Auger des différents éléments au cours du dépôt, nous avons mesuré l'intensité de chaque pic et tracé en fonction de la quantité du manganèse déposée.

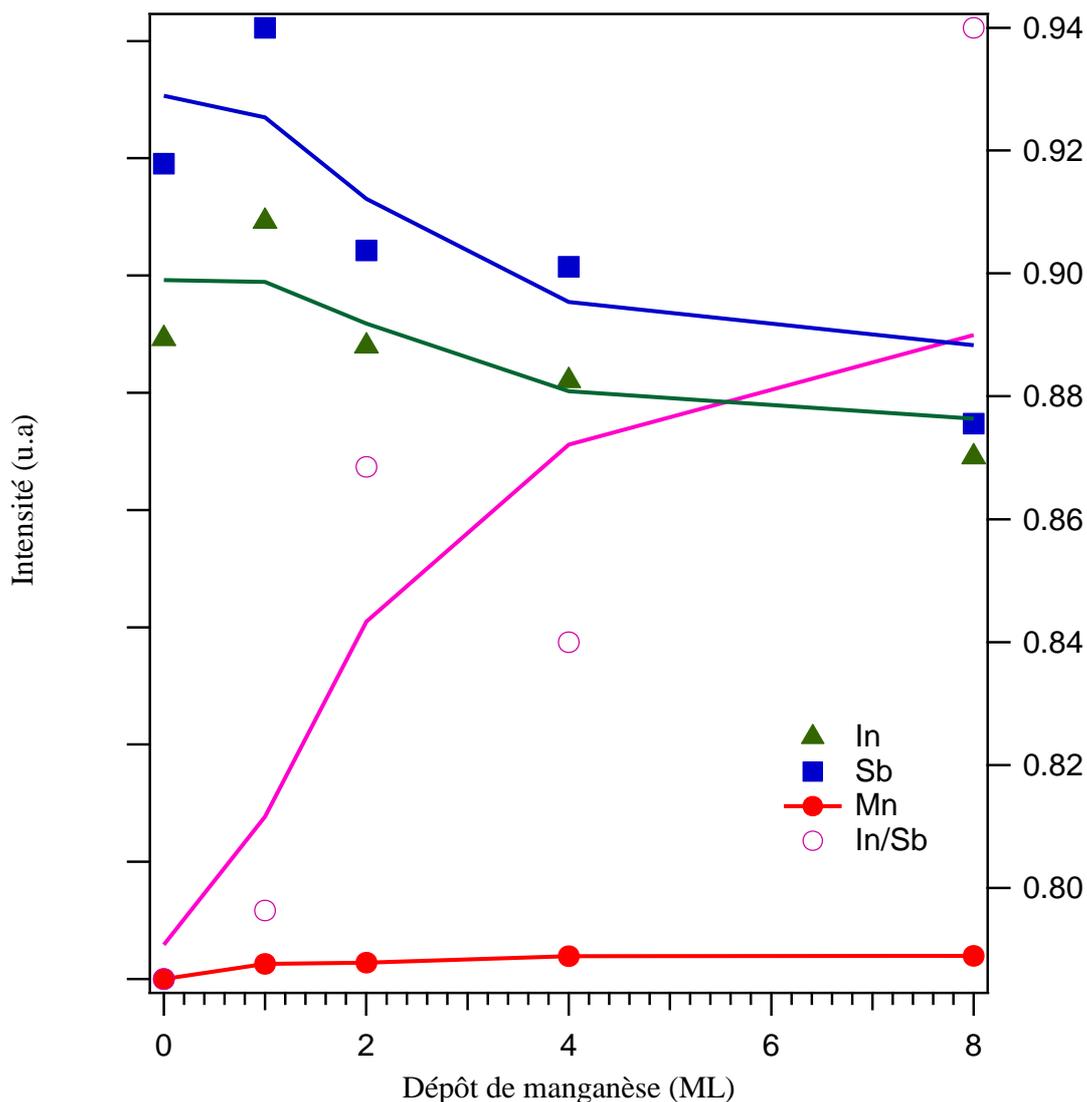


Figure IV-44: Variation de l'intensité Auger des éléments : In, Sb et Mn en fonction du dépôt de Mn.

Sur cette figure, on voit clairement que l'intensité Auger du substrat ne pas beaucoup évolué et ce jusqu'à une monocouche. A ce dépôt le signal Auger du manganèse était à peine identifiable sur le spectre. Nous pensons que manganèse a diffusé dans le substrat probablement plus profondément qu'à la température ambiante. Ce processus de diffusion de Mn s'est poursuivi pour les dépôts suivants (2,4, 8 et 16 mc) pour lesquels les intensités Auger du substrat (In et Sb) diminuent progressivement alors que celle du Mn reste insensible au dépôt. Comme pour le dépôt à la température ambiante, le rapport d'intensité Auger entre l'indium et l'antimoine augmente continuellement au cours du dépôt mais moins vite qu'à la température ambiante.

Résultats et discussions

A la lumière de ces résultats Auger, nous pouvons dire que le Mn diffuse dans substrat et ce même à la température ambiante mais probablement pas très loin de la surface. La variation du rapport d'intensité entre l'indium et l'antimoine ne laisse penser que le manganèse a pu réagir avec le substrat, peut être pour former un composé MnSb ou InMnSb (le semi-conducteur magnétique dilué dont on cherche à former). Les résultats Auger ne nous permettent pas de préciser le type de composé ainsi formé mais il est évident qu'un processus de substitution a pu avoir lieu. Le dépôt à 200°C a permis aux atomes de manganèse de diffuser plus profondément qu'à la température ambiante et a conduit à la formation d'un composé plus homogène où le manganèse est beaucoup plus dilué. Nous pensons donc qu'il est plus intéressant de caractériser les propriétés électroniques d'un échantillon où le manganèse soit déposé à 200°C et à faible dépôt pour que le manganèse soit plus dilué. Pour cette raison, nous proposons de caractériser par photoémission seulement l'échantillon de 2 mc déposé à 200°C.

Résultats et discussions

V. Résultats de la photoémission

Les expériences de photoémission ont été effectuées au synchrotron ELETTRA (Italie), sur sa ligne de lumière VUV. L'énergie de photons utilisée est de 101,9 eV.

