



Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie

Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information

Nano caractérisation de matériaux pour le photovoltaïque par microscopie en champ proche et spectroscopie électronique : mesures de travail de sortie et de temps de vie de porteurs

THESE

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université

Spécialité Micro et Nanotechnologies, Acoustique et
Télécommunications

Présentée par

Sylvain POUCH

Dirigée par **Dr. Thierry MELIN**

Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie – CNRS (Lille)

Encadrée par **Dr. Lukasz BOROWIK**

CEA Grenoble / LETI / DTSI / SCMC

Soutenue publiquement le 04 novembre 2015, devant le jury composé de :

Dr. Philippe Leclère (Université de Mons)
Dr. Yvan Bonnassieux (Ecole polytechnique, Palaiseau)
Dr. Brice Gautier (INSA Lyon)
Dr. Benjamin Grévin (INAC, CEA Grenoble)
Dr. François Triozon (LETI, CEA Grenoble)
Dr. Thierry Melin (IEMN Lille)
Dr. Lukasz Borowik (LETI, CEA Grenoble)

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Invité
Directeur de thèse
Encadrant

Résumé

Les technologies photovoltaïques représentent aujourd'hui un très grand espoir en ce qui concerne la production d'énergie renouvelable. Nous en sommes actuellement à la troisième génération de cellules solaires, composées de dispositifs micro structurés et nano structurés. A ces échelles, les performances mesurées par des techniques usuelles sont globales, moyennées. Pour accéder aux grandeurs physiques locales, des outils de caractérisation avancés sont nécessaires.

L'objectif de cette thèse est la mesure de travail de sortie et de temps de vie de porteurs, deux grandeurs fondamentales d'une cellule photovoltaïque, par microscopie à force atomique et spectroscopie électronique. Après un rappel historique sur les technologies permettant de récolter l'énergie lumineuse, puis une explication détaillée du principe de fonctionnement des techniques de caractérisation employées, nous présenterons trois études :

- (1) La première est une mesure de travail de sortie sur hétéro structures de silicium-germanium, simultanément par XPEEM et KFM, pour démontrer la complémentarité des deux techniques. Nous verrons que les deux techniques sont capables d'imager des variations de travaux de sorties de l'ordre de 10 meV, et qu'elles ont permis de révéler un effet d'inversion de contraste dû à un état de surface.
- (2) La deuxième étude consiste en une mesure de travail de sortie par KFM sur matériaux III-V, en particulier l'arséniure de gallium GaAs, matériau très utilisé pour fabriquer des cellules solaires composées de jonctions PN. Nous démontrerons que la résolution maximale de la technique KFM est dépendante d'un effet de recouvrement de courbure de bandes en surface, effet mis en évidence grâce à une simulation auto-cohérente du potentiel de surface.
- (3) Enfin, la troisième étude consiste à mettre au point une technique permettant de reconstruire une cartographie de temps de vie de porteurs, grâce à l'acquisition de plusieurs images KFM sous illumination modulée en fonction de la fréquence. Ces mesures ont été appliquées avec succès sur une cellule solaire organique de type PBTFB-PCBM, obtenant ainsi la toute première cartographie de temps de vie de porteur à l'échelle nanométrique.

Table des matières

| | |
|---|------------|
| Introduction | 3 |
| I – Les technologies photovoltaïques | 5 |
| II – Caractérisation de surface | 18 |
| Chapitre 2 : Techniques de caractérisation | 27 |
| I – Préparation d'échantillon | 29 |
| II – Microscopie en champ proche | 31 |
| III – Spectroscopie électronique | 50 |
| Chapitre 3 : Mesure de travail de sortie sur structures SiGe | 61 |
| I – Le silicium germanium : intérêt et caractérisation | 63 |
| II – L'échantillon SiGe | 67 |
| III – Préparation d'échantillon | 72 |
| IV – Résultats | 76 |
| V – Discussion | 85 |
| Chapitre 4 : Mesures KFM sur structures GaAs et AlGaAs | 95 |
| I – L'arséniure de gallium | 97 |
| II – L'échantillon BAM-L200 | 99 |
| III – Influence des paramètres de mesure sur les résultats KFM | 104 |
| IV – Simulation KFM | 114 |
| Chapitre 5 : Mesures de temps de vie de porteurs par KFM | 125 |
| I – Mesure de temps de vie de porteurs | 128 |
| II – Dispositif expérimental | 133 |
| III – Cartographie de temps de vie de porteurs sur échantillons photovoltaïques | 136 |
| IV – Application des méthodes d'analyse au cas des cellules solaires | 142 |
| Conclusion | 150 |
| Annexes | 154 |

Introduction

Introduction

| | |
|--|----|
| I – Les technologies photovoltaïques | 5 |
| I.1 – Historique | 6 |
| I.2 – Paramètres fondamentaux des cellules photovoltaïques | 7 |
| I.2.1 – Travail de sortie | 7 |
| I.2.2 – Photo-voltage de surface | 10 |
| I.2.3 – Temps de vie de porteurs | 11 |
| I.3 – Principe de fonctionnement d’une cellule solaire | 12 |
| I.3.1 – Cellule solaire classique | 12 |
| I.3.2 – Photovoltaïque organique | 13 |
| II – Caractérisation de surface | 18 |
| II.1 – Microscopies à sonde locale | 18 |
| II.1.1 – Historique : STM et AFM | 18 |
| II.1.2 – Modes électriques | 20 |
| II.2 – Spectroscopie électronique | 21 |
| II.2.1 – Historique – spectroscopie de photoélectrons | 21 |
| II.2.2 – PEEM : de la spectroscopie à la microscopie | 21 |
| II.2.3 – Microscopie à effet Auger | 21 |
| II.3 – Autres techniques de caractérisation | 22 |
| II.3.1 – Spectrométrie de masse | 22 |
| II.3.2 – Microscopie électronique à transmission | 23 |
| Conclusion | 23 |
| Références chapitre 1 | 24 |

La recherche de la source d'énergie ultime a toujours été l'un des plus grands défis de l'humanité. Idéalement, cette source doit être puissante, illimitée, écologique, et bien répartie sur la planète pour pouvoir revendiquer ce titre. L'énergie solaire répond à tous ces critères.

Pour la récolter, les hommes ont inventé des dispositifs appelés cellules solaires, fondés sur l'effet Becquerel (1839), et produisant un courant électrique lorsqu'elles sont illuminées. Ces dispositifs sont caractérisés par leur rendement, correspondant au rapport entre la quantité d'énergie électrique produite et la quantité d'énergie lumineuse reçue. On comprend que l'augmentation de ce rendement est un enjeu technologique, qui passe par une compréhension approfondie des cellules solaires existantes.

Aujourd'hui, on distingue trois générations de cellules solaires. La première génération correspond aux premiers dispositifs inventés, composés de bicouches semi-conductrices macroscopiques. La deuxième génération se fonde sur les mêmes principes, mais miniaturisés grâce au dépôt de couches minces, de dimensions micrométriques voire nanométriques. Enfin, la troisième génération se compose de cellules organisées en microstructures voire en nanostructures. En particulier, les cellules solaires organiques, composées de mélanges de polymères, sont de troisième génération. Dans ce chapitre, nous ferons un tour d'horizon de l'histoire de ces cellules, et nous expliquerons leur fonctionnement.

Nous l'avons dit, on ne peut pas améliorer ces technologies sans comprendre les dispositifs existants. Pour les premières cellules, des mesures électriques simples suffisaient pour offrir une analyse complète. Cependant, pour les couches minces, et encore plus pour les nanostructures photovoltaïques, des outils de caractérisation avancés possédant une résolution spatiale de l'ordre des composants sont indispensables. Nous allons voir dans ce chapitre comment mesurer trois paramètres photovoltaïques fondamentaux à l'échelle du nanomètre : le travail de sortie, le photo-voltage de surface et le temps de vie de porteurs de charges.

I – Les technologies photovoltaïques

L'énergie photovoltaïque correspond à l'énergie reçue par la Terre via la lumière solaire. Il s'agit d'une énergie renouvelable, inépuisable à l'échelle humaine. De plus, l'énergie totale reçue par la terre correspond à environ 10000 fois la consommation actuelle de l'Homme. Ces considérations font de l'énergie photovoltaïque le plus grand espoir de l'humanité en matière de besoins énergétiques. Pour en savoir plus sur les enjeux économiques liés à l'énergie solaire, voir [1].

Pour pouvoir exploiter cette énergie, nous avons besoin de la récolter. Pour cela, nous utilisons des dispositifs électroniques appelés cellules photovoltaïques. Une cellule photovoltaïque est un composant électronique permettant de convertir l'énergie lumineuse en courant électrique. On définit le rendement d'une cellule photovoltaïque par :

$$r = \frac{P_{eff}}{P_{tot}}$$

Où P_{eff} correspond à la puissance électrique effective, c'est-à-dire produite par la cellule solaire, et P_{tot} la puissance lumineuse totale reçue par la cellule.

L'objectif d'une cellule photovoltaïque est de convertir le plus d'énergie lumineuse reçue en énergie électrique, c'est-à-dire de posséder un rendement le plus important possible. Néanmoins, ce rendement possède des limites physiques. On démontre qu'un rendement de 50% est déjà un enjeu technologique majeur. [2]

Nous allons voir dans cette partie quand les dispositifs photovoltaïques utilisés aujourd'hui ont été inventés, et comment ils fonctionnent.

I.1 – Historique

Le tout premier dispositif élaboré dans le but de produire de l'électricité à partir de la lumière a été fabriqué par Fritts en 1883. [3] Il s'agissait à la base d'une fine feuille de sélénium fondue sur un substrat métallique et recouverte d'un film d'argent. Les cellules photovoltaïques modernes à base de jonctions pn ont été quant à elles inventées en 1954 par les chercheurs américains du Bell Labs. [4] Par hasard, ils ont constaté que des jonctions pn en silicium produisaient du courant lorsque la lumière de la pièce était allumée. A partir de cet instant, les performances des cellules solaires se sont rapidement développées. Les premiers rendements furent de l'ordre de 6% avec des jonctions pn de type Cu₂S/CdS, [5] GaAs, [6] CdTe. [7] Le record est actuellement détenu par les sociétés SOITEC et Fraunhofer avec un rendement de 46%, [8] obtenu sur une cellule GaInP/GaAs/GaInAsP/GaInAs dite tandem, car combinant plusieurs jonctions pn (ici quatre). [Fig. 1]

Parallèlement, l'électronique organique a émergé. Même si actuellement ses performances sont moindres par rapport au silicium, l'utilisation de polymères faciles à produire, peu chers et très abondants est une alternative prometteuse aux technologies semi-conductrices. Les premières traces de cette brique technologique sont à rechercher en 1970, où Shirakawa, MacDiarmid et Heeger découvraient la possibilité de rendre conducteur un polymère en le dopant. [9] Ces polymères doivent leur conductivité aux électrons délocalisés dans le système conjugué. Dans leur état fondamental (non dopés), le polymère peut être considéré comme un semi-conducteur voire un isolant avec un gap large et une faible conductivité. Après dopage, par exemple à l'oxygène, la conductivité augmente de manière significative.

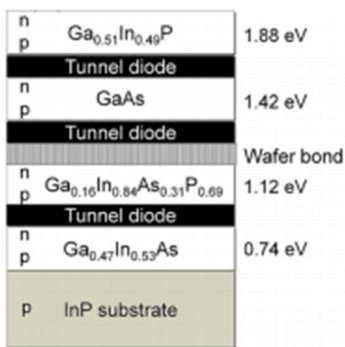


Figure 1 : (tirée de [8]) cellule solaire tandem développée par SOITEC, ayant atteint le rendement record de 46%. Les valeurs de droite correspondent au gap du semi-conducteur employé.

Ces polymères ont ouvert la voie à un grand nombre d'applications, parmi lesquelles les cellules solaires organiques (Organic PhotoVoltaic - OPV). La première hétérojonction organique photovoltaïque a été fabriquée en 1986 par Tang. [10] Il s'agissait d'une bicouche cuivre phthalocyanine (CuPc) sur pérylène tetracarboxylique possédant un rendement de 1%. Actuellement, le record est détenu par You et al., qui a atteint 10,2% grâce à une cellule tandem polymère:fullerène. [11] [Fig. 2]



Figure 2 : (tirée de [11]) cellule solaire organique développée par You et al., ayant atteint le rendement record de 10,2%. (a) formules chimiques des matériaux donneur (PDTP-DFBT) et accepteur (PCBM) employés (b) structure de la cellule.

I.2 – Paramètres fondamentaux des cellules photovoltaïques

Nous allons voir dans cette partie trois paramètres physiques importants dans la mesure des performances d'une cellule solaire. Ces paramètres sont le travail de sortie, le photo-voltage de surface et le temps de vie de porteurs. Le premier est une grandeur appartenant à la physique du solide, dont la caractérisation est essentielle dans l'électronique actuelle, en particulier le photovoltaïque. Les deux autres sont des grandeurs caractérisant la qualité d'une cellule solaire, aussi bien la qualité photovoltaïque du matériau employé que les éventuels défauts présents à l'intérieur.

I.2.1 – Travail de sortie

Le travail de sortie est une grandeur fondamentale en physique du solide, par conséquent sa mesure a toujours été un enjeu. Dans le domaine du photovoltaïque la mesure du travail de sortie permet, comme nous le verrons au cours de cette thèse, de remonter aux paramètres importants que sont le photo-voltage de surface et le temps de vie de porteurs.

Le concept de travail de sortie a été proposé pour la première fois par Bardeen et Wigner en 1935. [12] La définition qualitative la plus couramment employée du travail de sortie est la suivante :

« Le travail de sortie d'un matériau, métal ou semi-conducteur, est l'énergie minimale à fournir à ce matériau pour en extraire un électron et l'envoyer à l'infini. » [13]

Nous allons expliciter cette définition. Considérons un métal. La distribution spatiale de charges crée un potentiel électrique, appelé potentiel chimique du cristal. Nous noterons U l'énergie correspondante à ce potentiel. On définit le niveau de Fermi comme correspondant à l'énergie E_f du dernier niveau électronique occupé dans la bande de conduction à une température de 0 K. [Fig. 3]

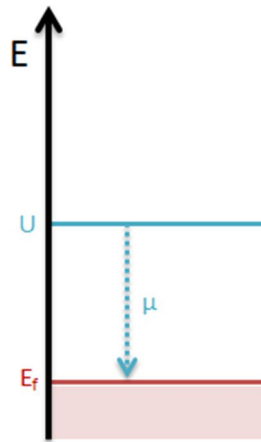


Figure 3 : potentiel du cristal U et énergie de Fermi E_f

On définit le potentiel chimique μ comme l'énergie nécessaire à un électron pour franchir le potentiel U généré par les atomes. Il vient :

$$\mu = E_f - U$$

Cette définition correspondrait à la partie du travail de sortie relative au matériau massif. La deuxième partie de la définition du travail de sortie concerne le franchissement de la surface du matériau, plus exactement le franchissement du potentiel généré par la couche de dipôles en surface. La présence de cette couche s'explique par le fait que les fonctions d'onde relatives aux électrons ne s'annulent pas de façon abrupte à l'interface avec le vide. [14] Par conséquent, en supposant le métal non chargé électriquement, il y a en surface d'un métal une accumulation de charges qui est compensée, en vertu de la neutralité électrique, par une déplétion de charges juste sous la surface. [Fig. 4]

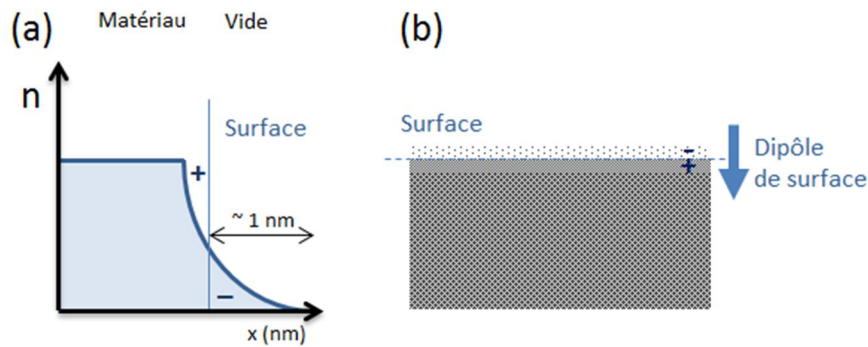


Figure 4 : (a) répartition de charges à la surface d'un matériau. (b) couche dipolaire en surface d'un matériau.

Cette couche de dipôles induit une barrière de potentiel. Ce potentiel est noté W_s . On définit le niveau du vide E_0 comme le niveau d'énergie d'un électron extrait du matériau et déplacé à une distance infinie de la surface du matériau. On a :

$$W_s = E_0 - U$$

Il vient le travail de sortie W d'un électron :

$$W = W_s - \mu = E_0 - E_f$$

La définition complète du travail de sortie est résumée dans la Figure 5.

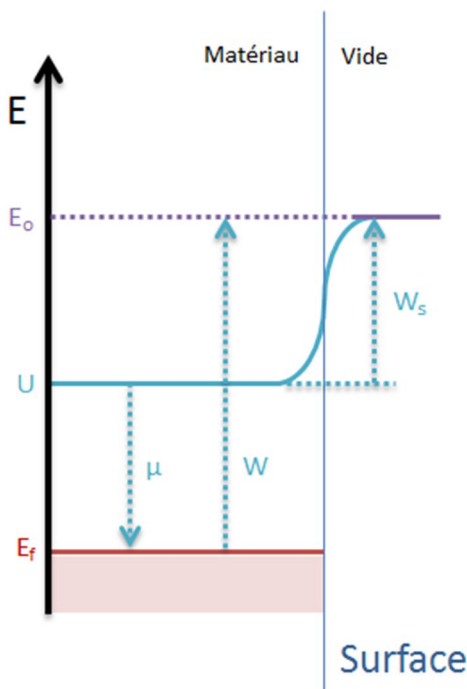


Figure 5 : définition du travail de sortie. U correspond au potentiel cristallin, E_f à l'énergie de Fermi, E_0 au niveau du vide, μ au potentiel chimique, W_s à l'énergie de surface et enfin W au travail de sortie.

Travail de sortie local et niveau local du vide

À l'échelle nanométrique, une surface est rarement homogène. Plusieurs phénomènes peuvent, pour un même matériau, changer la densité de porteurs en surface, et donc la nature de la couche dipolaire, et donc le travail de sortie. Parmi ces phénomènes on compte la topographie, l'adsorption d'éventuels contaminants, l'orientation cristallographique, ou encore la présence d'un oxyde. On définit le travail de sortie local W^l comme le travail de sortie mesuré en un point du matériau, et donc dépendant de l'état de la surface en ce point. On définit le niveau local du vide E_0^l comme le niveau d'énergie extrait du matériau et se trouvant à une distance de la surface du matériau aussi petite que possible. Il vient :

$$W^l = E_0^l - E_f$$

Cas particulier des semi-conducteurs

Ces définitions sont valables dans le cas d'un semi-conducteur. Néanmoins, dans la mesure où le niveau de Fermi dépend également du dopage, le travail de sortie variera avec le type (n ou p) et la quantité de dopants. On définit l'affinité électronique χ comme la différence d'énergie entre le niveau du vide local et le minimum de la bande de conduction. Contrairement au travail de sortie, l'affinité électronique est indépendante de la quantité de dopants. On écrit : [15]

Pour un semi-conducteur dopé n, et dans un régime de dopage non-dégénéré ($n < N_c$) :

$$W = \chi - kT \ln\left(\frac{n}{N_c}\right)$$

Pour un semi-conducteur dopé p ($p < N_v$) :

$$W = \chi + E_g + kT \ln\left(\frac{p}{N_v}\right)$$

Avec :

| | |
|-------------------------------|---|
| n/p (cm^{-3}) | dopage |
| $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K | constante de Boltzmann |
| T (K) | température |
| N_v (cm^{-3}) | densité équivalente d'états dans la bande de valence |
| N_c (cm^{-3}) | densité équivalente d'états dans la bande de conduction |
| E_g (eV) | gap |

Une particularité des semi-conducteurs est le phénomène de courbure de bandes. Une courbure de bande apparaît par exemple lorsqu'il y a un changement dans la concentration de porteurs en surface par rapport à la concentration de porteurs dans le matériau massif. [14] Ce changement provoque un déplacement des bandes de conduction, de valence, ainsi que du niveau du vide local par rapport au niveau de Fermi, et l'apparition d'une zone de déplétion ou d'accumulation en surface. [Fig. 6]

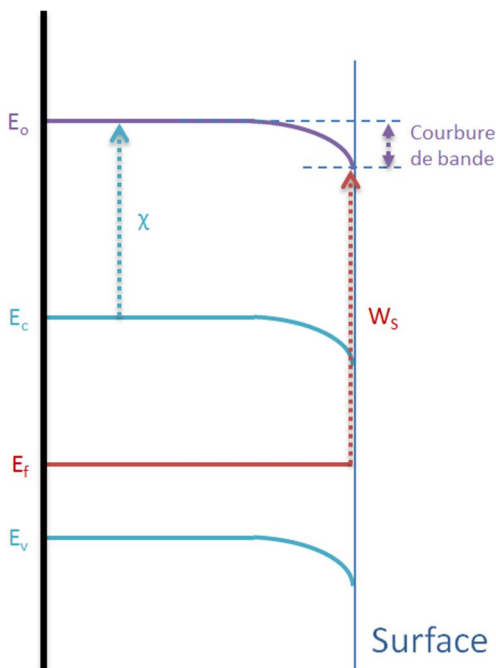


Figure 6 : schéma de bande d'un semi-conducteur au voisinage de la surface, ici par exemple de type p. On identifie le travail de sortie en surface W_s , l'affinité électronique χ , les bandes de valence et de conduction E_v et E_c , le niveau de Fermi E_f et le niveau du vide local E_0 .

Lors d'une jonction entre deux semi-conducteurs, les deux couches dipolaires se cumulent et créent une zone de déplétion dépendante du dopage. Cette zone est responsable d'une courbure de bande, dont nous pouvons calculer la largeur L grâce à la formule suivante : [15]

$$L = \sqrt{2 \left(\frac{\varepsilon_{SC1} \varepsilon_{SC2} (N_{SC1} + N_{SC2})^2}{(\varepsilon_{SC1} N_{SC1} + \varepsilon_{SC2} N_{SC2}) e N_{SC1} N_{SC2}} \Delta \right)}$$

Avec :

| | |
|---------------------------------|---|
| $\varepsilon_{SC1,2}$ (F/m) | permittivités des semi-conducteurs 1 et 2 |
| $N_{SC1,2}$ (cm ⁻³) | dopages des semi-conducteurs 1 et 2 |
| $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C | charge élémentaire |
| Δ (V) | différence (valeur absolue) entre les travaux de sortie des semi-conducteurs 1 et 2 |

1.2.2 – Photo-voltage de surface

Le photo-voltage de surface (Surface Photo-Voltage – SPV) est un phénomène électrique apparaissant lorsqu'une surface semi-conductrice est illuminée par un rayonnement. Les photons possèdent une énergie $h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde électromagnétique incidente. Cette énergie peut être transférée à des électrons de valence, leur permettant de passer dans la bande de conduction. [Fig. 7] Un trou est également généré dans la bande de valence. Ces deux porteurs sont appelés une paire de porteurs, une paire électron-trou, ou encore dans le cas où ils restent liés par leurs interactions électrostatiques, un exciton.

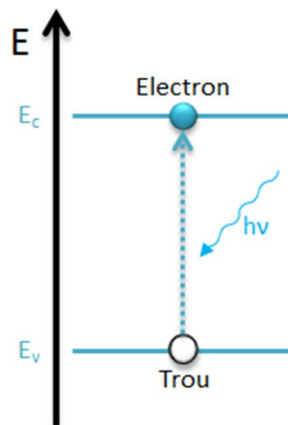


Figure 7 : génération de porteurs de charge grâce à un rayonnement lumineux.

Ces porteurs peuvent être séparés par un champ électrique, comme celui créé lors d'une courbure de bande. Par conséquent, les paires électron-trou peuvent se dissocier, puis s'accumuler en surface. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, une accumulation de porteurs en surface modifie la courbure de bande. Le SPV est défini comme la différence entre le travail de sortie entre une surface non exposée à la lumière, et le travail de sortie de cette même surface sous illumination. [16] [Fig. 8]

On comprend que la détermination du SPV dépend directement de la détermination du travail de sortie, et que ces deux valeurs sont directement liées. Pour cette raison, le travail de sortie, en particulier sa mesure, sera un sujet d'étude dominant dans cette thèse.

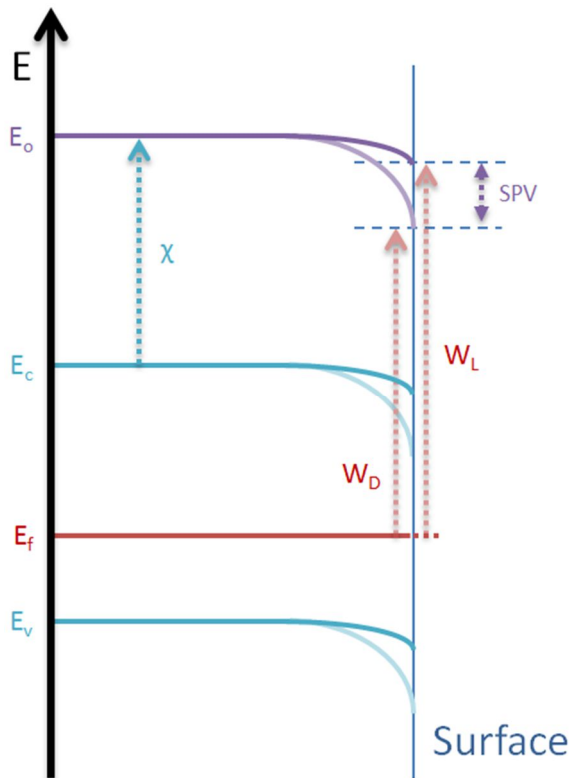


Figure 8 : photo-voltage de surface SPV, défini comme la différence entre le travail de sortie d'un matériau sans illumination W_D , et le travail de sortie de ce matériau sous illumination continue W_L . On identifie l'affinité électronique χ , les bandes de valence et de conduction E_v et E_c , le niveau de Fermi E_f et le niveau du vide E_0 .

1.2.3 – Temps de vie de porteurs

Le temps de vie des porteurs de charges est le temps moyen d'existence d'un porteur libre (trou présent dans la bande de valence ou électron présent dans la bande de conduction) dans un matériau semi-conducteur, avant sa recombinaison. Cette notion a été introduite pour la première fois en 1952 par Hall [17] et Shockley and Read. [18] La mesure du temps de vie de porteur servait initialement à mesurer la densité de défauts dans les semi-conducteurs. [19] Par conséquent, pour la communauté scientifique, la mesure du temps de vie de porteurs a souvent été synonyme de mesure de pureté. Nous allons maintenant voir comment comprendre ce paramètre d'un point de vue physique.

On définit le temps de porteurs τ par :

$$\tau = \frac{\Delta n}{R}$$

Avec :

Δn (cm⁻³) densité de porteurs libres.

R (cm⁻³/s) taux volumique de recombinaison des porteurs.

Cette formule est valable en régime d'injection de porteurs élevé.

Ce temps de vie est en réalité la moyenne de trois temps, représentatifs de trois phénomènes physiques entraînant des recombinaisons de porteurs : [Fig. 9]

- Les recombinaisons de Shockley-Read-Hall ou recombinaisons phoniques : une impureté dans le gap piège un porteur libre dans un état E_T . L'énergie est dissipée sous la forme d'une vibration de la maille cristalline, c'est-à-dire un phonon.
- Les recombinaisons radiatives : l'énergie est libérée sous la forme d'un photon.
- Les recombinaisons Auger : l'énergie est transférée à un autre électron de la bande de conduction, puis celui-ci se relaxe thermiquement.

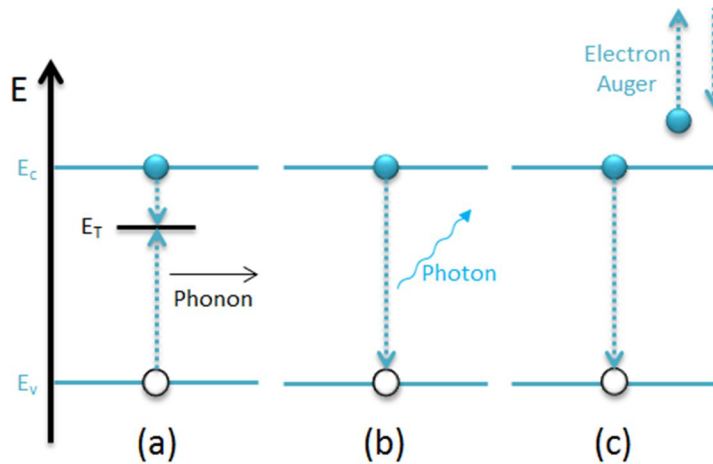


Figure 9 : phénomènes de recombinaisons : (a) phonique. (b) radiative. (c) Auger.

Comme nous l'avons vu, le temps de vie dépend directement de la concentration de porteurs. Or, l'importance des phénomènes de recombinaisons dépend également de la densité de porteurs. [19] Pour des concentrations faibles, le temps de vie est dominé par le temps de recombinaison phonique. C'est pour cette raison que nous affirmions dans le paragraphe précédent que le temps de vie de porteur est un indicateur de pureté d'un matériau. A l'inverse, pour des concentrations de porteurs importantes, les recombinaisons radiatives et Auger sont prépondérantes.

Il existe deux types de recombinaisons radiatives : les recombinaisons géminées et les recombinaisons non-géminées. Une recombinaison géminée signifie une recombinaison entre l'électron et le trou formant un exciton. Une recombinaison non géminée signifie qu'il y a eu dissociation entre l'électron et le trou (par exemple à cause d'un champ électrique, ou de l'agitation thermique), puis que l'un des deux porteurs s'est recombinaisonné avec un autre porteur venant d'une autre génération.

Un temps de vie de porteur élevé signifie en pratique une vitesse de recombinaison faible, c'est-à-dire un matériau (ou une zone d'un matériau, comme nous le verrons dans le chapitre V), où les porteurs générés peuvent parcourir une plus grande distance avant de se recombinaisonner. S'ils peuvent aller plus loin, ils ont plus de chances d'être captés par les électrodes et donc de participer à la conduction. De manière générale, un temps de vie plus élevé signifiera donc une cellule solaire de meilleure qualité.

I.3 – Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Nous allons maintenant voir comment fabriquer des dispositifs capables de produire de l'électricité grâce à l'énergie lumineuse. Le principe d'une cellule solaire est toujours le même : un photon d'énergie $h\nu$ génère une paire de porteurs libres (un électron et un trou). Dans des conditions normales, ces deux porteurs se recombinaisonnent rapidement. L'objectif d'une cellule solaire est de parvenir à dissocier ces porteurs puis de les collecter sur les électrodes avant leur recombinaison, pour produire un courant électrique.

I.3.1 – Cellule solaire classique

Les cellules solaires inorganiques sont constituées de semi-conducteurs assemblés en jonctions pn. Le principe est le suivant : une illumination produit des paires électron-trou. La paire électron-trou est appelée exciton, et les deux porteurs restent liés dans le matériau par l'attraction coulombienne. On définit leur énergie de liaison E_b comme l'énergie à apporter pour les dissocier. Dans un semi-conducteur, cette énergie de liaison est de l'ordre de l'énergie thermique à $T = 300\text{ K}$ ($E_b \sim k_b T \sim 25\text{ meV}$, avec k_b (J/K) constante de Boltzmann). [15] Par conséquent, les paires électron-trou produites

par l'illumination peuvent se dissocier naturellement et générer des porteurs libres. A l'interface entre les matériaux n et p, le potentiel créé par la jonction permet de guider les électrons et les trous libres vers les électrodes. [Fig. 10]

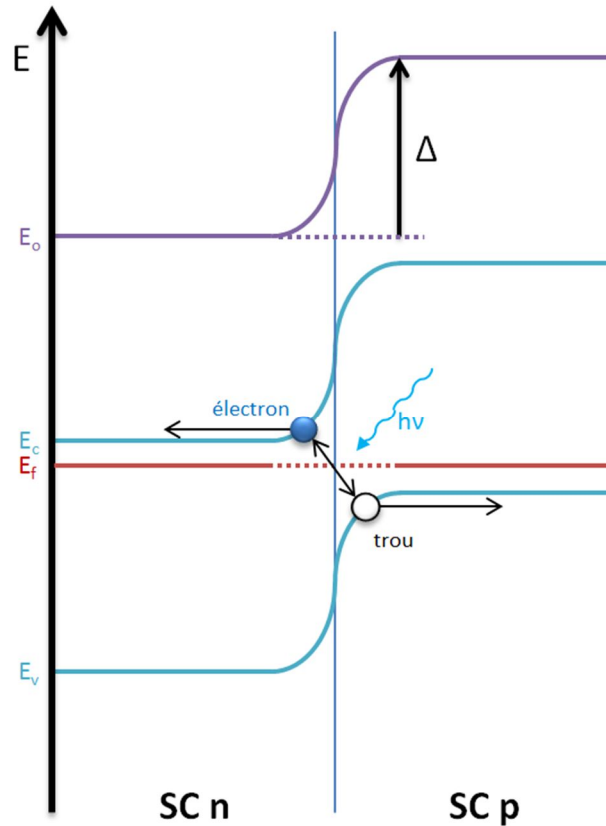


Figure 10 : jonction pn. Une paire électron/trou est photo-générée, puis l'électron est capté par le matériau n, et le trou par le matériau p. On identifie les bandes de valence et de conduction E_v et E_c , le niveau de Fermi E_f , le niveau du vide local E_0 et le potentiel Δ créé par la jonction.

Les cellules les plus courantes sont réalisées en silicium (monocristallin ou poly-cristallin), ou en GaAs. L'architecture se compose de deux couches de semi-conducteurs fortement dopés n et p, entourés de deux contacts électriques. [Fig. 11]

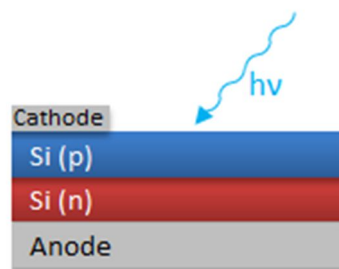


Figure 11 : exemple de cellule solaire silicium simple. Le rayonnement lumineux produit des porteurs libres à l'interface Si(n)/Si(p), ces porteurs sont par la suite évacués dans les électrodes. On précise que la cathode peut être transparente, dans ce cas elle recouvre l'intégralité de la couche p.

1.3.2 – Photovoltaïque organique

Comme nous venons de le voir, dans un semi-conducteur classique, la création de porteurs et leur collecte sont possibles grâce à la structure de bande inhérente à une jonction pn. Dans les matériaux organiques, il est possible de reproduire une structure similaire avec un système dit π -conjugué.

Notions d'hybridation

Un système π -conjugué tire son nom des liaisons π entre atomes permettant la création de molécules. Pour ce faire, les atomes forment des liaisons covalentes, c'est-à-dire partagent leurs électrons de valence avec leurs plus proches voisins pour obtenir la configuration énergétique la plus stable, selon la règle de l'octet. [20] Les atomes forment également de nouvelles orbitales pour minimiser la répulsion électronique de deux orbitales adjacentes. Ce processus est appelé hybridation, et entraîne la création de ce que l'on appelle des orbitales moléculaires via le recouvrement des fonctions d'onde des différents électrons des atomes composant une molécule. La Figure 12 illustre ce phénomène en prenant l'exemple de l'éthylène (C_2H_4).

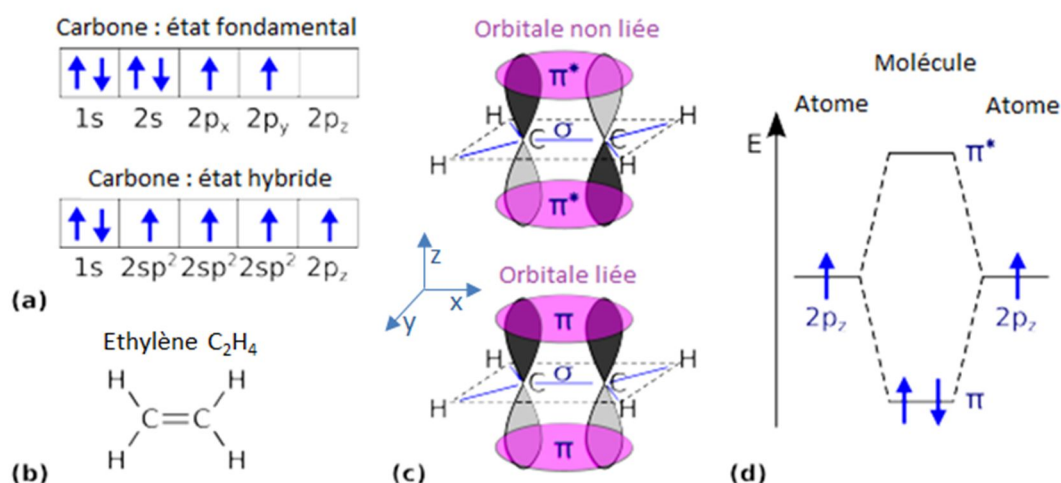


Figure 12 : (tirée de [21]) (a) Etat d'occupation électronique du carbone dans son état fondamental, et dans l'état hybride sp^2 . (b) Représentation de Lewis de la molécule d'éthylène. (c) Illustration des orbitales de la molécule d'éthylène. La double liaison se compose d'une liaison σ constituée des électrons des états hybrides $2sp$, et d'une liaison π entre les électrons de l'état $2p_z$. Deux configurations sont possibles, l'état π (orbitales liées) et l'état π^* (orbitales non liées). (d) Diagramme d'énergie de la molécule d'éthylène. Lorsque la molécule est non excitée, les deux électrons se situent dans l'état π qui est le moins énergétique.

D'un point de vue quantique, les liaisons covalentes sont créées par une combinaison linéaire des orbitales de l'atome isolé. Ce modèle correspond au modèle LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). [22] Au final, on obtient des orbitales liées possédant une énergie plus faible, et des orbitales non liées possédant une énergie plus importante. Dans l'exemple de la Figure 12 nous obtenons deux orbitales π et π^* . Comme π est un niveau d'énergie plus faible, elle contient les deux électrons de valence. Dans les systèmes plus compliqués comprenant plus d'orbitales, on parlera d'orbitale occupée la plus énergétique (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO), et d'orbitale inoccupée la moins énergétique (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO). Le gap entre les niveaux LUMO et HOMO possède les mêmes propriétés que le gap considéré dans la théorie des semi-conducteurs. En outre, il est possible de doper un système π -conjugué pour générer des porteurs de charges passant de l'état HOMO à LUMO et permettant la conductivité électrique.

Modèle de transfert de charges dans l'électronique organique

Avant de pouvoir discuter du fonctionnement d'une cellule organique, certains principes fondamentaux du transport de charges dans ce type de matériau doivent être rappelés. Nous utiliserons le modèle ICT (Integer Charge Transfer). [23] Ce modèle donne une description physique de l'interface entre deux matériaux π -conjugués, ou d'un matériau π -conjugué et d'un métal.

Soit un matériau π -conjugué possédant donc deux niveaux HOMO et LUMO. Le modèle ICT prévoit l'apparition de deux niveaux, appelées E_{ICT+} et E_{ICT-} , dans le gap. Ces niveaux correspondent au chargement du matériau organique du à l'apparition de porteurs libres. En effet, les orbitales moléculaires liées d'un solide π -conjugué sont remplies. Par conséquent, l'ajout d'un porteur libre (électron ou trou) charge la molécule et décale le niveau d'énergie correspondant au transport de porteurs (LUMO pour les électrons, HOMO pour les trous). Les charges en excès induisent une polarisation de la molécule, qui se répand dans le solide via un réarrangement des charges dans les molécules voisines. Cela entraîne au final une réduction du gap LUMO-HOMO pour une molécule d'un solide, par opposition à une molécule libre. On appelle polaron le porteur de charge provoquant cette polarisation, ce polaron pouvant être un électron (polarisation négative) ou un trou (positive). Les niveaux E_{ICT+} et E_{ICT-} correspondent respectivement aux niveaux de transport des trous et des électrons. [Fig. 13]

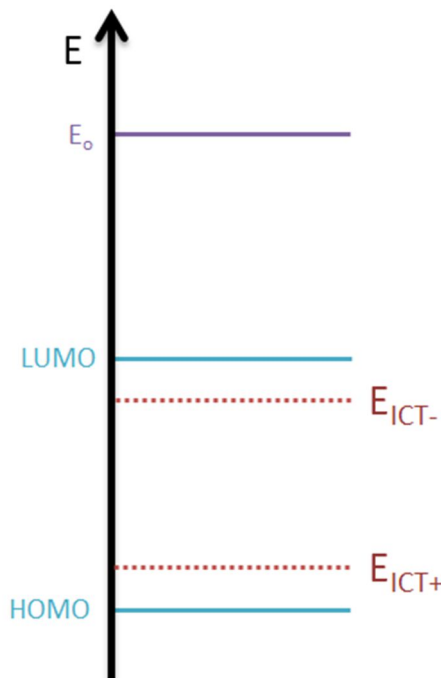


Figure 13 : modèle ICT appliqué sur un semi-conducteur organique. Sont représentées les niveaux HOMO et LUMO, le niveau du vide E_0 et les niveaux E_{ICT+} et E_{ICT-} correspondant aux niveaux énergétiques des polarons dans le matériau.

Les niveaux E_{ICT} correspondent, sur le plan physique, aux niveaux de remplissage électronique du matériau. Ils sont à mettre en analogie avec le niveau de Fermi E_f des matériaux inorganiques. Considérons une interface entre un semi-conducteur organique et un métal. Trois cas sont à envisager : [Fig. 14]

- 1) $E_{ICT-} > E_f > E_{ICT+}$: le niveau de Fermi se situe entre les deux niveaux de conduction du matériau organique. Les électrons du métal ne peuvent atteindre le niveau E_{ICT-} , trop énergétique. Et inversement, les électrons du niveau E_{ICT+} ne peuvent pas être transférés dans les états déjà occupés situés sous le niveau de Fermi. Il n'y a donc pas de conduction, les niveaux de vide s'alignent.
- 2) $E_{ICT+} > E_f$: Les électrons du niveau E_{ICT+} peuvent se déplacer depuis le niveau de transfert positif vers les niveaux libres du métal. E_{ICT+} et E_f s'alignent.
- 3) $E_f > E_{ICT-}$: Les électrons du métal peuvent se déplacer par effet tunnel depuis les états occupés du métal vers le niveau de transfert négatif. E_{ICT-} et E_f s'alignent.

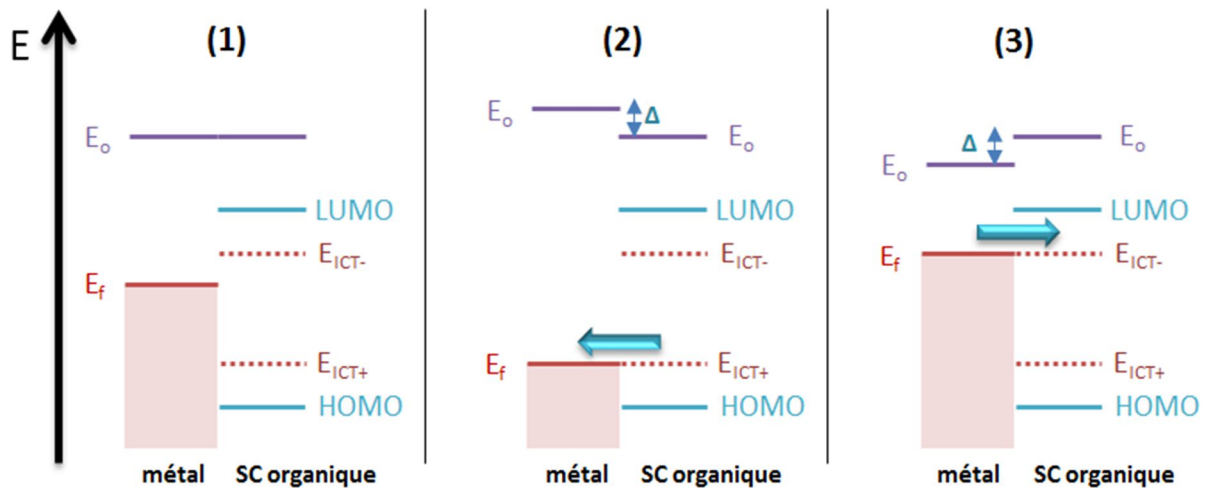


Figure 14 : représentation des trois cas évoqués précédemment pour une jonction métal – semi-conducteur organique. Sont représentés le niveau de Fermi E_f , le niveau du vide local E_0 , les niveaux LUMO et HOMO, et les niveaux de transfert E_{ICT+} et E_{ICT-} . (1) cas 1 $E_{ICT-} > E_f > E_{ICT+}$. (2) cas 2 $E_{ICT+} > E_f$. La conduction électrique se fait depuis le matériau organique vers le métal. On remarque l'apparition d'un dipôle d'interface Δ . (3) cas 3 $E_f < E_{ICT-}$. La conduction électrique se fait depuis le métal vers le matériau organique. On remarque l'apparition d'un dipôle d'interface Δ .

Considérons maintenant une interface entre deux matériaux organiques. L'alignement des bandes à l'interface va principalement dépendre des niveaux E_{ICT} . Pour les départager, il a été démontré [23] que l'alignement de bandes entre le substrat métallique (vu précédemment) et le premier matériau organique allait influencer l'alignement entre le premier et le deuxième matériau organique. [Fig. 15] En d'autres termes, les niveaux E_{ICT} alignés correspondront à ceux permettant l'extraction des charges dans le métal.