Après avoir introduit l'échantillon d'InSb dans le bâti, nous avons tout d'abord préparé la surface propre (bombardement ionique +recuit), puis contrôlé cette surface en DEL. Ensuite nous avons enregistré les niveaux de cœur In-4d et Sb-4d. Rappelons que leurs énergies de liaison sont: 16.9 eV pour In-4d_{5/2} et 17.7eV pour In-4d_{3/2}. L'écart énergétique entre ces deux pics (0,8 eV) représente l'interaction spin-orbite. Pour Sb-4d, ses énergies sont 32.1 eV pour 4d_{5/2} et 33.3 eV pour 4d_{3/2}, l'interaction spin-orbite est de 1,2 eV.

Nous avons enregistré les niveaux de cœur en émission normale (0°) et en émission parallèle dite rasante (70°). Dans le premiers cas, le niveau de cœur est dominé par des électrons venants des atomes du volume. Dans le deuxième cas, on favorise les électrons venants de la surface de l'échantillon. Cette méthode va nous permettre d'identifier les états de surface et les états de volume dans un pic de niveau de cœur.

Nous montrons sur la figure V-45, le niveau de cœur In-4d enregistré en émission normale (pic à droite) et en émission parallèle (pic à gauche).

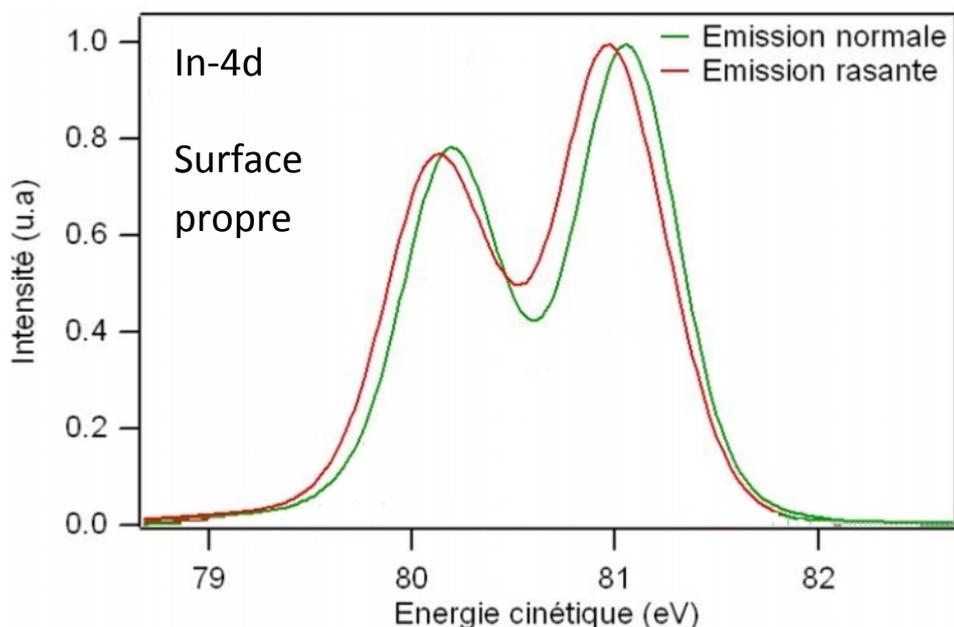


Figure V-45 : Le niveau de cœur In-4d enregistré en émission normale (pic à droite) et en émission parallèle (pic à gauche).

Résultats et discussions

A l'aide d'une soustraction mutuelle entre ces deux spectres, nous avons pu identifier les composantes de chaque pic. En effet, chaque pic contient une composante de volume qu'on va appeler B et deux composantes de surface qu'on va appeler S_1 et S_2 . Ensuite nous avons simulé chaque composante comme étant un produit de convolution entre une fonction gaussienne caractérisée par une largeur à mi-hauteur σ et une fonction Lorentzienne caractérisée par une largeur à mi-hauteur Δ . σ Représente la résolution expérimentale, dans notre cas, elle est d'environ 50 meV. Δ Représente la durée de vie du pair électron-trou créé par le processus de photoémission (ce paramètre est d'environ 0,14). On peut faire cette simulation (Fit) par Igor où on a besoin de quatre paramètres : σ , Δ , E (énergie de liaison) et le rapport de branchement BR (c'est le rapport entre l'intensité du pic 4d-5/2 et l'intensité du pic 4d-3/2). Au lieu de tracer le spectre en fonction de l'énergie cinétique, nous l'avons tracé en fonction de l'énergie de liaison où l'origine des énergies est la position de la composante de volume B (5/2). Voici le résultat que nous avons trouvé (figure V-46) :

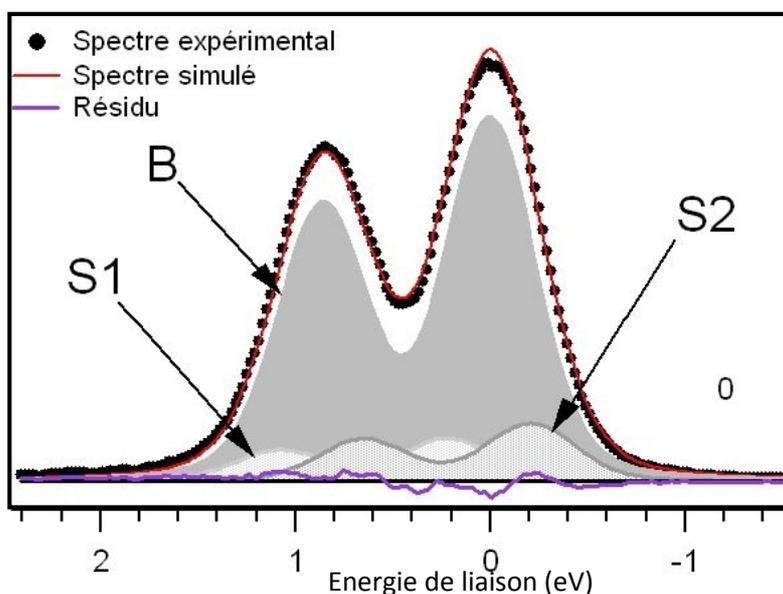


Figure V-46 : Simulation du spectre In 4d, pris en émission normale.