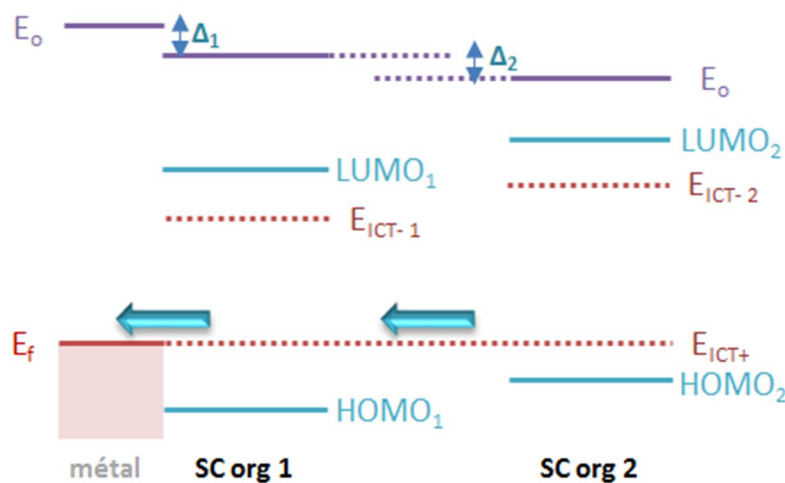


Figure 15 : interface entre deux semi-conducteurs organiques 1 et 2, dont le 1 est déposé sur un métal dans le cas présenté 2 vu précédemment. Sont représentés le niveau de Fermi E_f , le niveau du vide local E_0 , les niveaux LUMO et HOMO, et les niveaux de transfert E_{ICT+} et E_{ICT-} . La jonction métal – organique influence la création d'une jonction organique-organique où les niveaux E_{ICT+} sont alignés.

La Figure 15 montre l'exemple d'un métal dont le niveau de Fermi est tel que $E_f < E_{ICT+}$. Le problème est symétrique si $E_f > E_{ICT-}$.

Fonctionnement d'une cellule solaire organique

Nous allons maintenant voir comment utiliser les semi-conducteurs organiques pour mettre au point une cellule solaire organique. Sous illumination, l'absorption d'un photon par un électron lui permet de passer dans un état excité supérieur ou égal au niveau LUMO. Parallèlement, un trou se forme dans l'un des états du niveau HOMO. La paire électron-trou reste liée dans le matériau par l'attraction coulombienne. Néanmoins, contrairement aux semi-conducteurs classiques, l'énergie de liaison dans les matériaux organiques est plutôt comprise entre 0,1 et 1 eV. [24] Pour pouvoir les dissocier en porteurs libres (polarons), un champ électrique est donc nécessaire. Celui créé par un dipôle d'interface entre deux matériaux organiques est suffisant. Pour cette raison, on parle d'hétérojonctions photovoltaïques. [Fig. 16a] On définit le matériau accepteur d'électrons comme le matériau dans lequel les électrons sont transférés lors d'une dissociation à l'interface. Inversement, on définit le matériau donneur d'électrons comme le matériau dans lequel les trous sont transférés. [Fig. 16b]

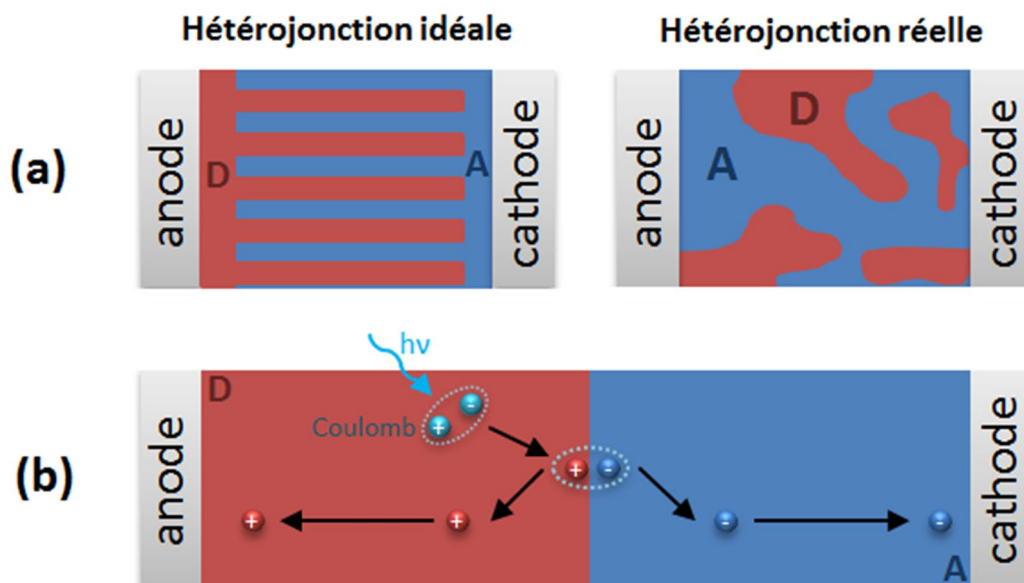


Figure 16 : hétérojonctions photovoltaïques. Le A se réfère au matériau accepteur d'électrons, le D au matériau donneur d'électrons. (a) Hétérojonction idéale et hétérojonction réelle. (b) Un photon d'énergie $h\nu$ crée un exciton dans le matériau donneur. Cet exciton se dissocie à l'interface D/A en un électron, évacué vers la cathode, et un trou, évacué vers l'anode.

Une hétérojonction idéale se compose d'un mélange donneur-accepteur le plus homogène possible, pour maximiser les interfaces et donc la dissociation d'excitons. Le matériau donneur (respectivement accepteur) est complètement connecté à l'anode (respectivement la cathode). Dans la réalité, la jonction idéale n'est pas réalisable, les jonctions actuelles sont donc formées d'un mélange le plus optimisé possible.

La physique régissant la dissociation de porteurs aux interfaces donneurs/accepteurs est toujours un sujet faisant débat. [25 ; 26]

II – Caractérisation de surface

Nous venons de dresser un bref aperçu de la situation actuelle concernant les cellules photovoltaïques. Nous venons en particulier de voir que leurs performances sont résumées par quelques paramètres fondamentaux, dont le travail de sortie et le temps de vie de porteurs. Nous comprenons donc que la mesure de ces paramètres est un enjeu majeur. D'une manière générale les techniques de caractérisation de surfaces possèdent trois avantages majeurs pour cela :

- 1) **L'analyse en surface.** De plus en plus de cellules photovoltaïques consistent en couches minces, de quelques micromètres d'épaisseur. A ces échelles, les propriétés surfaciques prennent le pas sur les propriétés du matériau massif. Par conséquent, les techniques d'analyse de surface sont les plus adaptées pour analyser ces dispositifs.
- 2) **La morphologie.** Bien que le but recherché soit la mesure précise des paramètres fondamentaux d'une cellule, les techniques d'analyse de surface sont capables d'aller plus loin, comme mesurer la morphologie, la composition chimique ou les propriétés électriques d'une cellule à l'échelle nanométrique.
- 3) **L'analyse en fonctionnement.** Certaines techniques d'analyse de surface, en particulier à sonde locale, sont non destructives et non invasives, ce qui permet de caractériser la cellule alors que celle-ci est placée en condition de fonctionnement (dans le noir ou sous illumination).

Nous allons voir dans ce chapitre un historique et une présentation des techniques de caractérisation de surface employées ou citées au cours de ce travail de thèse.

II.1 – Microscopies à sonde locale

Les techniques de microscopie à sonde locale (Scanning Probe Microscopy – SPM) sont des techniques d'analyse de surface à l'échelle nanométrique. Leur fonctionnement consiste à approcher une pointe de la surface à analyser. Un signal pouvant être le courant tunnel, l'interaction atomique, la force électrostatique, ou tout autre interaction mettant en jeu la sonde et la surface, est enregistré. L'intérêt d'utiliser une pointe nanométrique est de balayer la surface pour cartographier l'information sur la zone analysée. La résolution spatiale finale dépend de la taille et du type de pointe, mais aussi du mode de fonctionnement ou de la vitesse de balayage.

II.1.1 – Historique : STM et AFM

La toute première technique de champ proche a été inventée par Binnig et Rohrer en 1982, [27] il s'agit de la microscopie à courant tunnel (Scanning Tunneling Microscopy – STM). Le principe de cette technique est le suivant : une pointe métallique très fine est approchée à une distance de l'ordre du nanomètre d'une surface. Lorsque l'on applique une différence de potentiel (de l'ordre du volt) entre ces deux électrodes on observe un courant, à cause du phénomène dit d'effet tunnel. Ce courant tunnel J_T décroît exponentiellement avec la distance pointe-surface. On a :

$$J_T \propto e^{-\sqrt{2m_e \frac{4\pi}{h}} E d}$$

Avec :

| | |
|--|--|
| $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ | constante de Planck |
| $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ | masse de l'électron |
| $E \text{ (J)}$ | énergie de la barrière tunnel (ici égale à la différence des travaux de sortie entre la pointe et la surface de l'échantillon) |
| $d \text{ (m)}$ | distance pointe-surface |

Un asservissement en courant équivaut donc à un asservissement en distance que l'on peut ajuster grâce à une céramique piézoélectrique. Le balayage de la surface de l'échantillon permet d'obtenir la carte iso-courant, qui est donc une carte à distance constante. Autrement dit, on obtient une image topographique de la surface de l'échantillon.

Grâce aux travaux de Binnig en 1983, cette technique a permis d'imager pour la première fois les atomes d'une surface de silicium. On parle de résolution spatiale atomique. [28] [Fig. 17]

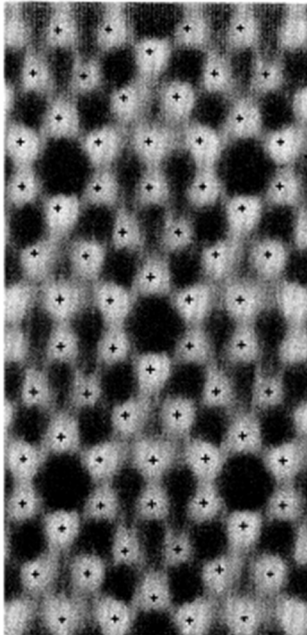


Figure 17 : (tirée de [28]) première image STM à résolution atomique, réalisée par Binnig en 1983 sur une surface de Si (111).

De par son principe de fonctionnement, le STM ne peut analyser que des échantillons dont la surface est conductrice. Pour pallier ce défaut, Binnig et Gerber inventent en 1986 la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy – AFM). [29] Plus précisément, ils inventent le premier mode AFM, le mode contact. Le principe de fonctionnement actuel de ce mode est le suivant : une pointe supportée à l'extrémité d'un levier souple encastré (cantilever) est amenée au contact de la surface. Un système, constitué d'un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du levier et d'une photodiode à quadrants, permet la mesure de la déflexion de celui-ci. Si, grâce à un système piézoélectrique on effectue un balayage parallèlement à la surface, les variations de différence de tension entre les quadrants de la photodiode permettent de mesurer les variations de déflexion et de torsion du levier. Un asservissement en déflexion équivaut donc à un asservissement en hauteur de la pointe que l'on ajuste grâce à un système piézoélectrique.

Ce mode historique est baptisé mode contact, par opposition aux modes dynamiques. Le premier mode dynamique fut inventé par Martin en 1987, [30] et est appelé mode contact intermittent (ou mode Tapping, ou encore modulation d'amplitude). Le second a été inventé par Albrecht en 1991, [31] et est appelé mode non contact (ou modulation de fréquence). Un mode dynamique fonctionne comme suit : grâce à un bimorphe piézoélectrique, on soumet le levier à une vibration proche de la fréquence de résonance de celui-ci. En présence de la surface, cette vibration subit des variations d'amplitude et de phase donnant accès à la topographie.

La résolution atomique fut atteinte en mode non contact par Giessibl en 1995. [32] [Fig. 18]

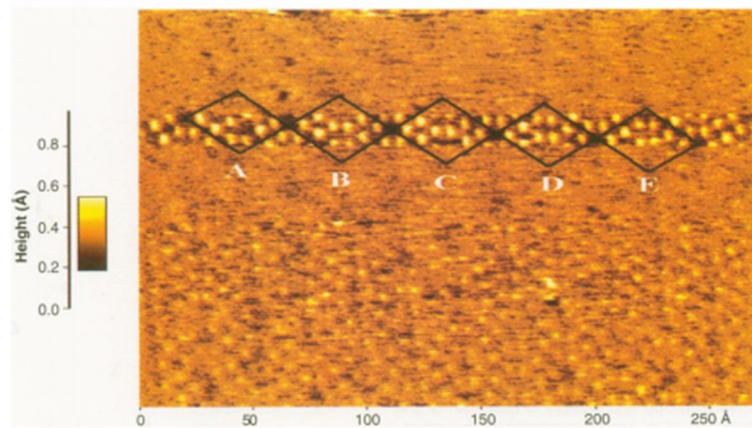


Figure 18 : (tirée de [32]) première image AFM non contact à résolution atomique, réalisée par Giessibl en 1995 sur une surface de Si (111).

II.1.2 – Modes électriques

En parallèle du STM et de l'AFM, les modes électriques de l'AFM se sont développés. Nous appelons communément « mode électrique » une technique à sonde locale sensible au champ électrique en surface. Le mode électrique de base est la microscopie à force électrostatique (Electric Force Microscopy – EFM). Inventée en 1987 par Martin et al., [30] cette technique consiste à placer une pointe vibrante à une distance pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres de la surface, pour s'affranchir des forces à courte portée et n'être sensible qu'à la force électrostatique. Il est par la suite possible de mesurer la valeur de cette force en enregistrant les variations de fréquence du levier en fonction du potentiel électrique appliqué entre la pointe et l'échantillon. Comme il s'agit d'une technique à sonde locale, modifier la position latérale de la pointe en gardant la même distance pointe-surface permet d'établir une cartographie de la force électrostatique. A l'air ambiant, l'EFM possède une sensibilité de l'ordre de 10^{-5} N.m^{-1} , [33] limitée actuellement sur les systèmes commerciaux par le bruit thermique des leviers.

Une autre technique à sonde locale permet de mesurer le potentiel de surface : la microscopie à force de Kelvin (Kelvin Force Microscopy). Elle tire son nom de l'expérience que Lord Kelvin a réalisé en 1898, [34] dans laquelle il démontre qu'il existe un potentiel électrique V_{CPD} (Contact Potential Difference) entre deux plaques composées de métaux différents. [Fig. 19] Cette différence de potentiel crée une force électrostatique entre les deux plaques, et donc une accumulation de charges en surface.

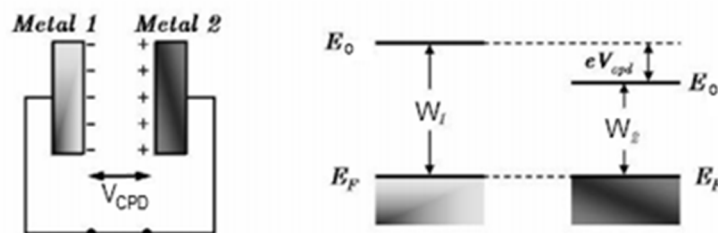


Figure 19 : (tirée de [34]) expérience historique de Kelvin. E_0 représente le niveau du vide local, E_F le niveau de Fermi, W_1 et W_2 les travaux de sortie des métaux 1 et 2, et V_{CPD} la différence de potentiel de contact.

Le KFM, inventé en 1991 par Nonnenmacher, [35] reprend ce principe, l'une des deux plaques étant la surface de l'échantillon, l'autre étant la pointe. Dans une expérience de KFM, un potentiel modulé est appliqué entre la pointe et l'échantillon, créant une force électrostatique oscillante. Cette force, et donc les oscillations qu'elle entraîne, est ensuite annulée par une boucle de contre réaction, appliquant un potentiel continu égal à la différence des travaux de sorties V_{CPD} . Deux modes existent : le mode de modulation d'amplitude (AM-KFM) est le mode historique utilisé par Nonnenmacher, où l'arrêt des

oscillations est détecté en mesurant l'amplitude de vibration de la pointe. Le mode de modulation de fréquence (FM-KFM), inventé en 1998 par Kitamura, [36] détecte l'oscillation via la modulation de phase correspondant à la modulation de la fréquence de résonance fondamentale du levier utilisé (voir Chapitre II).

II.2 – Spectroscopie électronique

Les techniques de spectroscopie électronique sont toutes fondées sur l'effet photoélectrique découvert par Becquerel en 1839, présenté par Hertz en 1887, [37] et expliqué par Einstein en 1905. [38] Le principe de cet effet est le suivant : une excitation, pouvant être photonique ou électronique, provoque l'éjection d'électrons depuis la surface du matériau. Ces électrons possèdent une énergie cinétique que l'on peut relier à leur énergie de liaison dans le matériau et à celle de l'excitation.

II.2.1 – Historique – spectroscopie de photoélectrons

Comme l'énergie cinétique des électrons émis dépend directement de leur énergie de liaison, sa mesure par un détecteur permet de remonter aux propriétés chimiques du matériau. C'est le principe de la spectroscopie de photoélectrons (Photo-Electron Spectroscopy - PES), dont la version moderne est attribuée à Siegbahn en 1970. [39] Dans les faits, l'idée de mesure des photoélectrons dans un but de caractérisation est apparue dès 1900 et a fait l'objet de nombreuses expériences (voir [40]).

Aujourd'hui la PES est un nom générique donné à une variété de techniques reposant toutes sur l'émission d'électrons par un matériau sous illumination X (X-ray Photoélectron Spectroscopy - XPS) ou UV (Ultra-Violet Photoélectron Spectroscopy - UPS).

II.2.2 – PEEM : de la spectroscopie à la microscopie

Une fois l'information chimique analysée, l'étape logique suivante du processus de caractérisation est la résolution latérale de la technique. Les premières expériences de photoémission avec une résolution millimétrique sont attribuées à Brüche en 1930. [41] C'est l'invention de la microscopie d'émission de photoélectrons (PhotoElectron Emission Microscopy – PEEM). Néanmoins, il a fallu attendre les années 2000 pour obtenir des informations chimiques avec une résolution nanométrique. [42]

Les systèmes PEEM utilisent un système de double analyseur pour trier les électrons d'abord par énergie, puis par localisation dans l'espace, et ainsi reconstruire le spectre de photoémission pour chaque pixel de la surface analysée. En plus du spectre de niveaux de cœur, le PEEM permet de réaliser des mesures d'électrons secondaires, permettant de remonter au travail de sortie local du matériau analysé.

II.2.3 – Microscopie à effet Auger

Découvert par Lise Meitner et Pierre Auger en 1922, [43;44] l'effet Auger consiste en la désexcitation d'un matériau soumis à un rayonnement électronique par émission d'électrons. Tout comme en PES, l'énergie des électrons Auger dépend de l'orbitale atomique dont il est émis, ce phénomène est donc exploitable pour réaliser des mesures chimiques.

Parallèlement, l'utilisation de spectromètres Auger pour la mesure du travail de sortie commence en 1987 avec les travaux de Bachmann. [45] Le principe, appelé méthode du seuil (Onset method) est le même qu'en PES, à savoir l'analyse du pic d'électrons secondaires pour remonter au travail de sortie.

L'effet photoélectrique et l'effet Auger sont schématisés dans la Figure 20.

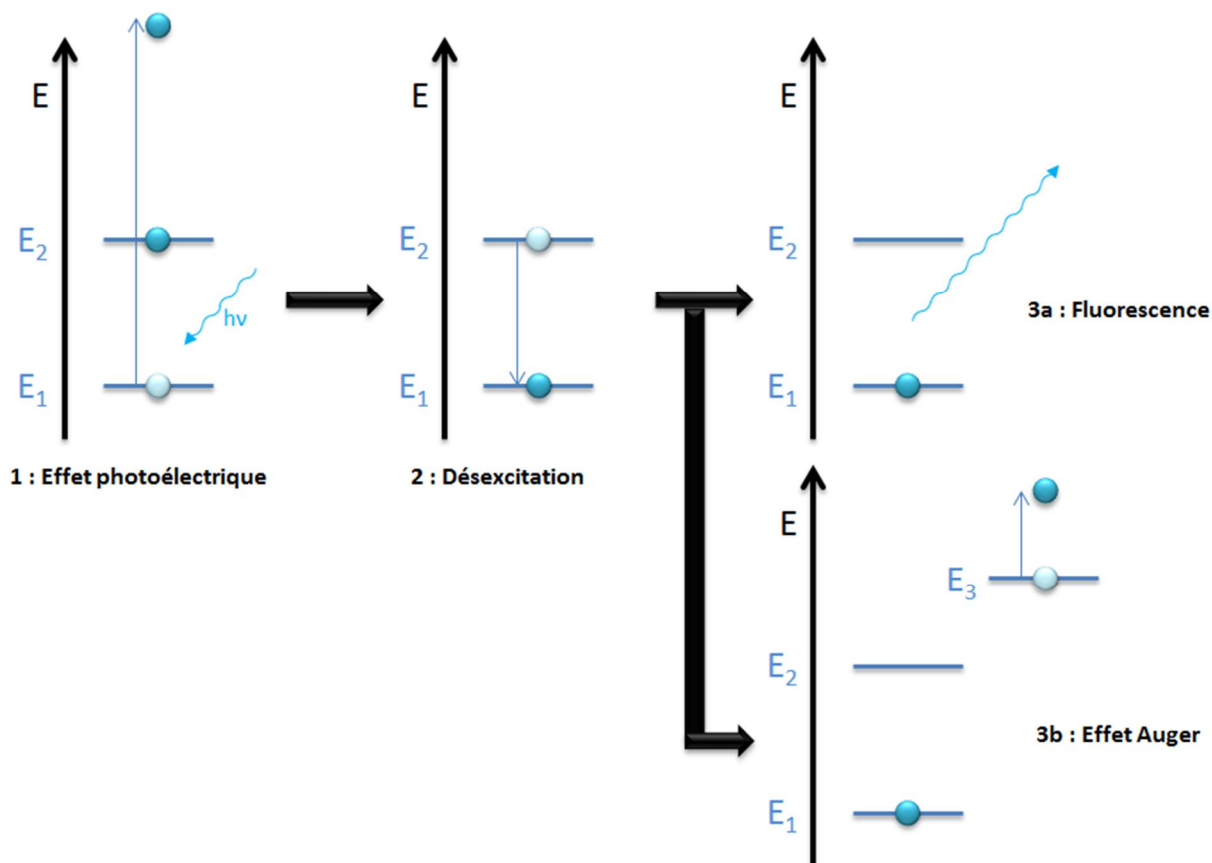


Figure 20 : résumé des différents mécanismes utilisés dans la spectroscopie de photoélectrons. 1. Effet photoélectrique : un photon d'énergie $h\nu$ arrache un électron d'une orbitale atomique d'énergie E_1 . 2. Un électron d'énergie $E_2 > E_1$ descend vers le niveau nouvellement inoccupé, libérant de l'énergie. 3a. L'énergie est évacuée via un rayonnement, on parle de fluorescence. 3b. L'énergie est évacuée via un électron d'une couche externe, on parle d'effet Auger. L'électron évacué possède une énergie $E_{tot} = (E_2 - E_1) - E_3$.

II.3 – Autres techniques de caractérisation

Dans cette partie, nous allons expliquer brièvement de principe de fonctionnement de deux autres techniques de caractérisation auxquelles nous avons fait appel durant cette thèse : la spectrométrie de masse et la microscopie électronique à transmission.

II.3.1 – Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse d'électrons secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS) est une technique d'analyse in situ destructive. Le principe est le suivant : on mesure l'intensité d'un faisceau d'ions secondaires produit par l'abrasion de l'échantillon à analyser par des ions primaires, en général des ions Oxygène, Césium ou Argon. Ce faisceau peut être statique ou bien balayer la surface de l'échantillon sur une zone carrée comprise entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres. La vitesse d'abrasion de l'ordre du nanomètre par seconde est ajustée en jouant sur l'intensité du faisceau primaire, la taille du balayage et les potentiels d'accélération des ions. Les ions reçus sont classés par masse, ce qui permet de les différencier chimiquement. Grâce à une calibration préalable, il est possible de quantifier l'intensité du faisceau d'ion. Au final, une analyse SIMS permet d'obtenir une cartographie chimique en profondeur d'un échantillon. La résolution latérale d'une telle cartographie est d'environ 300 nm, la résolution en profondeur d'environ 5 nm. Pour plus d'informations, voir [46].

II.3.2 – Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet la caractérisation à l'échelle atomique des structures, compositions chimiques, propriétés optiques, électriques et magnétiques d'échantillons solides. Une multitude d'informations peuvent être obtenues comme la structure des défauts, les déformations cristallines, la chimie des interfaces, la cartographie des orbitales.

Les électrons sont émis par un canon constitué d'un filament et de différents éléments d'extraction. Cette extraction peut être thermoélectronique ou par émission de champ. Les électrons sont ensuite accélérés sous une très forte tension (centaines de kV) et envoyés sur l'échantillon. Le faisceau traversant est ensuite analysé.

Afin que les électrons traversent librement l'échantillon, il est nécessaire de passer par une étape de préparation permettant d'amincir les échantillons dans une gamme comprise entre 5 et 800 nm. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, différents phénomènes physiques peuvent se produire menant à différents signaux récupérables par l'utilisateur. Chaque signal porte une information propre (structurale, chimique, magnétique, etc.). Les faisceaux transmis et diffractés mènent à des contrastes structuraux appelés respectivement champ clair et champ sombre. Les électrons ayant été diffusés inélastiquement peuvent être étudiés en fonction de leurs pertes d'énergie permettant d'accéder à des informations chimiques : on parle d'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), ou d'EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry). D'autres signaux peuvent aussi être récupérés par réflexion (électrons secondaires, rétrodiffusés, Rayons X, etc.). Pour plus d'information, voir [47].

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons défini les bases de la problématique de ce travail de thèse, c'est-à-dire la caractérisation à l'échelle nanométrique de cellule solaires. Nous avons vu comment fonctionnait une cellule solaire, qu'elle soit inorganique ou organique, et quels étaient les paramètres fondamentaux à étudier. Nous avons également décrit les différentes techniques que nous allons utiliser pour déterminer les valeurs de ces paramètres.

Pour compléter ce travail, nous allons, au cours du chapitre suivant, développer en détail le fonctionnement des techniques de caractérisation principales que nous utiliserons. En particulier, nous verrons les modes de fonctionnement de l'AFM, du KFM, du XPEEM et de la microscopie Auger. Nous chercherons en particulier à comprendre quels sont les points forts et faibles de chaque technique, et comment elles se complètent pour obtenir une analyse exhaustive.

Références chapitre 1

- [1] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic science and engineering*, John Wiley and Sons, Chichester (2011)
- [2] A. Luque, *Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?*, Journal of Applied Physics **110**, 031301 (2011)
- [3] C. E. Fritts, *On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use*, American Journal of Science **26**, 465 - 472 (1883)
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*, Journal of Applied Physics **25**, 676-677 (1954)
- [5] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger, *Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide*, Physical Review **96**, 533-534 (1954)
- [6] J. J. Loferski, *Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Journal of Applied Physics **27**, 777-784 (1956)
- [7] D. A. Cusano, *CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II-VI compounds*, Solid-State Electronics **6**, 217-218 (1963)
- [8] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T. N. D. Tibbits, E. Oliva, G. Siefert, M. Schachtner, A. Wekkeli, A. W. Bett, R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, C. Drazek, E. Guiot, B. Ghyselen, T. Salvetat, A. Tazuin, T. Signamarcheix, A. Dobrich, T. Hannappel and K. Schwarzburg, *Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **22**, 277-282 (2014)
- [9] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 578-580 (1977)
- [10] C. W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, Applied Physics Letters **48**, 183-185 (1986)
- [11] J. You, C.-C. Chen, Z. Hong, K. Yoshimura, K. Ohya, R. Xu, S. Ye, J. Gao, G. Li and Y. Yang, *10.2% Power Conversion Efficiency Polymer Tandem Solar Cells Consisting of Two Identical Sub-Cells*, Advanced Materials **25**, 3973-3978 (2013)
- [12] E. Wigner and J. Bardeen, *Theory of the Work Functions of Monovalent Metals*, Physical Review **48**, 84-87 (1935)
- [13] M. Ashcroft, *Solid state physics*, Saunders College, Philadelphia (1976)
- [14] G. Attard and C. Barnes, *Surfaces*, Oxford University Press, Oxford (1998)
- [15] Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley and Sons, Hoboken (1981)
- [16] L. Kronik and Y. Shapira, *Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications*, Surface Science Reports **37**, 1-206 (1999)
- [17] R. N. Hall, *Electron-Hole Recombination in Germanium*, Physical Review **87**, 387-387 (1952)
- [18] W. Shockley and W. T. Read, *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*, Physical Review **87**, 835-842 (1952)
- [19] D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley and Sons, Hoboken (2006)
- [20] F. Weinhold and C. R. Landis, *Valency and bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge (2005)
- [21] F. Fuchs, *Systèmes Modèles Donneur-Accepteur pour le Photovoltaïque Organique Étudiés par Microscopie à Sonde Locale*, Université de Grenoble, Grenoble (2014)
- [22] P. W. Atkins and J. D. Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (2014)
- [23] S. Braun, W. R. Salaneck and M. Fahlman, *Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*, Advanced Materials **21**, 1450-1472 (2009)
- [24] X. Zhu and A. Kahn, *Electronic Structure and Dynamics at Organic Donor/Acceptor Interfaces*, MRS Bulletin **35**, 443-448 (2010)
- [25] S. D. Baranovskii, M. Wiemer, A. V. Nenashev, F. Jansson and F. Gebhard, *Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor*, The Journal of Physical Chemistry Letters **3**, 1214-1221 (2012)
- [26] T. M. Clarke and J. R. Durrant, *Charge photogeneration in organic solar cells*, Chemical reviews **110**, 6736-6767 (2010)
- [27] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review Letters **49**, 57-61 (1982)
- [28] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Physical Review Letters **50**, 120-123 (1983)

- [29] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters **56**, 930–933 (1986)
- [30] Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*, Journal of Applied Physics **61**, 4723–4729 (1987)
- [31] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar, *Frequency modulation detection using high- Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, Journal of Applied Physics **69**, 668–673 (1991)
- [32] F. J. Giessibl, *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy*, Science **267**, 68–71 (1995)
- [33] T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes and D. Stiévenard, *Probing Nanoscale Dipole-Dipole Interactions by Electric Force Microscopy*, Physical Review Letters **92**, 166101 (2004)
- [34] Kelvin, *V. Contact electricity of metals*, Philosophical Magazine **46**, (1898)
- [35] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe, *Kelvin probe force microscopy*, Applied Physics Letters **58**, 2921–2923 (1991)
- [36] S. Kitamura, *High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope*, Applied Physics Letters **72**, 3154–3156 (1998)
- [37] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik **267**, 983–1000 (1887)
- [38] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik **322**, 132–148 (1905)
- [39] K. Siegbahn, *Electron spectroscopy for chemical analysis*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **33** - 57 (1970)
- [40] J. G. Jenkin, R. C. G. Leckey and J. Liesegang, *The development of x-ray photoelectron spectroscopy: 1900–1960*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **12**, 1–35 (1977)
- [41] E. Brüche, *Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen*, Zeitschrift für Physik **86**, 448–450 (1933)
- [42] O. Renault, R. Brochier, A. Roule, P. H. Haumesser, B. Krömker and D. Funnemann, *Work-function imaging of oriented copper grains by photoemission*, Surface and Interface Analysis **38**, 375–377 (2006)
- [43] L. Meitner, *Über die Entstehung der β -Strahl-Spektren radioaktiver Substanzen*, Z. Physik **9**, 131–144 (1922)
- [44] P. Auger, *Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X*, C.R.A.S **177**, 169–171 (1923)
- [45] G. Bachmann, H. Oechsner and J. Scholtes, *Surface analysis by work function measurements in a Scanning Auger Microprobe*, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie **329**, 195–200 (1987)
- [46] A. Benninghoven, F. G. Rudenauer and H. W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry: basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*, John Wiley and Sons, New York (1987)
- [47] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Cambridge Univ Press, Cambridge (2009)

Chapitre 2

Techniques de caractérisation

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

| | |
|--|----|
| Introduction | 29 |
| I – Préparation d'échantillon | 29 |
| I.1 – Préparation chimique | 29 |
| I.2 – Polissage et aplanissement | 30 |
| I.3 – Préparations in situ..... | 30 |
| I.3.1 – Chauffage..... | 31 |
| I.3.2 – Clivage..... | 31 |
| I.3.3 – Abrasion | 31 |
| II – Microscopie en champ proche | 31 |
| II.1 – Microscopie à force atomique | 32 |
| II.1.1 – Mode contact | 33 |
| II.1.2 – Mode contact intermittent..... | 34 |
| II.1.3 – Mode non contact..... | 34 |
| II.2 – Relations entre fréquence de résonance, amplitude de vibration et distance pointe-échantillon en mode non contact | 35 |
| II.2.1 – Théorie : modèle de Giessibl | 36 |
| II.2.2 – Expérimentation..... | 42 |
| II.3 – Microscopie à force de Kelvin | 43 |
| II.3.1 – Modulation d'amplitude : AM KFM..... | 45 |
| II.3.2 – Modulation de fréquence : FM KFM..... | 47 |
| II.4 – Description des instruments | 49 |
| II.4.1 – AFM sous ultravide..... | 49 |
| II.4.2 – AFM à pression atmosphérique | 49 |
| III – Spectroscopie électronique | 50 |
| III.1 – XPEEM..... | 50 |
| III.1.1 – Principe de photoémission | 50 |
| III.1.2 – Microscopie PEEM..... | 52 |
| III.1.3 – Description de l'instrument | 54 |
| III.2 – Spectroscopie Auger..... | 54 |
| III.2.1 – L'effet Auger | 55 |
| III.2.2 – Mesure de travail de sortie avec la nano sonde Auger : méthode du seuil..... | 55 |
| III.2.3 – Description de l'instrument..... | 56 |
| Conclusion..... | 58 |
| Références chapitre 2..... | 59 |

Introduction

Dans le chapitre I, nous venons de voir que l'étude à l'échelle nanométrique des cellules photovoltaïques est une problématique d'actualité. Nous avons également vu que les techniques de caractérisation de surface permettaient de répondre aux attentes de cette problématique. Notre objectif est maintenant de réussir à mesurer le travail de sortie à l'échelle nanométrique, sur des échantillons photovoltaïques. Pour cela, plusieurs techniques existent et ont fait leurs preuves. Ce chapitre sera consacré à la description de ces techniques de caractérisation, utilisées lors de cette thèse. Il sera divisé en trois parties :

La première se consacrera à la préparation de surface, étape indispensable du processus de caractérisation. Sans une surface vierge de toute contamination, les artefacts de mesure s'accumulent, faussant toute expérience.

La deuxième partie se consacrera aux techniques de champ proche utilisées : la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à force de Kelvin (KFM). Le principe de fonctionnement des techniques de champ proche utilisées pendant cette thèse sera décrit en détail, ainsi qu'une étude sur les relations entre amplitude de vibration de la pointe, distance pointe-échantillon et décalage de fréquence de résonance.

Enfin, la dernière partie se consacrera aux techniques de spectroscopie utilisées : la microscopie à émission de photoélectrons X (XPEEM) et la microscopie à effet Auger. Notamment, nous verrons comment remonter à l'information qui nous intéresse, le travail de sortie, grâce à ces techniques.

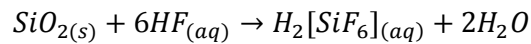
I – Préparation d'échantillon

La préparation d'échantillon est un élément fondamental de la caractérisation de surface. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la structure de bande d'un semi-conducteur en surface est toujours différente de celle, idéale, du matériau massif. De manière basique, cela s'explique par la rupture de symétrie de la maille cristalline, entraînant la formation d'un potentiel électrostatique, le potentiel de surface. En pratique, les matériaux ne sont jamais idéaux : rugosité, oxydes, contaminations diverses sont présents en surface. S'associent à ces perturbateurs pièges dans le gap, ancrage du niveau de Fermi, courbure de bande supplémentaire. Pour pouvoir mener une caractérisation pertinente, un nettoyage de nos échantillons est indispensable.

I.1 – Préparation chimique

Le type de préparation chimique le plus courant en préparation de surface, et particulièrement pour les techniques sous ultravide, est le nettoyage chimique du porte-échantillon. On utilise d'abord du dichlorométhane, puis de l'acétone, et enfin de l'isopropanol. La méthode retire la plupart des molécules organiques (acides gras, protéines), en particulier celles déposées lors de contact avec la peau. Bien que cela ne concerne pas directement l'échantillon, les temps de pompage sous ultravide peuvent être drastiquement ralentis si l'échantillon introduit contient des molécules d'eau ou de composés à base d'oxygène et de carbone qui peuvent dégazer sous ultravide. De plus, dans certaines techniques (comme la spectroscopie d'électrons), le carbone émis par le porte échantillon peut venir se redéposer sur l'échantillon (voir chapitre 3 – IV.3).

En ce qui concerne les échantillons à base de silicium, un autre type de préparation chimique utilisé est l'attaque HF. Il s'agit d'une préparation en deux étapes comprenant d'abord un bain d'acide fluorhydrique (30 s) puis un rinçage à l'eau désionisée (une dizaine de secondes). Ce type de préparation est très utilisé pour supprimer les oxydes de silicium (et de germanium). [1] Ce dernier réagit d'après l'équation suivante :



En outre, après l'attaque HF la surface reste passivée pendant une durée d'environ 30 min, [2] temps pendant lequel on considère qu'elle ne peut plus s'oxyder. Ce phénomène est connu et présente un aspect pratique, puisque ce temps est requis pour introduire l'échantillon sous atmosphère protégée (sous ultravide ou azote). [2]

I.2 – Polissage et aplanissement

Le polissage est un type de préparation de surface où un procédé mécanique abrasif est utilisé sur la surface de l'échantillon pour l'aplanir. Suivant le type de procédé et la précision employée, le niveau de rugosité final atteint peut aller jusqu'au nanomètre.

Le polissage mécanique est réalisé à l'aide de plateaux tournants, recouverts de cristaux de diamant ou de silice de tailles différentes, déterminant la rugosité finale. Sur la plate-forme de nano-caractérisation de Grenoble, nous avons utilisé la Gatan Centar Frontier, [Fig. 1] une polisseuse automatisée dont le plateau final consiste en cristaux SiO_2 de $0.25 \mu\text{m}$ de grandeur. Les rugosités finales atteintes mesurées sont de l'ordre de 3 nm.



Figure 1 : polisseuse Gatan Centar Frontier

Une surface polie présentera des dommages structuraux en surface, dont les effets sur d'éventuelles mesures sont inconnus et le plus souvent ignorés.

I.3 – Préparations in situ

Pour le moment nous n'avons vu que des types de préparations antérieurs à la mise sous vide. Néanmoins, la plupart de nos instruments sont équipés de chambres de préparation permettant des traitements de surface directement sous atmosphère propre. Nous allons maintenant détailler ces types de préparation.

I.3.1 – Chauffage

Le chauffage d'un échantillon a deux buts. Premièrement, il permet de provoquer l'évaporation de contaminants présents en surface. Deuxièmement, il peut servir à opérer une reconstruction de l'échantillon, pour corriger l'effet d'un autre traitement (par exemple une abrasion, voir I.3.3) ayant tendance à rendre amorphe la surface. [Fig. 2]

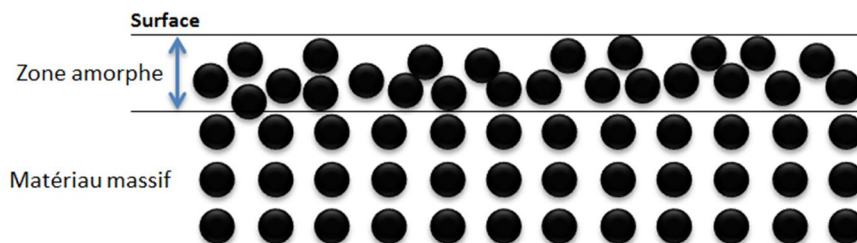


Figure 2 : représentation schématique d'un matériau ayant été rendu amorphe en surface.

La reconstruction de surface est un mécanisme reposant sur le principe suivant : si à température ambiante la structure cristalline est figée, à haute température l'agitation thermique réorganise les atomes dans leur configuration la moins énergétique. Par conséquent, une surface comme celle de la Figure 2 tendra naturellement vers une surface cristalline de même configuration que celle du matériau massif.

I.3.2 – Clivage

Un deuxième type de préparation de surface est le clivage sous vide. Le but de cette préparation est de réaliser une découpe suivant un plan atomique d'un échantillon, directement dans la chambre de préparation. On évite ainsi contamination et oxydation, la surface clivée étant théoriquement parfaite.

Le protocole consiste à préparer l'échantillon en traçant une marque, puis à provoquer la tombée de la partie en suspension à l'aide d'un couteau. Ce type de préparation est très apprécié notamment pour des mesure sur GaAs, voir par exemple [3] et [4].

I.3.3 – Abrasion

L'abrasion consiste en un bombardement de l'échantillon à l'argon. En pulvérisant la surface de l'échantillon, les ions Ar suppriment le carbone et l'oxyde, laissant une surface théoriquement vierge de tout contaminant. Néanmoins, elle possède deux inconvénients pour notre étude :

- Le premier est de rendre amorphe la surface abrasée. Pour retrouver le caractère cristallin original de la surface une reconstruction sera donc nécessaire (voir I.3.1).
- Le deuxième est l'implantation balistique d'ions dans l'échantillon. A priori, la quantité d'ions envoyés est trop faible pour avoir le moindre effet chimique, cependant leur pénétration dans la matière entraîne des dommages structuraux.

Pour plus d'informations sur les effets d'implantation et de surface amorphe après bombardement ioniques, voir [5].

II – Microscopie en champ proche

La microscopie en champ proche est une technique d'imagerie de surface haute résolution dont le principe de fonctionnement repose sur la détection de forces interagissant entre une sonde et la surface d'un matériau. Les forces en présence dans l'interaction sonde-surface sont :

- **Les forces interatomiques.** Premièrement, la force de Van der Waals est une force attractive à courte portée, due aux fluctuations du moment dipolaire électrique entre les électrons des atomes constituant la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Deuxièmement, la force ionique est une force répulsive à très courte portée, due au principe d'exclusion de Pauli interdisant aux nuages électroniques des atomes constituant la pointe et ceux de la surface de l'échantillon de s'interpénétrer. [Fig. 3]
- **La force électrostatique.** Lorsque la pointe et l'échantillon sont tous deux conducteurs, la différence de potentiel électrostatique entre les deux provoque la création d'une force à longue portée.
- **La force magnétique.** Spécifique à l'utilisation de pointe et d'échantillon magnétiques.
- **Les forces chimiques.** Elles proviennent des liaisons entre molécules, et concernent donc essentiellement les échantillons contenant des composés moléculaires, le plus souvent organiques.

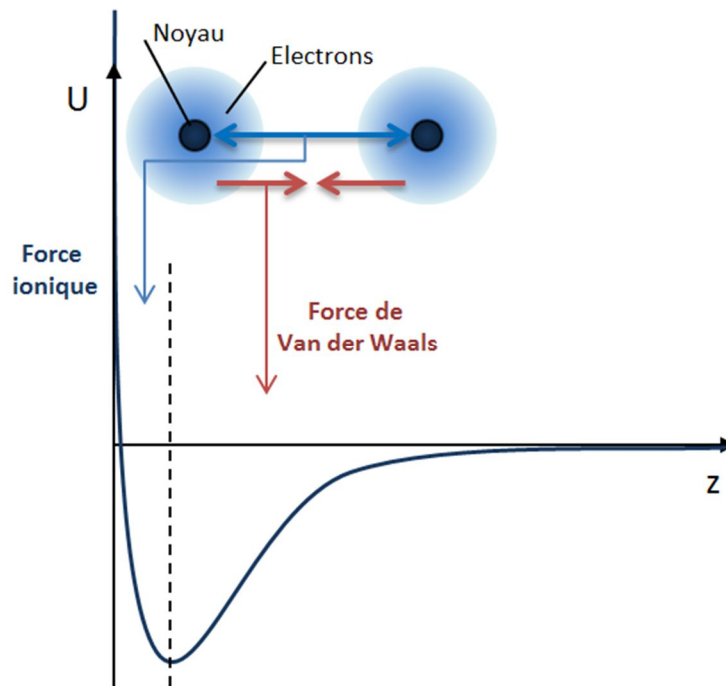


Figure 3 : interactions interatomiques. Le potentiel correspondant aux forces interatomiques est noté U , et est représenté en fonction de la distance z entre deux atomes. Deux régimes sont identifiés, un attractif correspondant aux forces de Van der Waals, et un répulsif correspondant aux forces ioniques.

Dans cette partie nous allons détailler le fonctionnement des techniques de microscopie en champ proche utilisés pendant nos travaux. Nous commencerons par la microscopie à force atomique, puis nous étudierons la microscopie à force de Kelvin.

II.1 – Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est une des principales techniques de caractérisation dite « à sonde locale ». Son but est de procurer une analyse de la topographie d'un échantillon. Il existe trois grands modes AFM : le mode contact, le mode contact intermittent (dit « Tapping », dit également « AM AFM ») et le mode non contact (dit « FM AFM »).

II.1.1 – Mode contact

Le mode primordial est le mode contact. Son principe est le suivant : une pointe montée sur un levier parcourt la surface d'un échantillon. Un rayon LASER est orienté à l'extrémité du levier, et se réfléchit sur une photodiode. Lorsqu'un changement de topographie surgit, la déflexion du levier provoque la déviation du faisceau lumineux, qui est détectée par la photodiode. Un asservissement modifie alors la hauteur z de la pointe pour retrouver la position initiale du faisceau réfléchi. [Fig. 4] A la fin du balayage, on peut ainsi dresser une carte $\Delta z = f(x,y)$, où Δz est la variation de hauteur de vol en fonction des paramètres spatiaux x et y .

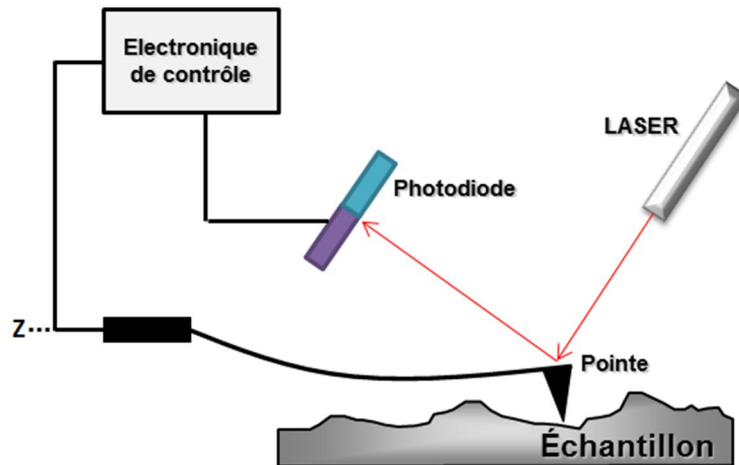


Figure 4 : principe de fonctionnement de l'AFM en mode contact.

Les deux autres modes AFM sont regroupés sous l'appellation « modes dynamiques ». Dans ces modes, un dispositif piézoélectrique fait osciller mécaniquement la pointe avec une amplitude A et une fréquence f . Pour exalter le rapport signal sur bruit, la fréquence f est choisie comme étant la fréquence de résonance fondamentale du levier, notée f_0 . [Fig. 5]

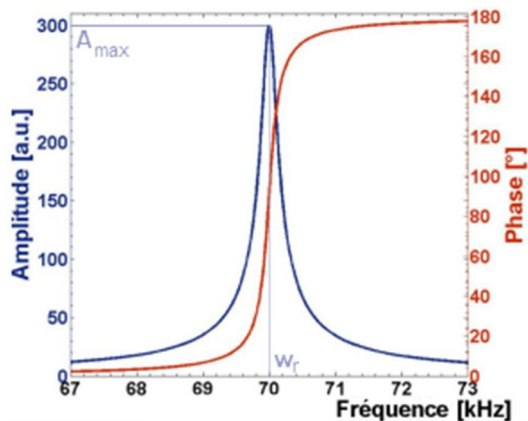


Figure 5 : (tiré de [6]) diagramme théorique amplitude-phase d'un levier (ici à l'air) : courbes d'évolutions de l'amplitude et de la phase en fonction de la fréquence de vibration. La fréquence f_0 , ici à 70 kHz, correspond à la fréquence de résonance. A_{max} correspond à l'amplitude de vibration du levier lorsque celui-ci vibre à f_0 .

On définit le facteur de qualité Q de la résonance :

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f}$$

Avec :

- f_0 fréquence de résonance
- Δf largeur à mi-hauteur du pic de résonance

Ce facteur permet de juger de la qualité de la résonance, comme son nom l'indique. Une bonne résonance sera à la fois étroite et possèdera un A_{\max} important, ce qui se traduira par un facteur de qualité élevé. A pression atmosphérique, l'ordre de grandeur du facteur de qualité est de 300. Sous ultravide (10^{-11} mbars), il est de 30 000.

II.1.2 – Mode contact intermittent

En mode contact intermittent, ou « Tapping », la pointe est placée de telle sorte que ses oscillations lui font entrer en contact avec l'échantillon durant chaque phase descendante. [Fig. 6]

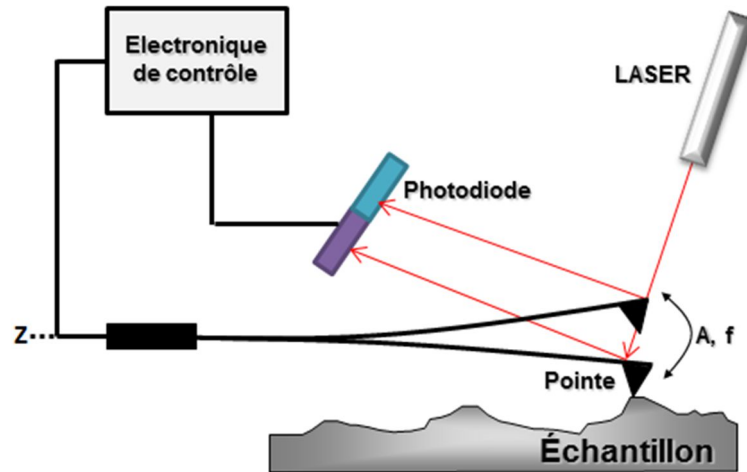


Figure 6 : principe de fonctionnement de l'AFM en mode contact intermittent.

Dans ce mode, la fréquence d'excitation du levier et son amplitude sont maintenues fixes par le piézoélectrique, le plus proche possible de f_0 . Une amplitude de consigne A_{cons} est donnée à l'asservissement. Un changement de topographie lors du balayage induit une modification de l'amplitude de vibration A_{cons} , la photodiode le détecte et l'asservissement modifie la hauteur de la pointe pour retrouver une valeur proche de A_{cons} . Comme en mode contact, on trace, à la fin du scan, la carte $\Delta z = f(x,y)$

Le temps de réponse d'un système réglé en mode contact intermittent dépend directement du facteur de qualité, et se définit comme suit :

$$\tau = \frac{2Q}{f_0}$$

Nous comprenons que, plus le facteur de qualité sera grand, plus le temps de mesure sera important. A pression atmosphérique, le facteur de qualité avoisine les 300, contre 30000 sous ultravide. En supposant une fréquence de résonance de 60 kHz (levier souple), on trouve un temps de réponse de l'ordre de la milliseconde à l'air, contre un temps de l'ordre de la seconde sous ultravide. Par conséquent, le mode contact intermittent est utilisé pour des mesures à pression atmosphérique où le facteur de qualité est beaucoup plus faible que sous ultravide.

II.1.3 – Mode non contact

En mode non contact, la pointe oscille à quelques nanomètres au-dessus de la surface de l'échantillon. [Fig. 7]

Dans ce mode, le signal utilisé pour l'asservissement n'est plus le décalage d'amplitude, comme en AM mode, mais le décalage de phase induit par le déplacement de la fréquence de résonance (voir paragraphe suivant). Ce décalage est traqué par une PLL (Phase Locked Loop) qui extrait la phase depuis le signal renvoyé par la photodiode. Puis un asservissement éloigne ou approche la pointe pour garder ce décalage de fréquence, et donc la distance pointe-échantillon, constant.

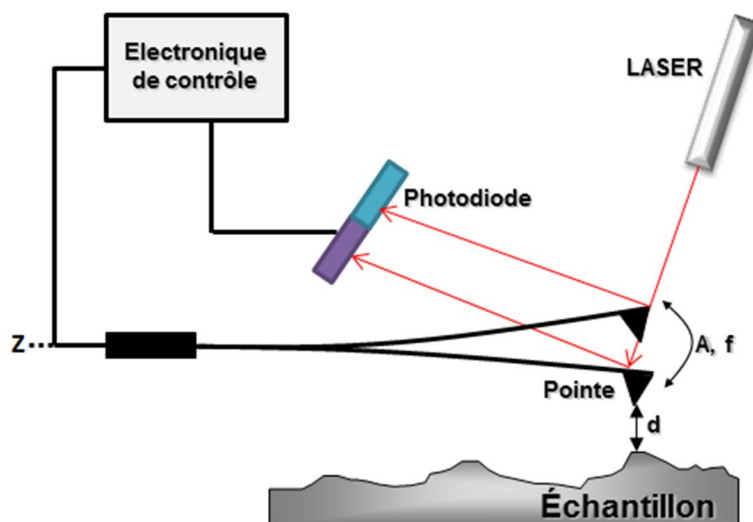


Figure 7 : principe de fonctionnement d'un AFM en mode non contact

L'avantage de ce mode, par rapport à l'AM mode, est le découplage entre le temps de réponse du système et le facteur de qualité Q . [7] Le temps de réponse physique ne dépend donc plus que de f_0 . En pratique, il est inférieur à celui de l'électronique, en particulier de la PLL. Ce dernier est donc le véritable temps de réponse de la boucle, et dépendra du gain et des constantes de temps choisies.

Ce mode est principalement utilisé sous ultravide où le facteur de qualité est important. Dans cette étude nous allons principalement utiliser le mode non contact.

II.2 – Relations entre fréquence de résonance, amplitude de vibration et distance pointe-échantillon en mode non contact

En mode non contact, la fréquence de résonance du levier est soumise aux forces interatomiques. Lorsque les forces appliquées deviennent suffisamment importantes, la fréquence se décale : elle augmente (décalage de fréquence positif) pour une force répulsive, et diminue (décalage de fréquence négatif) pour une force attractive. Comme nous l'avons vu précédemment, les forces interatomiques sont la force ionique et la force de Van der Waal, respectivement répulsive et attractive. Par conséquent, la variation du décalage de fréquence avec la distance-pointe échantillon va suivre les variations des forces interatomiques. [Fig. 8]

On comprend que la zone 1 correspond à la zone de travail pour le mode contact intermittent (force ionique répulsive), tandis que la zone 2 correspond au mode non contact (force de Van der Waal attractive). Nous allons à présent détailler les relations existantes entre amplitude, décalage de fréquence de résonance et distance pointe-échantillon.

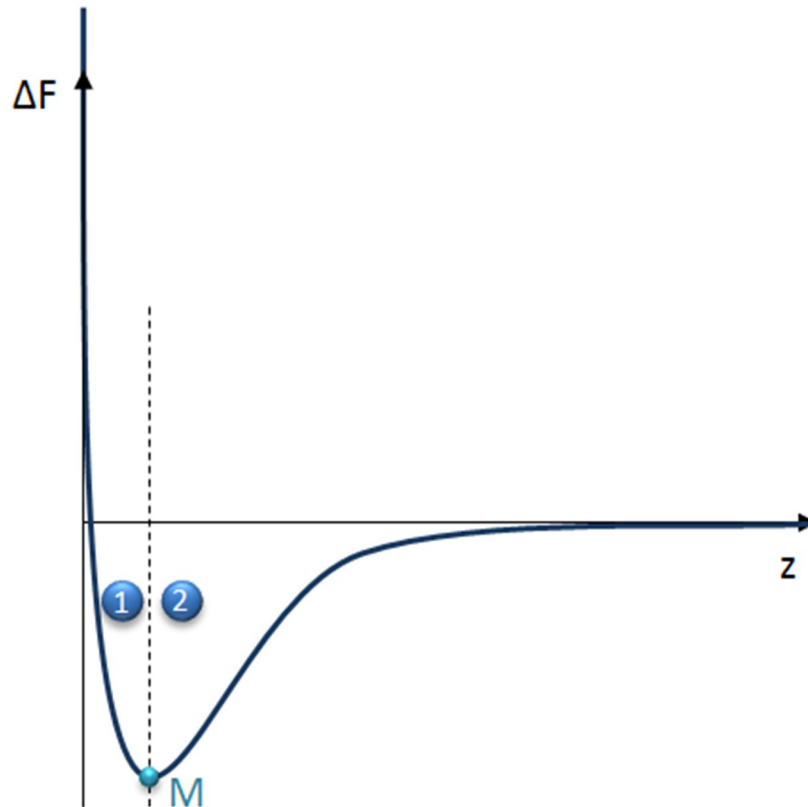


Figure 8 : évolution ΔF du décalage de fréquence de résonance du levier avec la position z de la pointe. On distingue deux zones principales : en 1 la pointe entre en contact avec l'échantillon par intermittence, on se trouve dans un régime répulsif, le décalage de fréquence augmente. En 2 la pointe n'est pas en contact, on se trouve dans un régime attractif, le décalage de fréquence diminue. Le point M correspond au minimum de décalage de fréquence.

II.2.1 – Théorie : modèle de Giessibl

Définitions

Soit une pointe ayant une constante de raideur k , vibrant à sa fréquence de résonance fondamentale f_0 avec une amplitude A au-dessus d'une surface. La distance minimale entre la pointe et l'échantillon pendant la vibration du levier est notée d . Enfin, distance entre la pointe au repos, correspondant à la consigne du piézo-électrique, et l'échantillon, est noté z . On démontre que si l'amplitude est maintenue constante, les forces de van der Waals auxquelles est soumise la pointe par la surface provoquent un décalage ΔF de la fréquence de résonance du système pointe-levier, dépendant de la distance pointe-surface. [Fig. 8] Ces définitions sont illustrées Figure 9.

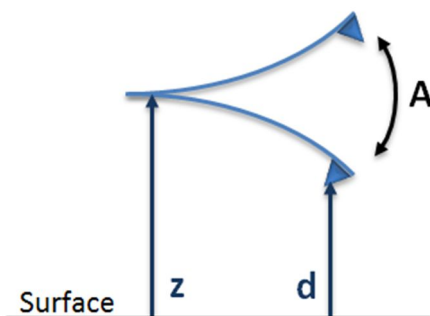


Figure 9 : schéma descriptif du système pointe-surface.

Lors d'une approche, la distance pointe-surface est connue grâce au décalage de fréquence, après avoir au préalable tracé une courbe de calibration (ΔF en fonction de z). Un **point de fonctionnement** est défini comme un couple $(\Delta F, z)$ correspondant à un point sur la courbe présentée Figure 8. On considèrera pour la suite que nous nous trouvons en condition d'asservissement, c'est-à-dire que l'amplitude et le décalage de fréquence sont maintenus constants. Au vu de nos définitions, on a :

$$z = d + \frac{A}{2}$$

Comme on vient de le voir, le décalage de fréquence est dépendant de la distance entre la pointe et l'échantillon. Dire qu'il dépend de z est insuffisant car la pointe est en mouvement. Rigoureusement, le décalage de fréquence dépend donc également de l'amplitude de vibration. Giessibl a démontré que cette dépendance prenait la forme suivante : [8]

$$\Delta F(d, A) = \frac{1}{3} \frac{\Delta F(d)}{A^2}$$

La dépendance en d du décalage de fréquence peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Delta F(d) = \frac{f_0}{k} \gamma(d)$$

γ est appelé **décalage de fréquence réduit**. Il ne dépend que de la distance d . Au final, on peut écrire :

$$\Delta F(d, A) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{3} \frac{\gamma(d)}{A^2}$$

On écrit, en faisant apparaître z :

$$\Delta F(z, A) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{3} \frac{\gamma\left(z - \frac{A}{2}\right)}{A^2}$$

Relations entre décalage de fréquence et amplitude

La principale question à laquelle nous allons tenter de répondre est la suivante : que se passe-t-il lorsque nous changeons la consigne d'amplitude ? Pour répondre à cette question, nous devons savoir comment est modifiée la courbe de décalage de fréquence avec l'amplitude. Nous savons que :

Condition aux limites : cette condition correspond au comportement du décalage de fréquence lorsque la distance z devient grande ou petite. On sait que :

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} \Delta F(z, A) = 0$$

Hors :

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} \Delta F(z, A) = \lim_{z \rightarrow +\infty} \gamma\left(z - \frac{A}{2}\right) = \lim_{d \rightarrow +\infty} \gamma(d)$$

La limite de ΔF dépend de la limite de γ , donc est indépendante de l'amplitude.

Ensuite :

$$\lim_{z \rightarrow 0} \Delta F(z, A) = \lim_{A \rightarrow 0} \Delta F(z, A) = +\infty$$

Faire tendre z vers 0 signifie annuler toute vibration. L'amplitude est donc nulle quelle que fut l'amplitude de départ.

Point minimum M : cette condition correspond au moment où les forces interatomiques deviennent répulsives, on se trouve alors au minimum de la courbe de décalage de fréquence. Logiquement, cela

se produit lorsque $z_c = A/2$. Un changement d'amplitude de ΔA décalera donc le point M de $\Delta A/2$. On remarque que si $z = z_c = A/2$, alors $d_c = z_c - A/2 = 0$

Concernant son ordonnée : soit $A_2 < A$. (resp. $A_3 > A$). On a :

$$\Delta F(z_c, A_2) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{A_2^{\frac{3}{2}}} \gamma(0) > \frac{f_0}{k} \frac{1}{A^{\frac{3}{2}}} \gamma(0)$$

$$\Delta F(z_c, A_3) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{A_3^{\frac{3}{2}}} \gamma(0) < \frac{f_0}{k} \frac{1}{A^{\frac{3}{2}}} \gamma(0)$$

La valeur du minimum de la courbe de décalage de fréquence diminue lorsque l'amplitude augmente.

Ces relations nous permettent de tracer la courbe de tendance du décalage de fréquence en fonction de z et de l'amplitude. [Fig. 10]

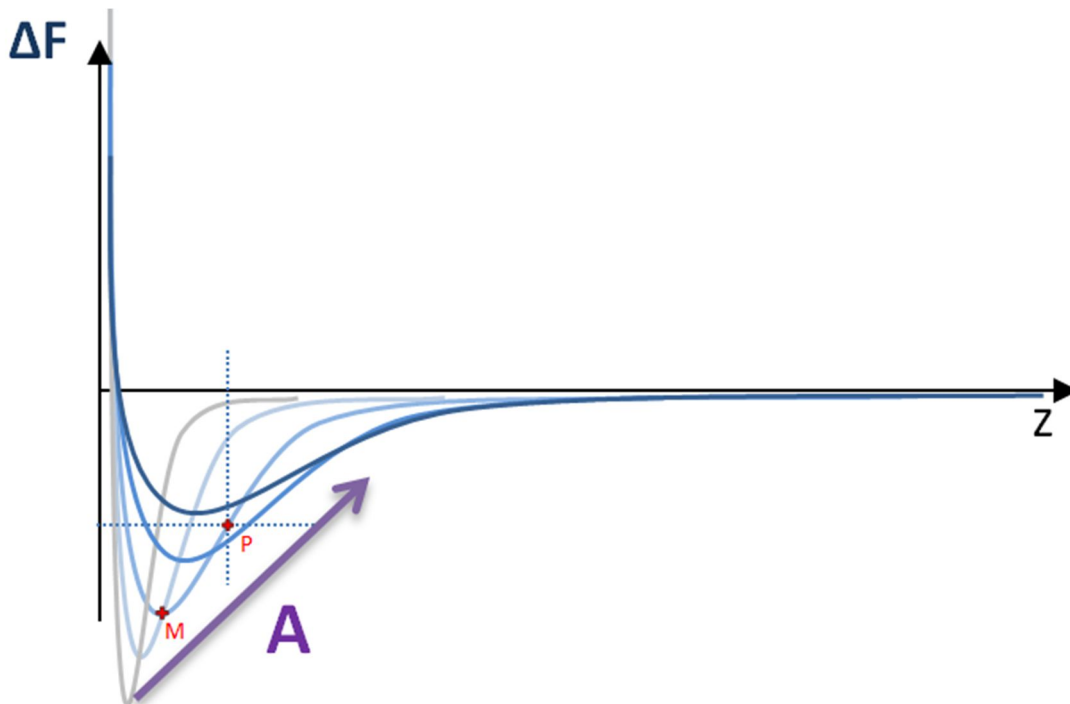


Figure 10 : décalage de fréquence en fonction de la position z de la pointe. Sont repérés M et un exemple de point de fonctionnement P.

Nous pourrions nous contenter d'une telle courbe, mais en réalité notre étude serait incomplète. En effet, z prend en compte la position de la pointe mais nous renseigne mal sur distance pointe échantillon d . Nous devons donc, pour plus de clarté, tracer également la courbe de décalage de fréquence en fonction de d :

$$\Delta F(d, A) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{A^{\frac{3}{2}}} \gamma(d)$$

Reprenons les points précédents :

Conditions aux limites : on parlera seulement de limite lorsque d est grand.

$$\lim_{d \rightarrow +\infty} \Delta F(d, A) = 0$$

$$\lim_{d \rightarrow +\infty} \Delta F(d, A) = \lim_{d \rightarrow +\infty} \gamma(d)$$

Point minimum M : Comme nous l'avons démontré, ce point correspond à $d = 0$. Il ne dépend donc pas de l'amplitude. Concernant son ordonnée : soit $A_2 < A$. (resp. $A_3 > A$). On a :

$$\Delta F(0, A_2) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{A_2^2} \gamma(0) > \frac{f_0}{k} \frac{1}{A^2} \gamma(0)$$

$$\Delta F(0, A_3) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{A_3^2} \gamma(0) < \frac{f_0}{k} \frac{1}{A^2} \gamma(0)$$

Comme avec z , La valeur du minimum de la courbe de décalage de fréquence diminue lorsque l'amplitude augmente.

Nous pouvons ainsi tracer la courbe de décalage de fréquence en fonction de la position de la pointe [Fig. 11].

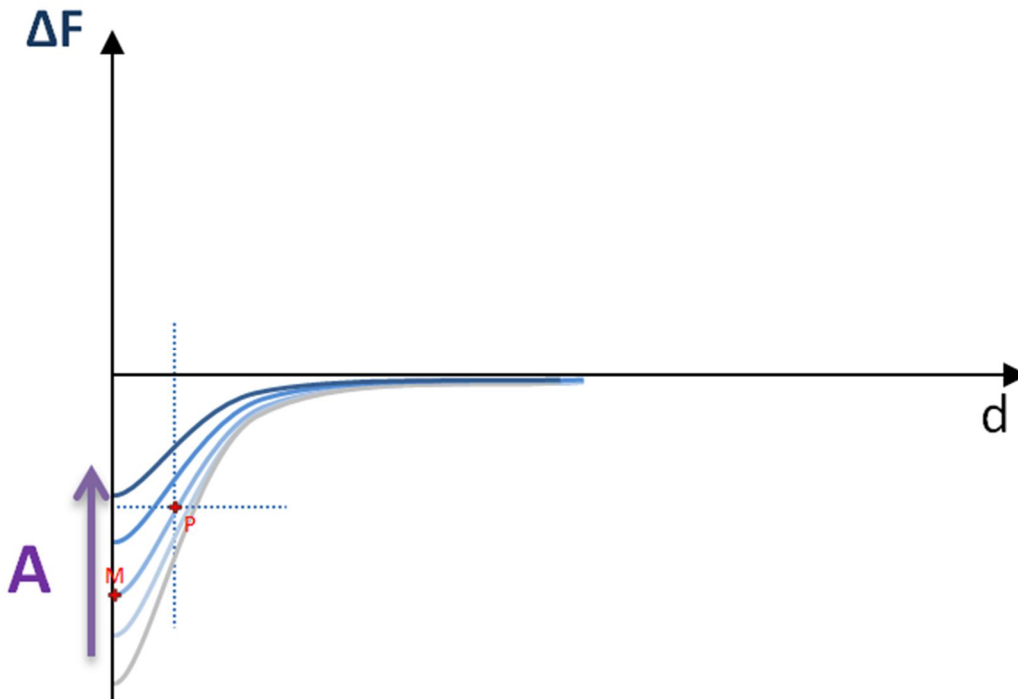


Figure 11 : décalage de fréquence en fonction de la distance surface – pointe. Sont repérés M et un exemple de point de fonctionnement P.

Comme on peut le constater, les deux systèmes de courbes sont différents, et représentent deux manières complémentaires de concevoir le décalage de fréquence.

Changement d'amplitude : effet sur le point de fonctionnement

Considérons un changement d'amplitude de $+\Delta A$ par rapport à un point de fonctionnement P. Comme nous travaillons en asservissement, le décalage de fréquence est maintenu constant. Or nous venons de voir qu'il dépend de l'amplitude de vibration, qui vient de changer. Par conséquent, la position z de la pointe va être modifiée par l'asservissement pour garder un décalage de fréquence identique. La Figure 12, dérivée des Figures 10 et 11, illustre ce mécanisme.

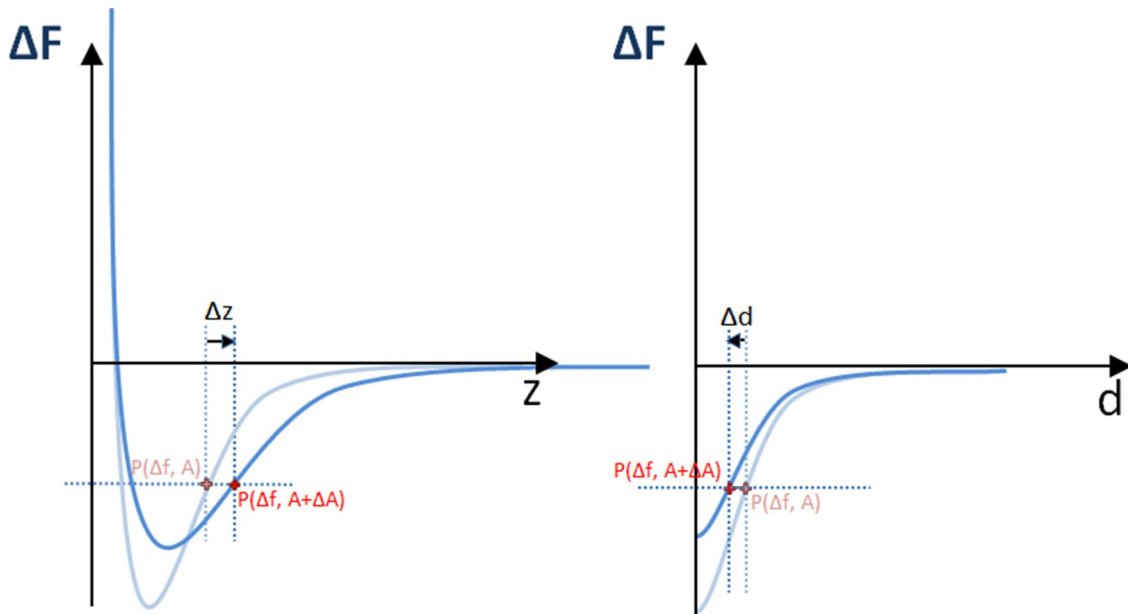


Figure 12 : déplacement du point de fonctionnement après un changement d'amplitude. Le mouvement effectué par le piézoélectrique est noté Δz , le changement de distance pointe-échantillon est noté Δd .

Evidemment, la distance pointe échantillon est également modifiée, diminuée d'abord par ce que l'amplitude augmente, puis augmentée avec le mouvement du piézoélectrique [Fig. 13].

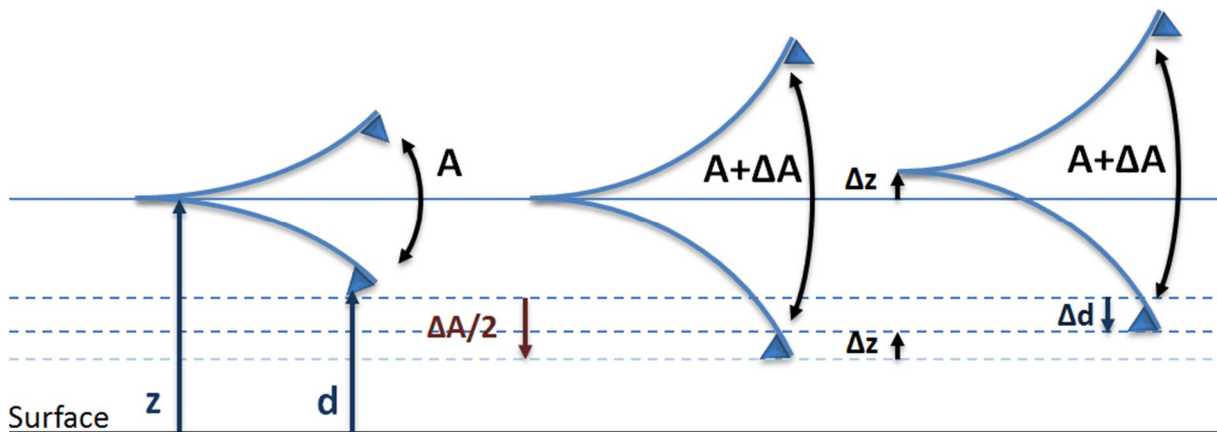


Figure 13 : illustration représentant le mouvement de la pointe et les variations des paramètres z et d lors d'un changement d'amplitude de vibration.

Il vient :

$$|\Delta d| + |\Delta z| = \frac{\Delta A}{2}$$

Nous avons répondu à la question principale, à savoir ce qu'il se passe lors d'un changement d'amplitude. De plus, la distance pointe échantillon d et sa variation Δd nous sont inconnus. La position de la pointe z est le seul paramètre que nous connaissons.

Mesure de l'amplitude de variation : méthode de Giessibl

Le but de cette partie sera d'utiliser le modèle précédent pour calibrer l'amplitude de vibration A en fonction de sa tension de consigne que l'on appellera A' . On supposera que les deux sont reliées par une relation linéaire, c'est-à-dire qu'il existe α tel que :

$$A = \alpha A'$$

Il vient logiquement :

$$\Delta A = \alpha \Delta A'$$

On a vu précédemment que lors d'un changement d'amplitude :

$$\Delta d + \Delta z = \frac{\Delta A}{2}$$

L'astuce de la méthode de Giessibl consiste à effectuer un changement du décalage de fréquence de manière à annuler la variation de distance pointe – surface. Autrement dit, nous cherchons un Δf_2 tel que :

$$\Delta d = 0$$

Et donc :

$$\Delta z = \frac{\Delta A}{2}$$

Ce qui nous permet de mesurer directement le changement d'amplitude grâce à la variation de la position de la pointe [Fig. 14].

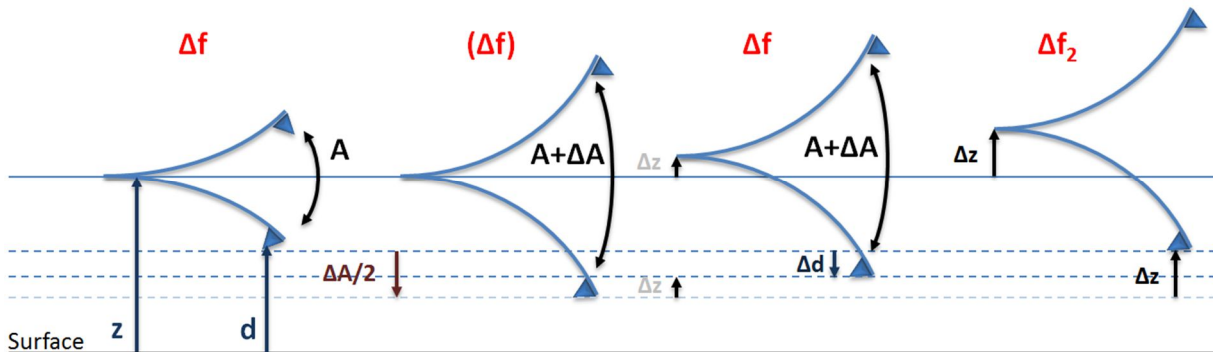


Figure 14 : reprise des étapes de la Figure 13, avec position finale de la pointe après changement du décalage de fréquence.

Il nous reste maintenant à trouver la valeur de ce nouveau décalage de fréquence. On sait que :

$$\Delta F_2(d, A+\Delta A) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{(A+\Delta A)^{\frac{3}{2}}} \gamma(d)$$

$$\Delta F(d, A) = \frac{f_0}{k} \frac{1}{A^{\frac{3}{2}}} \gamma(d)$$

Comme la distance pointe échantillon est restée constante, le décalage de fréquence réduit γ est lui aussi constant. Il vient :

$$\gamma(d) = \Delta F_2 \frac{k}{f_0} (A + \Delta A)^{\frac{3}{2}} = \Delta F \frac{k}{f_0} A^{\frac{3}{2}}$$

Au final on obtient :

$$\Delta F_2 = \Delta F \frac{A^{\frac{3}{2}}}{(A+\Delta A)^{\frac{3}{2}}} = \Delta F \frac{(\alpha A)^{\frac{3}{2}}}{(\alpha(A+\Delta A))^{\frac{3}{2}}} = \Delta F \left(\frac{A'}{A_2'}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Avec A_2' tension de consigne correspondant à l'amplitude $A+\Delta A$.

On a ainsi accès au nouveau décalage de fréquence de manière analytique, ce qui nous permet d'effectuer la manipulation de la Figure 16. Mais ce n'est pas tout. Grâce à cette équation on est en mesure, pour n'importe quelle consigne de départ ($\Delta F_0, A_0'$), de calculer des couples ($\Delta F_2, A_2'$), ($\Delta F_3, A_3'$), etc. pour lesquels la distance pointe-surface d reste constante, et donc pour lesquels le changement de la position de la pointe z correspond exactement au changement d'amplitude de variation $\Delta A/2$. Au final on obtient :

$$\alpha = \frac{2\Delta z}{\Delta A'}$$

$\Delta A'$ est une variation de la tension de consigne, et Δz est mesuré, nous pouvons donc calculer α .

II.2.2 – Expérimentation

Mise en œuvre de la méthode de Giessibl

La méthode de Giessibl est mise en œuvre expérimentalement sur l'échantillon BAM-L200 (voir chapitre 4) avec une pointe BudgetSensors ElectriMulti75-G. Notre couple de paramètres de départ sera : ($A'_0, \Delta f_0$) = (60 mV, -40 Hz). Nous pouvons par la suite calculer avec la méthode précédente autant de couples ($A'_x, \Delta f_x$) ayant la même distance pointe-échantillon que ($A'_0, \Delta f_0$) [Tab. 1].

| A (mV) | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Δf (-Hz) | 40,0 | 35,5 | 31,7 | 28,6 | 26,0 | 23,7 | 21,8 | 20,1 | 18,6 |

Tableau 1 : couples de paramètres (tension de consigne / décalage de fréquence) calculés par la méthode de Giessibl.

Enfin, nous faisons varier simultanément les deux paramètres et enregistrons la position z de la pointe pour chacun d'entre eux [Fig. 15].

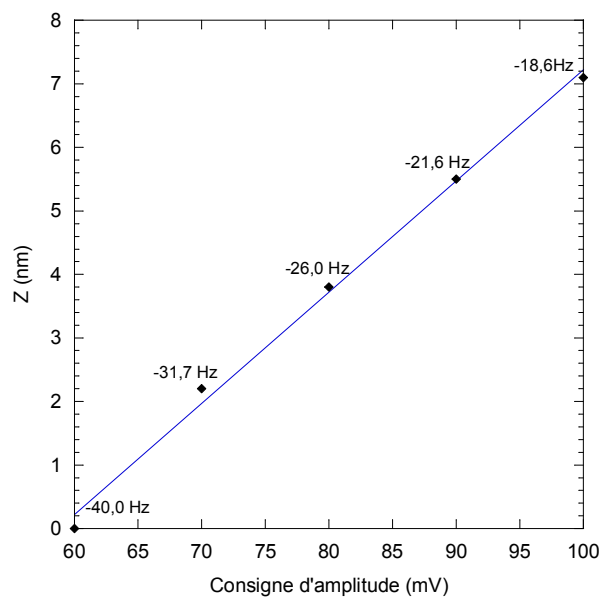


Figure 15 : Position de la pointe en fonction de la consigne d'amplitude et de l'ajustement du décalage de fréquence (rappelé sur la courbe). Chaque point représente un des couples du Tableau 1.

Nous trouvons une pente égale à 0.175 nm/mV, soit un coefficient $\alpha = 0.35 \text{ nm/mV}$.

Vérification : méthode alternative.

Nous vérifions expérimentalement la valeur de ce coefficient en réalisant une expérience alternative permettant de mesurer la valeur de l'amplitude de vibration. Tout d'abord, on approche la pointe en suivant le décalage de fréquence jusqu'au point minimum M. Cette première mesure nous donne donc d . Puis la vibration est éteinte, et la pointe est rapprochée de la surface jusqu'au contact. On obtient donc z . Comme $z - d = A/2$ on en déduit l'amplitude de vibration. [Fig. 16]

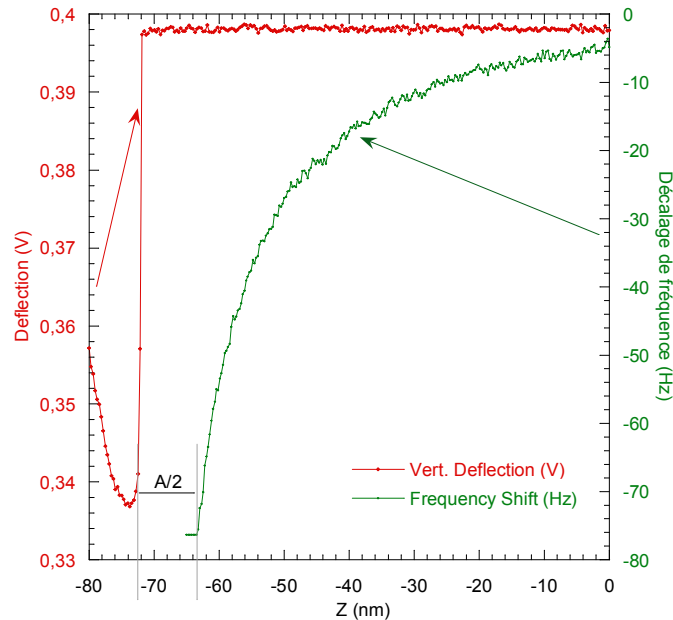


Figure 16 : (vert) décalage de fréquence en fonction de z obtenue sur une pointe *ElectriMulti75-G* vibrant avec une amplitude de consigne de 50 mV. (rouge) déflexion de cette pointe en fonction de z après extinction de la consigne d'amplitude. On mesure $A/2 = 9 \text{ nm}$

Au final, on obtient par cette méthode un coefficient $\alpha = 0.36 \text{ nm/mV}$, ce qui confirme la méthode de Giessibl. Cette dernière méthode, bien que directe, possède le désavantage de devoir amener la pointe en contact avec l'échantillon. Le risque d'endommagement ou d'aplatissement de l'apex est important, ce qui n'est pas le cas de la méthode de Giessibl.

Une étude expérimentale complémentaire, permettant de déterminer séparément Δz et Δd , est disponible en **Annexe 1**.

II.3 – Microscopie à force de Kelvin

Le mode KFM est un mode particulier de microscopie à champ proche car il s'agit d'un mode qui se greffe au mode AFM et fonctionne de manière complémentaire à ce dernier, soit alternativement (méthode à deux passages) soit simultanément (méthode à un passage).

La grandeur mesurée par le KFM est la différence de potentiel de contact entre la pointe et l'échantillon, dite CPD (*Contact Potential Difference*). On applique deux potentiels : l'un alternatif $V_{ac}\sin(\omega_{el}t)$, l'autre continu V_{dc} . Ces potentiels peuvent être appliqués à l'échantillon, ou à la pointe. Dans notre système, ils sont appliqués à la pointe. Si V_{CPD} est différent de V_{dc} , la force électrostatique résultante de la tension pointe-surface ainsi créée varie sinusoidalement à la fréquence f_{el} , ce qui entraîne l'oscillation de la pointe à cette même fréquence [Fig. 17].

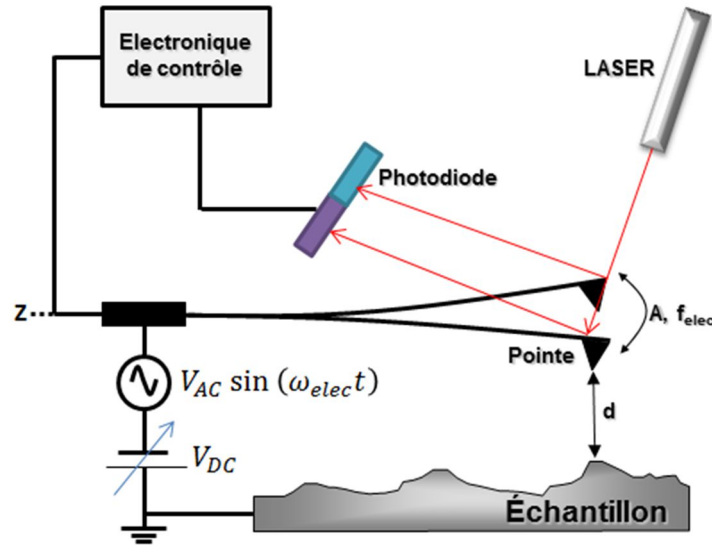


Figure 17 : principe de fonctionnement général du KFM. La différence de potentiel de contact provoque la création d'une force électrostatique, qui fait osciller la pointe à la fréquence f_{elec} .

Considérons le système pointe – échantillon comme un condensateur de capacité C . La force électrostatique totale F appliquée à la pointe est :

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega_{el} t)]^2$$

En développant cette expression on voit apparaître trois composantes de cette force :

- La composante continue :

$$F_{dc} = \frac{\partial C}{\partial z} \left[\frac{1}{2} (V_{dc} - V_{CPD})^2 + \frac{V_{ac}^2}{4} \right]$$

- La composante à la fréquence f_{el} :

$$F_{\omega_{el}} = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega_{el} t)$$

- La composante à la fréquence $2f_{el}$:

$$F_{2\omega_{el}} = -\frac{\partial C}{\partial z} \frac{V_{ac}^2}{4} \cos(2\omega_{el} t)$$

D'après la composante à la fréquence f_{el} , si la tension appliquée V_{dc} se rapproche de V_{CPD} , cette composante diminue. Elle s'annule lorsque V_{dc} est strictement égal à V_{CPD} . Cette propriété nous offre une opportunité de mesure très intéressante : en surveillant les oscillations de fréquence f_{el} à l'aide de la photodiode, il nous est possible de trouver le moment où $V_{dc} = V_{CPD}$. On obtient ainsi un instrument de mesure de V_{CPD} .

Enfin, vu le chapitre I, l'expérience de Lord Kelvin nous dit que :

$$V_{CPD} = \frac{W_{pointe} - W_{échantillon}}{e}$$

Avec :

| | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| W_{pointe} (eV) | travail de sortie de la pointe |
| $W_{échantillon}$ (eV) | travail de sortie de l'échantillon |
| $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C | charge élémentaire |

Le travail de sortie de la pointe est considéré fixe, par conséquent la mesure du CPD correspond à la mesure du travail de sortie de l'échantillon, relativement à celui de la pointe. Les variations de travaux de sortie de l'échantillon seront donc égales aux variations de CPD mesurées, à un signe près. Formellement, on a :

$$\Delta V_{CPD} \propto -\Delta W_{échantillon}$$

Cette différence de signe est due à la convention faisant que le potentiel doit être appliqué sur la pointe. Pour obtenir une mesure absolue, une calibration via une mesure de travail de sortie de la pointe est préalablement nécessaire.

Deux modes de mesure existent, leur principale différence étant la méthode de détection. Dans le mode « modulation d'amplitude » (AM), l'amplitude de vibration de la pointe est mesurée puis annulée en réglant la composante continue V_{dc} . Dans le mode « modulation de fréquence », c'est la modulation de fréquence résultant de la force électrostatique qui est annulée en réglant V_{dc} .

II.3.1 – Modulation d'amplitude : AM KFM

En mode AM, la fréquence f_{el} est ajustée ou bien à la fréquence de résonance fondamentale f_0 du levier (méthode à deux passages), ou bien à sa première harmonique, que l'on notera f_1 (méthode à un passage). Quel que soit le mode, la topographie est mesurée avec f_0 . L'amplitude des oscillations à la fréquence f_{el} est enregistrée par la photodiode. L'asservissement règle la valeur de V_{dc} de manière à annuler cette amplitude. Ainsi, en enregistrant V_{dc} tout en balayant l'image, on peut dresser une carte de V_{CPD} en fonction des positions x et y .

En double passage, le système levier + pointe réalise d'abord une mesure AFM (en Tapping ou bien en non contact), puis reprend le même parcours en KFM avec une hauteur de sécurité réglable. [Fig. 18]

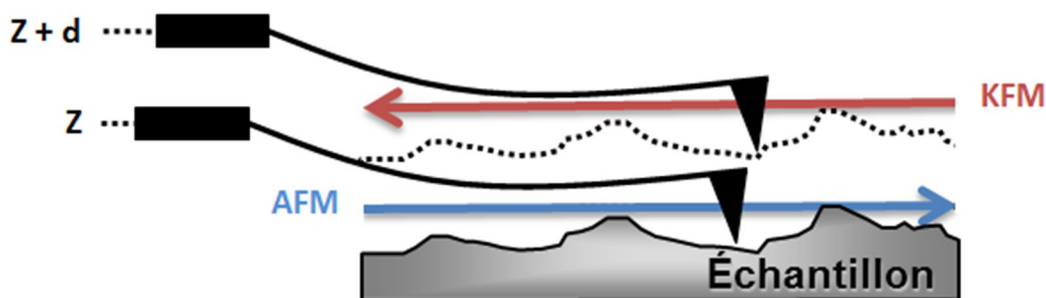


Figure 18 : AM KFM en système à deux passages. Le premier balayage (AFM) enregistre la topographie de l'échantillon, puis le second (KFM) opère à une distance de sécurité (notée d), en retraçant le parcours du premier.

Avec la méthode à un passage, les mesures AFM et KFM sont simultanées. Comme le KFM est une technique non contact, l'AFM doit opérer également en mode non contact. La fréquence f_{el} est ajustée à la première harmonique f_1 du levier, les deux fréquences f_0 et f_1 sont démodulées séparément par deux PLL différentes, pour remonter respectivement à la topographie et au CPD. [Fig. 19]

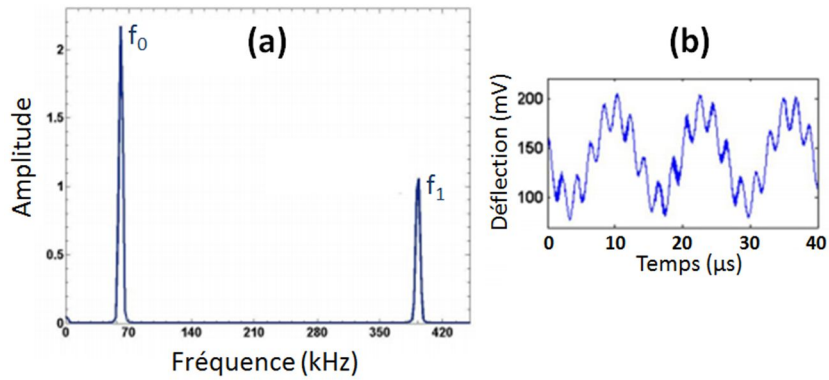


Figure 19 : (tiré de [6]) AM KFM en un passage. (a) Modes de résonance du levier. f_0 sera utilisé par l'AFM en mode non contact, tandis que f_1 sera utilisé pour une mesure AM KFM. (b) Signal de déflexion de la pointe en fonction du temps, soumise à deux excitations aux fréquences f_0 et f_1 .