Les deux composante S_1 et S_2 se trouvent à + 0,2 eV et -0,2 eV par rapport à la composante B. Ces écarts sont appelés : déplacements chimiques. Ces résultats sont compatibles avec la littérature.

Résultats et discussions

Nous avons refait la même procédure pour le niveau de cœur Sb-4d. Nous présentons dans la figure V-47, les spectres Sb-4d enregistrés en émission normale et en émission parallèle.

Comme pour In-4d, la soustraction mutuelle entre les deux spectres pris en émission normale et en émission parallèle nous a permis d'identifier trois composantes dans le niveau de cœur Sb-4d, l'une est celle du volume appelé B, les deux autres (S_1 et S_2) sont dues aux états de surface.

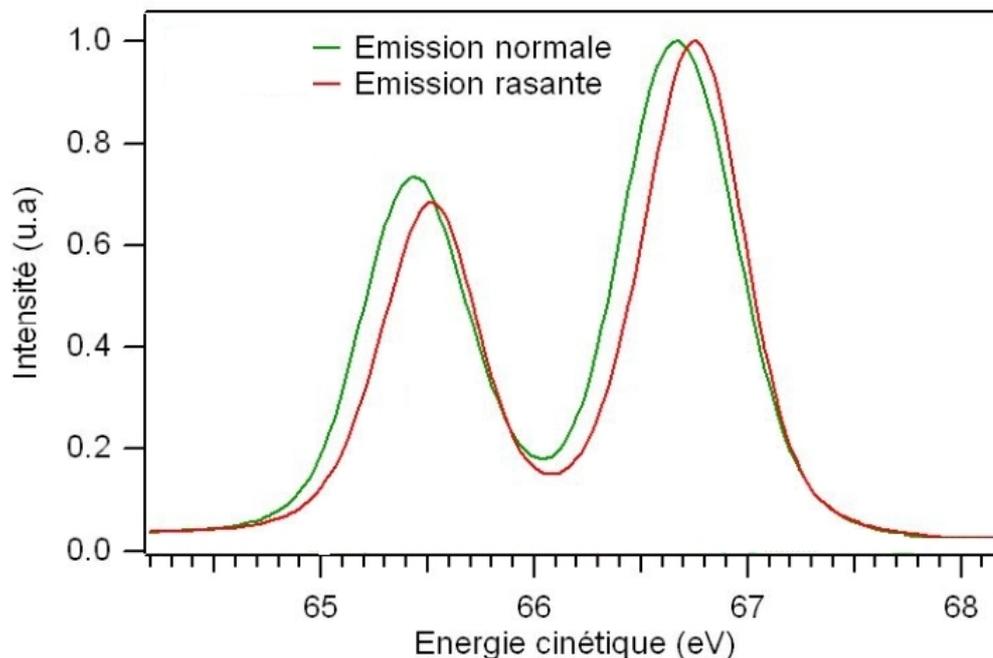


Figure V-47: Le niveau de cœur Sb-4d enregistré en émission normale (pic gauche) et en émission parallèle (pic droite).

Résultats et discussions

Connaissant le nombre de composantes et leurs positions énergétiques, nous avons pu faire un fit que nous montrons dans la figure V-48.

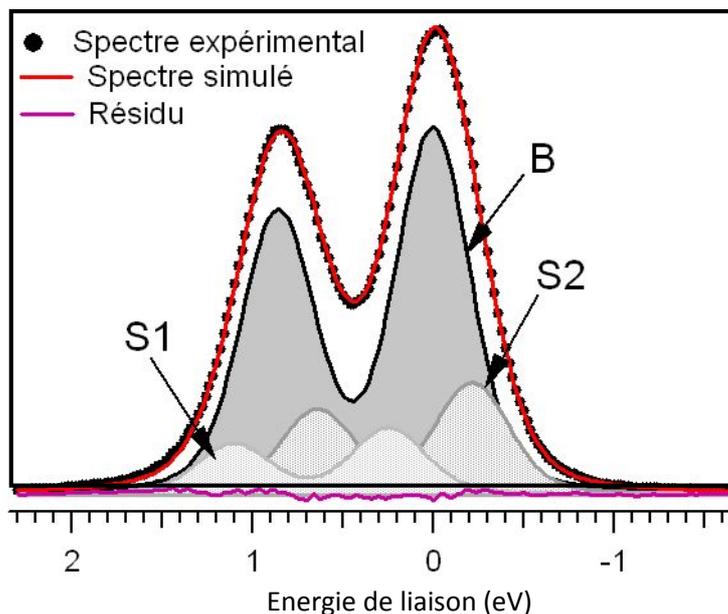
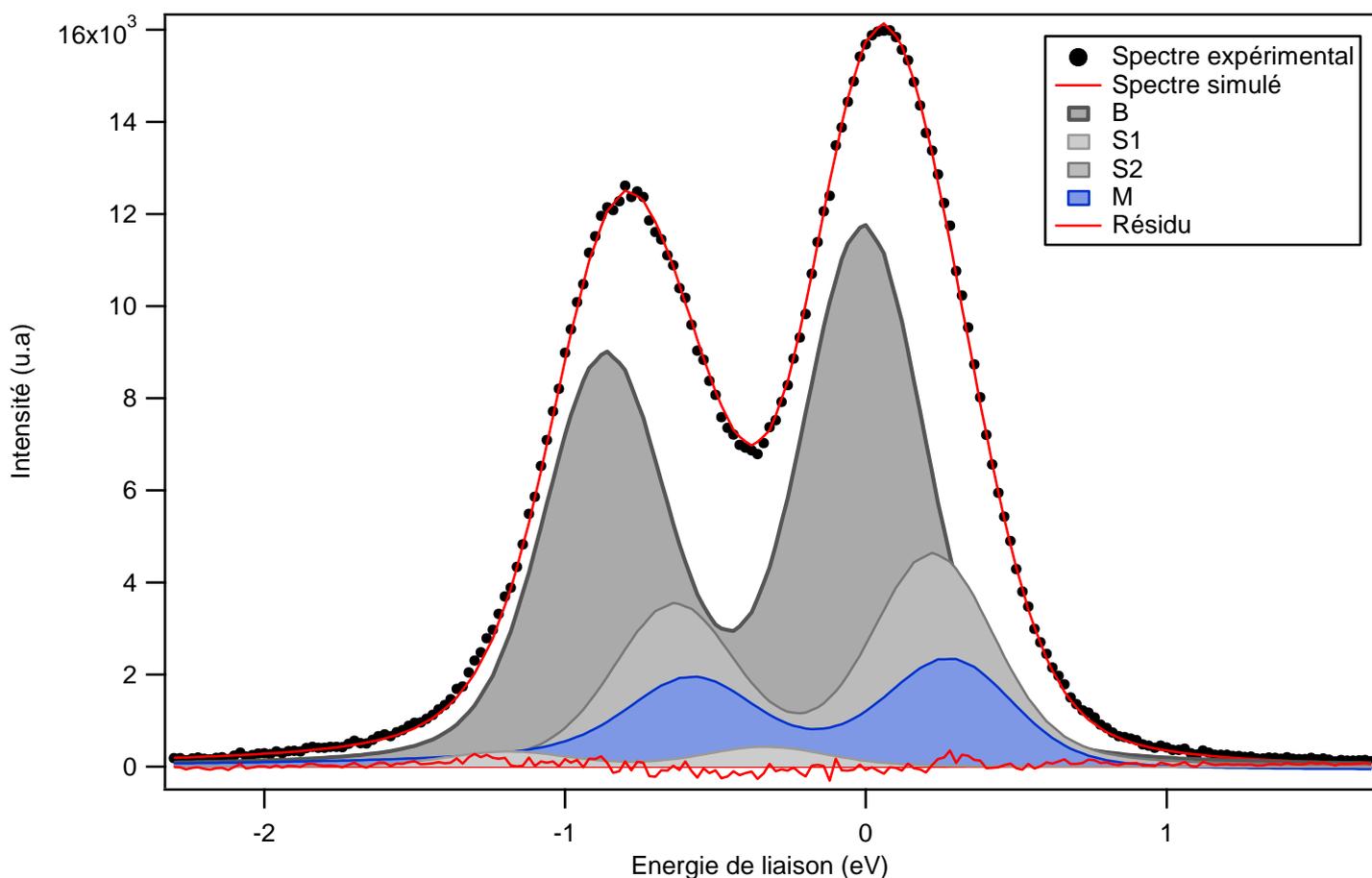