Remarque : Cette technique est soumise au même temps de réponse que le mode AFM contact intermittent :

$$\tau = \frac{2Q_{f_{el}}}{f_{el}}$$

Avec la méthode à un passage, la fréquence f_{el} est réglée sur f_1 qui est 6,3 fois supérieure à f_0 , diminuant le temps de réponse d'autant et permettant des mesures sous ultravide dans un temps raisonnable. Il est également possible de faire des mesures en deux passages, mais pour la même raison il faudra régler f_{el} sur f_1 (au lieu de f_0).

La Figure 20 résume le principe de fonctionnement du mode AM KFM en un passage.

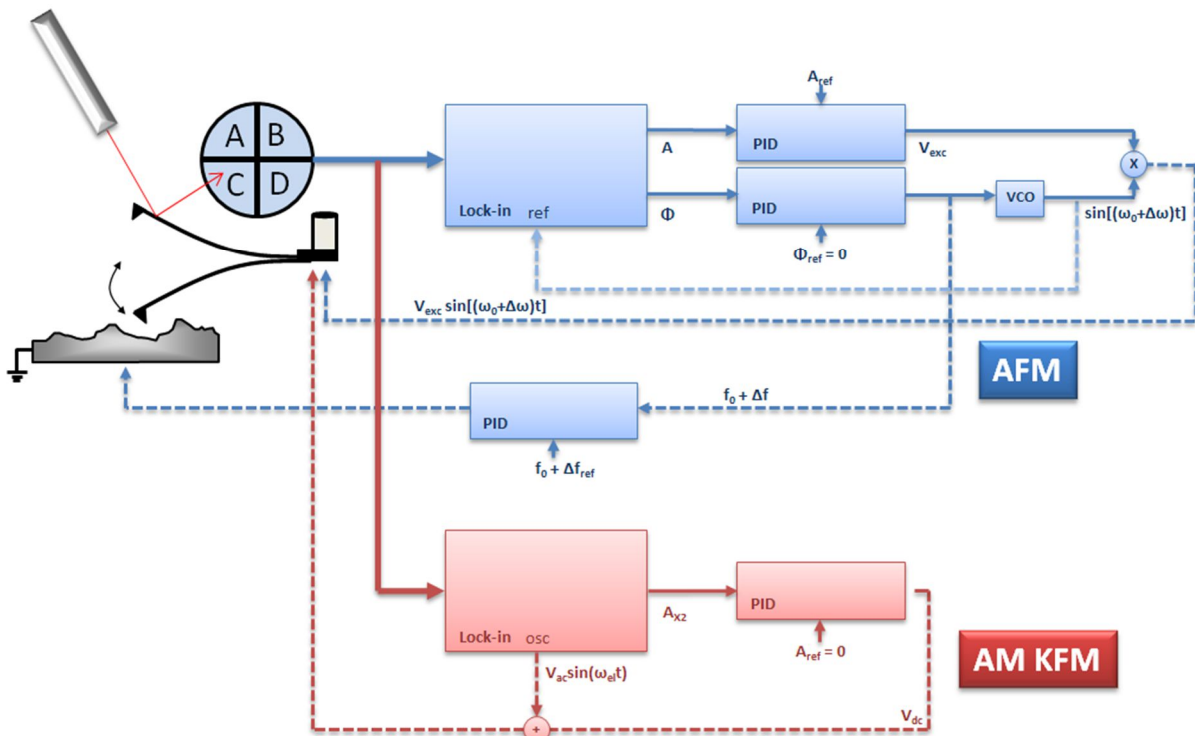


Figure 20 : principe de fonctionnement détaillé du mode AM KFM. Sont représentées les différentes étapes de traitement du signal venant de la photodiode, ainsi que les deux boucles AFM (bleue) et KFM (rouge). Les abréviations sont : ref = référence ; PID = correcteur proportionnel intégral dérivé ; VCO = oscillateur contrôlé en tension ; Lock in = amplificateur à détection synchrone ; A = amplitude : Φ = phase ; osc = signal alternatif.

PLL AFM (bleue)

Dans la boucle AFM, la phase Φ du signal modulé à la fréquence f_0 est extraite par détection synchrone (Lock-in). La phase du signal s'annulant sur une résonance, toute variation de la phase peut être reliée à un décalage de fréquence Δf . Ce décalage de fréquence expérimental est envoyé directement au système moteur sous forme d'une consigne en tension délivrée par un correcteur Proportionnel Intégral Dérivé (PID). Si les paramètres d'asservissement sont corrects, le moteur va modifier la distance pointe-échantillon jusqu'à extinction de la consigne, c'est à dire au moment où le décalage de fréquence Δf est égale à la référence Δf_{ref} .

En parallèle, l'amplitude de vibration A est aussi extraite et comparée à l'amplitude de référence A_{ref} (choisie par l'utilisateur). La consigne résultante V_{exc} est multipliée par le signal oscillant sortant du oscillateur contrôlé en tension (Voltage Controlled Oscillator – VCO) puis renvoyée à la pointe sous forme d'une tension d'excitation. Le procédé se répète jusqu'au moment où l'amplitude de vibration devient égale à l'amplitude de référence.

Au final, la boucle AFM permet d'ajuster la distance pointe-échantillon pour maintenir le décalage de fréquence constant, tout en gardant l'amplitude de vibration de la pointe constante.

Boucle AM KFM (rouge)

Dans la boucle KFM, l'amplitude A_{X2} du signal modulé à la fréquence f_1 est extraite par la deuxième détection synchrone, puis convertie en consigne en tension V_{dc} par le PID. Cette consigne est ensuite ajoutée à la partie oscillante $V_{ac}\sin(\omega_{el}t)$ du signal et renvoyée dans le système pointe-échantillon. La boucle répète l'opération jusqu'au moment où l'amplitude extraite correspond à l'amplitude de référence. En pratique, l'amplitude de référence est à 0 V.

Au final, la boucle KFM permet d'ajuster la composante continue V_{dc} de la tension électrique appliquée entre la pointe et l'échantillon, pour que les oscillations du levier à la fréquence f_1 s'annulent.

Le mode AM KFM fonctionne en parallèle de la boucle AFM, le signal venant de la photodiode étant envoyé simultanément à la PLL gérant la boucle AFM et à celle gérant la boucle KFM. Cela signifie que le temps de réponse total sera le temps de réponse le plus long entre les deux boucles. Pratiquement, il s'agit toujours du temps de réponse de la boucle AM KFM.

II.3.2 – Modulation de fréquence : FM KFM

En mode FM, la fréquence f_{el} est cette fois-ci réglée à une fréquence inférieure à f_0 , hors de toute résonance (typiquement entre 100 Hz et 5 kHz). Le potentiel alternatif V_{ac} entraîne une modulation de la force électrostatique, ce qui induit une modulation à la fréquence f_{el} de la fréquence de résonance f_0 du levier. En pratique, le décalage de fréquence Δf est démodulé à la fréquence f_{el} . Or :

$$\Delta f \sim \frac{\partial F}{\partial Z} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} [V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega_{el}t)]^2$$

D'où la composante à la fréquence f_{el} :

$$\frac{\partial F_{\omega_{el}}}{\partial Z} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega_{el}t)$$

Le réglage de V_{dc} annulant cette modulation de fréquence est donc, comme en AM, $V_{dc} = V_{CPD}$. On pourra donc de la même manière tracer $\Delta V_{dc} = \Delta V_{CPD}$ en fonction de la position (x,y).

De plus on constate que, d'après la première équation, la grandeur annulée n'est plus la force mais le gradient de force. Par ce fait il a été démontré que le mode FM KFM présente une résolution spatiale plus importante que le AM KFM. [9] En effet, la force électrostatique appliquée aux bords de la pointe et au levier par l'échantillon perturbe la mesure AM KFM et fait diminuer la résolution spatiale, là où

son gradient, beaucoup plus faible sur des forces agissant à longue portée, a une influence négligeable. De manière générale, on considère que la résolution spatiale du FM KFM est de l'ordre de l'apex de la pointe utilisée. [10]

Le FM KFM est le plus souvent utilisé en un passage, en effet la nécessité d'avoir une excitation mécanique à la fréquence de résonance fondamentale donne naturellement l'occasion de placer une boucle AFM en simultanée. La Figure 21 résume le principe de fonctionnement du FM KFM.

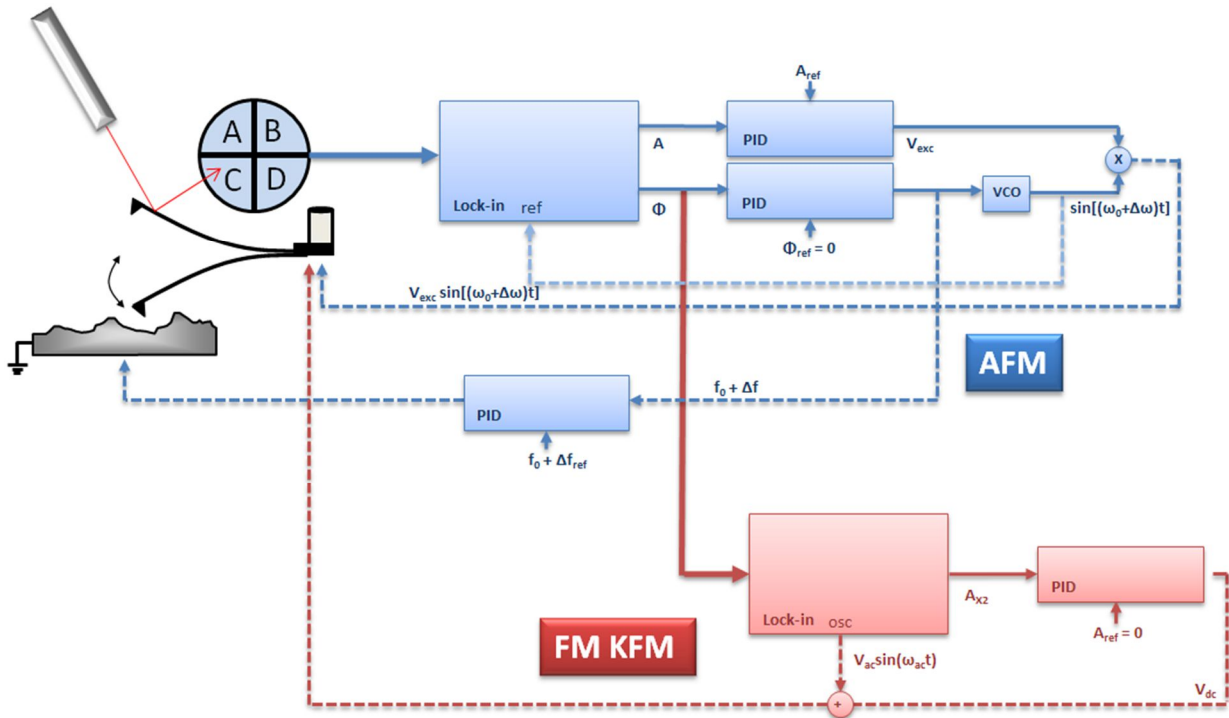


Figure 21 : principe de fonctionnement détaillé du mode FM KFM. Sont représentées les différentes étapes de traitement du signal venant de la photodiode, ainsi que les deux boucles AFM (bleue) et KFM (rouge). Les abréviations sont : ref = référence ; PID = correcteur proportionnel intégral dérivé ; VCO = oscillateur contrôlé en tension ; Lock in = amplificateur à détection synchrone ; A = amplitude ; Φ = phase ; osc = signal alternatif.

Boucle FM KFM (rouge)

Le fonctionnement de la boucle AFM est identique en AM et en FM mode. En ce qui concerne la boucle KFM, cette fois-ci ce n'est plus le signal complet qui est démodulé mais seulement la phase Φ extraite par la première détection synchrone, qui est envoyée à la deuxième détection synchrone sous forme d'un signal oscillant. Si f_{cl} est suffisamment faible alors la fréquence de résonance f_0 est modulée. Cette modulation peut être traitée comme un signal de phase oscillant. L'amplitude de ce signal est extraite par la deuxième détection synchrone, puis changée en consigne d'asservissement. Cette consigne s'ajuste jusqu'au moment où l'amplitude extraite correspond à l'amplitude de référence (toujours fixée à 0 V).

Au final, cette « amplitude » traitée correspond bien au signal de modulation de la phase, que la boucle KFM annule en ajustant la composante continue V_{dc} de la tension électrique appliquée entre la pointe et l'échantillon.

A l'inverse du mode AM KFM, le FM KFM fonctionne en série. En effet, la boucle KFM est incluse dans la boucle AFM, plus précisément dans la boucle s'occupant du traitement de la phase. Le temps de réponse total en FM sera donc la somme des temps de réponse des deux boucles.

II.4 – Description des instruments

II.4.1 – AFM sous ultravide

L'Omicron XA VT AFM de la plate-forme de nanocaractérisation de Grenoble possède deux chambres. [Fig. 22] Tout d'abord, une chambre de préparation permet de conditionner la surface des échantillons. Pour cela, elle contient :

- Un système de bombardement ionique (Argon) dé-focalisé (largeur du faisceau centimétrique), dont l'énergie des ions peut être réglée de 500 eV à 5 keV.
- Un système chauffant, jusqu'à 350 °C grâce à une résistance chauffante, puis 1100 °C en utilisant un système e-beam (Electron Beam) qui consiste à bombarder l'échantillon avec des électrons émis par un filament d'iridium.
- Deux systèmes d'analyse chimique permettent de contrôler la surface après préparation, un spectromètre Auger et un LEED (Low-Energy Electron Diffraction). Ils permettent d'obtenir une information chimique de surface (Auger) et une information cristallographie (LEED) moyennées sur l'ensemble de l'échantillon.
- Deux métalliseurs permettant de déposer par évaporation d'une couche mince métallique à la surface d'un échantillon. Il s'agit d'un procédé communément utilisé en STM (voir Chapitre I).

La chambre d'analyse est isolée de la chambre de préparation, elle contient un carrousel de stockage et une plate-forme antivibratoire sur laquelle sont placés l'échantillon, la pointe et la platine AFM. La chambre d'analyse opère à une pression de l'ordre de 10^{-11} mbar.

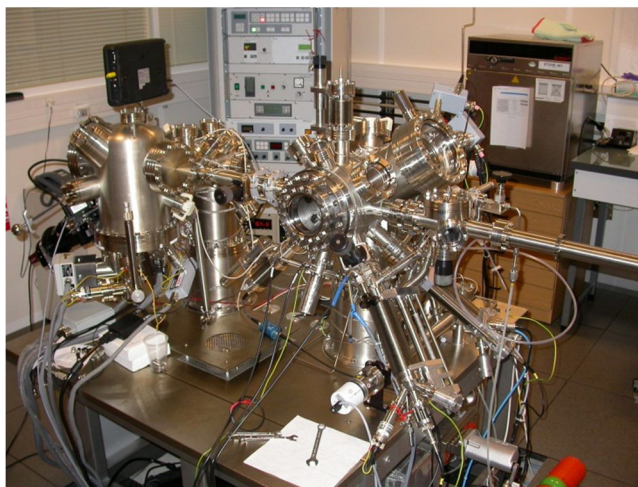


Figure 22 : Omicron XA VT AFM

L'utilisation des fonctions d'analyse est gérée par un contrôleur électronique NANONIS.

II.4.2 – AFM à pression atmosphérique

Le Bruker Dimension 3100 AFM fonctionne sous conditions ambiantes. [Fig. 23] Il s'agit d'un système commercial permettant des mesures rapides (par rapport aux systèmes ultravides) grâce à une tête amovible, pouvant être changée suivant le mode d'imagerie désiré. Sont disponibles AFM, KFM, ainsi que deux modes électriques : le SCM (Scanning Capacitance Microscopy – voir par exemple [11]) et SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy – voir par exemple [12]) permettant de scanner respectivement la capacité de surface d'un échantillon, ou sa résistance.

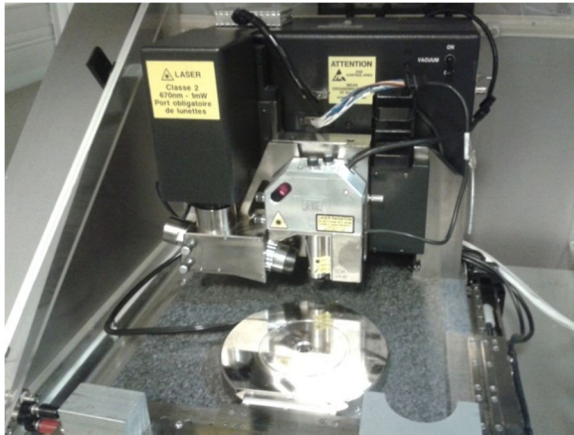


Figure 23 : Bruker Dimension 3100 AFM

III – Spectroscopie électronique

III.1 – XPEEM

La spectromicroscopie par émission de photoélectrons X (XPEEM pour X-ray PhotoElectron Emission Microscopy) est une technique d'analyse de surface combinant la spectroscopie de photoélectron (PES ou XPS) et la microscopie d'émission de photoélectrons (PEEM) qui est une technique d'imagerie plein champ. Nos mesures PEEM ont été effectuées avec un spectromicroscope à rayons X : le NanoESCA. Développé conjointement au début des années 2000 par les sociétés Omicron Nanotechnology GmbH et Focus GmbH (Allemagne), le spectromicroscope du CEA de Grenoble, installé en 2006, est le tout premier instrument de type NanoESCA mis en œuvre au monde. Il regroupe dans le même bâti une colonne d'optique électronique entièrement électrostatique (le PEEM) ainsi qu'un double analyseur d'électrons hémisphérique permettant le filtrage en énergie des images PEEM.

III.1.1 – Principe de photoémission

Aujourd'hui la spectroscopie de photoélectron est un nom générique donné à une variété de techniques reposant toutes sur l'émission d'électrons par un matériau sous illumination X (XPS) ou UV (UPS). Dans une expérience de photoémission, [Fig. 24] un faisceau monochromatique X ou UV d'énergie $h\nu$ (h (J.s), constante de Planck, ν (Hz) fréquence du faisceau) supérieure au travail de sortie W du matériau illumine la surface de l'échantillon ; il provoque l'éjection dans le vide, d'un photoélectron d'énergie de liaison E_L dans le matériau, et qui acquiert l'énergie cinétique E_c dans le vide. La relation de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$E_c = h\nu - E_L - eW$$

L'énergie d'excitation étant connue, la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron permet de déterminer E_L .

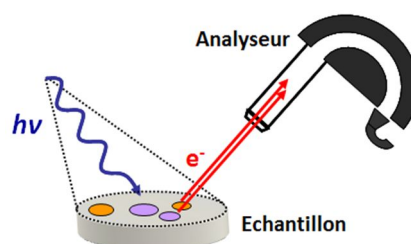


Figure 24 : Principe de base de la photoémission.

En pratique, l'échantillon est en contact électrique avec le spectromètre, ce qui nous permet de supposer qu'ils sont au même potentiel. Par conséquent, l'énergie cinétique E_C' effectivement mesurée dépend seulement du travail de sortie du spectromètre W_s :

$$E_C' = E_C - e(W - W_s) = h\nu - E_L - eW_s$$

Lors de l'acquisition d'un spectre, un multiplicateur d'électrons fournit un signal correspondant à l'intensité des électrons émis par l'échantillon en fonction de leur énergie cinétique. La Figure 25 représente l'allure typique d'un spectre de photoémission obtenu par excitation UV (UPS) et X (XPS). On distingue les trois types d'électrons :

- Les électrons secondaires : ils sont la résultante d'innombrables collisions inélastiques dans le matériau. On définit le seuil de photoémission de ces électrons secondaires comme l'énergie la plus faible détectée par l'analyseur. Ce seuil correspond au travail de sortie du matériau.
- Les électrons de cœur correspondent aux électrons des orbitales atomiques d'un élément donné, émis sans collisions. Ils sont utilisés pour quantifier la présence d'éléments chimiques en surface du matériau.
- Les électrons de valence ont une énergie cinétique maximale car émis depuis des états proches du niveau de Fermi. Dans le cas des semi-conducteurs leur analyse contribue à l'étude de la courbure de bandes en surface.

L'UPS apporte essentiellement des informations sur les états de valence et les états proches du niveau de Fermi. En XPS, les énergies d'excitation sont plus importantes et donc ouvrent l'accès aux niveaux de cœur.

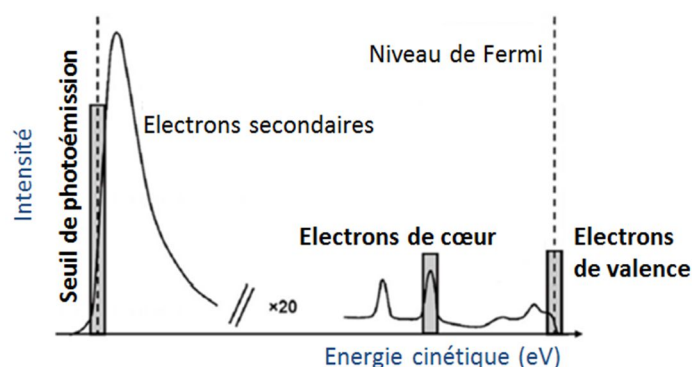


Figure 25 : description d'un spectre de photoémission classique

Le processus de photoémission est un mécanisme quantique complexe, qui a donné lieu à l'introduction d'un modèle décrivant formellement ce processus : le modèle en trois étapes. Énoncé en 1964 par Berglund and Spicer [13], il permet une compréhension simple des phénomènes ayant cours dans le matériau. [Fig. 26]

Étape 1 : Photo-excitation d'un électron dans le solide : L'ionisation de l'atome par les photons résulte de la photo-excitation d'un électron depuis un niveau électronique occupé ; ce processus est soumis à une certaine probabilité déterminée par la section efficace de photo-ionisation (exprimée en MBarns et homogène à une surface).

Etape 2 : Transport de l'électron vers la surface : Le photoélectron est transporté au sein du matériau jusqu'à la surface, avec ou sans pertes d'énergie. On définit le libre parcours moyen inélastique comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions inélastiques consécutives. Il détermine notamment la profondeur d'analyse.

Etape 3 : Echappement de l'électron dans le vide : L'électron traverse la surface et est détecté par le spectromètre. La pression réduite dans la chambre d'analyse ($<10^{-9}$ mbar) minimise les diffusions inélastiques au cours de son trajet vers le détecteur.

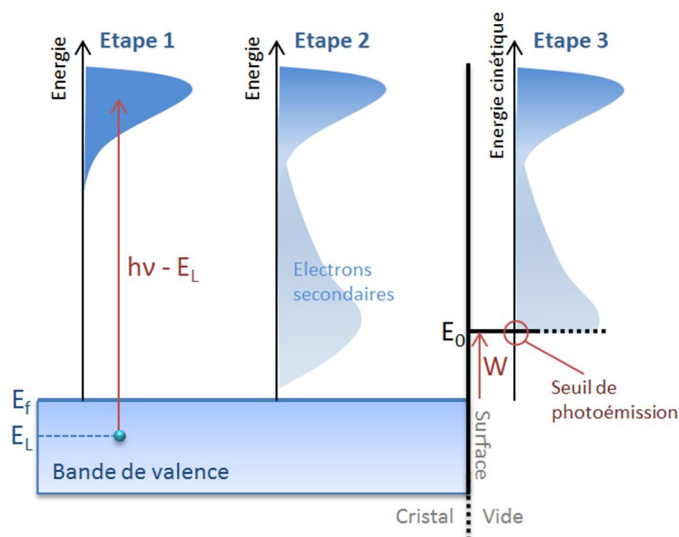


Figure 26 : processus de photoémission en trois étapes. E_f représente le niveau de Fermi, E_L l'énergie de liaison, E_0 le niveau du vide local et W le travail de sortie. Lors de l'étape 1, les électrons de la bande de valence sont excités par le rayonnement X ou UV. Une partie de ces électrons subit de chocs inélastiques lors de son voyage vers la surface et donc perd de l'énergie : ce sont les électrons secondaires. Enfin vient l'étape 3, où seuls les électrons ayant gardé une énergie supérieure au travail de sortie peuvent s'extraire du matériau.

III.1.2 – Microscopie PEEM

Le PEEM est un microscope plein champ à émission d'électrons. L'échantillon est la source des électrons émis contrairement à d'autres microscopies électroniques telles que le TEM ou le MEB. En tant que technique plein champ aucun balayage de la surface par le faisceau n'est nécessaire. En effet, la totalité du champ de vue de l'échantillon est imagée simultanément, offrant des gains de temps conséquents surtout en ce qui concerne l'imagerie XPS.

Au sein d'un PEEM, une lentille cathodique est nécessaire car les électrons émis de la surface possèdent de faibles énergies (1-100 eV). Ces faibles énergies sont à l'origine d'une grande distribution angulaire et énergétique. La colonne est composée généralement de deux parties : une région d'immersion et une région de focalisation. [Fig. 27] La région d'immersion entre les échantillons et l'anode permet la collection des électrons suivant un grand angle solide dans un champ d'accélération plan entre l'échantillon et la lentille extractrice (anode). L'amplitude du champ d'immersion à la surface de l'échantillon (environ 10 kV/mm dans cette région) détermine la résolution spatiale du PEEM. Les électrons ainsi accélérés atteignent ensuite la région de focalisation où leurs ouvertures angulaires se trouvent réduites. Dans cette région un champ électrostatique ou magnétique (suivant le type de colonne) les refocalise en limitant les aberrations.

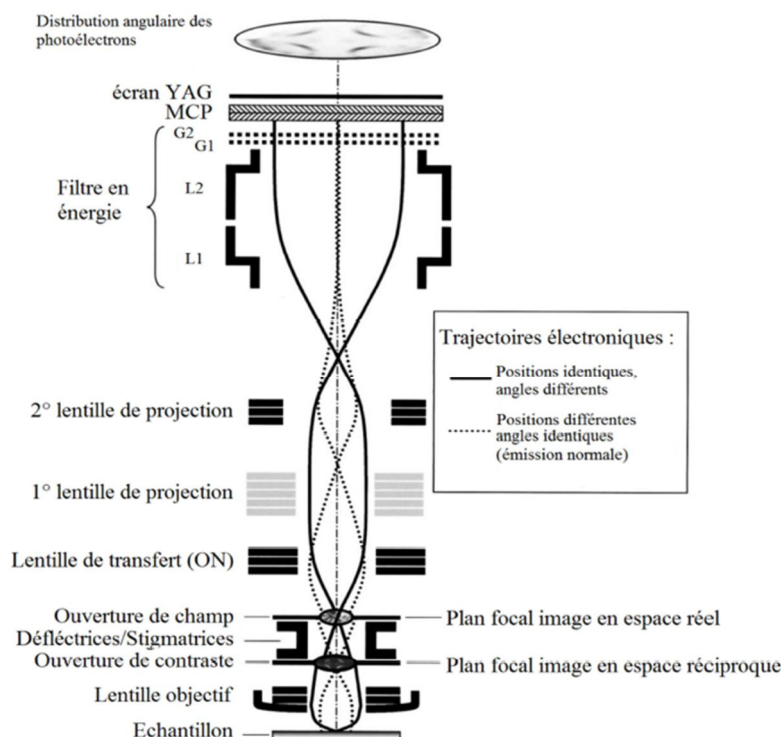


Figure 27 : Colonne PEEM possédant un filtre en énergie en amont du détecteur. Sont représentés les trajectoires électroniques d'électrons venant de positions identiques mais d'angles différents (espace réciproque) et les trajectoires d'électrons venant de positions différentes mais d'angles identiques (espace réel).

Informations complémentaires :

- Utilisation :** après introduction de l'échantillon dans la chambre d'analyse et sélection de la source, il est important de régler les différents paramètres pour une mesure de qualité. La première étape consiste à optimiser la position des déflectrices et stigmatrices. Cette optimisation doit se faire à une ouverture de contraste faible, en faisant varier la position d'une lentille et en comparant des images correspondantes en PEEM direct. Puis nous vérifions que les paramètres précédents sont toujours optimisés pour une ouverture de contraste plus élevée. En fonction de la zone que l'on souhaite analyser nous veillons à choisir un champ de vue de l'ordre de la taille de la zone d'analyse. Nous pouvons également définir une zone précise en refermant un iris (ouverture circulaire à diamètre réglable).
- Calibration :** en PEEM filtré en énergie, le potentiel appliqué à l'échantillon équivaut à l'énergie cinétique des électrons imagés moins le travail de sortie de l'analyseur. Ce dernier a été calibré à 4.45 eV grâce à deux échantillons d'argent et de cuivre. Après une préparation de surface composée d'une abrasion à 5 keV pendant 30 min puis d'un recuit de 500 °C pendant 30 min, leur travaux de sorties sont mesurés en PEEM filtré puis comparés aux valeurs de référence. [14] Une nouvelle calibration est réalisée tous les ans pour vérifier que le travail de sortie de l'analyseur reste constant et prévenir une éventuelle dérive.
- Résolution et sensibilités :** les résolutions latérales et énergétiques sont dépendantes des paramètres expérimentaux tels que l'énergie de passage ou l'ouverture de contraste. On peut retenir une résolution latérale minimale de l'ordre de la quarantaine de nanomètres. [15] La résolution énergétique est, quant à elle, inférieure à 250 meV. Cela signifie que deux pics peuvent être différenciés s'ils sont éloignés d'au moins 250 meV. Enfin, la sensibilité énergétique du NanoESCA se situe aux alentours des 20 meV. En d'autres termes, il est possible de discerner deux motifs possédant des travaux de sortie différents d'au minimum 20 meV.

III.1.3 – Description de l'instrument

Le NanoESCA en place à Grenoble possède trois chambres principales : préparation, transfert et analyse. De plus, un sas d'introduction permet les entrées et sorties d'échantillons. La chambre de préparation fonctionne de la même manière que celle de l'Omicron VT AFM, et peut donc effectuer des chauffages et des abrasions ioniques. La chambre de transfert découple chambre de préparation et chambre d'analyse. La chambre d'analyse [Fig. 28] possède trois sources : Deutérium (6,2 eV), Hélium (21,2 eV) et rayons X (1486,7 eV), ainsi que la colonne PEEM et le double analyseur. Toutes ces chambres opèrent à des pressions de l'ordre de 10^{-10} mbar excepté lors de traitements ou de l'utilisation de la source hélium.

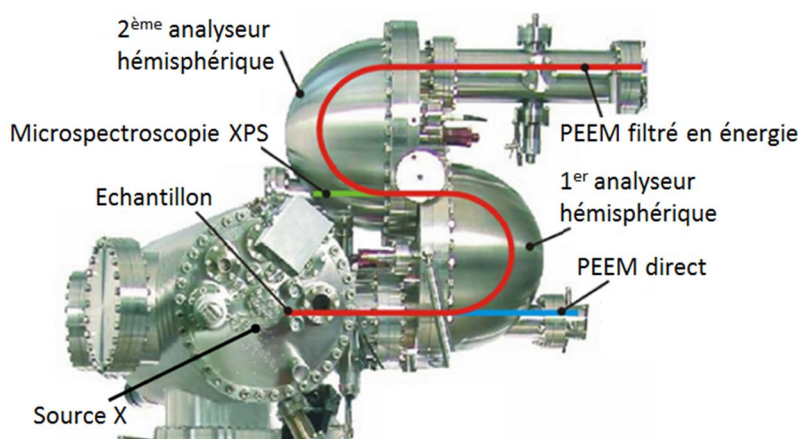


Figure 28 : Description de la chambre d'analyse et des trois modes utilisables.

Le NanoESCA peut fonctionner suivant trois modes :

Le premier mode est la microscopie PEEM non filtrée. Dans ce mode les électrons sont focalisés sur l'écran inférieur. L'ouverture de contraste permet de définir la résolution spatiale du système. Les électrons n'étant pas filtrés en énergie, l'intensité d'un pixel correspond à l'intégration de son spectre de photoémission complet. Par conséquent le contraste sera dominé par l'information des électrons secondaires. Le rendement de photoémission est la seule information disponible dans ce mode d'imagerie.

Le second mode est la microspectroscopie XPS. Dans ce mode les électrons sont focalisés sur un channeltron qui permet de les filtrer en énergie. Il est possible grâce à l'iris d'effectuer une mesure XPS sur une zone précise pouvant être restreinte à quelques micromètres carrés.

Le troisième mode est la microscopie PEEM filtrée en énergie. Dans ce mode, la colonne PEEM focalise les électrons photo émis à l'entrée de l'analyseur. Les électrons sont ralentis pour atteindre l'énergie de passage de l'analyseur. L'image est focalisée sur l'écran supérieur, grâce à une série de lentilles de transfert situées en sortie de chaque hémisphère. Cette configuration peut être aussi utilisée dans un mode d'imagerie en espace réciproque grâce à l'utilisation de lentilles de transfert.

III.2 – Spectroscopie Auger

La microscopie à sonde Auger est une technique hybride combinant la spectroscopie Auger et la microscopie électronique à balayage. Une sonde électronique de taille nanométrique balaie la surface de l'échantillon, provoquant l'émission d'électrons secondaires et Auger. Il est possible de collecter ces électrons en fonction de leurs énergies cinétiques, et à partir des électrons Auger de remonter à la nature chimique du matériau étudié.

III.2.1 – L'effet Auger

La génération d'électrons Auger est liée aux transitions inter couches électroniques qui ont lieu lors du processus d'ionisation d'un électron des niveaux de cœur. La Figure 29 schématise ce mécanisme. Un électron possédant une énergie E ionise un électron d'un niveau de cœur d'un atome donné (à supposer que E soit supérieur à l'énergie de liaison de l'électron). Le trou laissé dans cette couche est ensuite comblé par la transition d'un électron d'une couche supérieure. Cette transition se traduit par la génération d'un photon de fluorescence ou à l'émission d'un électron d'une couche supérieure, que l'on appelle alors électron Auger.

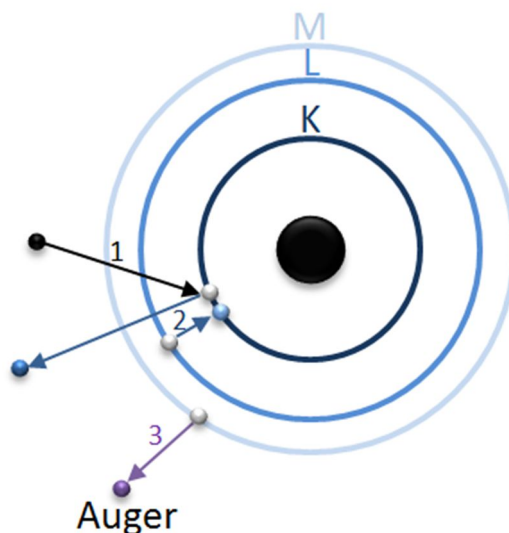


Figure 29 : description schématique de l'effet Auger : 1) un électron primaire éjecte un électron d'une couche interne (ici par exemple K). 2) Un électron d'une couche supérieure (ici L) libère une partie de son énergie pour pouvoir passer dans l'état K précédemment libéré. 3) L'énergie libérée est absorbée par un électron d'une couche externe (ici M), provoquant son éjection. Cet électron est appelé électron Auger.

L'énergie E de l'électron Auger est définie par la relation suivante :

$$E = E_K - E_L - E_M$$

Avec E_K , E_L et E_M les énergies de liaison des électrons des différentes couches.

III.2.2 – Mesure de travail de sortie avec la nano sonde Auger : méthode du seuil

Dans notre travail, nous n'avons pas seulement utilisé la fonction classique du spectromètre Auger, qui est la mesure des états chimiques de surface, mais également exploité sa précision quant à la mesure des électrons secondaires. Ces derniers peuvent être utilisés pour mesurer le travail de sortie de plusieurs matériaux au sein d'un échantillon. [16] En effet, de la même manière qu'en XPEEM, le seuil d'émission des électrons secondaires, correspondant à l'énergie minimale nécessaire à un électron pour sortir du matériau et entrer dans l'analyseur, correspond au travail de sortie de l'échantillon.

En pratique, la nano sonde n'est pas calibrée pour mesurer le seuil d'émission des électrons secondaires. En effet, contrairement au Nano Esca, aucune correction correspondant au travail de sortie de l'analyseur n'est appliquée. Par conséquent, nous appliquons une tension U entre l'analyseur et l'échantillon de manière à décaler l'ensemble du spectre et faire apparaître le seuil d'émission des électrons secondaires. Cette méthode est appelée méthode du seuil. [17] La Figure 30 résume le principe de cette méthode.

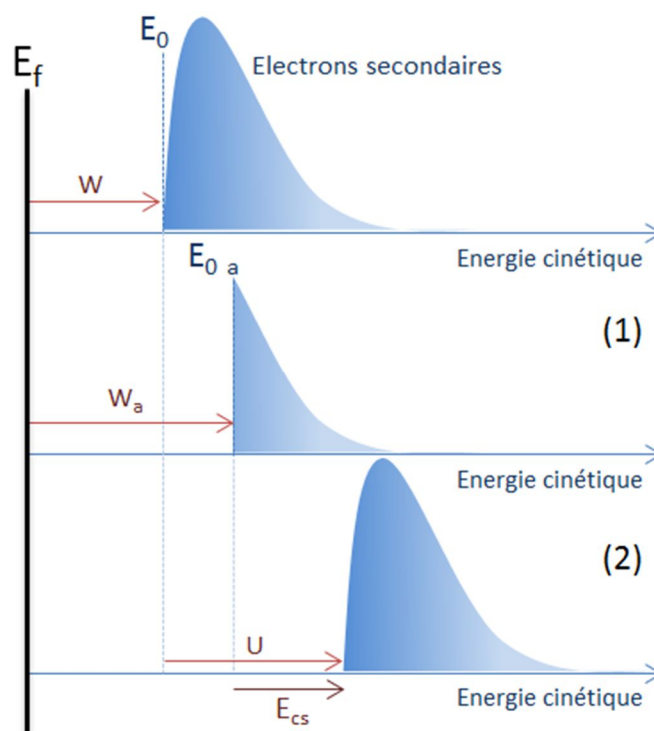


Figure 30 : méthode du seuil. E_f représente le niveau de Fermi de l'échantillon, E_0 le niveau de vide local de l'échantillon et E_{0_a} celui de l'analyseur. W et W_a représentent respectivement les travaux de sortie de l'échantillon et de l'analyseur. Enfin, E_{cs} représente l'énergie cinétique correspondant au seuil d'émission des électrons secondaires. En temps normal (cas 1), le seuil d'émission des électrons secondaires n'est pas observable dans la nano sonde Auger. Une tension V est donc appliquée entre l'échantillon et l'analyseur pour décaler le spectre et ainsi permettre la mesure du seuil (cas 2).

Le travail de sortie final est défini par la relation suivante :

$$E_{cs} = W - W_a + U$$

Le principal avantage de la sonde Auger est sa résolution spatiale, pouvant atteindre les 7 nm comme nous l'avons vu, contre 40 nm pour le XPEEM. C'est principalement pour profiter de cette résolution spatiale que nous avons cherché à réaliser une méthode de mesure de travail de sortie avec cet instrument.

III.2.3 – Description de l'instrument

Nous utilisons une nano sonde PHI 700 XI. [Fig. 31] Elle comprend une baie électronique et un bâti d'analyse. La baie électronique permet l'alimentation et la gestion des différents composants électriques du nanoAuger. Enfermé dans une chambre acoustique pour réduire les vibrations et ainsi améliorer la qualité et la résolution des images, le bâti d'analyse comprend la colonne électronique, l'analyseur, un sas d'introduction ainsi qu'un canon d'abrasion ionique à Argon pour effectuer de la profilométrie en profondeur.

Le balayage électronique de l'échantillon est classique. Tout d'abord, un faisceau électronique est généré par émission de champ (FEG - Field Emission Gun). Diverses optiques permettent de focaliser le faisceau sur l'échantillon et de balayer la surface. L'analyseur et la colonne du canon électronique sont coaxiaux, [Fig. 32] ce qui permet de s'affranchir des effets d'ombrage et d'offrir une haute sensibilité quel que soit l'angle d'inclinaison de l'échantillon. L'analyseur utilisé est un analyseur à miroir cylindrique (Cylindric Mirror Analyser - CMA), qui a la particularité d'avoir une transmission relativement haute (~14%), d'où une sensibilité accrue par rapport à un analyseur hémisphérique. Les pics Auger présentent une largeur intrinsèque supérieure à celles des pics de niveaux de cœur, la

résolution énergétique nécessaire pour une analyse Auger est donc un facteur moins primordial qu'en XPS. De plus le fond lié aux électrons primaires rétrodiffusés est particulièrement intense et croît avec l'énergie cinétique, impliquant la nécessité d'une forte sensibilité pour conserver un rapport signal sur bruit exploitable. Pour ces deux raisons, il est préférable d'utiliser un analyseur offrant une grande sensibilité plutôt qu'un analyseur présentant une forte résolution énergétique.

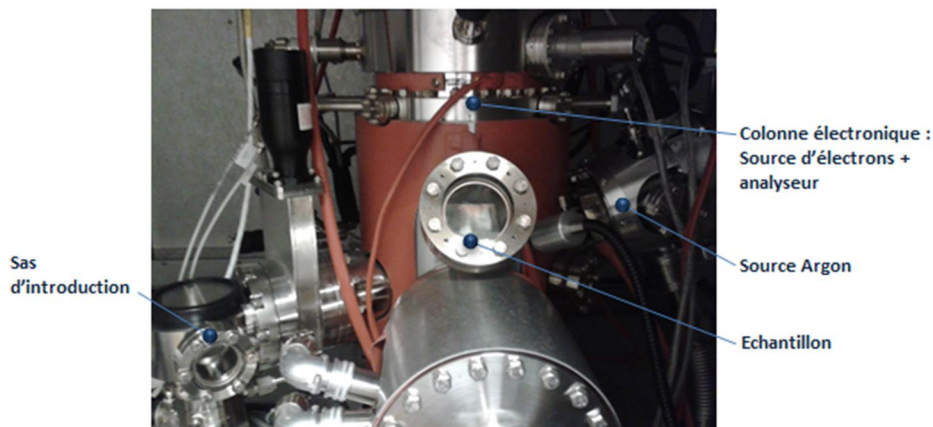


Figure 31 : description de la nanosonde Auger PHI 700 XI.

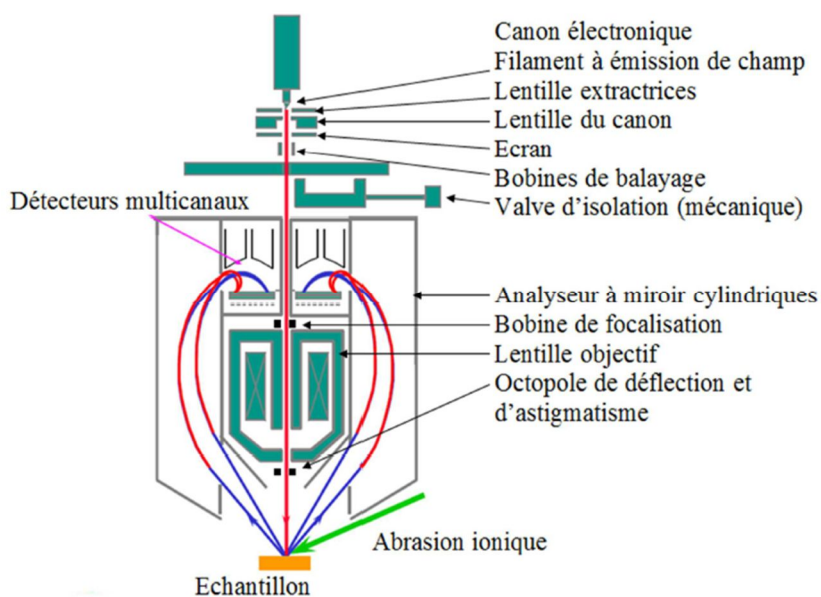


Figure 32 : colonne optique de la nano sonde Auger

La taille de sonde en Auger est le paramètre dominant la résolution spatiale de l'analyse. Le Tableau 2 résume les différentes résolutions spatiales atteignables en microscopie d'électrons secondaires ainsi qu'en analyse Auger, pour différents courant et tension du faisceau électronique.

| | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|-----|-----|
| Tension (kV) | 3 | 5 | 10 | 10 | 20 | 20 |
| Courant (nA) | 1 | 1 | 10 | 1 | 1 | 1 |
| Résolution (nm) | 41,0 | 26,5 | 18,9 | 13,3 | 5,9 | 7,4 |

Tableau 2 : résolution spatiale en Auger en fonction des paramètres de courant et de tension.

Conclusion

Nous venons de décrire en détail les différentes techniques de caractérisation que j'ai utilisées lors de cette thèse. Elles sont au nombre de trois :

La microscopie à force de Kelvin, technique en champ proche permettant d'imager les variations de travaux de sortie en surface.

La microscopie d'émission de photoélectrons X, technique de spectroscopie électronique permettant de reconstruire une image du travail de sortie en surface.

La spectroscopie à effet Auger, technique de spectroscopie électronique permettant de mesurer le travail de sortie à l'échelle locale.

Nous allons à présent nous consacrer, dans les chapitres suivants, aux résultats obtenus sur différents matériaux en utilisant ces techniques. Nous verrons notamment plusieurs phénomènes liés à la courbure de bande en surface, puis comment utiliser l'information de travail de sortie pour remonter à d'autres paramètres fondamentaux, comme le photo-voltage ou le temps de vie de porteurs.