Figure V-48 : Simulation du spectre Sb 4d, pris en émission normale.

Les deux composantes S_1 et S_2 présentent des déplacements chimiques égaux respectivement à $+0,2$ et $-0,25$ eV.

Nous avons effectué un dépôt de $1,5$ mc de Mn à sur le substrat maintenu à 200°C , ensuite nous avons enregistré les niveaux de cœur In-4d et Sb-4d. Nous avons suivi exactement les mêmes étapes comme dans le cas de la surface propre. C'est-à-dire, nous avons enregistré les niveaux de cœurs dans les deux géométries (normale et rasante), ensuite nous avons fait une soustraction mutuelle pour identifier les différentes composantes dans un niveau de cœur, puis nous avons fait le fit. Voici le résultat que nous avons obtenu (figure V-49).

Résultats et discussions



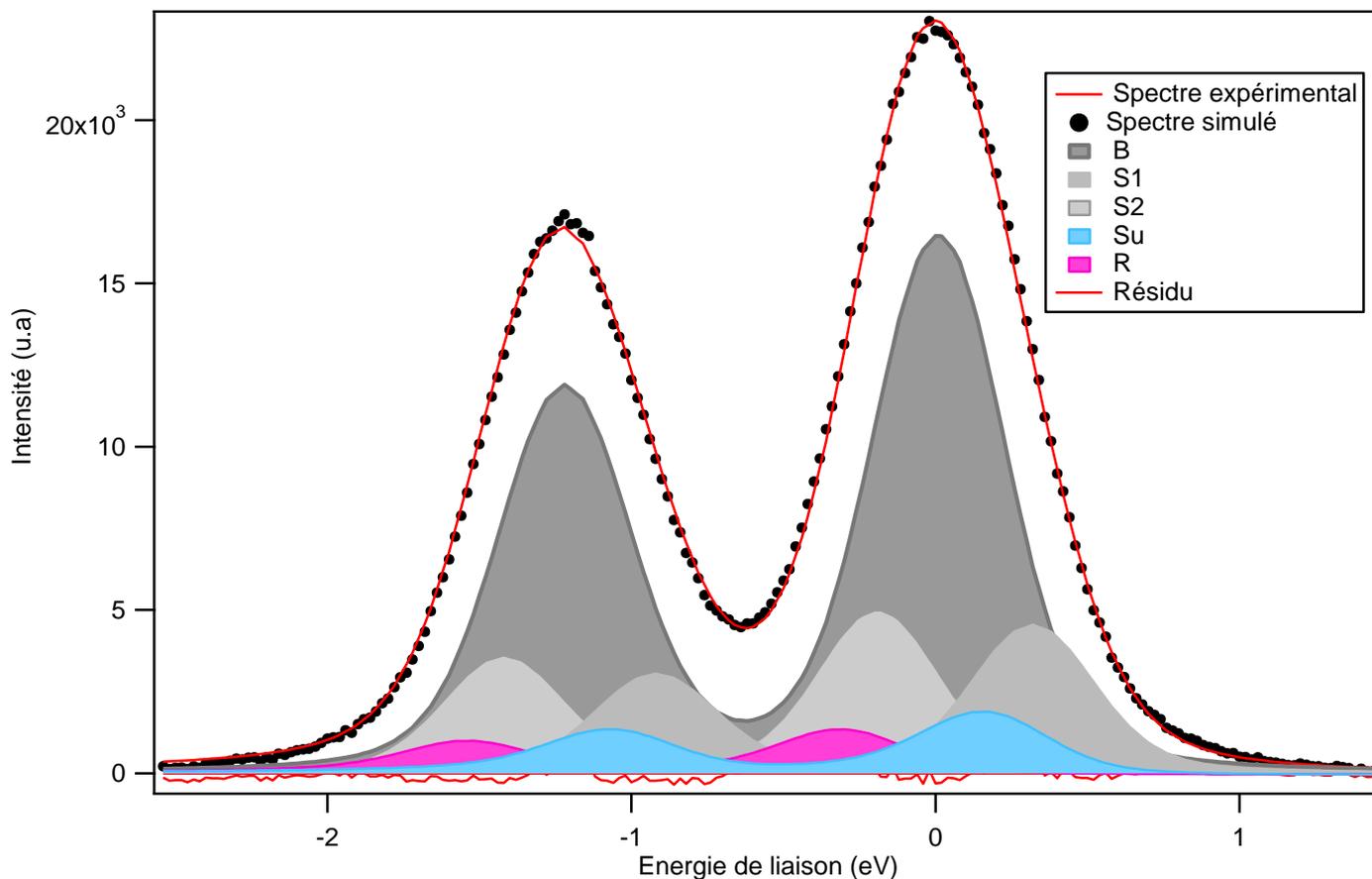
- Ecartement spin-orbite (SO) : 0.86 eV
- Rapport de branchement (BR) : 1.32
- Largeur à mi-hauteur de la gaussienne : 0.42 eV
- Largeur à mi-hauteur de la Lorentzien : 0.14 eV

La persistance des deux états S_1 et S_2 nous permettent de dire que le manganèse diffuse dans le substrat (dans son volume). En effet, si le manganèse croit en surface, il devrait supprimer les états de surface, or ce n'est pas le cas. L'apparition d'une composante moins liée, noté M est dû à l'indium métallique qui a ségrégué sur la surface. En effet l'énergie de liaison d'In-4d dans l'indium métallique est plus faible que dans le semi conducteur InSb. Ce résultat est très cohérent avec les résultats de la spectroscopie Auger où nous avons prédit la ségrégation de l'indium sur la surface suite à la réaction du manganèse avec l'antimoine.

Résultats et discussions

L'indium ségrégué sur la surface forme des îlots métalliques et donne naissance à cette composante M.

Observons maintenant les résultats obtenus sur le spectre Sb-4d (Figure V-50).



obtenues par le fit. Dans ce fit, nous avons utilisé les paramètres suivants :

- Ecartement spin-orbite (SO) : 1.23 eV
- Rapport de branchement (BR) : 1.4
- Largeur à mi-hauteur de la gaussienne : 0.4 eV
- Largeur à mi-hauteur de la Lorentzien : 0.14 eV

Nous regroupons ci-dessous les différentes observations faites depuis la figure V-50 :

- L'intensité de S_1 et S_2 n'ont diminué que très peu
- L'apparition de deux nouvelles composantes : une, notée **Su** et l'autre est notée **R** présentant respectivement des déplacements chimiques de -0,16 eV et +0,32 eV.

Résultats et discussions

L'existence des deux états de surface S_1 et S_2 à ce dépôt nous mène à dire que le manganèse ne croit pas sur la surface, autrement ces deux états seraient supprimés. L'apparition de la composante **Su** (la moins liée) est due probablement à la ségrégation de l'antimoine sur la surface. En effet, il est connu que l'antimoine peut être utilisé comme surfactant. La ségrégation de l'antimoine sur la surface peut être expliquée par un processus de substitutions entre Mn et Sb pour former éventuellement le semi-conducteur magnétique dilué (DMS) InMnSb. La composante la plus liée, notée **R** est due probablement à la réaction de l'antimoine avec le manganèse pour former le composé mantélique MnSb. Son énergie de liaison est en effet proche de celle du MnSb.

VI. Résultats EXAFS

Nous avons repris des résultats de la référence [29], le but étant de se familiariser avec une technique très sophistiquée et qui nécessite un savoir faire de très haut niveau. Le traitement des résultats et leur analyse sont aussi très complexes. Le second objectif est de confronter nos résultats Auger et de photoémission avec ceux de l'EXAFS de la littérature. Rappelons que l'expérience se déroule au synchrotron. Dans cette expérience, un faisceau de rayons X d'intensité I_0 mesurée par une chambre d'ionisation arrive sur un échantillon d'épaisseur x . Une partie de ce faisceau sera absorbée, l'autre sera transmise, son intensité I_1 est mesurée aussi par une chambre d'ionisation. Connaissant l'énergie de photons, donnée par le monochromateur, I_0 et I_1 donnés par les chambres d'ionisation, et selon la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \exp(-\mu x)$, on peut donc calculer le coefficient d'absorption μ . Dans la figure ci-dessous, nous présentons le spectre d'absorption (coefficient d'absorption) au seuil K du Mn (6540eV) mesuré sur un échantillon 2 mc de Mn déposé à 200°C sur le substrat InSb(100).

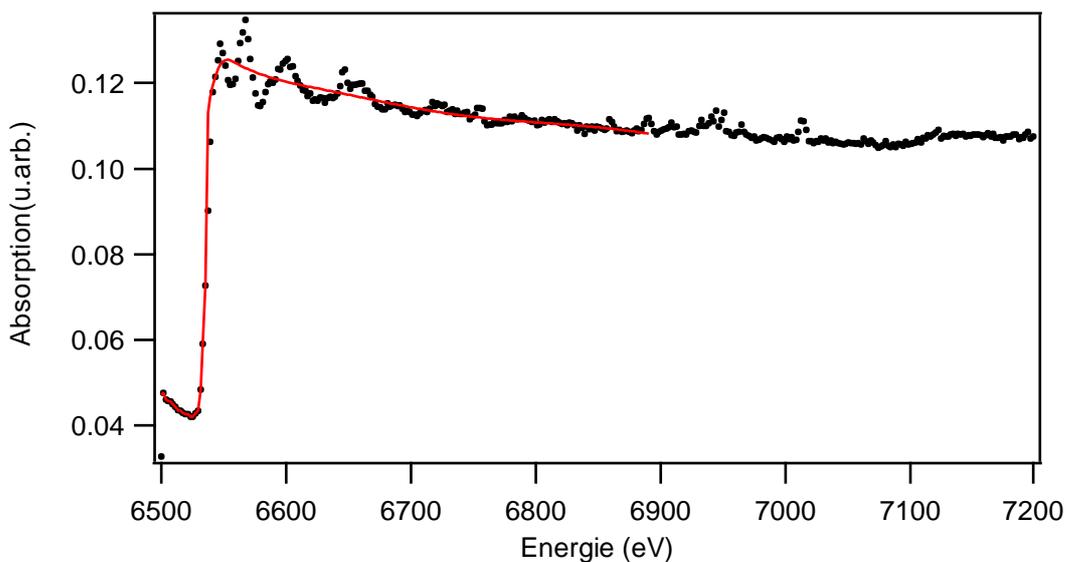


Figure VI -51 : spectre d'absorption au seuil K du Mn (en pointillé), et le fond continu (Background).