Références chapitre 2

- [1] A. Abbadie, J. M. Hartmann, P. Holliger, M. N. Séméria, P. Besson and P. Gentile, *Low thermal budget surface preparation of Si and SiGe*, Applied Surface Science **225**, 256-266 (2004)
- [2] M. K. Sangneria, M. C. Öztürk, K. E. Violette, G. Harris, C. A. Lee and D. M. Maher, *Low thermal budget insitu removal of oxygen and carbon on silicon for silicon epitaxy in an ultrahigh vacuum rapid thermal chemical vapor deposition reactor*, Applied Physics Letters **66**, 1255-1257 (1995)
- [3] B. Grandidier, J. P. Nys, D. Stievenard, B. de la, uml, X. se, C. Delerue and M. Lannoo, *STM measurements of barrier height on Si(111)-7×7 and GaAs(110) cleaved surfaces using I(z), z(V) and I(z(V),V) techniques*, Applied Physics A **66**, S977-S980 (1998)
- [4] B. Grandidier, S. Silvestre, J. P. Nys, T. Mélin, D. Bernard, D. Stiévenard, E. Constant and J. Chevallier, *H-Si doping profile in GaAs by scanning tunneling microscopy*, Applied Physics Letters **79**, 3278-3280 (2001)
- [5] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino and J. Michael, *TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage*, MRS Bulletin **32**, 400-407 (2007)
- [6] Ł. Borowik, *Étude de propriétés électroniques de nanostructures par microscopie à force atomique sous ultra-vide*, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille (2009)
- [7] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar, *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, Journal of Applied Physics **69**, 668-673 (1991)
- [8] F. J. Giessibl, *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*, Physical Review B **56**, 16010-16015 (1997)
- [9] S. Sadewasser and T. Glatzel, *Kelvin Probe Force Microscopy*, Springer, Berlin (2012)
- [10] T. Glatzel, S. Sadewasser and M. C. Lux-Steiner, *Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy*, Applied Surface Science **210**, 84-89 (2003)
- [11] C. Staii, A. T. Johnson and N. J. Pinto, *Quantitative Analysis of Scanning Conductance Microscopy*, Nano Letters **4**, 859-862 (2004)
- [12] C. Celle, C. Mouchet, E. Rouvière, J.-P. Simonato, D. Mariolle, N. Chevalier and A. Brioude, *Controlled in Situ n-Doping of Silicon Nanowires during VLS Growth and Their Characterization by Scanning Spreading Resistance Microscopy*, The Journal of Physical Chemistry C **114**, 760-765 (2010)
- [13] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*, Physical Review **136**, A1030-A1044 (1964)
- [14] H. B. Michaelson, *Work function of the Elements*, CRC Press, (1978)
- [15] J. Morin, *Etude de fils semi-conducteurs dopés individuels par techniques locales d'analyse de surface*, Université de Grenoble, Grenoble (2013)
- [16] J. S. H. J.R Waldrop, *Potential profiling across semiconductor junctions by Auger electron spectroscopy in the scanning electron microscope*, Journal of Applied Physics **46**, (1975)
- [17] G. Bachmann, H. Oechsner and J. Scholtes, *Surface analysis by work function measurements in a Scanning Auger Microprobe*, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie **329**, 195-200 (1987)

Chapitre 3

Mesure de travail de sortie sur structures
SiGe

Mesure de travail de sortie sur structures SiGe

| | |
|--|----|
| Introduction | 63 |
| I – Le silicium germanium – intérêt et caractérisation | 63 |
| I.1 – Le silicium germanium, pourquoi faire ? | 63 |
| I.2 – Mesure de travail de sortie sur silicium germanium | 65 |
| I.2.1 – Mesures KFM | 65 |
| I.2.2 – Mesures de spectroscopie | 66 |
| II – L'échantillon SiGe | 67 |
| II.1 – Description de l'échantillon | 67 |
| II.2 – Etude théorique de l'échantillon | 68 |
| III – Préparation d'échantillon | 72 |
| III.1 – Assemblage de l'échantillon | 73 |
| III.2 – Polissage | 73 |
| III.3 – Attaque HF | 74 |
| III.4 – Abrasion | 76 |
| IV – Résultats | 76 |
| IV.1 – Mesures en champ proche | 77 |
| IV.2 – Mesures de spectroscopie de photoélectrons X | 80 |
| IV.3 – Mesures par nanosonde Auger | 82 |
| V – Discussion | 85 |
| V.1 – Complémentarité des techniques XPEEM et KFM | 85 |
| V.2 – Origines de la courbure de bande en surface | 87 |
| V.2.1 – Effets de l'abrasion | 88 |
| V.2.2 – Inversion du travail de sortie en surface | 89 |
| Conclusion | 92 |
| Références chapitre 3 | 93 |

Introduction

La thématique principale de cette thèse est la caractérisation des matériaux pour le photovoltaïque, nous l'avons déjà annoncé. Cela signifie principalement l'élaboration et l'amélioration de techniques expérimentales permettant de remonter aux paramètres fondamentaux de matériaux photovoltaïques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'un des paramètres les plus importants d'une cellule photovoltaïque est le photo-voltage, différence entre le travail de sortie du matériau dans le noir et le travail de sortie du matériau sous illumination. Nous devinons aisément qu'en mesurant le travail de sortie à l'aide de techniques de caractérisation, nous pourrions remonter au photo-voltage.

Dans un monde idéal, il suffirait de brancher un travail-de-sortie-mètre, allumer et éteindre la lumière, et le tour serait joué. Néanmoins, tout n'est pas si simple. Le travail de sortie est une grandeur certes fondamentale en physique du solide, mais il s'agit également d'une grandeur purement théorique, à laquelle nous ne pouvons remonter que difficilement et en utilisant des techniques de caractérisation avancées. Et justement, plusieurs techniques permettent d'obtenir cette information de travail de sortie avec une précision acceptable. Chacune présente ses points forts et ses points faibles, aussi le but de ce chapitre sera de comparer, confronter et combiner ces différentes méthodes de mesure de ce paramètre fondamental. Les aspects de mesure du photo-voltage, quant à eux, feront du dernier chapitre de cette thèse.

Les trois techniques complémentaires étudiées sont la microscopie à force atomique, la photoémission d'électrons par rayonnement X et l'analyse des électrons Auger. Pour réaliser ces mesures, l'échantillon préparé est une hétérostructure de silicium germanium. Nous commencerons par nous intéresser à cet échantillon, en particulier aux raisons qui ont conduit à son choix, et ensuite à ce qui a déjà été accompli comme analyse de surface dessus. Ensuite, nous présenterons séparément les différents résultats obtenus. Enfin, nous discuterons de ces résultats, de leur concordance et de ce que chaque technique apporte. Les résultats seront comparés à une simulation du travail de sortie en surface, permettant d'expliquer plusieurs différences constatées entre les mesures expérimentales et les données théoriques.

I – Le silicium germanium – intérêt et caractérisation

I.1 – Le silicium germanium, pourquoi faire ?

Les composants à base de silicium sont prédominants dans la microélectronique d'aujourd'hui. Pourtant, les propriétés électroniques du silicium, notamment la mobilité des porteurs de charge, sont loin d'être idylliques. Il possède néanmoins un certain nombre de qualités lui ayant permis de demeurer intouchable depuis maintenant plus de 50 ans. Tout d'abord, son abondance sur terre : le silicium est le deuxième matériau le plus présent sur notre planète après l'oxygène, il constitue environ 25% du poids de la croûte terrestre. Il est à la base de nombreuses roches, du sable ou encore du verre. Cette profusion en fait un matériau facile d'accès et peu coûteux. Ensuite, il possède un oxyde très stable, le SiO_2 , indispensable aux technologies de microélectronique actuelles. Il dissipe également très bien la chaleur, ce qui permet de produire des composants extrêmement denses.

Néanmoins, nous sommes arrivés à un point où le silicium est rattrapé par les limitations de ses propriétés électroniques, et où de nouvelles technologies émergent. Parmi les pistes permettant d'améliorer les performances, l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges fait partie des plus prometteuses. Il existe deux manières de procéder :

- Utiliser des composants à base de semi-conducteurs III-V, possédant des performances (dont la mobilité des porteurs) supérieures au silicium. Néanmoins, ils ne sont pas compatibles avec les architectures silicium actuelles. De plus, les matériaux mis en jeu comme le gallium ou l'arsenic sont rares. Par conséquent, ils demeurent coûteux.
- Utiliser des hétérostructures de silicium germanium qui, en revanche, sont compatibles avec les technologies silicium. Nous allons voir dans quelles mesures.

Tout d'abord, nous savons que la mobilité des porteurs est plus importante dans le germanium que dans le silicium. [1] [Tab. 1] De plus, le germanium comme le silicium cristallise sous une structure dite diamant, [Fig. 1] avec les paramètres de maille suivants : $a_{Si}=5.43 \text{ \AA}$ et $a_{Ge}=5.64 \text{ \AA}$. [1] Leur alliage ne déroge pas à cette règle, rendant l'épitaxie de couches de $Si_{1-x}Ge_x$ sur substrat silicium possible. Pour de plus amples informations sur l'obtention de couches $Si_{1-x}Ge_x$ et leur inclusion dans des structures Si, voir la thèse de Y. Bogumilowicz. [2]

| | | Si | Ge |
|---|-----------|------|------|
| Mobilité ($cm^2.v^{-1}.s^{-1}$) | Electrons | 1500 | 3900 |
| | Trous | 450 | 1900 |

Tableau 1 : Mobilités des porteurs dans le silicium et le germanium cristallins (structure diamant) à 300K. Données tirées de [1]

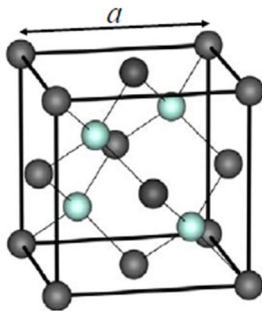


Figure 1 : structure cristalline de type diamant. Les atomes sont représentés par des sphères, noires pour ceux situés sur les sommets et au centre des faces, vertes pour ceux situés dans les sites tétraédriques. La grandeur « a » représente le paramètre de maille. [1]

Nous comprenons qu'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ possèdera en théorie des propriétés médianes entre la robustesse du silicium et la mobilité du germanium, tout en gardant une structure cristalline compatible avec le silicium pur. Pour cette raison, inclure des alliages de $Si_{1-x}Ge_x$ dans des composants silicium actuels pourrait permettre d'en augmenter les performances.

En pratique, de nouvelles architectures pour les transistors MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) ont été développées. [3] [Fig. 2] L'idée principale est de remplacer le canal habituel de silicium monocristallin par un canal en $Si_{1-x}Ge_x$ possédant une meilleure mobilité de porteurs de charge.

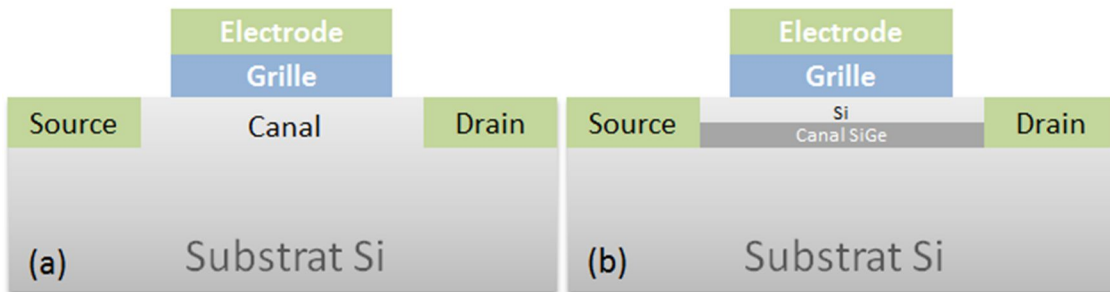


Figure 2 : (a) Transistor MOSFET standard. Le substrat et le canal sont en silicium monocristallin, la grille en dioxyde de silicium SiO_2 , la source, le drain et l'électrode de grille en silicium fortement dopé. Le champ électrique créé par l'application d'une tension sur la grille provoque une migration des porteurs - électrons et trous - entre la source et le drain et donc un courant électrique. (b) transistor MOSFET comprenant un canal de $Si_{1-x}Ge_x$. [3] Les porteurs sont confinés dans ce canal.

Récemment, de nouvelles avancées incluent également des architectures comprenant une source, un drain ou même une grille en $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [4], dont le but principal est de réduire la résistance d'accès au canal (pour les drains/sources en $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) ou de moduler la tension de grille (pour les grilles en $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$). [Fig. 3]

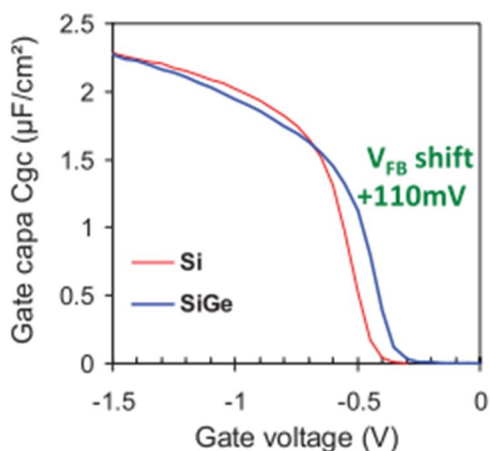


Figure 3 : (tiré de [4]) courbe de capacité en fonction de la tension de grille pour deux architectures MOSFET, l'une classique en silicium (courbe rouge) et l'autre avec un canal en SiGe. Cette dernière montre un décalage de 110 mV de la tension d'accès.

1.2 – Mesure de travail de sortie sur silicium germanium

Le travail de sortie est une grandeur fondamentale en microélectronique, car il permet de remonter au niveau de Fermi des semi-conducteurs (voir Chapitre 1). Ainsi, il nous donne accès au dopage mais également à la courbure de bande en surface, deux paramètres importants dans la conception de transistors. Par conséquent, la mesure de travail de sortie sur un matériau novateur comme le silicium germanium est un enjeu d'actualité. Nous allons voir dans cette partie les travaux déjà accomplis dans ce domaine.

1.2.1 – Mesures KFM

Une des études les plus complètes concernant les structures $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ a été menée par R. Ferguson dans sa thèse [5]. Les mesures sont toutes réalisées en KFM à l'air. Un résultat est présenté sur la Figure 4.

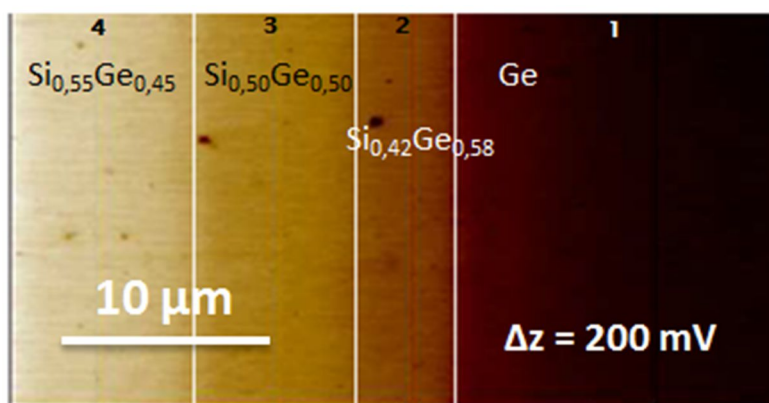


Figure 4 : (tiré de [5]) mesure KFM sur un échantillon comportant quatre couches distinctes, une de Ge et trois de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

On constate que chaque couche apparaît distinctement sur le signal CPD, preuve qu'il est possible de les différencier de cette manière. Ferguson s'est intéressé à la différence d'énergie séparant chaque

couche, et l'a comparé à son modèle [Tab. 2]. Globalement il suit les variations observées, à quelques exceptions près imputées à la préparation d'échantillon.

| <i>Experiment</i> | <i>Sample Preparation Technique</i> | <i>CPD₃₄</i> | <i>CPD₂₃</i> | <i>CPD₁₂</i> |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| theory | N/A | 17.0 mV | 25.7 mV | 43.4 mV |
| C-11 | CMP bevel | 38.6 mV | 34.7 mV | 98.8 mV |
| E-00 | CMP bevel | 37.9 mV | 39.9 mV | 99.0 mV |
| A-10 | mechanical bevel | 28.5 mV | 0.6 mV | 43.9 mV |
| D-02 | mechanical bevel | 33.2 mV | 0.4 mV | 63.7 mV |

Tableau 2 : (tiré de [5]) Récapitulatif des variations en potentiel entre chaque couche de l'échantillon présenté figure 6. Quatre versions de l'échantillon sont comparées, deux préparées par polissage chimique (chemical bevel) et deux par polissage mécanique (mechanical bevel). Enfin, le tout est comparé à des prédictions théoriques.

La principale conclusion de cette mesure fut la présence d'une courbure de bande en surface due au polissage. Les valeurs théoriques attendues sont donc utilisées pour donner une tendance, mais vraisemblablement pas pour être quantitativement comparées aux valeurs KFM.

Nous remarquons que le CPD diminue lorsque la concentration en germanium augmente, ce qui signifie que le travail de sortie augmente avec la concentration en germanium. Nous allons voir par la suite que cela s'oppose à la variation théorique attendue dans un matériau massif.

1.2.2 – Mesures de spectroscopie

Peu de mesures de travail de sortie par spectroscopie ont été menées sur des échantillons de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Le travail le plus proche de ce que l'on recherche a été réalisé par O. Renault [6] en XPEEM. A la base il s'agit d'un travail de spectroscopie de niveau de cœur sur échantillon SiGe, néanmoins en préliminaire une image de cartographie de pic d'émission secondaires – correspondant en théorie au travail de sortie – est présentée Figure 5.

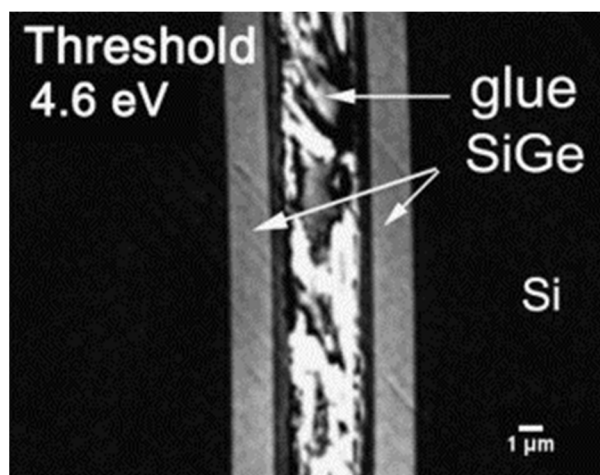


Figure 5 : (tiré de [6]) cartographie XPEEM de seuil d'émission secondaire à 4.6 eV.

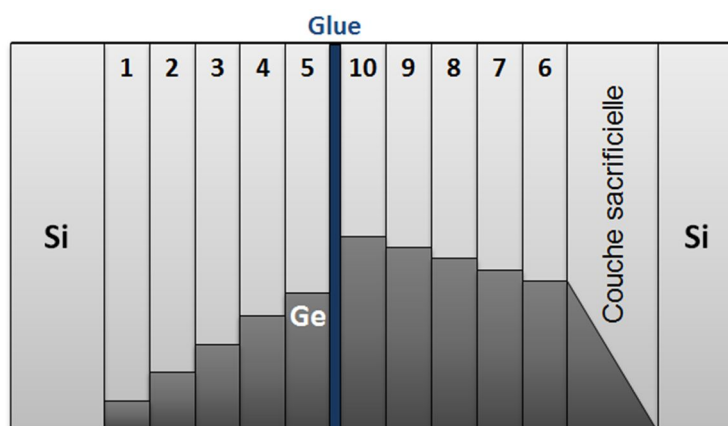
Bien qu'aucune information quantitative ne soit récupérable de cette image, on observe tout de même un net contraste entre le substrat Si et le motif SiGe.

II – L'échantillon SiGe

Nous allons présenter dans cette partie l'échantillon utilisé lors de nos mesures. Nous le nommerons **l'échantillon SiGe**. Nous présenterons également une étude théorique de sa structure de bandes et des résultats attendus en mesure de travail de sortie.

II.1 – Description de l'échantillon

Nous utiliserons un motif composé de dix couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de composition en germanium (notée x) différentes. Elles ont été épitaxiées par le Dr Jean-Michel Hartmann (CEA LETI), en utilisant la technique du RP-CVD (*epi centura reduced pressure – chemical vapour deposition*) [7]. Les Figures 6 et 7 détaillent la disposition des différentes couches.



| N° couche | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % Ge (EDX) | 6,12 | 12,3 | 18,0 | 23,5 | 28,8 | 33,7 | 38,3 | 42,0 | 46,1 | 49,2 |
| % Ge (Auger) | 5,68 | 10,7 | 17,0 | 20,5 | 25,2 | 33,1 | 37,9 | 43,3 | 46,3 | 43,9 |
| Différence (%) | 7 | 11 | 6 | 13 | 12 | 2 | 1 | 3 | <1 | 11 |

Figure 6 : échantillon SiGe. Le tableau précise les concentrations en germanium mesurées par EDX et par Auger. Chaque couche mesure entre 600 et 800 nm d'épaisseur.

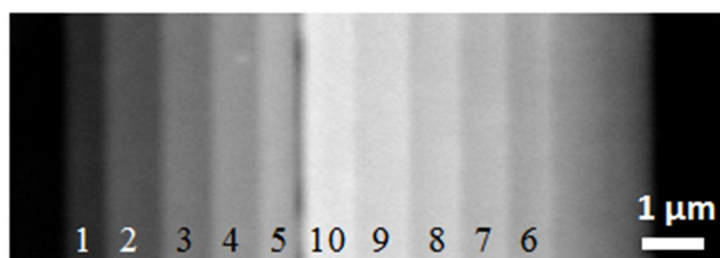


Figure 7 : image SEM de l'échantillon. Les couches sont identifiées selon la nomenclature précédente.

La couche sacrificielle consiste en un $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de composition en germanium graduelle. Elle permet de minimiser le stress dû à la différence de paramètre de maille entre la couche n°6 ($\text{Si}_{66,3}\text{Ge}_{33,7}$) et le substrat, ce qui nous permet de supposer qu'elles sont relaxées. L'interface de colle s'explique par le

fait que cet échantillon est un montage de deux plaques différentes collées l'une sur l'autre (voir III.1). Les mesures seront toutes réalisées sur la tranche de l'échantillon. [Fig. 8]

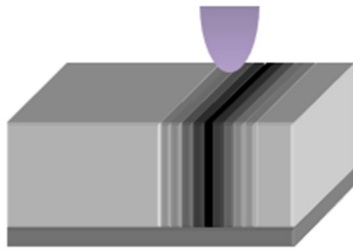


Figure 8 : Exemple de mesure sur l'échantillon SiGe. L'analyseur (ici une pointe dessinée en violet) observera les motifs perpendiculairement aux couches.

Les concentrations de référence notées dans la Figure 6 ont été mesurées par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) lors de la fabrication de l'échantillon. Nous avons par la suite vérifié ces concentrations en utilisant la nano sonde Auger. Les valeurs de concentration données par les deux techniques concordent pour la majorité des couches, la différence maximale observée est de 13% pour la couche n°4. Le dopage de la structure est un résiduel de bore (p) estimé à 10^{15} cm^{-3} . Cette valeur a été vérifiée par SIMS. [Fig. 9]

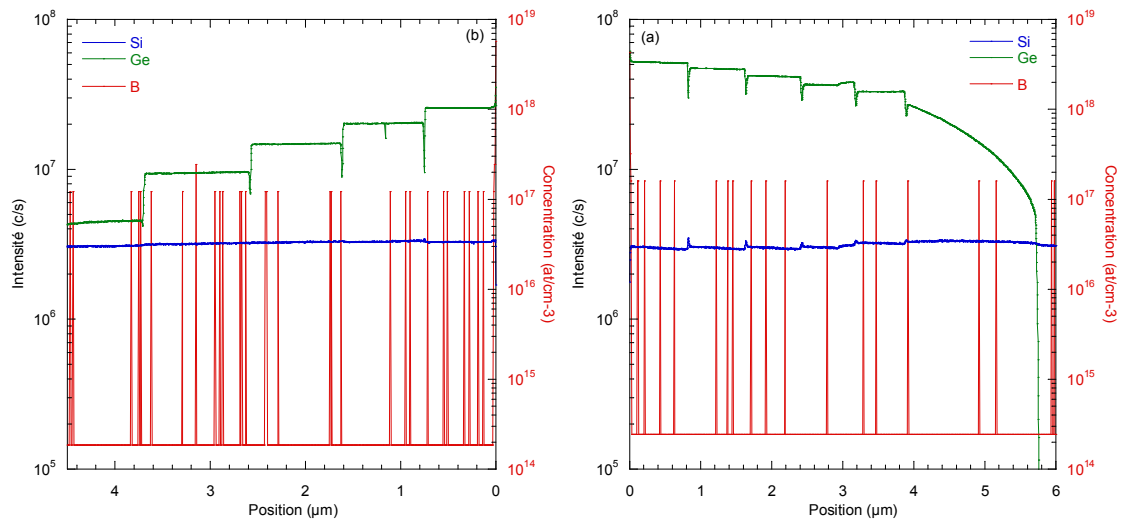


Figure 9 : profils SIMS réalisés sur les deux côtés de notre échantillon. (a) zone [1 2 3 4 5]. (b) zone [10 9 8 7 6]. Le bore apparaît sous formes de pics car il est situé en limite de résolution de l'analyseur. Il est indiqué en atomes/cm³. La valeur moyenne finale sur les deux plaques est de 10^{15} at/cm^3 .

II.2 – Etude théorique de l'échantillon

Notre échantillon comprend plusieurs couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, avec x variable. Nous nous intéressons à la variation de travail de sortie en fonction de x. Pour cela, nous allons devoir étudier la manière dont sont modifiés les diagrammes de bande de notre structure, en fonction de x.

Le tableau 3 indique les valeurs attendues d'énergie de gap, d'affinité électronique et de travail de sortie (intrinsèque) du silicium pur et du germanium pur [1]. La Figure 10 illustre ces valeurs.

| | Affinité électronique (eV) | Gap (eV) | Travail de sortie (eV) |
|------------------|----------------------------|----------|------------------------|
| Silicium | 4.05 | 1.11 | 4.61 |
| Germanium | 4.00 | 0.66 | 4.33 |

Tableau 3 : (tiré de [1]) gap et affinité électronique du silicium et du germanium. Le travail de sortie correspond à un dopage intrinsèque.

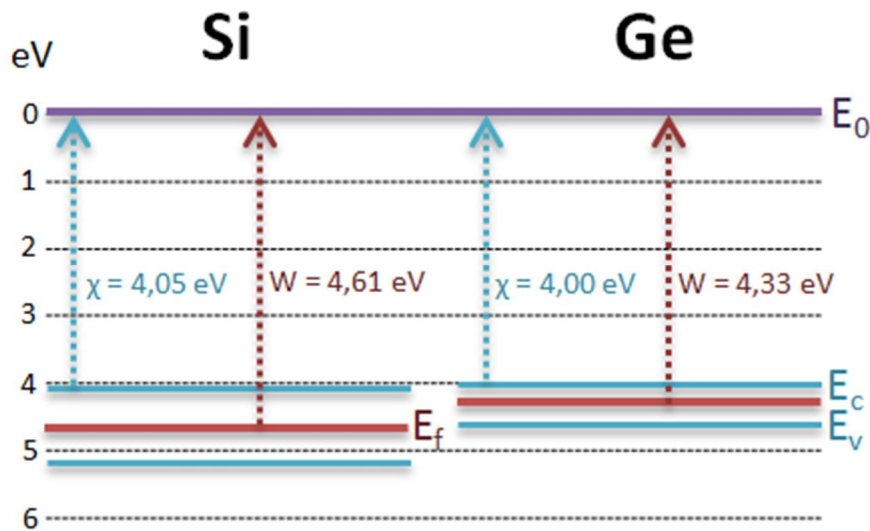


Figure 10 : comparaison des structures de bande entre silicium et germanium. χ représente l'affinité électronique, W le travail de sortie, E_0 le niveau du vide, E_c le minimum de la bande de conduction, E_v le maximum de la bande de valence et E_f le niveau de fermi. Ce dernier a été positionné dans le but de représenter un dopage intrinsèque. Le niveau du vide a été désigné arbitrairement comme l'origine des énergies.

Quantitativement, une étude complète de la structure de bande en fonction de la concentration en germanium et du dopage est nécessaire. De tels travaux ont été réalisés par R. Ferguson et expliqués dans sa thèse. [5] Plus récemment, Sant et al. ont réalisé une étude similaire prenant en plus en compte le niveau de stress des hétérostructures. [8] Nous allons voir comment utiliser ces informations pour calculer le travail de sortie de notre échantillon. On précise que ce calcul est valable pour le matériau massif, mais ne prend pas en compte d'éventuels états de surface.

Nous définissons x comme la concentration en germanium, variant de 0 (pour un silicium pur) à 1 (pour un germanium pur). La méthode dite EPM (pour *Empirical Pseudopotential Method*) permet de remonter à la structure de bande du silicium et du germanium. A partir de cette structure, nous devons interpoler chaque paramètre en fonction de x . Une approximation serait de procéder de manière linéaire, mais nous préférons suivre le cheminement présenté en [8] utilisant la méthode dite VCA (pour *Virtual Crystal Approximation*). Le résultat final est illustré dans la Figure 11, tirée de [8]

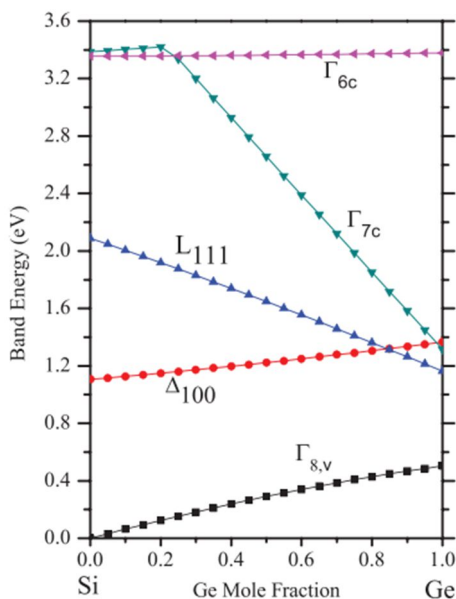


Figure 11 : variation d'énergie des différents points de symétrie de la première zone de Brillouin, en fonction de la teneur en germanium. La référence des énergie est le maximum de la bande de valence du silicium (point $\Gamma_{8,v}$).

On constate que le point Δ_{100} est le minimum de la bande de conduction jusqu'à $x=0,85$, puis est doublé par le point L_{111} . Pour cette raison, l'interpolation de la bande de conduction est un problème complexe, qui doit être représenté par deux équations différentes. Néanmoins, dans la mesure où la concentration maximale de germanium présente sur l'échantillon SiGe n'excède pas 0,5, nous ne nous occuperons pas de ce qui se passe pour $x > 0,85$. Toute la suite des calculs est donc valable pour tout $Si_{1-x}Ge_x$ avec $x < 0,85$.

Le tableau 4 résume les interpolations entre les paramètres de bande de silicium et germanium dont nous aurons besoin par la suite. Pour plus d'informations sur la manière dont ces équations sont extraites, voir [8].

| Symbole | Description | Interpolation |
|----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| E_g | Gap (300 K) | $1,106-0,454x-0,208x^2$ |
| E_v | Maximum de la bande de valence | $0,66x-0,154x^2$ |
| E_c | Minimum de la bande de conduction | $0,205x+0,0542x^2$ |
| $m_{\Gamma LH}[100]$ | Masse effective des trous légers | $-0,19259-0,124x+0,014x^2$ |

Tableau 4 : (tiré de [8]) interpolation entre les paramètres de bande de silicium et germanium. Les énergies sont toutes référencées à leur valeur pour le silicium.

Le travail de sortie est défini comme la différence d'énergie entre le niveau du vide local et le niveau de Fermi. Pour un semi-conducteur non dégénéré, nous pouvons écrire cette définition de deux manières : [1]

Pour un semi-conducteur dopé n :

$$W(x, n) = \chi(x) + \Delta E_f^n(x, n)$$

Pour un semi-conducteur dopé p :

$$W(x, p) = \chi(x) + E_g(x) - \Delta E_f^p(x, p)$$

Avec ΔE_f^n différence d'énergie entre la bande de conduction et le niveau de Fermi et ΔE_f^p différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de valence.

L'hétérostructure est dopée p ($p = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), nous choisirons donc la deuxième équation. Nous devons à présent l'expliquer à l'aide des paramètres fondamentaux déterminés dans le Tableau 4 :

- 1) La **position du niveau de Fermi**, respectivement à la bande de valence, s'écrit : [1]

$$\Delta E_f^p(x, p) = -kT \ln\left(\frac{p}{N_v(x)}\right)$$

Avec :

$$k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

constante de Boltzmann

$$T = 300 \text{ K}$$

température ambiante

$$N_v (\text{cm}^{-3})$$

densité équivalente d'états dans la bande de valence

- 2) La **densité équivalente d'états dans la bande de valence** s'exprime sous la forme : [1]

$$N_v(x) = 2 \left(\frac{2\pi kT m_e m_{\Gamma LH}[100](x)}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Avec :

$h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ J.s constante de Planck
 $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31}$ kg masse de l'électron

3) L'**affinité électronique**, différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le niveau du vide local, peut s'écrire sous la forme :

$$\chi(x) = \chi_{Si} - E_c(x)$$

Avec :

$\chi_{Si} = 4.05$ eV affinité électronique du silicium.

Nous sommes donc en mesure d'explicitier le travail de sortie en fonction de x :

$$W(x, p) = \chi_{Si} - E_c(x) + E_g(x) + kT \ln \left(\frac{p}{2 \left(\frac{2\pi kT m_e m_{\Gamma LH}[100](x)}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}} \right)$$

Remarquez que nous pouvons également exprimer cette formule en utilisant les paramètres de la bande de valence déterminés dans le Tableau 4 :

$$W(x, p) = \chi_{Si} + E_{gSi} - E_v(x) + kT \ln \left(\frac{p}{2 \left(\frac{2\pi kT m_e m_{\Gamma LH}[100](x)}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}} \right)$$

Avec :

$E_{gSi} = 1.11$ eV énergie de gap du silicium.

La Figure 12 résume l'ensemble des paramètres employés.

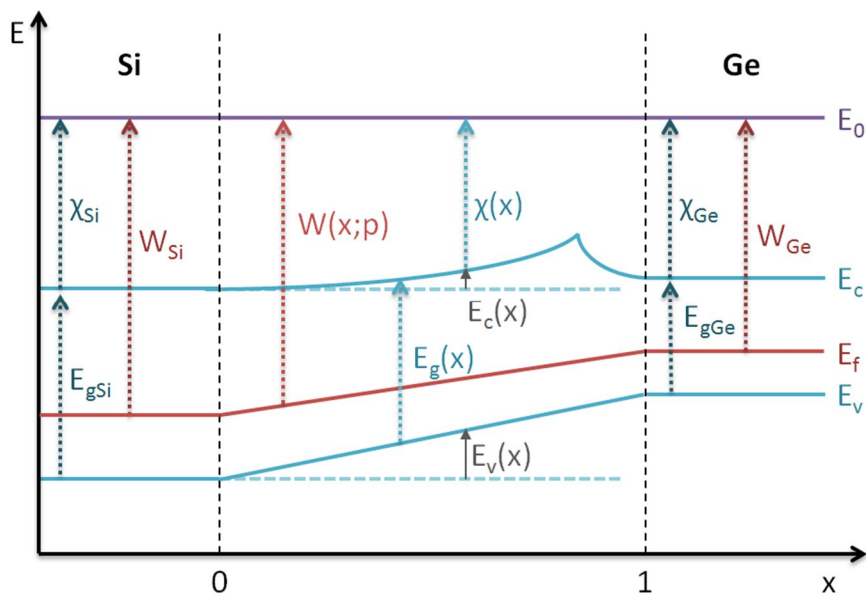


Figure 12 : vue schématique de la structure de bande de $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction de x. Toutes les notations utilisées sont expliquées dans le texte.

Ces deux formules sont équivalentes. Nous les appliquons finalement sur les concentrations de l'échantillon SiGe. [Tab. 5]

| N° couche | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x | 0,0612 | 0,123 | 0,180 | 0,235 | 0,288 | 0,337 | 0,383 | 0,420 | 0,461 | 0,492 |
| W (eV) | 4,92 | 4,88 | 4,84 | 4,81 | 4,78 | 4,75 | 4,72 | 4,70 | 4,68 | 4,66 |

Tableau 5 : travaux de sortie théoriques des différentes couches de l'échantillon SiGe

La structure de bande complète de l'échantillon pour x variant de 0 à 0,5 est également explicité Figure 13.

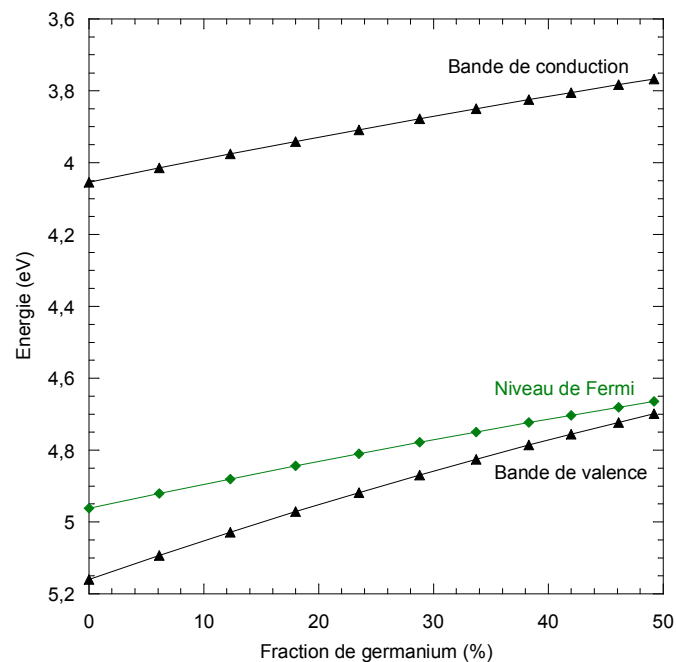


Figure 13 : structure de bande complète de l'échantillon SiGe référencée au niveau local du vide.

Ces données pourront par la suite être comparées aux valeurs expérimentales mesurées par nos instruments. On remarque que le travail de sortie diminue avec la concentration en germanium, ce qui s'oppose aux données de la littérature exposées en I.2.1.

III – Préparation d'échantillon

Nous détaillerons dans cette partie les différentes étapes de traitements postérieurs à notre analyse. L'effet de chaque préparation d'échantillon est suivi par une technique appropriée, de manière à en prouver à la fois l'intérêt et l'efficacité.

III.1 – Assemblage de l'échantillon

Notre montage utilise deux plaques différentes contenant chacune 5 couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Deux échantillons de ces plaques sont clivés puis collés en vis-à-vis comme indiqué sur la Figure 6. On pourrait croire que ce montage sert à obtenir une mesure de deux échantillons en une seule fois, et ainsi gagner du temps dans notre étude. C'est vrai, mais cet argument est secondaire. Le principal avantage de cette préparation est la suppression des effets de bord observés lors d'utilisation de techniques d'analyses de surface.

En spectroscopie d'électrons, les effets de bord sont dus aux réémissions d'électrons sur les côtés. [Fig. 14] De tels artefacts sont de même nature que ceux provoqués par la topographie sur les images de spectroscopie. En pratique, de tels phénomènes sont visibles sous la forme d'ombrages sur l'image finale, masquant l'échantillon, et pouvant couvrir une distance importante (de l'ordre du micromètre) dans le cas d'une interface abrupte. Voir [9] pour plus de détails sur les effets de topographie en spectroscopie.

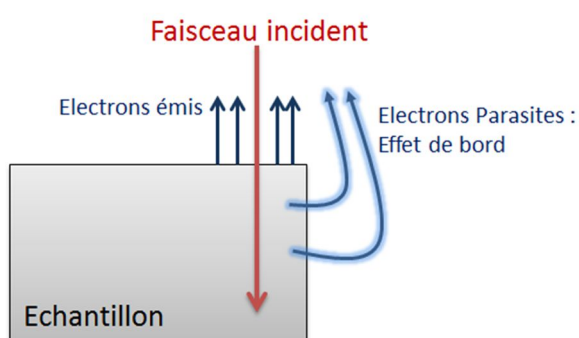


Figure 14 : explication des effets de bord observés en spectroscopie électronique.

En KFM, ce type d'artefact est dû aux capacités parasites. [Fig. 15] De tels artefacts provoquent habituellement, lorsqu'il s'agit de parasites venant d'autres zones de l'échantillon, une baisse de la résolution spatiale. Nous avons discuté de ce type de phénomène dans le chapitre II, notamment lors de l'opposition des modes AM et FM, inégaux devant ce type de phénomène. La référence [10] donne également beaucoup d'informations sur les effets de capacité parasites sur la mesure KFM.

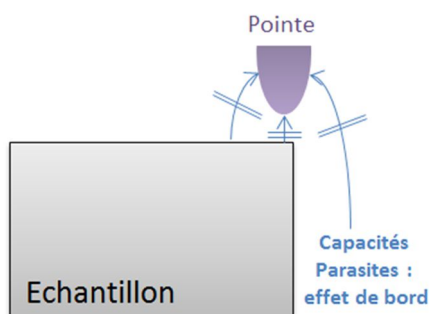


Figure 15 : explication des effets de bord observés en KFM.

III.2 – Polissage

Après collage, il convient de remettre à niveau les deux échantillons de manière à pouvoir les analyser en une seule fois. Le collage s'effectue sous le contrôle d'un microscope optique, néanmoins la limite de résolution d'un tel microscope est de l'ordre du demi-micromètre, aussi même le meilleur collage présentera une interface de l'ordre de la centaine de nanomètres toujours beaucoup trop importante pour envisager une mesure en champ proche. [Fig. 16]

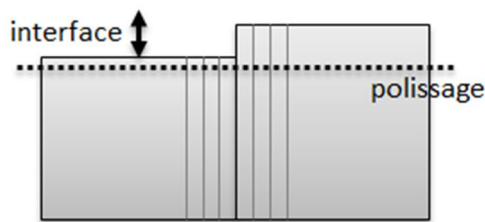


Figure 16 : schéma de la disposition de l'échantillon avant polissage.

Au vu du paragraphe précédent, il est contre-productif de coller deux échantillons pour éliminer les effets de bord si au final une interface produisant les mêmes artefacts est présente. Nous choisissons donc de polir mécaniquement l'échantillon à l'aide de la Gatan Centar Frontier. Cette préparation permet également d'obtenir une surface finale complètement plane et donc parfaite pour des caractérisations électriques. Nous inspectons la surface après polissage à l'aide de l'AFM Bruker Dimension 3100 [Fig. 17 et 18].



Figure 17 : image AFM de l'échantillon poli, avec indentification des couches.

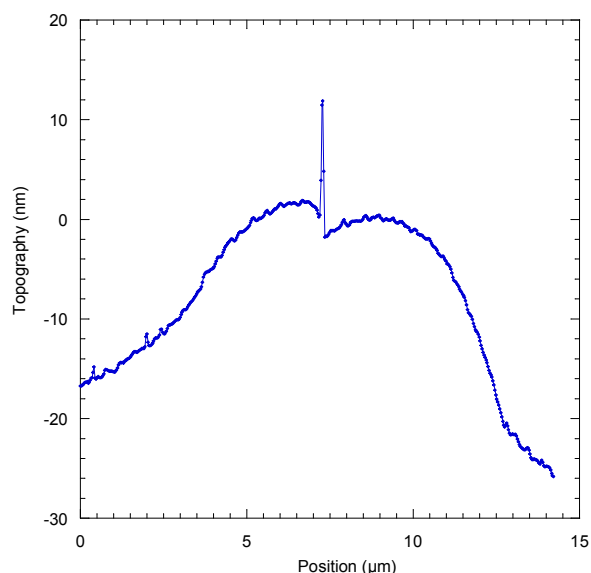


Figure 18 : Section moyennée de l'image AFM.

On peut constater que la topographie de surface a bien été éliminée. En revanche, un dôme est apparu sur notre motif : il s'explique par le fait que le silicium et le germanium possèdent des vitesses d'enlèvement différentes. En d'autres termes, le germanium est plus résistant au polissage que le silicium, ce qui produit un effet de gradient dans une structure à teneur en germanium croissante. Ce dôme étant peu élevé (15 nm de hauteur pour 15 µm de largeur) et surtout non abrupt, nous prendrons comme hypothèse qu'il ne générera pas d'artefact pour les mesures suivantes.

III.3 – Attaque HF

Les surfaces de silicium et de germanium s'oxydent en présence d'oxygène (voir par exemple [11]). Par conséquent, une étape de suppression de cet oxyde et de passivation de la surface s'impose. Nous

avons choisi de pratiquer un bain d'acide fluorhydrique (10%, 30 s) dit *attaque HF* pour supprimer l'oxyde natif. Un rinçage à l'eau désionisée est ensuite réalisé pour supprimer le HF restant à la surface de l'échantillon. Les effets bénéfiques d'une telle préparation sont exposés en [12]. Toutefois, pour vérifier l'efficacité d'un tel nettoyage, nous avons réalisé une mesure XPS sur les pics silicium et germanium. [Tab. 6]

| % | Si (sans HF) | Si _{0.75} Ge _{0.25} (sans HF) | Si _{0.5} Ge _{0.5} (sans HF) | Si (HF) | Si _{0.75} Ge _{0.25} (HF) | Si _{0.5} Ge _{0.5} (HF) |
|-------------|-----------------|--|--|---------|---|---|
| O1s | 41.4 | 48.3 | 47.5 | 8.00 | 12.1 | 11.0 |
| C1s | 15.2 | 12.3 | 11.6 | 32.1 | 26.5 | 23.8 |
| Ge3d | 0.00 | 14.0 | 21.0 | 0.00 | 24.4 | 38.6 |
| Si2p | 43.3 | 25.4 | 19.9 | 59.9 | 37.0 | 26.6 |

Tableau 6 : bilan des mesures XPS réalisées sur trois couches Si_{1-x}Ge_x de concentrations en germanium différentes.

On constate une nette diminution de la quantité d'oxygène présente à la surface de l'échantillon une fois le nettoyage HF effectué. Cet oxygène résiduel est très probablement un résiduel d'eau, pour le vérifier nous comparons les spectres des pics Si2p et Ge3d de l'échantillon Si_{0.5}Ge_{0.5} avant et après HF, ainsi que le suivi des pics d'oxygène et de carbone. [Fig. 19].

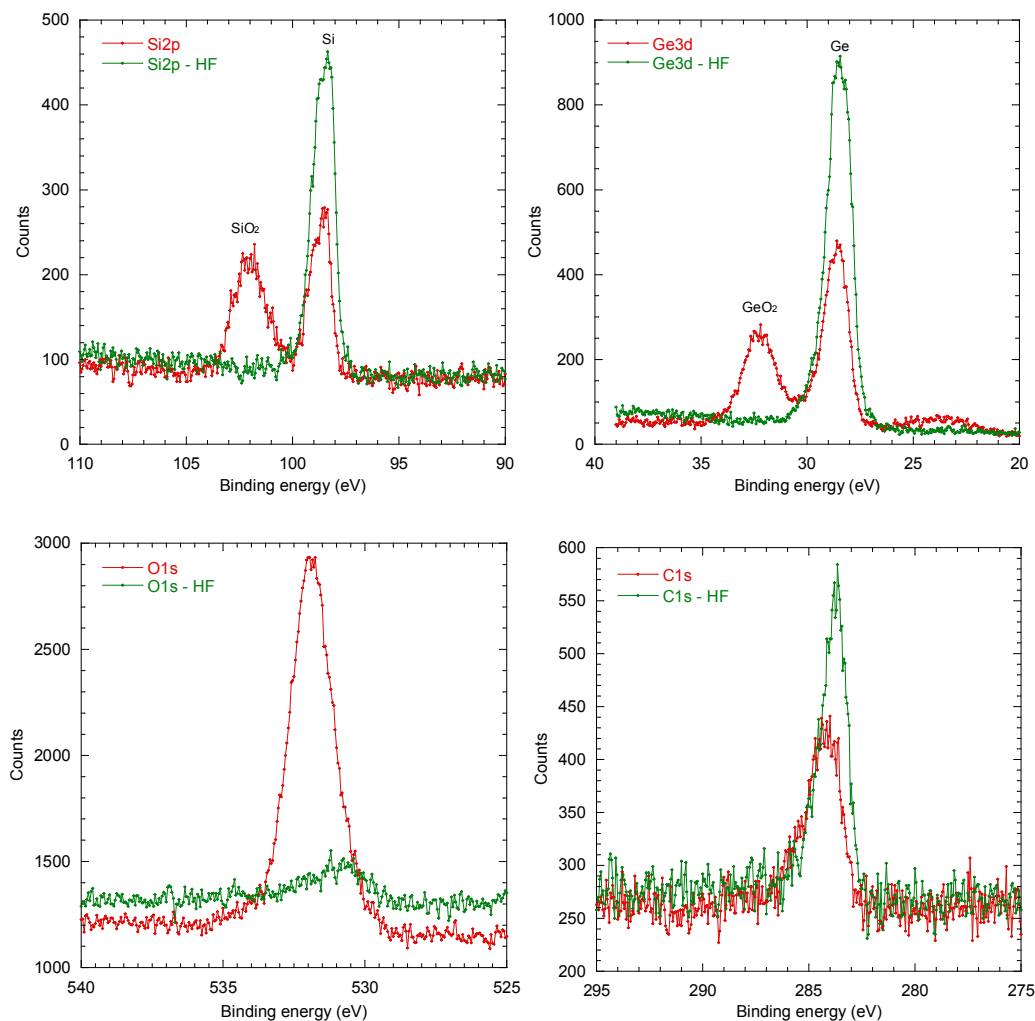


Figure 19 : spectres d'émission des raies Ge3d, Si2p, O1s et C1s sur l'échantillon Si_{0.5}Ge_{0.5}.

On remarque que sur les spectres Si2p et Ge3d correspondant à une mesure sans préparation HF un deuxième pic apparaît à côté de chaque raie d'émission, caractéristique de la présence d'un oxyde. Après HF, la disparition de ce pic prouve l'absence d'oxyde SiO₂ et GeO₂. De même, la diminution du pic d'oxygène conforte ce fait. En revanche, on remarque dans tous les cas une contamination carbonée, sur laquelle le HF n'a aucun effet.

III.4 – Abrasion

La dernière préparation subie par l'échantillon est l'abrasion. Comme nous venons de le voir dans la partie précédente, il ne reste plus comme contaminant que le carbone. La pollution carbonée peut avoir de nombreuses origines différentes, la principale étant les molécules hydrocarbonées présentes naturellement dans l'air et se déposant sur toutes les surfaces dont notre échantillon.

Pour s'en débarrasser, nous utilisons un bombardement à l'argon in situ avant chaque expérience. En pulvérisant la surface de l'échantillon les ions Ar suppriment le carbone déposé, laissant une surface théoriquement vierge de tout contaminant (mais amorphe, voir V.2.1). Cette étape est réalisée dans la chambre de préparation de chaque instrument. Une mesure préliminaire est accomplie antérieurement, ce qui nous permet par la suite de comparer les résultats avant/après abrasion et de visualiser les effets du carbone sur la mesure de travail de sortie.

De manière générale, nous utiliserons l'abrasion pendant une durée variant de 30 min à 1 h, et avec une énergie allant de 500 eV à 1 keV. Ces paramètres seront rappelés pour chacune des parties suivantes. Le faisceau d'abrasion est délocalisé, de diamètre de l'ordre du centimètre.

IV – Résultats

Le but principal de l'étude est de réaliser une analyse croisée entre plusieurs instruments pouvant apporter une mesure comparative des variations de travail de sortie. L'intérêt scientifique vient du fait que pour parvenir à un résultat, nos instruments mesurent des grandeurs physiques différentes. En KFM, nous mesurons un décalage d'amplitude ou de phase d'une pointe vibrante, induit par une force électrostatique. En spectroscopie XPEEM ou Auger, nous mesurons le niveau énergétique d'émission des électrons secondaires. Deux phénomènes différents, permettant de remonter à la même information finale. La comparaison de ces techniques est plus qu'une simple compétition entre méthodes d'analyse, il s'agit d'une mise à l'épreuve directe, par l'expérience, de la solidité des théories régissant les phénomènes électroniques dans les solides.

Expérimentalement, nous avons utilisé une gamme d'échantillons SiGe préparés à l'identique suivant la recette de la partie III. Il n'a pas été possible d'obtenir des épaisseurs de colle identiques sur tous les échantillons, cela explique pourquoi dans la suite de cette étude les épaisseurs de colle varient sur nos différentes mesures.

Avant toute expérience nous avons effectués deux tests préliminaires, le premier sur notre préparation d'échantillon HF, le deuxième sur notre porte-échantillon. Le but de la première mesure était de mesurer le temps pendant lequel l'échantillon restait passivé après une attaque HF, c'est-à-dire le temps que nous avons pour l'introduire sous ultravide avant dégradation de la surface. Grâce à plusieurs mesures rapides en KFM à l'air après préparation, réalisées sur le Bruker Dimension 3100, nous estimons à 30 min le temps entre la fin du bain et la dégradation de la surface. Il s'agit d'un temps suffisant pour monter l'échantillon et l'introduire dans une chambre ultravide.

Le but de la deuxième mesure était de tester l'influence de notre porte-échantillon, notamment de savoir si le contact électrique entre le porte-échantillon et l'échantillon était correct. Des mesures KFM

à l'air, toujours avec le Bruker Dimension 3100, ont été réalisées dans des conditions normales puis après recouvrement de l'échantillon et du porte-échantillon par de la laque d'argent [Fig. 20]. Cette laque assure que tout notre échantillon est contacté électriquement. Les mesures ont donné exactement les mêmes résultats dans les deux cas, prouvant que notre porte-échantillon seul offre un bon contact pour des mesures électriques.

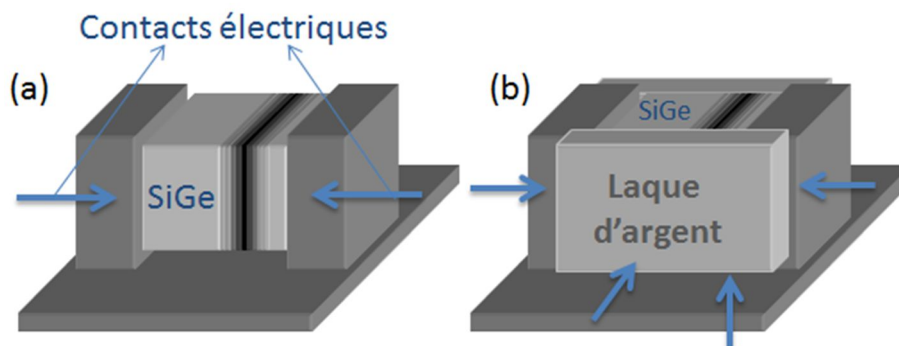


Figure 20 : montage de l'échantillon SiGe. (a) montage classique, les contacts électriques sont réalisées sur le substrat silicium, des deux côtés de l'échantillon. (b) Montage test recouvert de laque d'argent, permettant d'assurer des contacts électriques fiables également à l'avant et sous l'échantillon.

Nous allons maintenant voir en détail, technique par technique, les résultats obtenus sur ces échantillons.

IV.1 – Mesures en champ proche

Nous utiliserons l'Omicron XA VT UHV AFM, avec une pointe BudgetSensors EM75-G (Voir Chapitre 4). Pour chaque échantillon, nous avons recherché la meilleure zone possible et optimisé les paramètres de boucle AFM et KFM grâce à un logiciel interne permettant de tracer les réponses des deux boucles à une consigne de fréquence variable, c'est-à-dire de mesurer la fonction de transfert des deux boucles. Il est ainsi possible de remonter à la fréquence de coupure et au bruit généré par chaque boucle. Nous avons sélectionné ici la meilleure image réalisée en termes de contraste et de rapport signal sur bruit. Elle se compose de trois mesures différentes : une vérification en AM mode, avant abrasion, suivie de deux mesures optimisées en AM et FM mode sur la même zone.

Les paramètres de cette mesure sont les suivants :

- Fréquence de résonance fondamentale du levier : 66,68 kHz
- Amplitude de vibration : 15 nm
- Décalage de fréquence : -10 Hz
- Vitesse de balayage : 100 nm/s
- Résolution : 1024 x 512 pixel²

En AM mode, les paramètres de la boucle Kelvin sont les suivants :

- Fréquence de résonance de la première harmonique : 425,62 kHz
- Amplitude d'excitation : 100 mV

En FM mode, les paramètres de la boucle Kelvin sont les suivants :

- Fréquence de modulation : 1 kHz
- Amplitude d'excitation : 500 mV

Les paramètres de l'abrasion sont les suivants :

- Energie des ions 500 eV
- Temps d'abrasion 30 min

Information complémentaire : outre le CPD, d'autres informations sont enregistrées pendant le balayage :

- La topographie de l'échantillon, grâce à la boucle AFM non contact.
- Les signaux d'erreurs des deux boucles (décalage de fréquence pour l'AFM, amplitude de vibration pour le KFM).
- L'excitation de la boucle AFM (que l'on peut relier à l'intensité des forces de courte portée comme van der Waals, etc).

L'examen de ces signaux permet de sélectionner, et potentiellement éliminer, les images dont nous ne pouvons certifier l'origine du contraste final. Cela peut se produire lorsque :

- L'image de topographie montre une zone endommagée, porteuse d'éléments comme des larges (> 10 nm) poussières, des défauts topographiques issus d'un polissage, ou bien ayant une couche manquante si elle est par exemple recouverte par de la colle. [Fig. 21]



Figure 21 : image de topographie sur l'échantillon SiGe. La forte présence de défauts perturbe considérablement la mesure, comme en témoignent les stries latérales.

- Le décalage de fréquence ou l'amplitude de vibration ne restent pas constants lors du balayage.

La figure 22 montre le résultat retenu de la mesure respectivement en mode AM et FM sur l'échantillon de silicium germanium. Une même mesure comporte deux images, chacune correspondant à l'une des deux régions de l'échantillon, à droite et à gauche de la colle. En effet, l'amplitude maximale d'extension de notre cristal piézoélectrique étant de 8 μm, il ne nous permet pas de faire une image des deux régions en même temps.

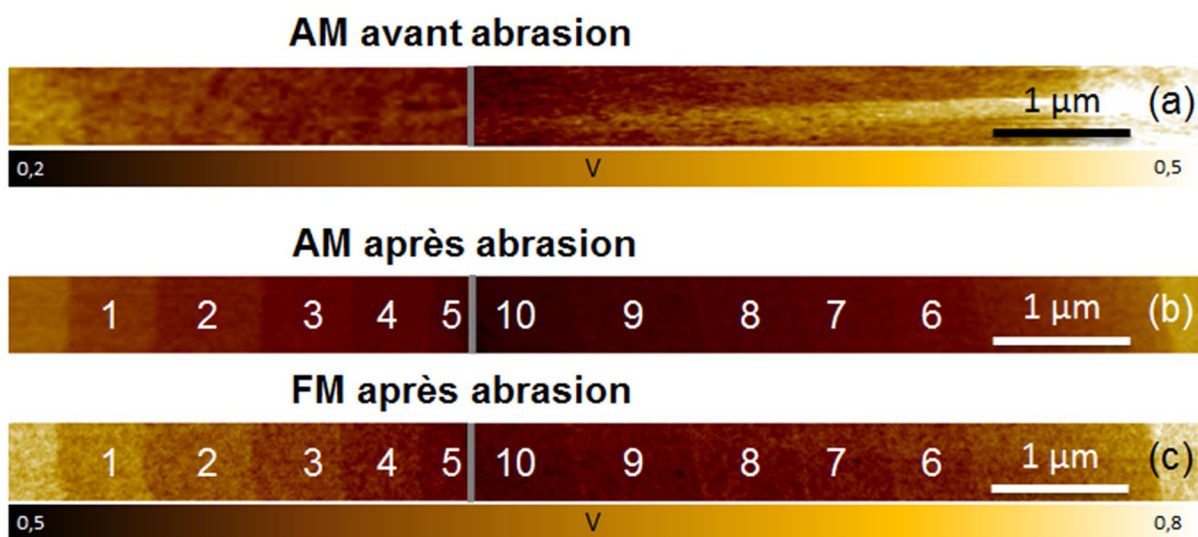


Figure 22 : signal de CPD de l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$, avant abrasion en AM mode (a), et après abrasion en AM mode (b) et FM mode (c).

A titre de contrôle, les Figures 23 et 24 montrent les signaux de décalage de fréquence, topographie et excitation des zones correspondants aux mesures KFM respectivement AM et FM.

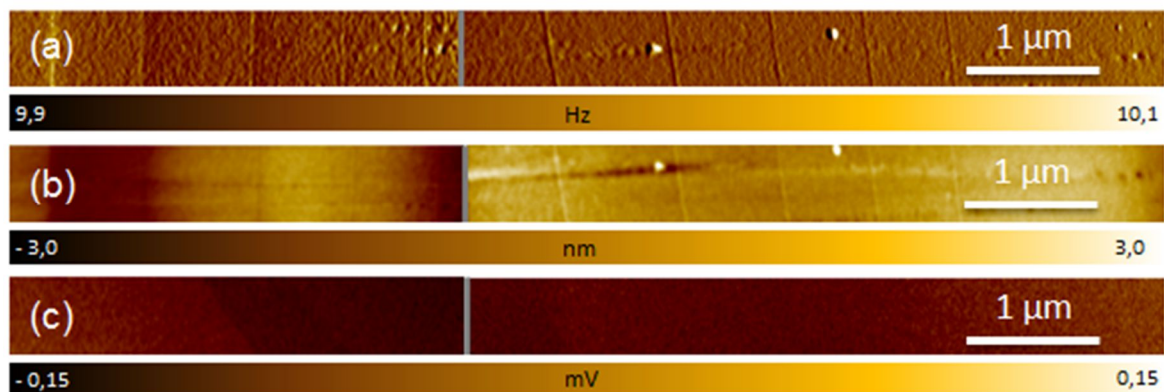


Figure 23 : signaux enregistrés pendant la mesure AM KFM présentée en Figure 18b. (a) Décalage de fréquence. (b) Topographie. (c) Excitation.

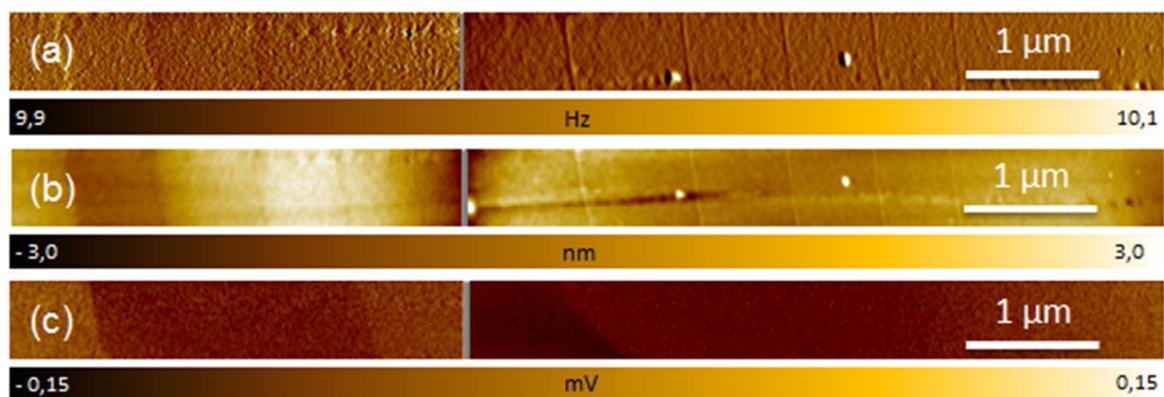


Figure 24 : signaux enregistrés pendant la mesure FM KFM présentée en Figure 18c. (a) Décalage de fréquence. (b) Topographie. (c) Excitation.

La figure 25 compare les signaux de CPD en mode FM et AM sur les deux régions de l'échantillon. Les courbes représentées sont des sections moyennées sur 20 lignes du signal de CPD de la figure 22.

Nous constatons que le signal de CPD révèle aisément les différentes couches de l'hétérostructure. Les différences de CPD, qui sont également des différences de travail de sortie, peuvent donc être comparées à la théorie. Nous remarquons aussi l'effet important de l'abrasion, avant laquelle nous n'étions pas en mesure de discerner les différences entre les différences couches.

Nous notons enfin que le travail de sortie augmente (le CPD diminue, voir le chapitre II) avec la concentration en germanium, ce qui s'oppose à l'étude théorique réalisée en II.2 mais est en accord avec la littérature exposée en I.2.1.

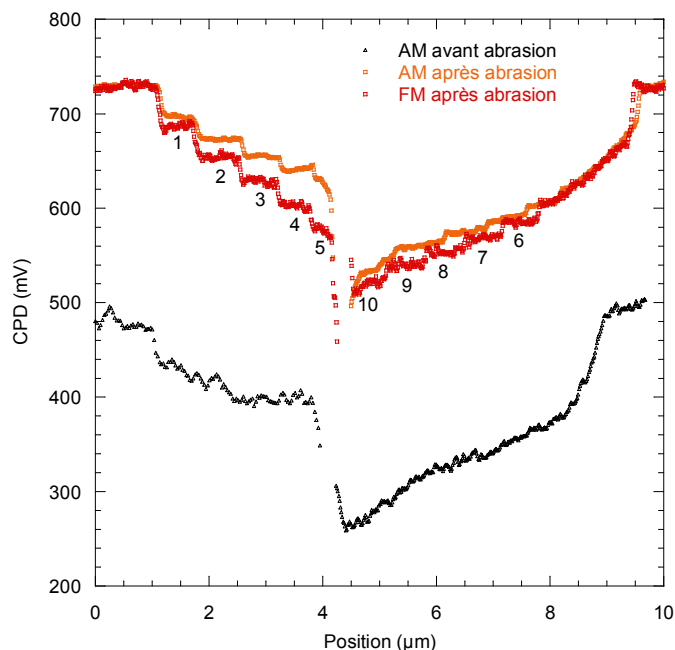


Figure 25 : comparaison des signaux de CPD entre AM et FM mode.

IV.2 – Mesures de spectroscopie de photoélectrons X

Les mesures de travaux de sorties réalisées par KFM vont maintenant être comparées à d'autres mesures effectuées par spectroscopie d'électrons secondaires. Dans cette partie, nous utilisons l'Omicron Nano Esca Mark 1. De la même manière qu'en KFM, les paramètres internes au spectroscope, à savoir le point de focalisation, le stigmatisme et la position des lentilles, sont réglés avec précision (voir chapitre II). La mesure suivante correspond à celle ayant été retenue pour sa netteté et son contraste.

La mesure de travail de sortie se fait en mode filtré. Les paramètres de mesure sont les suivants :

- Source : rayons X
- Fente d'entrée : 1 mm
- Ouverture de contraste : 150 µm
- Champs de vue : 12 µm
- Energie de passage : 100 eV
- Résolution : 0,025 eV
- Temps d'exposition : 300 s

Les paramètres d'abrasion sont les suivants :

- Energie des ions : 1 keV
- Temps d'abrasion : 30 min

Il est utile, à ce stade de l'expérience, de nous rappeler que le XPEEM est à l'origine un spectromètre XPS, permettant d'obtenir une information chimique résolue latéralement. Par conséquent, en plus de la mesure principale de travail de sortie, des spectres généraux de niveaux de cœurs sont réalisés sur l'échantillon pour en connaître la composition chimique précise. Entre autres, ces spectres nous permettent de valider notre préparation de surface – l'abrasion – en nous assurant que le carbone et l'oxyde ont bel et bien disparu.

La figure 26 donne le résultat de la mesure XPEEM, avant et après abrasion.

La figure 27 donne le spectre général de niveaux de cœur correspondant à chaque image, avant et après abrasion. La mesure est réalisée sur le substrat silicium, à environ $1 \mu\text{m}$ de la première couche $\text{Si}_{0,94}\text{Ge}_{0,06}$.

La figure 28 donne une section moyennée sur 20 lignes de l'image précédente.

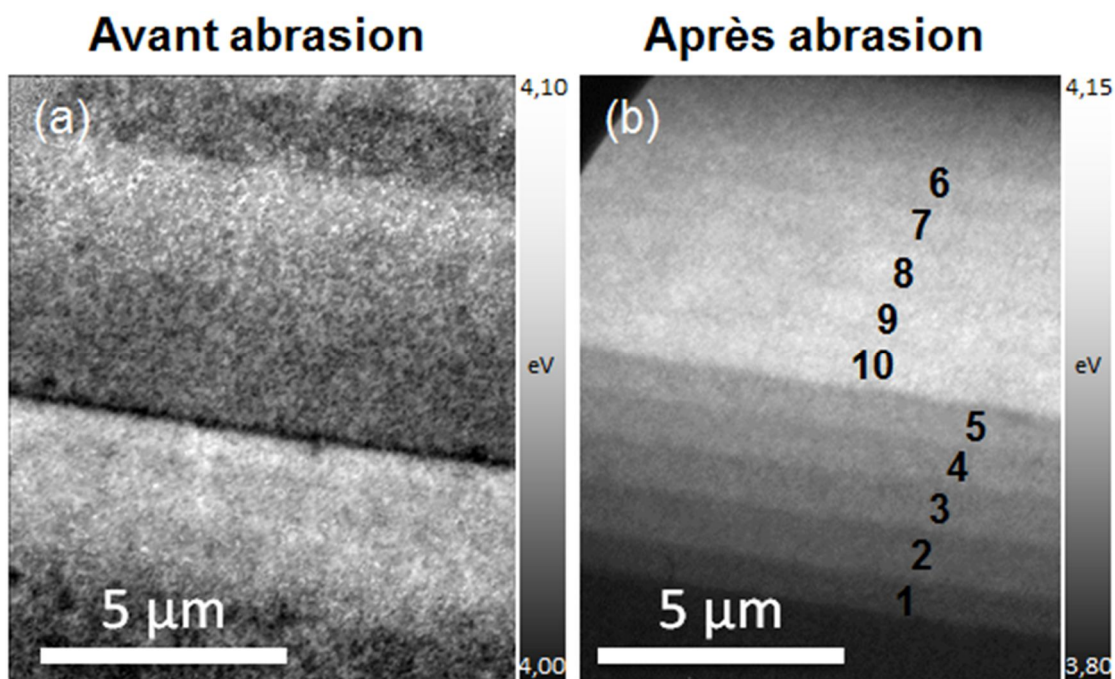


Figure 26 : cartographie XPEEM du travail de sortie de notre échantillon, avant et après abrasion.

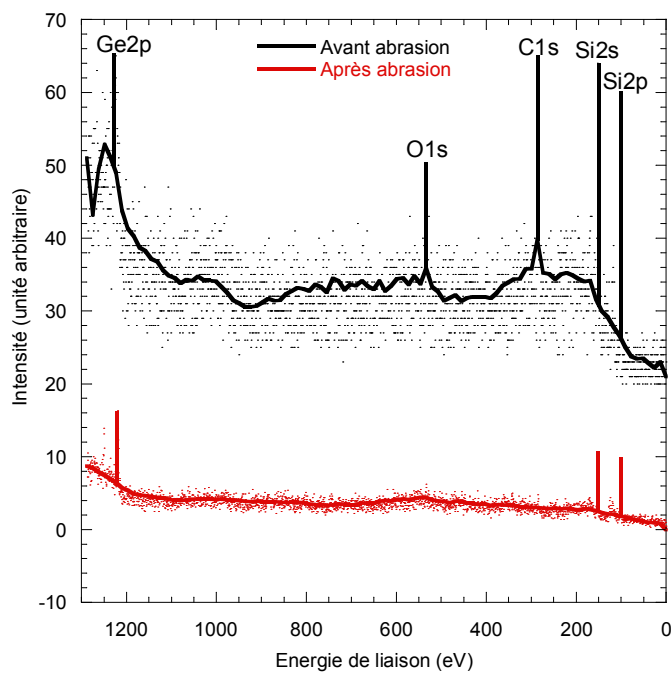


Figure 27 : Spectre général de niveaux de cœur de notre échantillon, avant et après abrasion.

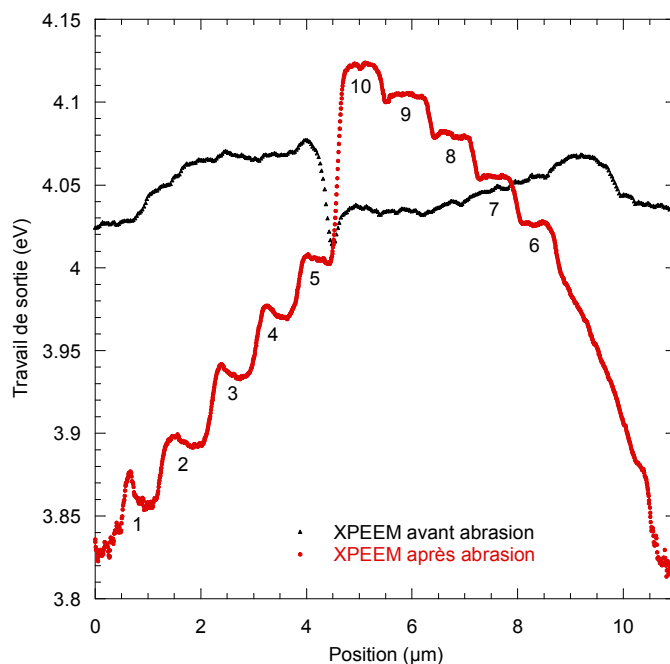


Figure 28 : travail de sortie mesuré en XPEEM sur l'échantillon $Si_{1-x}Ge_x$.

On constate que, tout comme en KFM, les couches sont révélées par leur travail de sortie. Le spectre général des niveaux de cœur démontre l'efficacité de notre préparation de surface. En effet, après abrasion ni le pic d'oxygène ni celui de carbone ne sont visibles. Cette information est confirmée par l'image de travail de sortie, floue et illisible avant abrasion, claire et nette après.

Le sens de variation de travail de sortie est cohérent avec la mesure UHV KFM, et donc s'oppose aussi à la théorie.

IV.3 – Mesures par nanosonde Auger

La deuxième mesure de spectroscopie est réalisée en utilisant un UHV Scanning Auger Nanoprobe Phi 700 Xi. Nous utilisons la méthode du seuil vue dans le chapitre II, et réalisons une unique ligne sur laquelle nous enregistrons simultanément les variations de travail de sortie et les pics Auger du silicium, germanium, carbone et oxygène.

Les paramètres de mesure sont les suivants :

- Courant du filament : 10 nA
- Energie du faisceau : 10 keV
- Résolution spatiale attendue (voir chapitre 2) : 18,9 nm
- Echantillonnage : 128 points
- Paramètres de l'abrasion : 500 V, 280 nA, 5 min.

Un des aspects les plus complexes de la mesure de travail de sortie dans la nanosonde Auger est le phénomène de contamination carbonée due au microscope électronique à balayage. En effet, lors d'une analyse classique le faisceau d'électrons active la zone de la surface sur laquelle il est focalisé, provoquant l'absorption rapide de particules hydrocarbonées apportées bien souvent par l'échantillon lui-même ou son porte échantillon. Il s'agit d'un phénomène connu [13], et d'ailleurs visible après analyse. [Fig. 29]

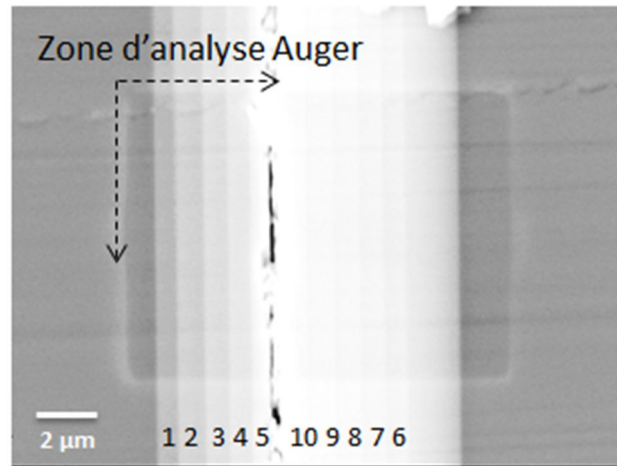


Figure 29 : échantillon SiGe après analyse Auger, observée au MEB : la zone contaminée apparaît avec un contraste plus foncé.

Notre souci vient du fait qu'une couche de carbone déposée pendant une analyse d'un paramètre aussi sensible que le travail de sortie faussera inmanquablement la mesure. La problématique est donc plus compliquée qu'en KFM ou en XPEEM, où nous pouvons réaliser une expérience recevable dès lors que la préparation de surface a été démontrée efficace. Plusieurs mesures seront présentées ici, après plusieurs tentatives pour se débarrasser du carbone. La première mesure est réalisée avant abrasion. [Fig. 30]

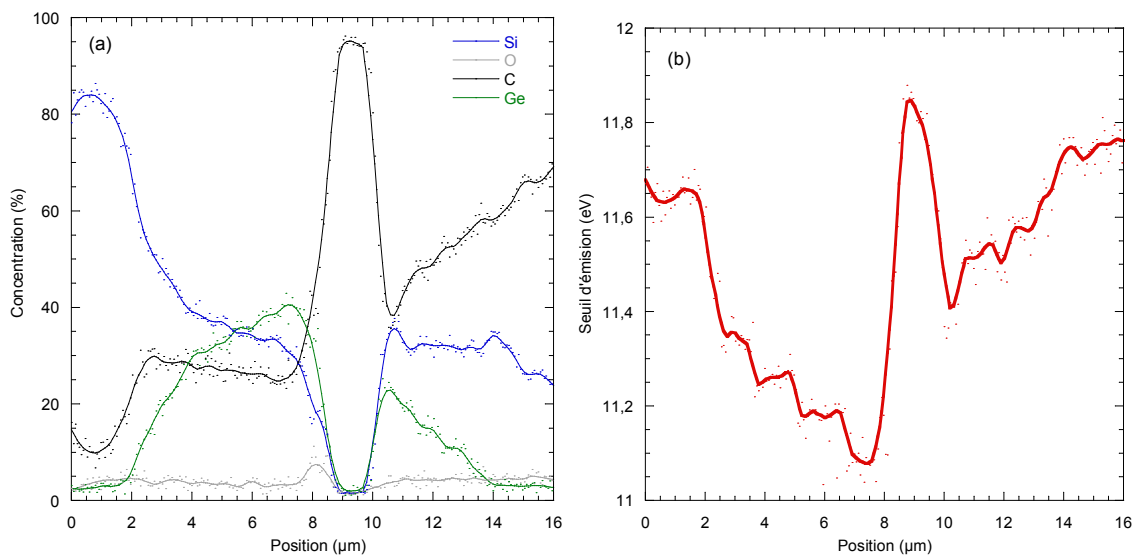


Figure 30 : spectres Auger (a) et travail de sortie (b) mesurés dans la nanosonde Auger sur l'échantillon SiGe, avant abrasion.

Comme nous pouvons le constater, la mesure de travail de sortie révèle certaines couches du motif. Néanmoins, nous nous apercevons en analysant la mesure Auger que la contamination liée au carbone est très importante et surtout, non homogène. Nous sommes même en mesure de discerner les différentes couches de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ sur le profil de carbone. Ceci est dramatique car cela signifie que la quantité de carbone évolue avec la concentration en germanium et par conséquent l'erreur de mesure liée au carbone évolue aussi. En conclusion, la résolution du profil de travail de sortie n'est pas comparable avec les mesures KFM ou XPEEM, ni avec les données issues de la théorie.

Cette information est à prendre en considération pour l'ensemble de notre travail : les mesures réalisés sans abrasion ne sont pas fiables et ne doivent pas être retenues pour une quelconque interprétation.

La prochaine mesure est réalisée après abrasion. [Fig. 31]

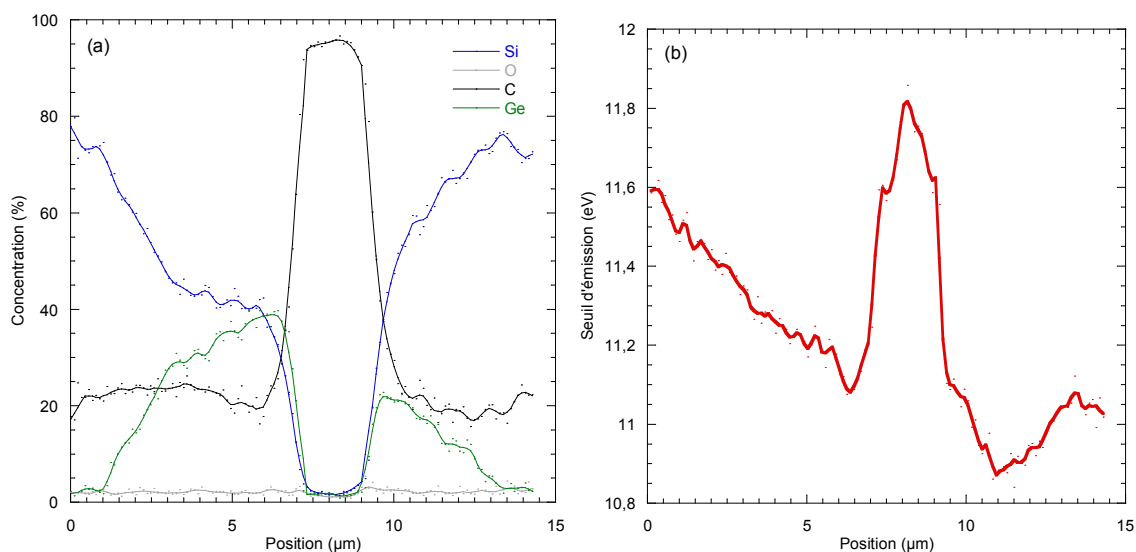


Figure 31 : spectres Auger (a) et travail de sortie (b) mesurés dans la nanosonde Auger sur l'échantillon SiGe, après abrasion.

Nous constatons que malgré nos efforts une couche de carbone, représentant ici 20% de la concentration chimique, persiste en surface. Comme nous l'avons expliqué ci-dessus, le problème vient ici de la contamination pendant la mesure, et due au faisceau d'électrons. L'abrasion n'est pas une technique de préparation suffisante pour nous permettre d'obtenir une surface propre dans la nanosonde Auger.

Néanmoins, il existe une alternative intéressante, le nettoyage plasma. Le principe est le suivant : faire baigner l'échantillon et son porte-échantillon dans un plasma d'oxygène pendant un temps imparti, ce dernier éliminant les particules de carbone présentes en formant des composés hydrocarbonés évacués ensuite par une pompe. L'entreprise XEI Scientific commercialise un système nommé Evactron, et spécialisée dans le nettoyage d'échantillon pour la mesure SEM. [14] L'idée est de nettoyer l'échantillon et son porte échantillon au plasma avant de passer à l'analyse Auger, pour réduire au maximum le carbone apporté dans l'enceinte sous ultravide et donc réduire le carbone déposé pendant l'analyse.

Dans la mesure où le plasma d'oxygène crée un oxyde en surface, nous devons abriter l'échantillon avant toute analyse. Les résultats suivants sont réalisés après un bain de 3 h sous un plasma d'oxygène et une abrasion suivant les mêmes paramètres que précédemment. [Fig. 32]

Nous constatons qu'il subsiste encore de lourdes irrégularités sur le profil chimique du carbone. Une fois de plus, ce dernier se révèle hétérogène sur la surface de l'échantillon, faussant toute mesure de travail de sortie. La source de ce carbone est très certainement la colle, qui diffuse dans l'enceinte, renouvelant donc les molécules de carbone ambiantes que nous avons évacuées grâce au plasma.

Nous avons peu commenté les variations de travail de sortie mesurée par la nano sonde Auger. En effet, dans tous les cas nous ne sommes pas en mesure d'interpréter les données car la concentration en carbone est trop importante, et entraîne des artefacts dont nous ne pouvons nous affranchir. Néanmoins, nous observons un effet singulier : la variation de travail de sortie s'oppose à celle observée en XPEEM. Dans ce dernier cas, le travail de sortie augmente lorsque la concentration en germanium augmente, dans la nanosonde Auger nous remarquons exactement l'inverse.

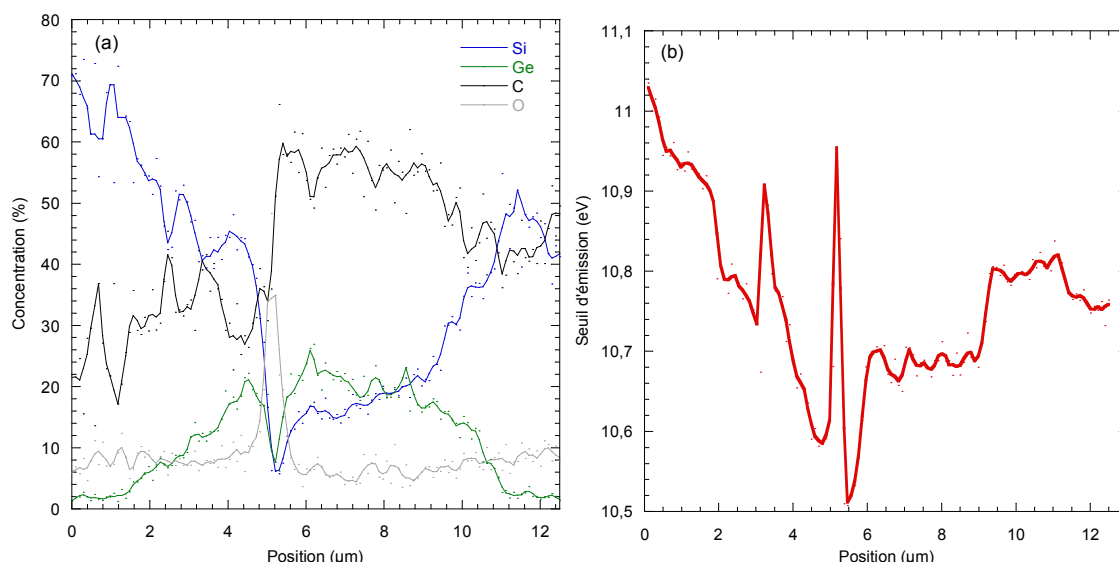


Figure 32 : spectres Auger (a) et travail de sortie (b) mesurés dans la nanosonde Auger sur l'échantillon SiGe, Après nettoyage plasma et abrasion.

V – Discussion

Nous avons mené une étude conjointe sur trois instruments, destinée à mesurer la variation de travail de sortie sur une hétérostructure de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. La mesure a montré que tous les instruments sont capables d'observer cette variation. Néanmoins, les mesures réalisées avec la nanosonde Auger sont perturbées par le dépôt de carbone en surface. Les mesures KFM et XPEEM, en revanche, sont suffisamment pertinentes pour être traitées quantitativement.

V.1 – Complémentarité des techniques XPEEM et KFM

Nous avons détaillé dans les parties précédentes les mesures XPEEM et KFM réalisées sur notre échantillon. Nous allons maintenant les comparer, néanmoins pour cela il nous faudra faire un certain nombre de constats.

Premier constat: l'analyseur du XPEEM est calibré en énergie. Nous avons déjà vérifié ce point dans le chapitre 2. Nous estimons que la technique XPEEM est en mesure de nous fournir une évaluation absolue du travail de sortie. Par conséquent, les valeurs mesurées en XPEEM et en particulier la valeur de travail de sortie mesurée sur silicium nous serviront de référence en énergie.

Conséquence : la valeur finale de travail de sortie mesurée sur silicium par XPEEM servira de point de départ pour la comparaison avec les mesures KFM.

Deuxième constat : L'ensemble de nos mesures XPEEM après préparation est réalisé dans les mêmes conditions. Malgré le fait que nous avons utilisé plusieurs échantillons physiques, et que même sur un seul échantillon les zones d'analyse étaient différentes, nous estimerons que les mesures finales sont toutes comparables en termes de conditions d'analyse. Notre principal argument est le fait que nous travaillons sous ultraviolet, assurant que l'échantillon ne puisse évoluer avant, pendant ou après l'analyse. Ensuite, notre recette de préparation a été appliquée à chaque échantillon de manière systématique, et son efficacité a été démontrée.

Conséquence : les valeurs finales de travaux de sortie retenues couche par couche en XPEEM correspondront à toutes les valeurs mesurées et jugées recevables (spectre chimique ne montrant pas d'oxygène ni de carbone), moyennées entre elles. Parmi ces mesures figurent bien entendu les images présentées dans la partie précédente. Un total de 3 mesures est ainsi moyenné pour obtenir les valeurs de travaux de sorties finales. Nous estimons que cette étape est importante car comme nous venons de le voir le XPEEM va fixer notre référence en énergie, donc nous avons besoin d'un échantillon de mesure le plus important possible pour réduire notre erreur statistique.

La Figure 33 présente la comparaison entre les valeurs de travaux de sortie mesurées et les valeurs théoriques. La première remarque que l'on peut faire est la concordance entre les mesures XPEEM et KFM. Les deux techniques mesurent des variations de travaux de sortie que l'on peut considérer identiques à notre marge d'erreur près. Cela est d'autant plus remarquable que comme nous l'avons souligné au cours de cette étude les deux techniques permettent de remonter au travail de sortie par des méthodes très différentes. Ce constat tend à prouver que notre mesure finale représente véritablement l'état énergétique de notre échantillon en surface et son travail de sortie couche par couche.

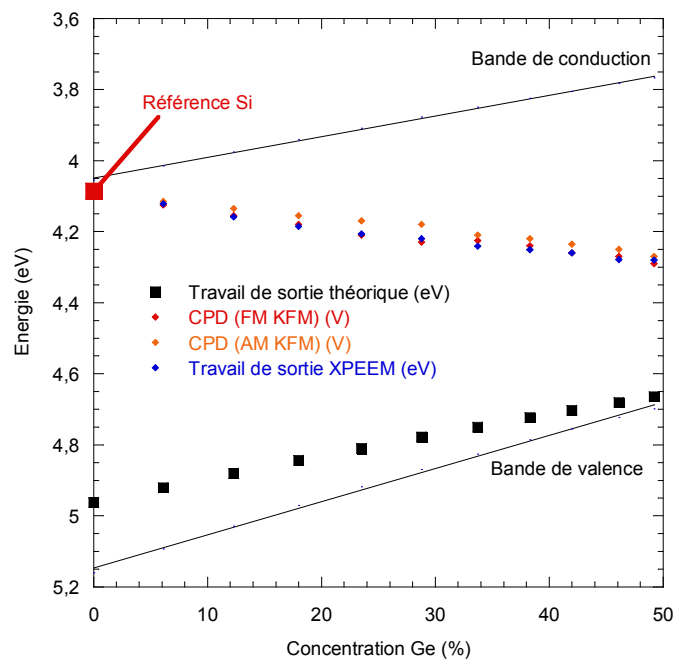


Figure 33 : bilan des mesures KFM et XPEEM, et comparaison avec le travail de sortie théorique. Comme expliqué précédemment la référence est dictée par le XPEEM. Les bandes de valence et de conduction sont replacées comme dans la partie II.2. Les marges d'erreur sont de 50 meV pour le XPEEM, 30 meV pour le FM KFM et 20 meV pour l'AM KFM.