Nous avons ensuite extrait le signal EXAFS selon une méthode décrite au chapitre 1 moyennant le programme ATHENA. Nous montrons dans la figure 52, le spectre EXAFS ainsi que le fit obtenu par le programme Artemis.

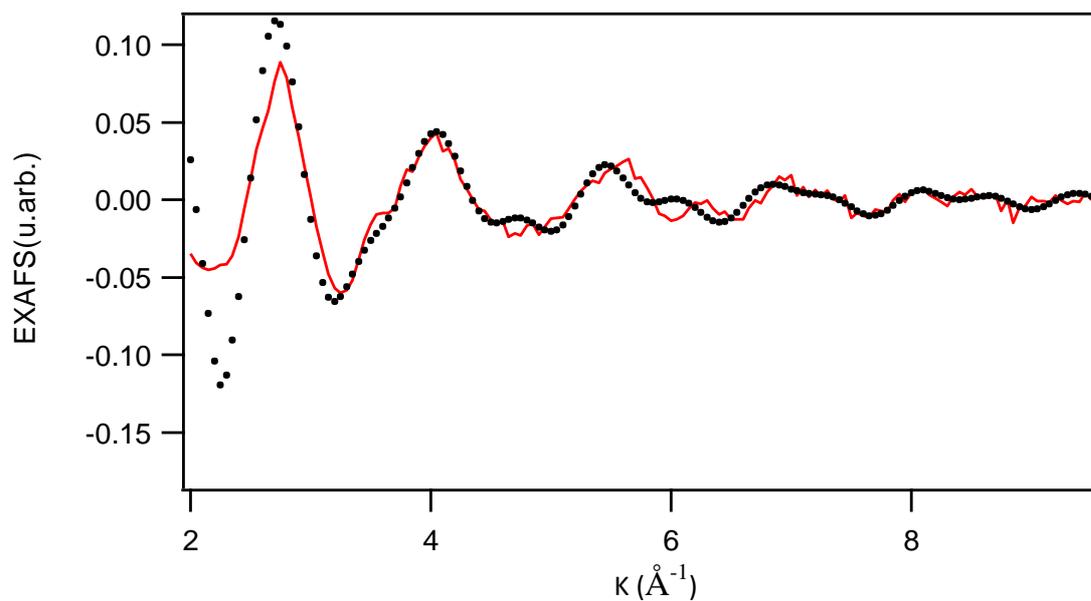


Figure VI -52 : Spectre EXAFS avec le Fit.

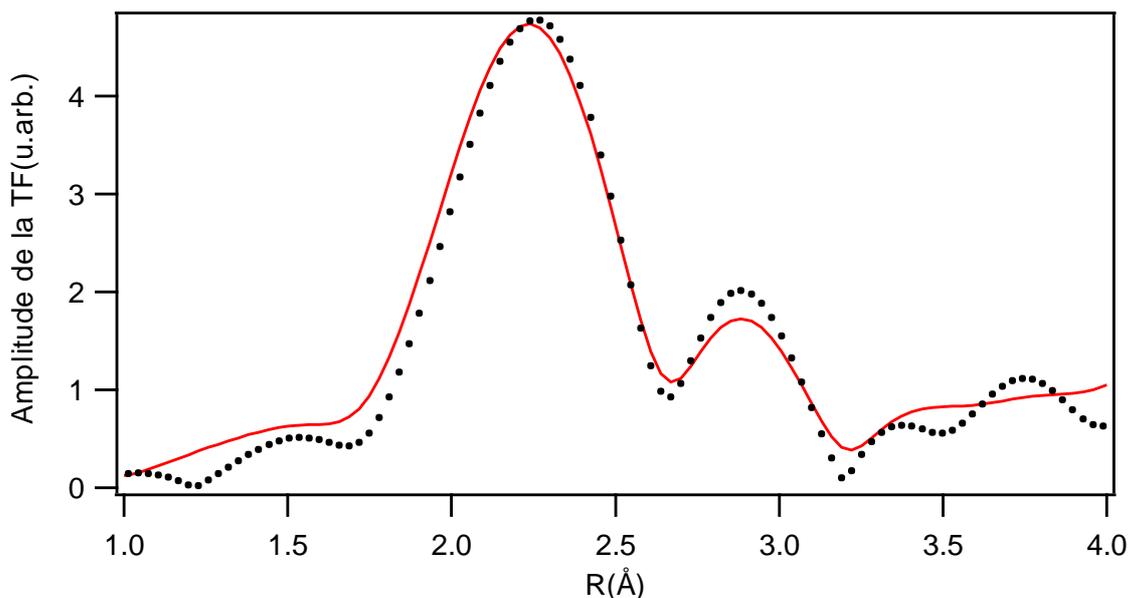


Figure VI -53 : Amplitude de la transformée de Fourier (TF) avec le Fit.

Dans ce Fit, on a considéré une structure hexagonale de MnSb. Théoriquement, dans une structure hexagonale de MnSb, il y a 6 atomes de Sb appartenant à la première couche de voisins (premiers proches voisins : PPV) à une distance de $2,78\text{Å}$, 2 atomes de Mn (deuxième couche de voisins) à une distance de $2,89\text{ Å}$ et 6 atomes de Mn (troisième couche de voisins) à une distance de $4,13\text{ Å}$.