Néanmoins, le travail de sortie expérimental ne concorde pas avec le travail de sortie théorique que l'on devrait obtenir. Nous mettons en relief deux différences : tout d'abord, les mesures montrent un travail de sortie globalement bas, avec notamment une valeur sur silicium à 4,07 eV très proche de la bande de conduction. En théorie, l'échantillon étant dopé p il devrait au contraire avoir un travail de sortie élevé, proche de la bande de valence. Ensuite, le travail de sortie expérimental augmente avec la concentration en germanium, là où il devrait théoriquement diminuer. Nous comprenons qu'il existe une courbure de bande en surface (voir Chapitre 1), et que cette courbure est complexe puisqu'évolutive avec la concentration en germanium. [Fig. 34]. L'origine de cette courbure de bande peut être diverse, nous allons maintenant proposer des pistes pouvant expliquer sa présence et sa forme originale.

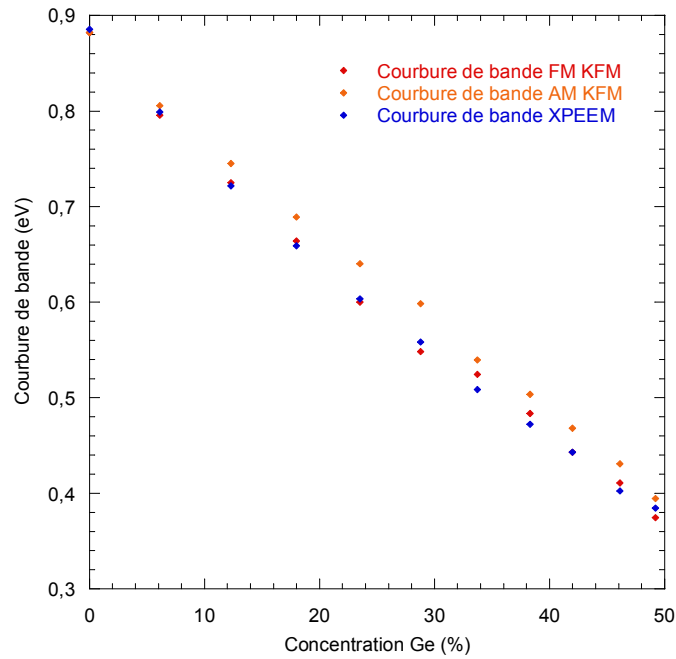


Figure 34 : courbure de bande en surface de l'échantillon SiGe, en fonction de la concentration en germanium, calculé à partir de la différence entre travaux de sorties théoriques et expérimentaux.

V.2 – Origines de la courbure de bande en surface.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, la courbure de bande est un phénomène physique apparaissant systématiquement à chaque interface, et due à l'accumulation de porteurs en surface. Dans notre cas néanmoins, une courbure de bande de l'ordre de 0.9 eV sur silicium, soit 80% du gap, ne peut être expliquée par une simple accumulation de porteurs. De plus, la différence de courbure de bande entre les couches les plus et les moins concentrées en germanium ne peut non plus être expliquée de cette manière, tout l'échantillon étant dopé de façon uniforme. L'explication la plus plausible consiste à dire qu'il existe au moins une couche inconnue en surface de notre échantillon, entraînant la courbure de bandes inhomogène constatée [Fig. 35].

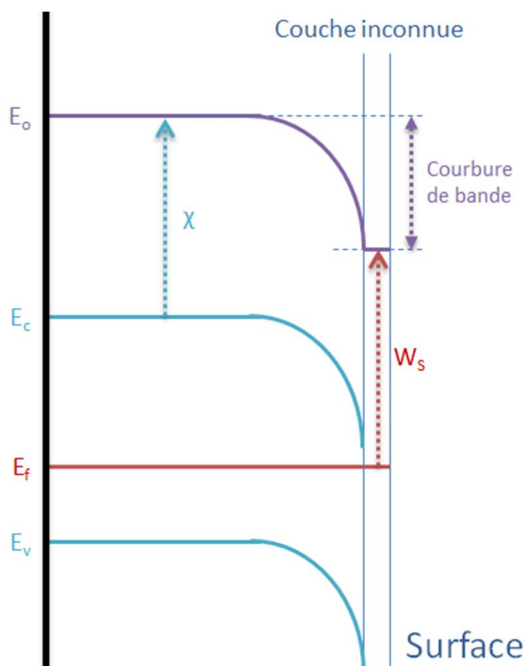


Figure 35 : schéma de bande modifié prenant en compte une couche de nature inconnue en surface, provoquant une courbure de bande capable de renverser un matériau massif de type p en type n sur sa surface. χ représente l'affinité électronique, W_s le travail de sortie, E_0 le niveau du vide, E_c le minimum de la bande de conduction, E_v le maximum de la bande de valence et E_f le niveau de Fermi.

La nature de cette couche reste à découvrir, nous savons simplement que son effet sur la courbure de bande dépend de la concentration en germanium.

V.2.1 – Effets de l’abrasion

Nous avons vu que le carbone était éliminé, et que les mesures réalisées après abrasion montraient un contraste énergétique net, avec révélation des différentes couches de silicium germanium. Néanmoins, nous ne sommes pas en mesure de connaître les états de surface induits par cette abrasion. Dans ses travaux, Baikie et al. [15] a démontré que l’abrasion induisait des dommages structuraux dans le silicium, rendant la surface de l’échantillon amorphe et induisant l’absorption d’atomes d’oxygène (si celle-ci est exposée à l’oxygène). Ces deux effets forment finalement une couche provoquant une diminution du travail de sortie en surface. Ses mesures de travaux de sortie ont été réalisées par sonde de Kelvin, technique proche du KFM, ce qui est un argument nous permettant de comparer ses travaux aux nôtres.

Dans notre cas, nous observons une diminution du travail de sortie en surface sur le substrat silicium, ce qui concorde avec les observations de Baikie. Pour visualiser la couche amorphe, nous choisissons de réaliser des mesures TEM (voir Chapitre 1), avec un FEI TITAN Ultimate. La Figure 36 montre une coupe de l’échantillon SiGe réalisée au niveau du substrat silicium.

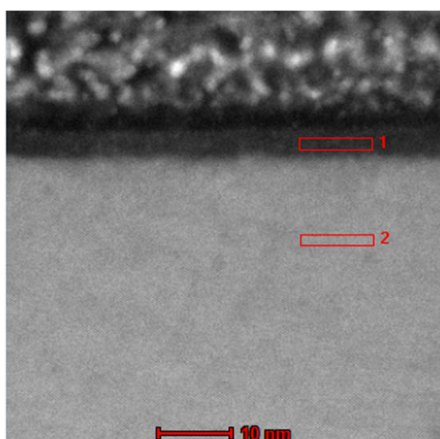


Figure 36 : image TEM réalisée sur l’échantillon SiGe, au niveau du substrat silicium. Deux zones sont identifiées : 1 représentant une couche amorphe en surface, 2 représentant le matériau massif cristallin. On rappelle que l’abrasion initiale a été réalisée avec une énergie de 500 eV, pendant 30 min.

Comme on s’y attendait, une couche amorphe d’environ 3 nm est présente en surface du silicium. Nous réalisons des images sur l’ensemble des couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de l’échantillon, nous permettant de confirmer que cette couche est présente sur l’ensemble de l’échantillon. Pour démontrer la présence de l’oxygène, nous réalisons de l’EDX localisé sur les différentes couches, dans les zones 1 et 2. [Fig. 37]

Dans le matériau, les concentrations concordent avec les valeurs théoriques, cependant en surface, dans la couche amorphe, on remarque une présence d’environ 10% d’oxygène. Cette mesure est en accord avec les travaux de Baikie. Nous avons également remarqué une concentration d’argon égale à 2% sur l’ensemble du matériau, résultant de l’implantation d’ion Ar lors de l’abrasion. A priori, l’argon n’interagit pas avec le silicium ni le germanium, donc cette contamination est supposée sans effet majeur.

Au final, cette observation démontre que l’abrasion entraîne des dommages structuraux, très certainement à l’origine d’une diminution du travail de sortie en surface par rapport au matériau massif. Néanmoins, la taille de la couche amorphe et la concentration en oxygène sont toutes deux homogènes sur l’ensemble de l’échantillon. Par conséquent, ce phénomène ne pourrait induire qu’une courbure de bande uniforme, non dépendante de la concentration en germanium, et provoquant un décalage du travail de sortie et non une inversion comme constatée.

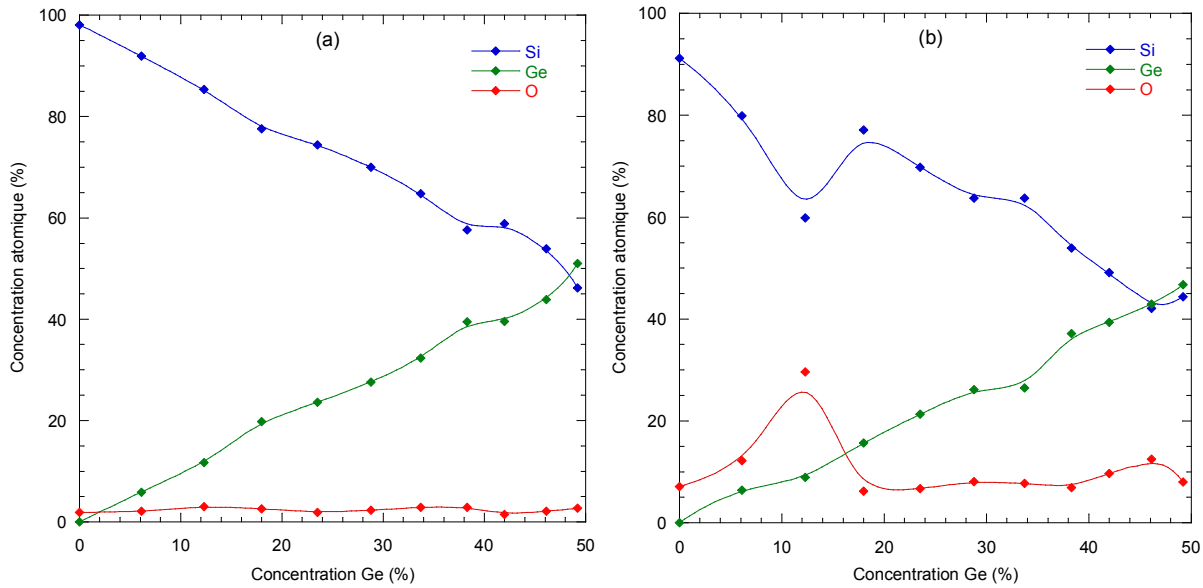


Figure 37 : (a) EDX réalisé dans la zone 1 (matériau massif) sur les 10 couches de l'échantillon SiGe. (b) EDX réalisé dans la zone 2 (surface) sur les 10 couches de l'échantillon SiGe.

V.2.2 – Inversion du travail de sortie en surface

Les travaux de Schlaf ont permis de démontrer qu'il était possible de provoquer un ancrage du niveau de Fermi dans la bande de conduction, pour du silicium. [16] Il démontre que 10^{11} cm^{-2} états de surface sont suffisants pour avoir un effet, soit 0.1% du nombre total d'atome. Il s'agit d'un niveau de contamination en deçà de notre seuil de détection par nos techniques de caractérisations (XPS ou XPEEM). Nous nous rappelons que nous avons émis l'hypothèse, en analysant les résultats Auger, que le carbone de la colle pouvait diffuser et se redéposer sur l'échantillon.

Ensuite, Jayakody [17] a démontré qu'une couche métallique de quelques plans atomiques déposée sur un motif comprenant plusieurs matériaux pouvait inverser le contraste vu en microscopie électrique à balayage. [Fig. 38]

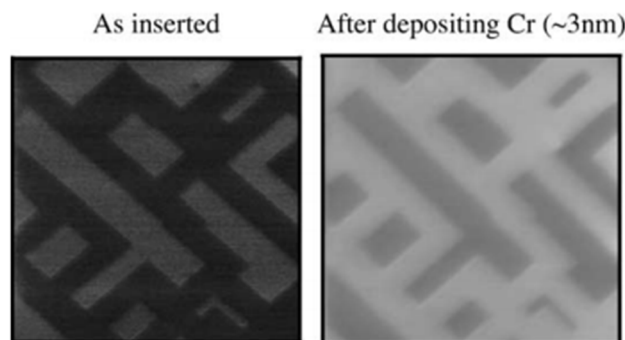


Figure 38 : tiré de [17]. L'image « as inserted » correspondant à un motif de silicium comprenant des zones fortement dopées p et n. L'image « after Cr » correspond à la même zone après dépôt d'une couche de chrome de 3 nm d'épaisseur. On constate que le contraste est inversé, les zones les plus sombres devenant les plus claires et inversement.

Le contraste SEM est étroitement lié au travail de sortie, Jayakody explique d'ailleurs que les travaux de sortie entre le matériau de l'échantillon et celui du contaminant doivent être corrélés pour que l'effet d'inversion ait lieu. [Fig. 39]

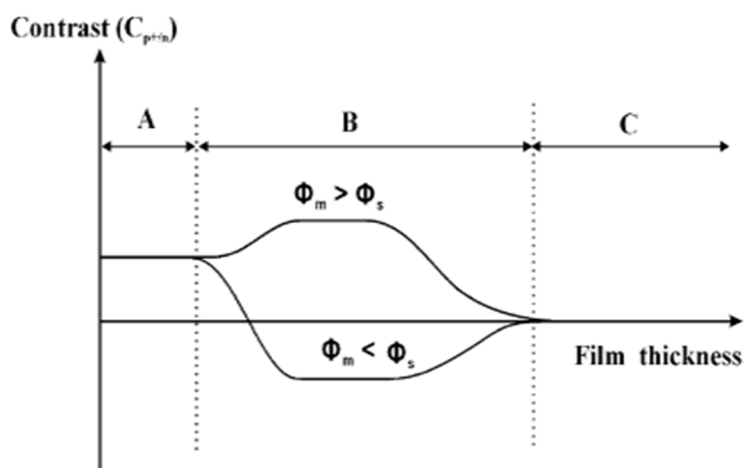


Figure 39 : (tiré de [17]) Modification du contraste en fonction de l'épaisseur de la couche de contaminant et de son travail de sortie Φ . Φ_m correspond au travail de sortie de la couche métallique de contaminants, Φ_s correspond au travail de sortie de l'échantillon semi-conducteur.

Nous isolons trois zones : A représente une surface dite « propre », B une surface comprenant une fine couche de contamination où l'inversion de contraste apparaît, et enfin C une surface qui prend le caractère de la couche de contaminants car celle-ci devient trop épaisse et masque l'échantillon en dessous. Nous comprenons qu'au vu de notre préparation nous nous trouvons dans un cas A ou B. Néanmoins, la courbure de bande observée nous empêche de dire que nous avons une surface propre. Donc nous nous trouverions dans le cas théorique B, où nous subissons les effets d'une couche de contaminants.

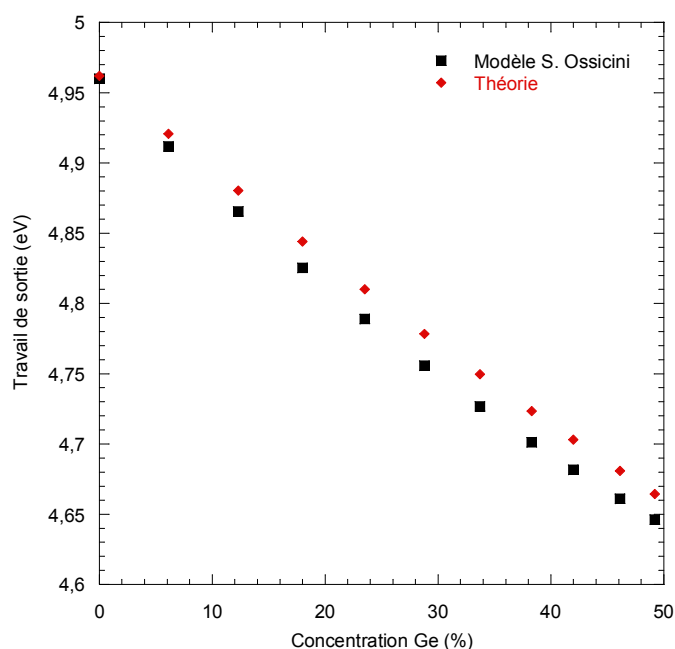


Figure 40 : calcul théorique de travail de sortie du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de x , et modèle de S. Ossicini.

Pour confirmer cette hypothèse, une simulation a été réalisée par Michele Amto et Matteo Bertocchi du groupe du professeur Stefano Ossicini de l'Università di Modena e Reggio Emilia, à Modène en Italie. Le code **QUANTUM ESPRESSO**, permettant d'effectuer des calculs de DFT (Density Functional Theory), a été utilisé pour modéliser les effets d'une couche de contamination carbonée de type CH_3 (cas le plus courant) en surface de notre échantillon sur la mesure de travail de sortie. Dans

un premier temps, le travail de sortie théorique a été modélisé puis interpolé à l'aide de l'équation suivante :

$$W_{Si_{1-x}Ge_x} = (1 - x)W_{Si} + xW_{Ge} + x(1 - x)b$$

Avec :

| | |
|----------------------------|---|
| $W_{Si} = 4,96 \text{ eV}$ | travail de sortie du silicium |
| $W_{Ge} = 4,50 \text{ eV}$ | travail de sortie du germanium |
| $b = -0,35 \text{ eV}$ | paramètre de courbure (voir ci-dessous) |

Comme nous l'avons vu dans la partie II.2, le travail de sortie du $Si_{1-x}Ge_x$ ne varie pas linéairement avec x . L'équipe de Stefano Ossicini a démontré que l'ajout d'un paramètre b permettait de modéliser cette variation. [18] La Figure 40 confronte ce modèle à la variation théorique calculée dans la partie II.2. On constate que le modèle est représentatif des données théoriques. Il donne une approximation très légèrement (0.5%) en dessous du calcul.

Dans le cas ci-dessus, nous parlons de matériau massif. Pour représenter le véritable travail de sortie en surface, il faut introduire une couche de carbone en surface. Il est démontré que l'alliage SiC est stable à la température ambiante, là où le GeC ne l'est pas. [19] Par conséquent, l'hypothèse a été émise que la contamination carbonée couvrait préférentiellement les atomes de silicium par rapport aux atomes de germanium. Le travail de sortie du germanium et du silicium ont été modélisés, en considérant que le silicium est couvert par une couche de CH_3 , là où le germanium est uniquement recouvert d'hydrogène H. Les valeurs finales sont :

| | |
|-----------------------------|---|
| $W'_{Si} = 3,98 \text{ eV}$ | travail de sortie du silicium en surface |
| $W'_{Ge} = 4,26 \text{ eV}$ | travail de sortie du germanium en surface |
| $b = 0,35 \text{ eV}$ | Paramètre de courbure calculé en surface |

Le modèle est en accord avec les résultats KFM et XPEEM. [Fig. 41] Les valeurs simulées sont comme précédemment légèrement (2%) en dessous des valeurs expérimentales. Cette différence peut être due aux approximations faites pour construire le modèle, ou plus vraisemblablement aux effets de l'abrasion discutés en V.2.1. Au final, nous avons démontré qu'une couche de contamination carbonée en surface peut provoquer une inversion du contraste dans le cadre de mesures de travaux de sortie.

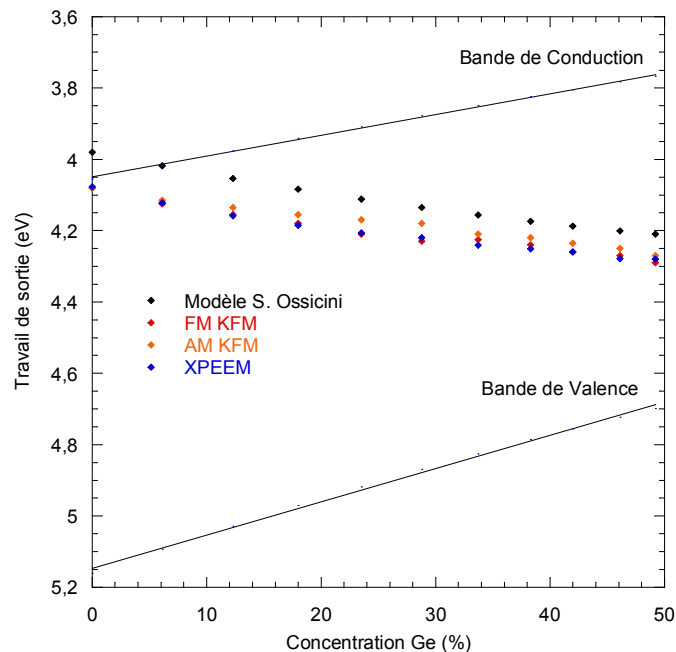


Figure 41 : modèle de S. Ossicini et résultats expérimentaux obtenus en KFM et XPEEM.

Conclusion

Au cours de cette partie nous avons réalisé des mesures croisées KFM et XPEEM sur un échantillon composé d'hétérostructures de silicium germanium. Notre but principal était de comparer les mesures réalisées avec ces deux instruments et d'interpréter ces résultats en termes de différences de travaux de sortie.

Notre premier objectif a été pleinement accompli. Après une préparation d'échantillon minutieuse, nos mesures KFM et XPEEM sont toutes deux capables de résoudre l'échantillon et surtout, les variations de travaux de sortie enregistrées sont les mêmes avec les deux techniques.

Cependant, les variations observées ne sont pas en accord avec la théorie, non adaptée à la nature de notre échantillon. Premièrement, le fait que les deux instruments donnent les mêmes résultats nous conforte dans le fait que nous sommes en présence d'un phénomène physique, là où un tel résultat avec une technique unique nous aurait plutôt conduits à envisager un artefact de mesure. Deuxièmement, des mesures réalisées par microscope électronique à transmission, ainsi que des simulations réalisées par l'équipe de Stefano Ossicini, ont permis de démontrer que l'écart entre les variations observées et les résultats obtenus étaient dues à une contamination carbonée assortie d'une couche amorphe en surface de notre échantillon. En prenant en compte ces états de surface, nous avons réussi à trouver un accord entre les données théoriques et les résultats expérimentaux.

Références chapitre 3

- [1] Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley and Sons, Hoboken (1981)
- [2] Y. Bogumilowicz, *Épitaxie et gravure d'hétérostructures Si / Si_{1-x}Ge_x pour applications dans les technologies MOS*, Ecole centrale de Lyon, Lyon (2005)
- [3] S. Takagi, T. Tezuka, T. Irisawa, S. Nakaharai, T. Numata, K. Usuda, N. Sugiyama, M. Shichijo, R. Nakane and S. Sugahara, *Device structures and carrier transport properties of advanced CMOS using high mobility channels*, *Solid-State Electronics* **51**, 526-536 (2007)
- [4] A. Villalon, C. Le Royer, S. Cristoloveanu, M. Casse, D. Cooper, J. Mazurier, B. Previtali, C. Tabone, P. Perreau, J. M. Hartmann, P. Scheiblin, F. Allain, F. Andrieu, O. Weber and O. Faynot, *High-Performance Ultrathin Body c-SiGe Channel FDSOI pMOSFETs Featuring SiGe Source and Drain: Tuning, Variability, Access Resistance, and Mobility Issues*, *Electron Devices, IEEE Transactions on* **60**, 1568-1574 (2013)
- [5] R. Ferguson, *Characterisation of Silicon-Germanium heterostructures by Kelvin probe force microscopy*, Imperial College of Science, Technology and Medicine - University of London, London (2002)
- [6] O. Renault, M. Lavyssière, A. Bailly, D. Mariolle and N. Barrett, *Core level photoelectron spectromicroscopy with Al K α 1 excitation at 500 nm spatial resolution*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **171**, 68-71 (2009)
- [7] J.-M. Hartmann, L. Baud, G. Rolland, J. M. Fabbri and T. Billon, *Very High Temperature Growth of SiGe Virtual Substrates (15% < [Ge] < 45%)*, *ECS Transactions* **3**, 219-229 (2006)
- [8] S. Sant, S. Lodha, U. Ganguly, S. Mahapatra, F. O. Heinz, L. Smith, V. Moroz and S. Ganguly, *Band gap bowing and band offsets in relaxed and strained Si_[sub 1 - x]Ge_[sub x] alloys by employing a new nonlinear interpolation scheme*, *Journal of Applied Physics* **113**, 033708-10 (2013)
- [9] S. A. Nepijko, N. N. Sedov, G. Schönhense, M. Escher, X. Bao and W. Huang, *Resolution deterioration in emission electron microscopy due to object roughness*, *Ann. Phys., Lpz.* **9**, 441-451 (2000)
- [10] H. O. Jacobs, P. Leuchtmann, O. J. Homan and A. Stemmer, *Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy*, *Journal of Applied Physics* **84**, 1168-1173 (1998)
- [11] S. A. Ajouria, P. U. Kenkare, A. Nghiem and T. C. Mele, *Kinetic analysis of silicon oxidations in the thin regime by incremental growth*, *Journal of Applied Physics* **76**, 4618-4624 (1994)
- [12] A. Abbadie, J. M. Hartmann, P. Holliger, M. N. Séméria, P. Besson and P. Gentile, *Low thermal budget surface preparation of Si and SiGe*, *Applied Surface Science* **225**, 256-266 (2004)
- [13] M. Wilson, R. Ogden and D. B. Holt, *Slow contamination and fast surface state effects SEM studies of Si phototransistors*, *Journal of Materials Science* **15**, 2321-2324 (1980)
- [14] R. Garcia, A. D. Batchelor, C. B. Mooney, A. D. Garetto, M. Rothwell, V. L. Carlino, R. Vane and P. E. Russell, *Monitoring Contamination Rate in an SEM Equipped with an Evactron Anti-Contamination Device*, *Microscopy and Microanalysis* **12**, 204-205 (2006)
- [15] I. D. Baikie, U. Petermann and B. Lägel, *In situ work function study of oxidation and thin film growth on clean surfaces*, *Surface Science* **433-435**, 770-774 (1999)
- [16] R. Schlaf, R. Hinogami, M. Fujitani, S. Yae and Y. Nakato, *Fermi level pinning on HF etched silicon surfaces investigated by photoelectron spectroscopy*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **17**, 164-169 (1999)
- [17] G. H. Jayakody, T. R. C. Wells and M. M. El-Gomati, *Imaging of doped Si in low and very low voltage SEM: the contrast interpretation*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **143**, 233-239 (2005)
- [18] F. Iori, S. Ossicini and R. Rurali, *Structural and electronic properties of Si_{1-x}Ge_x alloy nanowires*, *Journal of Applied Physics* **116**, 154301 (2014)

Chapitre 4

Mesures KFM sur structures GaAs et AlGaAs

Mesures KFM sur structures GaAs et AlGaAs

| | |
|---|-----|
| Introduction | 97 |
| I – L’arséniure de gallium GaAs | 97 |
| I.1 – Intérêt du GaAs dans la microélectronique | 97 |
| I.2 – Mesures KFM sur matériaux GaAs et AlGaAs | 98 |
| II – L’échantillon BAM-L200 | 99 |
| II.1 – Description technique | 99 |
| II.2 – Etude théorique..... | 102 |
| III – Etude expérimentale : influence des paramètres de mesure sur les résultats KFM..... | 104 |
| III.1 – Définitions | 104 |
| III.2 – Préparation d’échantillon..... | 105 |
| III.3 – Mode d’acquisition..... | 106 |
| III.4 – Amplitude de vibration du levier AFM | 107 |
| III.5 – Décalage de fréquence..... | 108 |
| III.6 – Influence de la pointe | 110 |
| III.6.1 – Pointes étudiées | 110 |
| III.6.2 – Mesures KFM réalisée avec la pointe EM75’ | 111 |
| III.6.3 – Mesures KFM réalisées avec une pointe SuperSharp Silicon | 112 |
| III.6.4 – Interprétation des résultats | 113 |
| IV – Simulation KFM | 114 |
| IV.1 – Description de la méthode numérique employée | 114 |
| IV.1.1 – Méthode de simulation auto-cohérente..... | 114 |
| IV.1.2 – Calcul du CPD..... | 116 |
| IV.2 – Simulation de potentiel de surface sur BAM-L200..... | 117 |
| IV.2.1 – Effet de décroissance du CPD en fonction de la taille de couches | 118 |
| IV.2.2 – Effet de décroissance du CPD avec la distance pointe-échantillon | 120 |
| Conclusion..... | 122 |
| Références chapitre 4..... | 123 |

Introduction

Nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la mesure de travail de sortie à l'échelle nanométrique est un enjeu majeur pour la microélectronique et pour le domaine du photovoltaïque. Nous venons de réaliser une étude croisée de plusieurs techniques de référence permettant de mesurer le travail de sortie, en nous posant des questions quant à l'influence de la contamination de surface et de la préparation d'échantillon sur la mesure finale. Néanmoins nous n'avons pas encore abordé la problématique de la résolution spatiale, et donc de l'optimisation des mesures de travaux de sortie sur des échantillons aux motifs nanométriques.

Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur une seule technique : le KFM. Nous allons chercher à comprendre comment les paramètres tels que l'amplitude de vibration, la distance pointe-échantillon ou la taille et la forme de la pointe influent sur la technique KFM. Puis, grâce à ses informations, nous élaborerons un protocole de mesure optimal. Enfin, nous confronterons nos résultats avec une simulation du potentiel de surface.

Les échantillons que nous utiliserons seront composés d'arséniure de gallium GaAs et de son alliage avec l'aluminium AlGaAs. Nous verrons que ces matériaux sont prometteurs pour la fabrication de composants, en particulier des cellules photovoltaïques. Nous utiliserons un échantillon dit de calibration, car il est fabriqué dans le but de tester la résolution spatiale des instruments de caractérisation. L'ensemble de l'étude portera sur l'optimisation de la mesure KFM sur cet échantillon. Au final, nous comparerons ces mesures aux simulations de potentiel de surface et discuterons des phénomènes physiques apparaissant lors de la mesure de travail de sortie.

I – L'arséniure de gallium GaAs

I.1 – Intérêt du GaAs dans la microélectronique

Les semi-conducteurs à base GaAs appartiennent au groupe des III-V. Ce sont des matériaux possédant des propriétés électroniques beaucoup plus performantes que les semi-conducteurs utilisés couramment dans la microélectronique, notamment le silicium. En particulier, la mobilité des électrons est en moyenne cinq fois plus importante dans le GaAs que dans le silicium. [1] Néanmoins, contrairement à ce dernier, le GaAs est un matériau coûteux. De plus, son oxyde natif n'est pas stable thermiquement, ce qui représente une difficulté pour concevoir des dispositifs. [2]

Le GaAs est principalement utilisé dans deux types de composants électroniques : les transistors MOSFET et les cellules solaires à jonction pn. Comme nous venons de le voir, l'intérêt du transistor MOSFET à base de GaAs est de profiter de la mobilité importante des électrons dans ce matériau. Les architectures employées restent similaires à un transistor silicium, [Fig. 1] à l'exception de l'oxyde de grille qui constitue la difficulté principale de la fabrication.

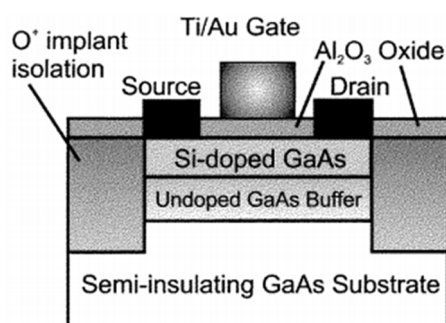


Figure 1 : (tiré de [1]) transistor MOSFET GaAs. Ici l'oxyde de grille est réalisé en Al₂O₃.

Comme le montre la Figure 1, les oxydes d'aluminium sont la solution technologique la plus utilisée pour pallier le défaut du GaAs. Dans cet exemple, il est déposé par Atomic Layer Deposition (ALD). Une autre manière de procéder est de faire croître l'oxyde d'aluminium à partir d'une couche mince d'AlGaAs, [3] déposé préalablement dans le canal.

Dans le cas des cellules solaires, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1 le record mondial est actuellement détenu par une cellule tandem composée de GaAs et de différents alliages de GaInAs. En effet, les cellules à base de GaAs ont toujours montré les rendements les plus hauts parmi toutes les cellules à jonctions pn. [4]

I.2 – Mesures KFM sur matériaux GaAs et AlGaAs

Comme nous venons de le voir, le GaAs et l'AlGaAs sont des matériaux prometteurs pour la microélectronique. Le travail de sortie est, nous l'avons vu, une grandeur fondamentale permettant de caractériser les propriétés électriques d'un matériau. Logiquement, la mesure de travail de sortie sur GaAs a pris un grand intérêt durant les dernières décennies. Le KFM, qui est une technique permettant de mesurer le travail de sortie localement et à haute résolution, est apprécié pour caractériser des dispositifs comme des transistors ou des cellules pn.

Nous allons voir deux exemples typiques de mesure KFM sur composants GaAs.

Matsunami et al. [5] a utilisé la technique KFM sur un transistor MOSFET GaAs, dans le but de mesurer directement les variations de potentiel dans le canal en fonction de la tension de grille, et également de la tension appliquée entre le drain et la source. Ses travaux ont notamment permis d'imager les variations de potentiel dans un MOSFET en utilisant une coupe de transistor. [Fig. 2] En faisant varier V_{DS} et V_G et en cartographiant à chaque variation la coupe de potentiel, on peut remonter à la répartition des charges dans le matériau et donc confirmer les études théoriques réalisées en physique des matériaux.

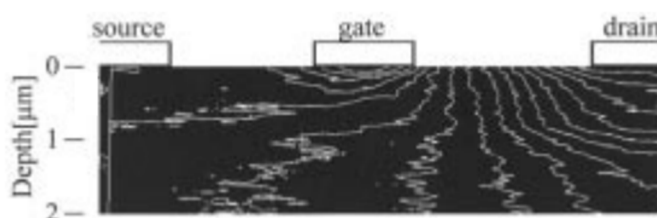


Figure 2 : (tirée de [5]) mesure KFM d'une coupe de transistor MOSFET GaAs, avec une tension drain-source V_{DS} de 3 V et une tension de grille V_G de -1 V. Chaque ligne blanche est un iso potentiel, indiquant une variation de 100 mV.

Takashi et al. a utilisé la technique KFM sur un système de jonctions pn micrométriques avec et sans illumination, [6] pour mettre en évidence de phénomène de génération de charges. [Fig. 3] Les différences de potentiel entre les zones n et p ne sont pas visibles dans le noir, elles apparaissent lorsque la cellule est soumise à une illumination. Les auteurs expliquent que ce phénomène est dû à l'apparition d'un photo-voltage de surface (voir chapitre 1). Comme les porteurs qui s'accumulent sont différents entre les zones n (électrons) et les zones p (trous), le photo-voltage d'une couche dopée n est opposé au photo-voltage d'une couche dopée p, entraînant sous illumination l'apparition d'un potentiel entre les deux couches.

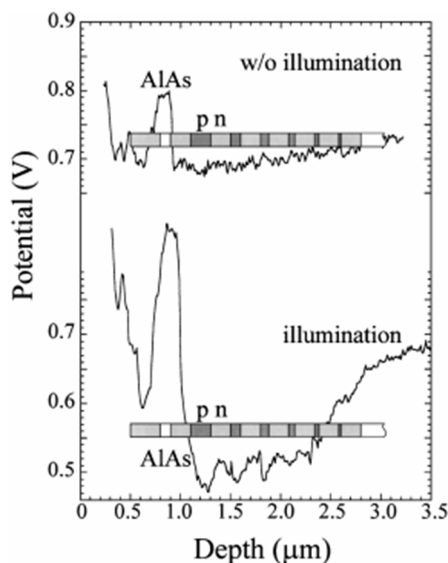


Figure 3 : (tirée de [6]) mesure KFM avec et sans illumination d'un système de jonctions pn. La différence de potentiel entre les deux mesures révèle la génération de porteurs.

Dans ce chapitre, nous verrons comment utiliser le KFM sur des structures AlGaAs de taille nanométrique, et surtout comment interpréter ces mesures en les confrontant à la fois aux données théoriques et également à une simulation du potentiel de surface.

II – L'échantillon BAM-L200

Nous allons décrire l'échantillon utilisé lors de cette étude. Il s'agit d'un BAM-L200, composé d'un ensemble de couches AlGaAs sur substrat GaAs, permettant de mesurer les différences de travaux de sortie entre deux matériaux III-V structurellement proches.

II.1 – Description technique

L'échantillon BAM-L200 est développé par la société BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung). [7] Il s'agit d'un échantillon composé de couples d' $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ de largeurs dégressives, sur substrat de GaAs. L'échantillon est dopé n (silicium), estimé par le constructeur à $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les largeurs des différentes couches sont certifiées par le constructeur. Une description complète de l'échantillon est présentée Figure 4. Les largeurs certifiées sont décrites dans le Tableau 1.

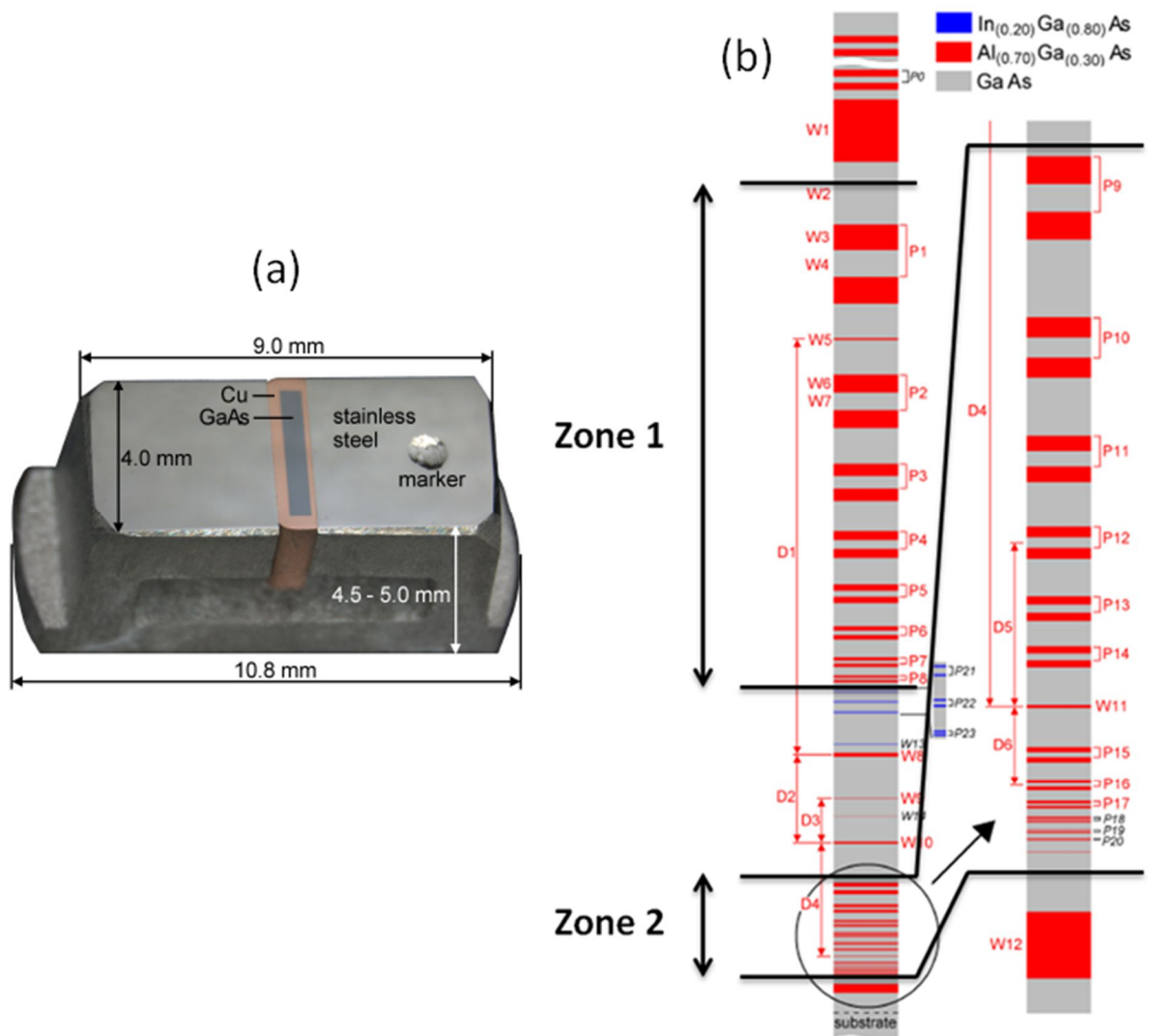


Figure 4 : (a) échantillon BAM L-200. (b) Description du motif AlGaAs/GaAs présent sur l'échantillon BAM-L200. Pour la suite de cette étude nous avons identifié deux zones, repérées sur la figure.

| Caractéristique | Valeur certifiée (nm) | Incertitude (nm) |
|-----------------|-----------------------|------------------|
| W1 | 691 | 23 |
| W2 | 691 | 23 |
| W3 | 293 | 9 |
| W4 | 294 | 9 |
| W5 | 19.5 | 1.7 |
| W6 | 195 | 6 |
| W7 | 195 | 6 |
| W8 | 38 | 2.6 |
| W9 | 3.6 | 0.8 |
| W10 | 14.2 | 1.5 |
| W11 | 3.5 | 0.7 |
| W12 | 96 | 2.6 |
| P1 | 587 | 17 |
| P2 | 389 | 10 |
| P3 | 273 | 7 |
| P4 | 193 | 5 |
| P5 | 136 | 6 |
| P6 | 97 | 3 |
| P7 | 67.5 | 2.5 |
| P8 | 48.5 | 2.6 |
| P9 | 76.5 | 2.4 |
| P10 | 57 | 2.2 |
| P11 | 42 | 1.3 |
| P12 | 31 | 1.1 |
| P13 | 23 | 1.1 |
| P14 | 17.5 | 1.0 |
| P15 | 13.3 | 1.1 |
| P16 | 9.4 | 1.4 |
| P17 | 6.9 | 1.0 |
| D1 | 4670 | 48 |
| D2 | 986 | 22 |
| D3 | 492 | 11.3 |
| D4 | 1264 | 25 |
| D5 | 237 | 8.3 |
| D6 | 114 | 2.8 |

Tableau 1 : dimensions certifiées des grandeurs identifiées sur le schéma descriptif du BAM-L200.

Les dimensions notées P18, P19 et P20 sont trop petites pour être certifiées par le constructeur. Toutefois, il nous fournit une estimation [Tab. 2].

| Caractéristique | Valeur estimée (nm) |
|-----------------|---------------------|
| P18 | 4.6 |
| P19 | 3 |
| P20 | 2 |

Tableau 2 : dimensions non certifiées des grandeurs identifiées sur le schéma descriptif du BAM-L200.

L'échantillon est fabriqué par MOVPE (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*). Il est ensuite poli, pour aboutir à une rugosité finale de l'ordre du nanomètre. Les valeurs sont certifiées par TEM.

Il est principalement utilisé pour calibrer des instruments de caractérisation comme le ToF-SIMS ou le Nano-Esca. [8] Deux types de calibrations sont envisageables : la première permet d'utiliser les dimensions certifiées et les comparer aux dimensions mesurées par un instrument, pour identifier tout problème de distorsion. La deuxième consiste à évaluer la résolution spatiale d'un instrument en identifiant le plus étroit doublet AlGaAs détectable.

Notamment, une étude récente montre l'utilisation du BAM-L200 pour calibrer un système SPM à l'air capable de réaliser des mesures KFM. [9] [Fig. 5]

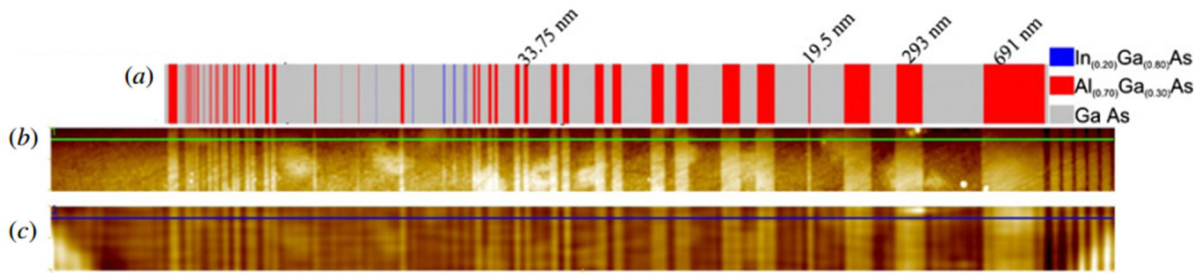


Figure 5 : (tirée de [9]) Mesures KFM à l'air réalisées sur l'échantillon BAM-L200. (a) schéma descriptif de l'échantillon. (b) Topographie mesurée par AFM. (c) Potentiel de surface mesuré par KFM (après déconvolution).

La résolution spatiale finale atteinte dans cette étude est de 10 nm en KFM. Nous chercherons dans la suite de ce travail à trouver l'origine de cette valeur en réalisant une étude expérimentale et en simulant le signal KFM sur l'échantillon BAM-L200.

II.2 – Etude théorique

Nous allons réaliser dans cette partie une étude théorique préliminaire des différences de travaux de sortie attendues entre le GaAs et l' $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}$.

Concernant le GaAs, nous savons que : [10]

- Largeur de gap : $E_g = 1,42 \text{ eV}$
- Affinité électronique : $\chi = 4,07 \text{ eV}$
- Densité équivalente d'état dans la bande de conduction : $N_c = 4,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Le dopage est de : $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \approx N_c$, le GaAs est donc dégénéré, avec un niveau de Fermi qui sera quasiment sur le minimum de la bande de conduction. On supposera que $W_{\text{GaAs}} = \chi_{\text{GaAs}}$.