Pour avoir un bon fit, on était amené à considérer deux atomes de Sb substitués avec deux atomes de Mn dans la première couche de voisins (PPV). Ce résultat est en bonne cohérence avec ceux de la photoémission qui ont montré la ségrégation d'antimoine sur la surface. En effet, ceci est conséquence d'un phénomène de substitution entre Mn et Sb. Pour améliorer encore ce fit, nous pensons qu'il faut considérer aussi une structure de zinc blende d'InSb. Le fit sera en effet une combinaison d'une structure hexagonale de MnSb et une structure de zinc blende d'InSb dans laquelle un processus de substitution avec les atomes de Mn peut avoir lieu.

Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce travail au dépôt d'un métal sur un semi-conducteur dans le but d'obtenir un semi-conducteur magnétique dilué. Nous avons choisi la technique MBE comme technique de croissance et la spectroscopie Auger, la photoémission ainsi que la diffraction d'électrons lents comme techniques d'analyse. Dans le cas du Mn/InSb, l'analyse de l'ensemble des résultats a montré que les atomes du manganèse diffusent dans le substrat InSb et deviennent dilués lorsque le substrat est chauffé. En effet, les résultats Auger montrent le signal du Mn ne croit que très faiblement au cours du dépôt. Ce comportement a été interprété par une diffusion des atomes de Mn plus loin de la surface du substrat. Aussi, un processus de substitution entre les atomes de Mn et ceux du substrat a été mis en évidence. Ces résultats sont confirmés par ceux de la photoémission. En effet, l'analyse en photoémission des niveaux de cœur In-4d, Sb-4d a montré des déplacements chimiques qui se produisent lorsque le Mn est déposé sur le substrat. Nous avons pu montrer la ségrégation de l'indium sur la surface du substrat, probablement sous forme d'îlots métalliques. Ceci a été interprété comme une conséquence de la réaction du manganèse avec l'antimoine du substrat. Aussi, nous avons pu montrer la ségrégation de quelques atomes d'antimoine sur la surface, synonyme d'un processus de substitution entre le Mn et le Sb, peut être pour former le semi-conducteur magnétique dilué.

Ces résultats ont été comparés avec ceux de la littérature obtenus par EXAFS de surface et nous avons donc trouvé une bonne cohérence.

A la lumière de ces résultats, nous pensons qu'il est intéressant d'effectuer un faible dépôt ($<2\text{mc}$) de Mn sur un substrat d'un semi-conducteur III-V (InAs, GaAs, InSb) maintenu à différentes températures, allant de 150 à 300°C et d'effectuer pour chaque dépôt des mesures magnétiques pour trouver les conditions idéales d'obtention d'un DMS.

Table des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Schéma de l'effet Auger et de la fluorescence X	2
I-2	Schéma du principe de diffraction de Bragg : $2d\sin \theta = n \lambda$. λ est la longueur d'onde du faisceau primaire.	4
I-3	Construction de la sphère d'Ewald dans le cas du DEL en incidence normale. Le réseau réciproque est constitué par des lignes (hk) perpendiculaires à la surface de l'échantillon.	5
I-4	:(a) géométrie de la photoémission résolue en angle,(b) schéma des niveaux d'énergie décrivant la photoémission	7
I-5	Schéma d'une expérience d'absorption	8
I-6	Composition d'un Spectre d'absorption	9
I-7	Schéma du processus d'une diffusion simple	10
I-8	Diffusion simple et diffusion multiple	13
I-9	Traitement d'un spectre d'absorption avec la suppression en (a) de la ligne de base μ_1 afin d'extraire en (b) les oscillations EXAFS	14
II-10	Dispositif expérimental d'un ensemble d'analyse fonctionnant sous UHV	17
II-11	Domaines de pression pour différentes utilisations	18
II-12	Diagramme des vides	18
II-13	Plages d'utilisation des différentes pompes	19
II-14	(a) Pompe primaire à palette (b) Pompe turbo moléculaire (c) Pompe ionique	20
II-15	Jauge d'ionisation Bayard-Alpert	21
II-16	Schéma d'un analyseur cylindrique CMA	23
II-17	Spectre typique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie incidente	23
II-18	Installation expérimentale pour l'analyse Auger et XPS comprenant l'enceinte UHV et d'autres accessoires.	24
II-19	Les pics Auger en différents modes. (1) : Mode direct ; (2) : Mode dérivé	25
II-20	Diffractomètre à quatre grilles hémisphériques	26
II-21	Principe du LEED : (a) schéma de principe. (b) Vue arrière de l'écran réel ; le cylindre métallique au centre est le canon à électrons	26
II-22	Schéma de fonctionnement d'un analyseur hémisphérique	27
II-23	Schéma de principe d'une machine synchrotron	29
II-24	Schémas de principe du rayonnement synchrotron (a) utilisant un onduleur (b) utilisant un aimant de courbure [2]. (c) Profil (à gauche) et spectre d'émission (à droite)	30
III-25	Spectre Auger obtenu sur l'échantillon InSb(100) après un bombardement (600 eV, 1H) et recuit thermique (660 K, 30 min)	31

III-26	principe de fonctionnement de MBE	32
III-27	Croissance homoépitaxiale dans le cas du GaAs/GaAs	34
III-28	Croissance hétéroépitaxiale dans le cas du GaAs/Si	34
III-29	Représentation d'une cellule de Knudsen. (1. creuset, 2. filament de chauffage, 3. écran thermique, 4. thermocouple, 5. bride de montage).	35
III-30	Exemple d'un dispositif de croissance par MBE	36
III-31	Les trois principaux modes de croissance épitaxiale. (a) mode de croissance de Frank-van der Merwe, (b) mode de croissance de Volmer-Weber, (c) mode de croissance de Stranski-Krastanov	37
IV-32	Spectre Auger obtenu sur l'échantillon InSb(100) après un bombardement et recuit thermique (30 min).	38
IV-33	Spectre Auger de 1 mc de Mn déposée à la température	39
IV-34	Spectre Auger de 2 mc de Mn déposée à la température ambiante	40
IV-35	Spectre Auger de 4 mc de Mn déposée à la température ambiante	40
IV-36	Spectre Auger de 8 mc de Mn déposée à la température ambiante	41
IV-37	Variation de l'intensité Auger des éléments : In, Sb et Mn en fonction du dépôt du Mn	42
IV-38	Spectre Auger de la surface propre	43
IV-39	Spectre Auger de 1 mc de Mn déposée à la température 200°C	44
IV-40	Spectre Auger de 2 mc de Mn déposée à la température 200°C	45
IV-41	Spectre Auger de 4 mc de Mn déposée à la température 200°C	46
IV-42	Spectre Auger de 8 mc de Mn déposée à la température 200°C	46
IV-43	Spectre Auger de 16 mc de Mn déposée a la température 200°C	47
IV-44	Variation de l'intensité Auger des éléments : In, Sb et Mn en fonction du dépôt du Mn	48
V-45	Le niveau de cœur In-4d enregistré en émission normale (pic à droite) et en émission parallèle (pic à gauche).	50
V-46	Simulation du spectre In 4d, pris en émission normale	51
V-47	Le niveau de cœur Sb-4d enregistré en émission normale (pic gauche) et en émission parallèle (pic droite).	52
V-48	Simulation du spectre Sb 4d, pris en émission normale	53
V-49	Spectres In 4d enregistré en émission normale avec ses différentes composantes obtenues par le fit. Dans ce fit	54
V-50	Spectres Sb-4d enregistré en émission normale avec ses différentes composantes obtenues par le fit. Dans ce fit	55
VI -51	spectre d'absorption au seuil K du Mn (en pointillé), et le font continu (Background).	57
VI -52	Spectre EXAFS avec le Fit	57
VI -53	Amplitude de la transformée de Fourier (TF) avec le Fit	58

Références bibliographiques

- [01] YUMIN GAO, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Avril 1986
- [02] P. Auger, J. Phys. Rad. 6 (1925) 205.
- [03] A. Compton et Allison, X-Rays in Theory and Experiment., chap. 1, p. 1, 1954 [19]
P. Auger J. Phys. Radium 6, 1925, 183.
- [04] P.W. Palmberg Appl. Phys. Letters 13, 1968 et P.W. Palmberg Anal. Chemistry 45, 1973.
- [05] J. P. Hubrehart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Edition Dunod 1997.
- [06] W. E. Spicer, Phys. Rev. 112, 114 (1958).
I. Lindau and W. E. Spicer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 409 (1974).
C. J. Powell, Surf. Sci. 44, 29 (1974).
C. R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11, 212 (1974).
M. Seah and W. Dench, Surf. Interf. Anal. 1, 2 (1979).
- [07] X-Ray absorption - Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, E. A. Stern, P. H. Durham, S. M. Heald, D. C. Koningsberger, Ed. Koningsberger and Prins, John Willey and sons (1988).
- [08] Hélène Magnan, thèse de doctorat, université de Paris-Sud, 1990.
- [09]. Claire Levelut, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris), 1991.
- [10] D. E. Sayers, E. A. Stern et W. F. Lytle, New technique for investigating noncrystalline structures : Fourier analysis of the extended x-ray-absorption fine structure, Phys. Rev. Lett., 27 (1971), p 1024.
- [11] A. Mosser et C. Burggraf, Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, Strasbourg (1967).
- [12] ROMMEL (G.). – Notions de base en technique du vide. S.F.V. 1995.
- [13] Bideux, G. Monier, V. matolin, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, Applied Surface Science, vol. 254 (2008) p. 4150-4153.
- [14] J.S. Pan, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, H.S. Tan, K.L. Tan, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 30 (1997) p. 2514.
- [15] Omicron Nanotechnology, CMA 100/CMA 150, Cylindrical mirror analyser, version 3.2 , Taunusstein (2003).

[16] S. Andrieu et P. Müller, Les surfaces solides : concepts et méthodes, EDP Sciences et CNRS Editions, Paris (2005).

[17] H. Nigouchi, E. Yoda, N. Ishizawa, J. N. Kondo, A. Wada, H. Kobayashi, K. Domen, J. Phys Chem B, 109, 17217 (2005)

[18] E. Bergignat, M. Gendry, and G. Hollinger, "X-ray-photoelectron-diffraction study of InAs/InP(001) heterostructures", Phys. Rev. B **49** (1993) 13542.

[19] G. Hollinger, D. Gallet, M. Gendry, C. Santinelli, and P. Viktorovitch, "Structural and chemical properties of InAs layers grown on InP(100) surfaces by arsenic stabilization", J. Vac. Sci. Technol. B, **8** (1990) 832.

[20] F. de Groot and A. Kotani, Core Level Spectroscopy of solids, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2008).

[21] Y. Farge, J. Phys. Colloques, 36 (1975), C7.

[22] J.-M. Ortega, Introduction au Rayonnement Synchrotron, <http://deagi.lal.in2p3.fr/Enseignements/IntroRS-SFP.pdf>.

[23] S. I. Zabinsky, Thèse, Université de Washington (1993).

[24] PAPAJOVA, D., and SITTER, H. A study of the kinetics rate equation model for simulations of molecular beam epitaxy crystal growth : temperature dependence of surface kinetic processes Semicond. Sci. Technol. 1998, Vol. 13, p 1247 – 1257.

[25] FRANCIS LEVY, 1^{ère} édition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 19, 1995.

[26] Voici une première référence en français : "Dépôts Physiques" par Lech Pawlowski / Editeur : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes / Année : 2003

Une référence en anglais : "Physical Vapor Deposition of Thin Films" par John E. Mahan / Editeur : Wiley-Blackwell / Année : 2000.

[27] RATSCH, C., WHEELER, M.C., and GYURE, M. Roughening due to edge diffusion for irreversible aggregation .Phys. Rev. B 2000, Vol. 62, No.19, p 12636 – 12639.

[28] "Handbook of Auger electron spectroscopy " par Lawrence E. Davis. Noel C. MacDonald. Paul W. Palmberg /Physical Electronics Industries, Inc. February, 1976

[29] Interface Mn/InSb(001) : structure atomique, électronique et magnétique par Miloud ZERROUKI/Université de Cergy-Pontoise, le 11 juillet 2005