Concernant l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, les paramètres dépendent de x . L'étude est similaire à celle réalisée pour le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans le chapitre 3. Par conséquent, nous ne reprendrons pas point par point la construction de la structure de bande en fonction de x , mais donnerons un résumé. On a : [11]

- Largeur de gap E_g : $1,424 + 1,247x \text{ eV} (x < 0,45)$
 $1,9 + 0,125x + 0,143x^2 \text{ eV} (x > 0,45)$
- Affinité électronique χ : $4,07 - 1,1x \text{ eV} (x < 0,45)$
 $3,64 - 0,14x \text{ eV} (x > 0,45)$
- Masse effective des électrons m^* : $0,063 + 0,083x (x < 0,41)$
 $0,85 - 0,14x (x > 0,41)$

Dans notre cas, $x = 0,7$. De plus, on sait que : [10]

$$N_c = 4,82 \cdot 10^{15} (m^* T)^{\frac{3}{2}}$$

Avec $T = 300 \text{ K}$, température ambiante. On en déduit :

- Largeur de gap : $E_g = 2,06 \text{ eV}$
- Affinité électronique : $\chi = 3,54 \text{ eV}$
- Densité équivalente d'état dans la bande de conduction : $N_c = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

On peut calculer l'écart d'énergie entre la bande de conduction et le niveau de Fermi : [10]

$$\Delta E(n) = -kT \ln\left(\frac{n}{N_c}\right)$$

Il vient le travail de sortie :

$$W_{AlGaAs} = \chi + \Delta E = 3,62 \text{ eV}$$

La différence Δ de travaux de sorties attendue est donc de $4,07 - 3,62 = 0,45 \text{ eV}$.

Dans le chapitre 1, nous avons vu que la jonction entre deux semi-conducteurs présentait une courbure de bande, dont nous pouvons calculer la largeur L en appliquant la formule du 1.2.1 : [10]

$$L = 2 \sqrt{2 \left(\frac{\epsilon_{GaAs} \epsilon_{AlGaAs}}{(\epsilon_{GaAs} + \epsilon_{AlGaAs}) e n} \Delta \right)}$$

Avec :

ϵ (F/m) permittivité du semi-conducteur
 $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ charge élémentaire

On trouve finalement $L = 48,5 \text{ nm}$.

Pour une étude complète de la jonction GaAs/AlGaAs, voir [12]. La Figure 6 résume l'ensemble de ce travail.

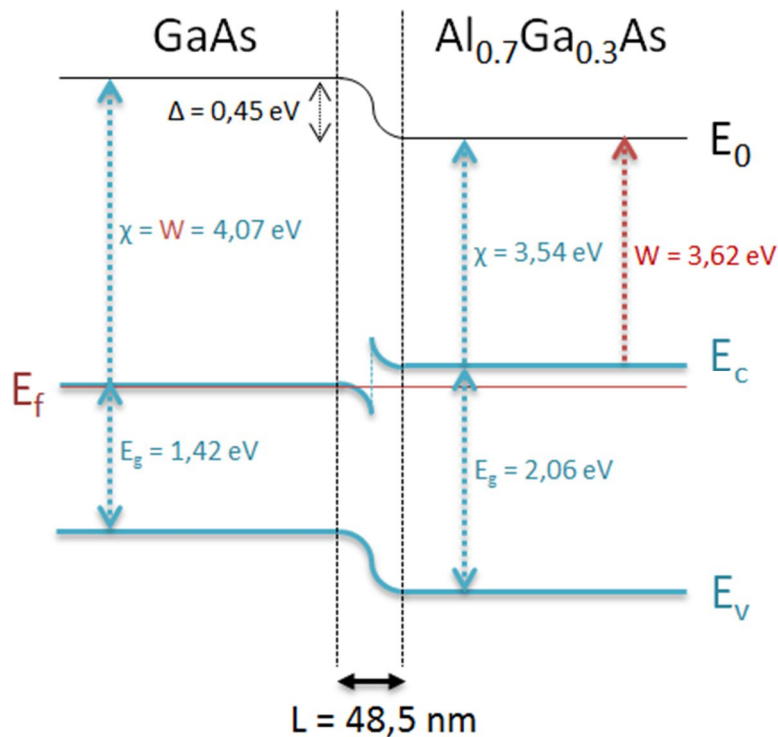


Figure 6 : structure de bande des matériaux GaAs et Al_{0.7}Ga_{0.3}As de l'échantillon BAM-L200. On identifie le travail de sortie W , l'affinité électronique χ , les bandes de valence et de conduction E_v et E_c , le niveau de Fermi E_f , le niveau du vide local E_0 , la différence de potentiel de la jonction Δ , et la largeur L de la zone de déplétion à l'interface.

III – Etude expérimentale : influence des paramètres de mesure sur les résultats KFM

Nous choisissons de profiter du fait que le BAM-L200 soit un échantillon de calibration pour mener une étude sur l'influence des paramètres expérimentaux sur la mesure KFM.

III.1 – Définitions

Nous allons montrer dans ce chapitre les mesures KFM réalisées sur les échantillons III-V. Par souci de cohérence, nous allons définir les termes et la nomenclature qui resteront les mêmes pour toute la suite du chapitre.

Les mesures KFM présentées sont toujours composées de deux images. Au-dessus est montrée l'image de topographie enregistrée pendant la mesure. En dessous est montrée l'image de CPD, celle que nous exploiterons. Dans la majorité des cas, une section moyennée sur 20 lignes de l'image de CPD suit la présentation de la mesure. Sur les sections, nous identifions les différents couples d'AlGaAs et les numérotons de la gauche vers la droite, comme indiqués sur la Figure 7. Les critères employés pour comparer les mesures entre elles seront le **contraste** et le **contraste normalisé**.

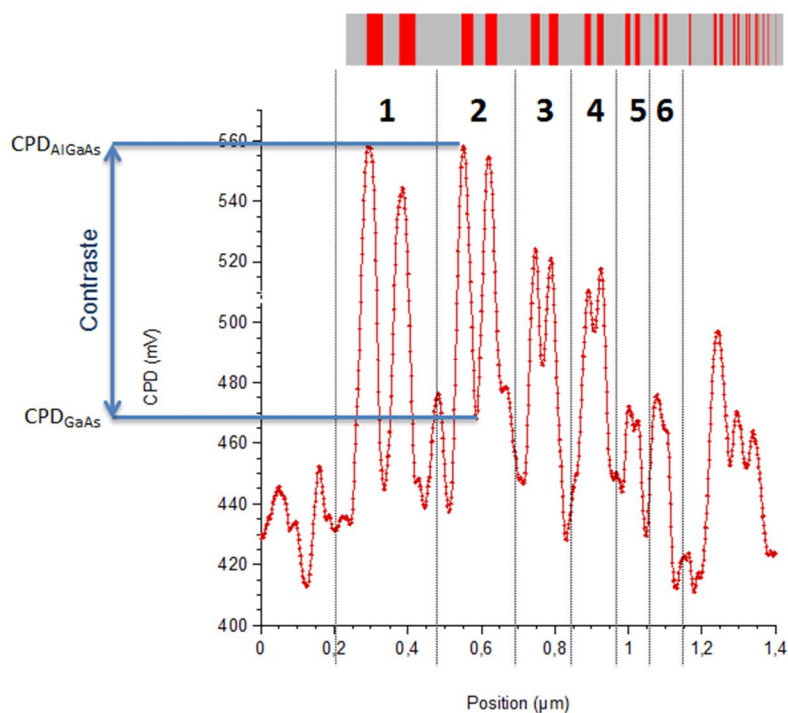


Figure 7 : exemple de section moyennée d'image de CPD prise sur la zone 2, et visualisation du contraste.

Pour un couple donné, le **contraste** est défini comme la différence entre le minimum de CPD mesuré dans le puits quantique de GaAs situé entre les deux couches d'AlGaAs, noté CPD_{GaAs} et le maximum de potentiel mesuré sur les couches AlGaAs, noté CPD_{AlGaAs} (voir Fig. 10). Il représente la capacité de notre instrument à séparer deux signaux identiques situés à des distances très proches. Un contraste nul signifie l'impossibilité de résoudre la couche de GaAs. Nous utiliserons le contraste pour commenter qualitativement nos résultats.

On définit le **contraste normalisé** comme la différence entre le contraste et la valeur maximale $\Delta = 0,45$ eV que peut prendre celui-ci. Il représente le pourcentage mesuré de la valeur théorique. Un contraste normalisé de 100% signifie que la mesure est égale à la théorie. Nous utiliserons ce paramètre pour comparer quantitativement nos résultats entre eux et avec les valeurs théoriques.

Nous allons maintenant discuter des modes et paramètres de mesure à employer pour optimiser notre mesure KFM. Nous utiliserons une pointe ElectriMulti75-G, décrite en IV.1.1.

III.2 – Préparation d'échantillon

Dans le but d'avoir une surface sans contaminant nous devons au préalable préparer la surface. Les informations du constructeur nous indiquent que le BAM-L200 est poli [7], avec une topographie inférieure à 10 nm. Mais elle est probablement contaminée, soit par un film d'eau, soit par des hydrocarbures présents dans l'air. Pour évaporer ces contaminants, nous choisissons de la chauffer à 120 °C pendant 30 min (sous ultravide). Les mesures KFM avant et après chauffage sont présentées Figure 8.

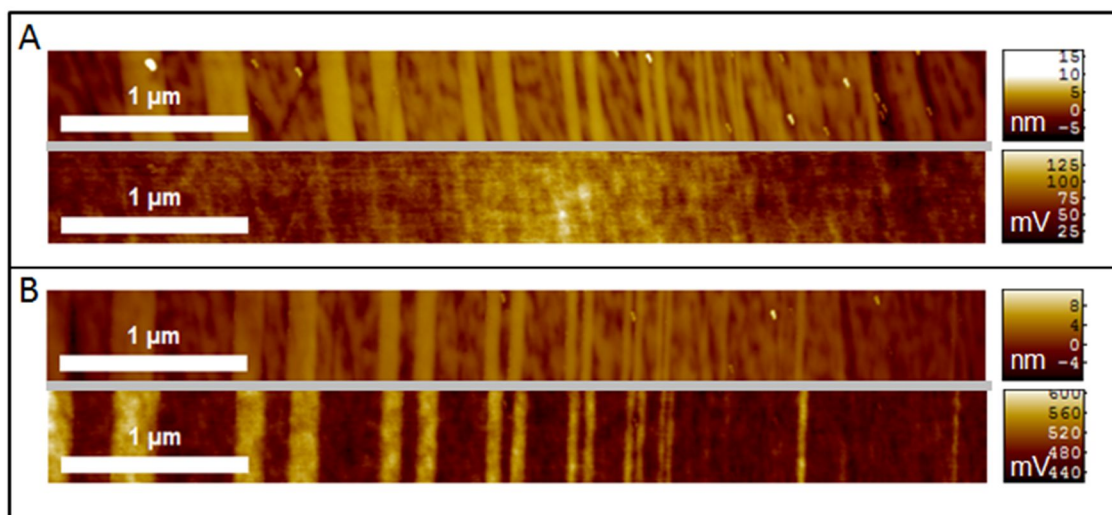


Figure 8 : mesures KFM sur la zone 1 ; A : avant chauffage ; B : après chauffage.

Paramètres d'acquisition (bleu = boucle AFM / rouge = boucle KFM) :

| Amplitude boucle AFM (nm) | Décalage de fréquence (Hz) | Mode KFM | Potentiel d'excitation (mV) | Fréquence d'excitation (kHz) |
|---------------------------|----------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| 35 | -25 | AM | 100 | 437 |

Comme on peut le constater, l'image de CPD avant chauffage présente peu de contraste entre le GaAs et l'AlGaAs. Pourtant, l'image de topographie nous montre que nous sommes sur la bonne zone. Inversement, l'image de CPD après chauffage est nette, le signal mesuré correspond au motif. Le chauffage a donc bien retiré un contaminant qui masquait le signal Kelvin.

Enfin, des mesures antérieures nous ont convaincu de rejeter l'abrasion pour cet échantillon, car le bombardement ionique a tendance à enlever plus rapidement le GaAs que l'AlGaAs (mesures non montrées ici), ce qui entraîne une révélation en surface des couches et donc la formation de topographie pouvant entraîner des artefacts dans la mesure Kelvin.

III.3 – Mode d'acquisition

Nous avons le choix entre deux modes d'acquisition KFM : AM et FM. Nous avons vu dans le Chapitre 2 que le mode FM est latéralement plus résolu que le mode AM, car celui-ci est sensible au gradient de la force électrostatique là où le mode AM est sensible à la force elle-même. Nous allons néanmoins le vérifier. La Figure 9 présente une comparaison entre une mesure AM KFM et une mesure FM KFM sur la même zone.

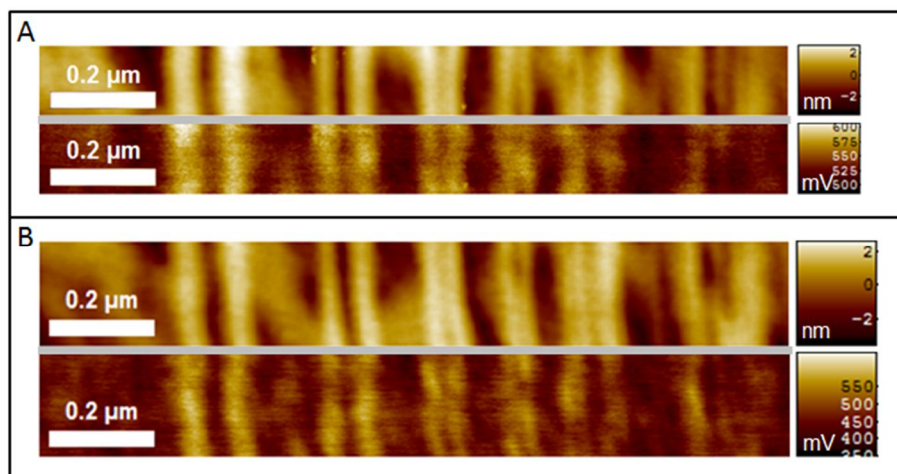


Figure 9 : mesure KFM sur la zone 2 ; A : AM mode ; B : FM mode

Paramètres d'acquisition (bleu = boucle AFM / rouge = boucle KFM) :

| Amplitude (nm) | Décalage de fréquence (Hz) | Mode KFM | Potentiel d'excitation (mV) | Fréquence d'excitation (kHz) |
|----------------|----------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| 70 | -25 | AM | 100 | 437 |
| 70 | -40 | FM | 500 | 1 |

Le motif de la zone 2 est visible dans les deux modes. L'image à elle seule ne nous permet pas de trancher, nous allons donc comparer les sections [Fig. 10].

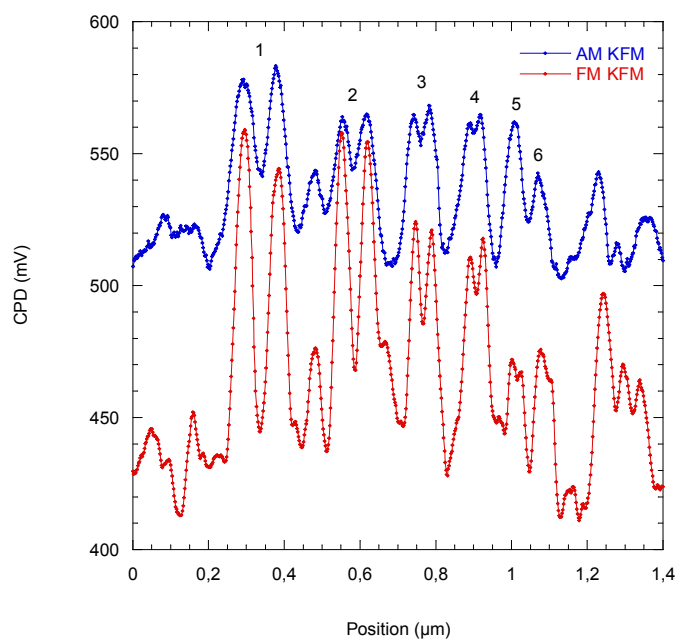


Figure 10 : sections moyennées (20 lignes) des images de CPD enregistrées en AM et en FM mode.

La comparaison des courbes AM et FM nous permet de constater que le mode FM est plus performant. Sur la Figure 10, le premier couple de couches d'AlGaAs montre un contraste de 130 mV en mode FM contre 50 mV en mode AM. De plus, les couples de couches numéro 5 et 6 ne sont plus dissociables en AM mode, alors qu'en FM mode il est toujours possible de les séparer.

Notre mesure est donc en accord avec la littérature. Pour la suite, nous n'utiliserons plus que le mode FM.

III.4 – Amplitude de vibration du levier AFM

Nous nous intéressons maintenant à l'amplitude de vibration de la boucle AFM. Celle-ci est réglée par une tension appliquée, proportionnelle à l'amplitude de vibration réelle. La méthode de Giessibl nous permet d'estimer cette amplitude mécanique à partir de notre tension de consigne (voir Chapitre 2). Nous trouvons un facteur de conversion de **0.35 nm/mV**.

La Figure 11 montre l'évolution de la résolution spatiale de nos images KFM avec l'amplitude de vibration. On rappelle qu'il s'agit de l'amplitude crête à crête.

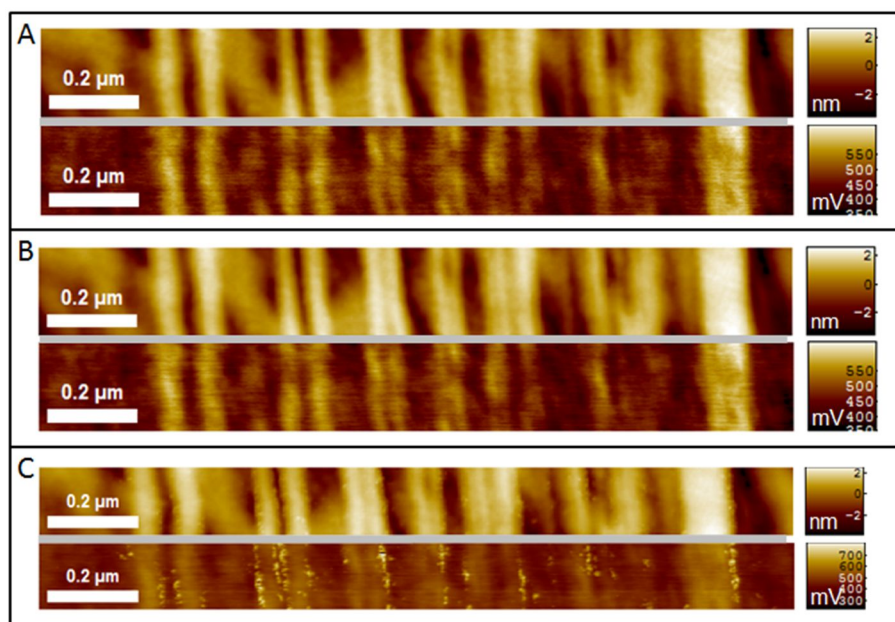


Figure 11 : Mesures KFM sur la zone 2 avec différentes amplitudes : A : 35 nm ; B : 70 nm ; C : 105 nm

Paramètres d'acquisition (bleu = boucle AFM / rouge = boucle KFM) :

| Amplitude (nm) | Décalage de fréquence (Hz) | Mode KFM | Potentiel d'excitation (mV) | Fréquence d'excitation (kHz) |
|----------------|----------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| 35 – 70 – 105 | -40 | FM | 500 | 1 |

Les sections des images précédentes sont comparées dans la Figure 12.

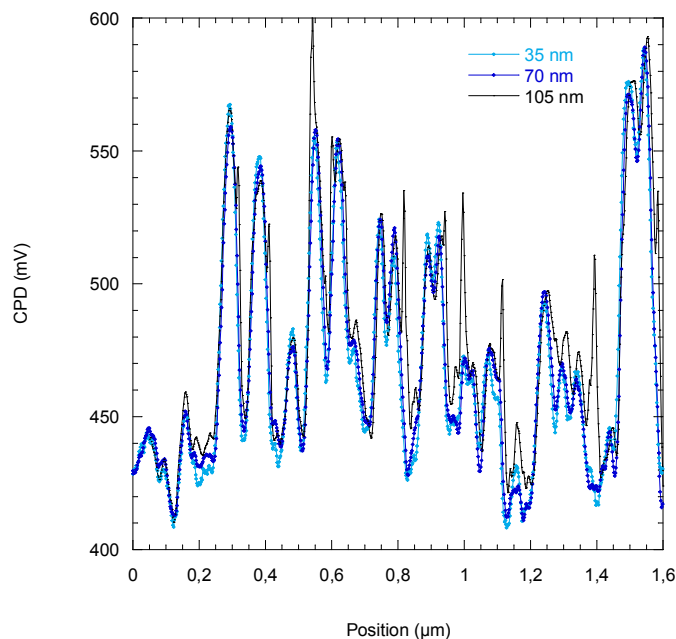


Figure 12 : sections moyennées (20 lignes) des images CPD enregistrées à 35 nm, 70 nm et 105 nm.

On constate que l'amplitude de vibration modifie très peu la résolution spatiale. Les trois courbes se superposent et montrent un contraste similaire. Nous remarquons tout de même sur la courbe à 105 nm qu'une amplitude trop importante entraîne l'apparition de pics d'instabilité.

Pour la suite de nos mesures nous garderons une amplitude de vibration de 200 mV (70 nm) pour les pointes souples (ElectriMulti75-G et NT KP).

III.5 – Décalage de fréquence

Le dernier paramètre fondamental qui nous intéressera est le décalage de fréquence, paramètre qui permet de régler la distance pointe-échantillon. Intuitivement, on s'imagine que plus la pointe est proche de la surface, plus la force électrostatique sera grande et donc meilleure sera la résolution spatiale. Ceci est vrai jusqu'à un point critique, celui où l'interaction attractive devient répulsive. A ce moment là, on sort du régime *non contact* pour entrer dans le régime *contact intermittent*, ce qui signifie dans notre cas particulier un endommagement de la pointe. L'objectif est donc de se rapprocher le plus possible de ce point critique, identifié M dans le Chapitre 2, sans le franchir. La Figure 13 montre la courbe de distance pointe-échantillon en fonction du décalage de fréquence. Le point M se trouve aux coordonnées $(\Delta f, Z) = (-90 \text{ Hz}, 5 \text{ nm})$. Cela signifie pratiquement qu'il ne faut pas régler le décalage de fréquence à une valeur plus petite que -90 Hz. Par soucis de sécurité, on ne s'approchera pas plus près que 0.5 nm de M, soit -70 Hz d'après notre courbe. La Figure 14 compare deux mesures faites à deux décalages de fréquence différents.

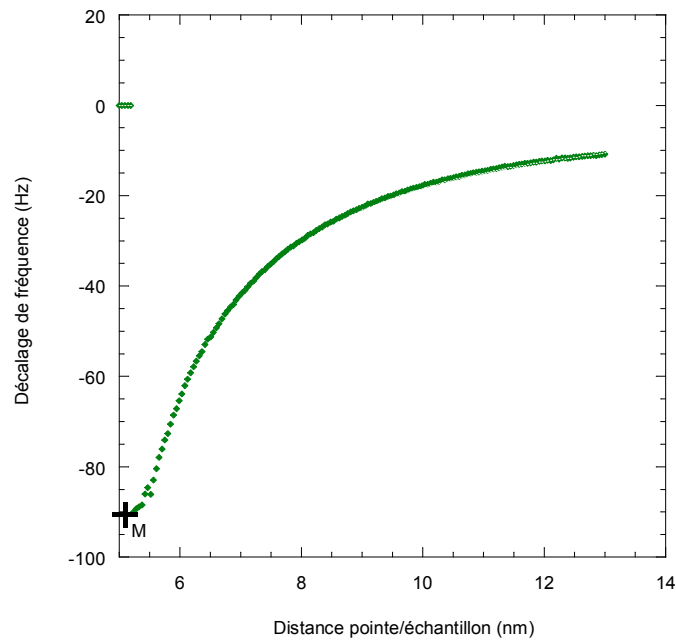


Figure 13 : courbe de calibration ; décalage de fréquence en fonction de la distance pointe/échantillon. Le point M est repéré, en accord avec les définitions du Chapitre II.

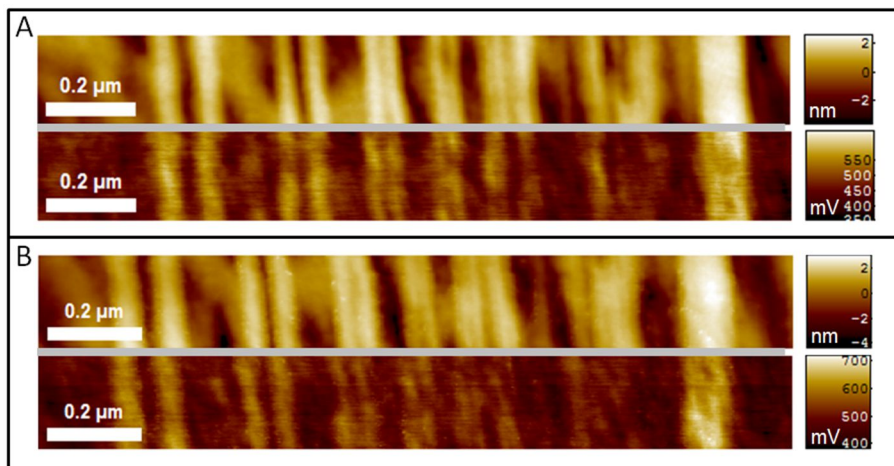


Figure 14 : Mesures KFM sur la zone 2 avec différents décalages de fréquence : A : -40 Hz ; B : -70 Hz

Paramètres d'acquisition (bleu = boucle AFM / rouge = boucle KFM) :

| Amplitude (nm) | Décalage de fréquence (Hz) | Mode KFM | Potentiel d'excitation (mV) | Fréquence d'excitation (kHz) |
|----------------|----------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| 70 | -40 ; -70 | FM | 500 | 1 |

Les sections des images précédentes sont comparées dans la figure 15.

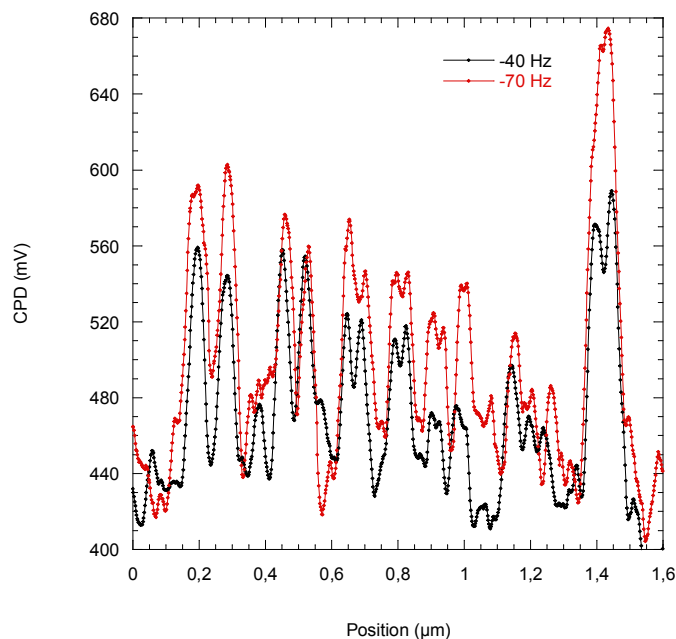


Figure 15 : sections moyennées (20 lignes) des images CPD enregistrées à -40 et -70 Hz.

La mesure réalisée avec notre paramètre optimal de -70 Hz montre plus de signal que celle réalisée avec un décalage de fréquence de -40 Hz. Le contraste, quant à lui, montre peu d'évolution.

Puisque la courbe de calibration représente théoriquement l'interaction entre deux atomes (celui situé au bout de l'apex, et son plus proche voisin sur l'échantillon), elle est différente pour chaque pointe (même deux pointes de même type), pour chaque échantillon, et peut même présenter des variations suivant l'endroit où on se trouve sur un même échantillon. Par conséquent, il n'est pas possible de définir comme pour l'amplitude une valeur de décalage de fréquence de référence. La bonne méthode est celle employée ci-dessus, à savoir enregistrer à chaque fois la courbe de calibration puis se placer à une distance connue du point critique, choisie dans notre cas à 0.5 nm. Pour toute la suite des mesures, les décalages de fréquences indiqués sont optimisés en utilisant cette méthode.

On a vu dans cette partie comment optimiser nos différents paramètres pour obtenir la meilleure résolution spatiale et le meilleur contraste. Pour la suite de l'étude, la mesure KFM de référence (pointe ElectricMulti75-G) à laquelle seront comparées les prochaines mesures est celle réalisée avec les paramètres optimaux, c'est-à-dire celle présentée Figure 14B.

III.6 – Influence de la pointe

Nous allons maintenant réaliser des mesures KFM sur le BAM-L200 avec deux autres systèmes de pointes. Nous commencerons par décrire les pointes utilisées, puis nous présenterons et comparerons les mesures entre elles. L'objectif final est d'évaluer chaque pointe et d'isoler la pointe donnant les meilleurs résultats. Comme indiqué précédemment, les paramètres de mesure sont ajustés pour obtenir le meilleur contraste.

III.6.1 – Pointes étudiées

Les spécificités techniques des différentes pointes utilisées sont indiquées dans le Tableau 4.

| | | | |
|------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Constructeur | BudgetSensors [13] | BudgetSensors [13] | Nanosensors [14] |
| Type de pointe | ElectriMulti75-G | ElectriMulti75-G | SuperSharp Silicon |
| Nom | EM75 | EM75' | SSS |
| Fréquence de résonance (kHz) | 75 | 75 | 320 |
| Constante de raideur (N/m) | 3 | 3 | 42 |
| Largeur de l'apex (nm) | 25 | 25 | 2 - 5 |
| Matériau | Si | Si | Si |
| Revêtement | Cr/Pt | Cr/Pt + surpointe W | Aucun |

Tableau 4 : description des pointes employées.

Pointe ElectriMulti75-G : (EM75) pointe standard utilisée pour les mesures KFM dans notre laboratoire. Nous la prendrons comme référence pour les tests des différents paramètres. Les résultats concernant cette pointe sont dans la partie III.

Pointe EM75 surmontée d'une surpointe : (EM75') pointe de référence EM75 sur laquelle nous avons déposé une surpointe en tungstène par procédé EBID (Electron Beam-Induced Deposition) [Fig. 16].

Pointe SuperSharp Silicon : (SSS) pointe raide à l'apex très fine destinée aux mesures AFM haute résolution.

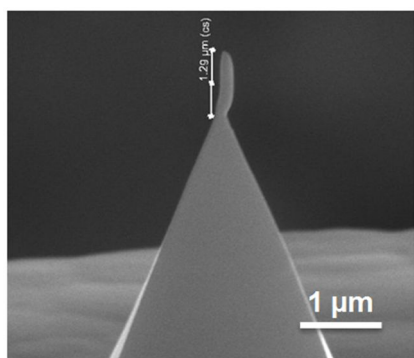


Figure 16 : image MEB de la pointe ElectriMulti75-G et sa surpointe.

III.6.2 – Mesures KFM réalisées avec la pointe EM75'

Les mesures qui suivent ont été réalisées avec la pointe EM75'. Il est intéressant de regarder comment la présence d'un objet comme une surpointe influence sur la résolution spatiale enregistrée. Les figures 17 et 18 présentent les résultats obtenus.

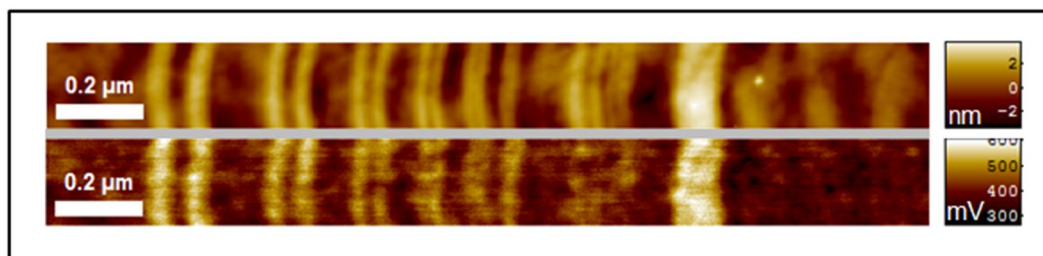


Figure 17 : mesure KFM sur la zone 2 réalisées avec la pointe ElectriMulti75-G surmontée d'une surpointe EBID.

Paramètres d'acquisition (bleu = boucle AFM / rouge = boucle KFM) :

| Amplitude (mV) | Décalage de fréquence (Hz) | Mode KFM | Potentiel d'excitation (mV) | Fréquence d'excitation (kHz) |
|----------------|----------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| 60 mV | -40 Hz | FM | 500 | 1 |

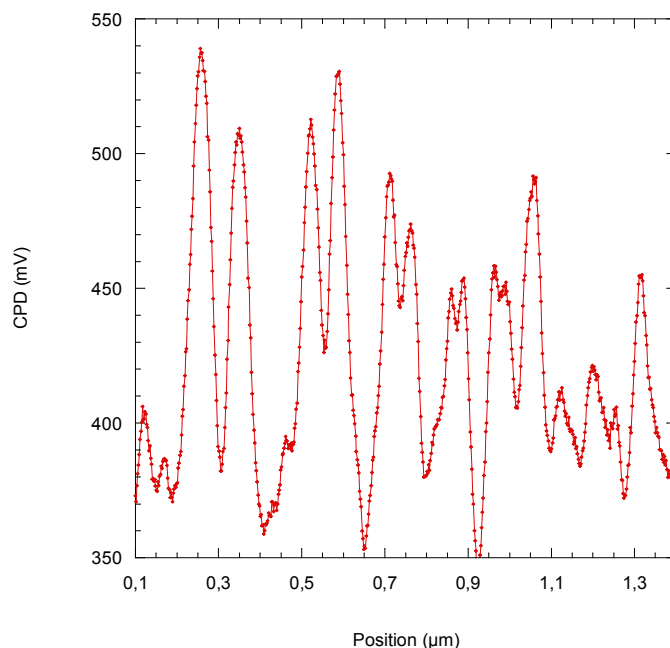


Figure 18: section moyennée (20 lignes) de l'image CPD enregistrée avec la pointe *ElectriMulti75-G* surmonté d'une surpointe EBID.

Il est difficile de dire qualitativement si la présence de la surpointe apporte une amélioration du contraste. Nous apporterons une analyse plus détaillée dans la partie IV.1.5.

III.6.3 – Mesures KFM réalisées avec une pointe *SuperSharp Silicon*

Les pointes *SuperSharp* possèdent une constante de raideur bien plus importante que notre pointe de référence (42 N/m), ce qui a pour conséquence une fréquence de résonance fondamentale plus importante (autour des 320 kHz). Cette différence de rigidité oblige à refaire la calibration de Giessibl. Nous trouvons une valeur de conversion de **0.24 nm/mV**. D'autre part, la largeur de son apex de l'ordre de quelques nanomètres permet des mesures bien plus résolues.

Les pointes *SuperSharp* sont composées de silicium, sans revêtement. Par conséquent, elles sont oxydées en surface. Nous devons donc les abraser avant toute mesure pour enlever cette couche isolante. Nous utilisons un faisceau d'argon de 5 keV, à l'intérieur duquel nous faisons tourner la pointe pour être certains de retirer l'oxyde de façon homogène. La durée complète de la préparation est de 20 min.

Les figures 19 et 20 présentent les résultats obtenus avec cette pointe.

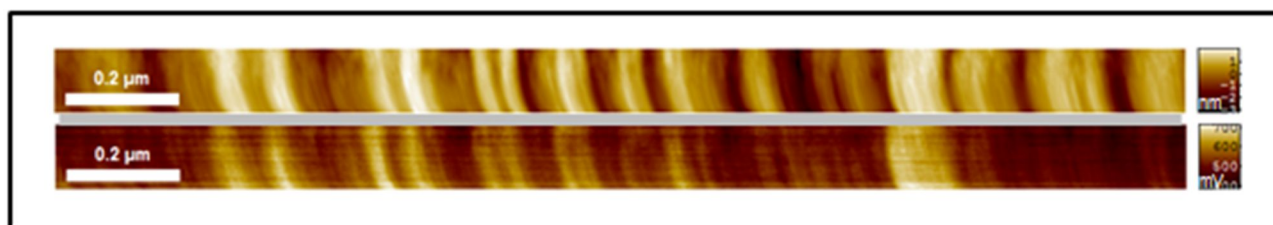


Figure 19 : mesure KFM sur la zone 2 réalisée avec la pointe *SuperSharp Silicon*

Paramètres d'acquisition (bleu = boucle AFM / rouge = boucle KFM) :

| Amplitude (mV) | Décalage de fréquence (Hz) | Mode KFM | Potentiel d'excitation (mV) | Fréquence d'excitation (kHz) |
|----------------|----------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| 800 mV | -90 Hz | FM | 3000 | 1 |

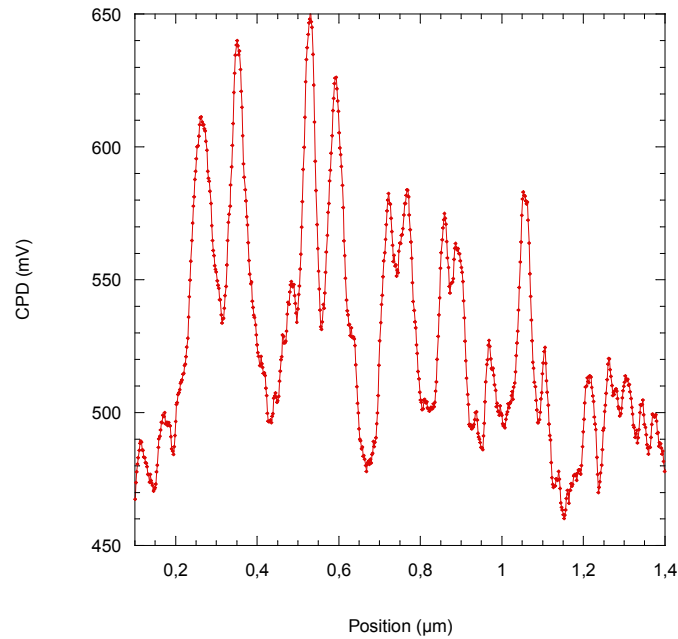


Figure 20 : section moyennée (20 lignes) de l'image CPD enregistrée avec la pointe SuperSharp Silicon

Nous constatons que le profil de mesure est assez proche des précédents profils en terme de contraste. Nous ne sommes pas en mesure, qualitativement, de parler d'amélioration de la résolution spatiale, ce qui est contraire à notre hypothèse de départ concernant les pointes SuperSharp Silicon.

III.6.4 – Interprétation des résultats

Dans cette partie, nous analyserons quantitativement les résultats obtenus avec les trois systèmes de pointes précédents. Les contrastes normalisés obtenus sont comparés dans la Figure 21.

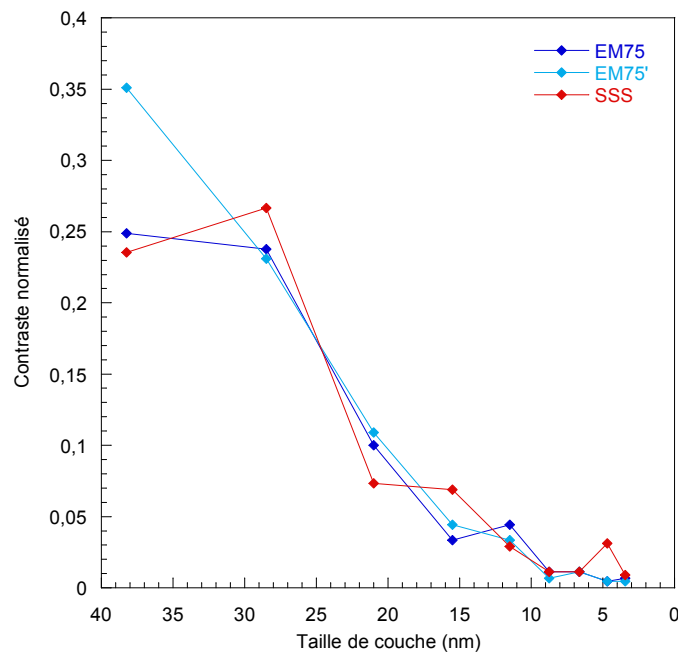


Figure 21 : contrastes normalisés des différents systèmes de pointes utilisés

La première remarque que l'on peut faire est la suivante : plus les couches sont petites et plus le contraste normalisé diminue. Cela peut s'expliquer par la résolution spatiale de notre instrument : ce dernier est de moins en moins capable de résoudre des objets de plus en plus petits. En particulier, le contraste normalisé maximal observé, sur la première couche, est de 35% la valeur théorique, ce qui signifie que même sur cette couche le pouvoir de résolution de notre technique est déjà affaibli.

Nous remarquons ensuite que ni la pointe SuperSharp Silicon ni la pointe EM75-G avec surpointe EBID ne se démarquent de la pointe de référence. Pourtant, la SuperSharp Silicon affiche une résolution spatiale supérieure pour les mesures de topographie. Ce dernier constat remet en cause notre hypothèse de perte de résolution spatiale. En effet, les trois systèmes de pointe fiables affichent exactement les mêmes résultats pour l'ensemble des couches de la zone 2. En particulier, toutes sont affectées de la même manière par la décroissance du contraste. Par conséquent, il est possible qu'un phénomène physique indépendant de notre technique soit responsable de cette perte de signal. Nous répondrons à cette question dans la partie consacrée aux simulations KFM.

IV – Simulation KFM

Dans cette partie nous développerons une méthode de simulation du potentiel de surface et du CPD, que nous appliquerons à l'échantillon BAM-L200. Le but est de chercher à comprendre si les phénomènes observés en KFM sont explicables par une perte de résolution de la technique, ou bien ont une véritable origine physique. Les simulations sont réalisées par le Dr François Triozon (CEA LETI) et le Dr Yann-Michel Niquet (CEA INAC), grâce au code **TBSIM**. [15]

IV.1 – Description de la méthode numérique employée

IV.1.1 – Méthode de simulation auto-cohérente

La méthode employée simule le potentiel électrostatique dans un environnement à trois dimensions. L'approche est semi-classique, c'est-à-dire qu'elle ne fait pas appel à l'équation de Schrödinger. Par conséquent, elle devient approximative dès que la dimension des objets simulés descend sous les 10 nanomètres.

La méthode de simulation est auto-cohérente. Cela signifie qu'elle part d'une valeur de départ arbitraire, puis converge vers une valeur finale par incrémentation, grâce à un système d'équations.

La structure en trois dimensions est simulée grâce à un maillage de points i . Le vecteur r est défini comme le vecteur possédant les coordonnées (x,y,z) dans l'espace.

Étape 1 : calcul de la charge

La charge ρ est calculée en tout point de l'espace grâce à l'équation suivante, dans le cas d'un dopage n (l'ensemble du raisonnement peut être transposé à un dopage p) :

$$n(\vec{r}) = N_c \mathcal{F}_{1/2} \left(\frac{E_f - E_c(\vec{r})}{kT} \right)$$

$$\rho(\vec{r}) = e(-n(\vec{r}) + N_d)$$

Avec :

N_c (cm^{-3})
 N_d (cm^{-3})

Densité équivalente d'états dans la bande de conduction.
 Concentration de donneurs d'électrons (correspondant au dopage)

| | |
|---------------------------------|---|
| E_f (eV) | Niveau de Fermi, choisi comme l'origine des énergies. |
| $k = 1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K | Constante de Boltzmann |
| $T = 300$ K | Température |
| $F_{1/2}$ | Equation de Fermi-Dirac, définie par : |

$$F_{1/2}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1/2}{1 + \exp(u - x)} du$$

| | |
|------------|--|
| E_c (eV) | Niveau d'énergie de la bande de conduction, défini par : |
|------------|--|

$$E_c(\vec{r}) = E_c^0 - eV(\vec{r})$$

Avec :

| | |
|-------------------------------|---|
| $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C | Charge élémentaire |
| V (V) | Potentiel électrique |
| E_c^0 (eV) | Niveau d'énergie initial de la bande de conduction (voir Etape 2) |

Etape 2 : point de départ

La valeur de départ du potentiel est choisie en fonction de la structure de l'échantillon.

Dans les matériaux, le potentiel de départ V_0 est nul.

Aux interfaces, on introduit un plan de charge d'une épaisseur égale à un point de maillage. Ce plan possède un potentiel égal à l'affinité électronique du matériau. Dans le cas d'une interface entre deux matériaux (par exemple GaAs et AlGaAs), les deux plans face à face créent une couche dipolaire d'un potentiel égal à la différence des affinités électroniques entre les deux matériaux (soit 0,53 V vu la partie II.1.2. pour GaAs/AlGaAs).

Etape 3 : incrément du potentiel

Le potentiel V et la charge calculée ρ doivent vérifier l'équation de Poisson :

En tout point de l'espace,

$$\vec{\nabla}(\epsilon(\vec{r})\vec{\nabla}V(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) = 0$$

Avec ϵ permittivité du matériau.

Dans les faits, la valeur calculée de la charge ne vérifie pas l'équation. On définit l'erreur $\delta\rho$ par :

$$\vec{\nabla}(\epsilon(\vec{r})\vec{\nabla}V(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) = \delta\rho$$

Si l'erreur $\delta\rho$ ne vérifie pas certaines conditions (voir étape 3), l'algorithme incrémente le potentiel puis reprend le calcul à l'étape 1. L'incrément δV est calculé grâce à la méthode de Newton-Raphson. On a le développement de Taylor suivant, au premier ordre :

$$\rho(V(\vec{r}) + \delta V) \approx \rho(V(\vec{r})) + \rho'(V(\vec{r}))\delta V$$

On cherche δV tel que l'erreur $\delta\rho$ soit nulle, c'est-à-dire :

$$\vec{\nabla}(\epsilon(\vec{r})\vec{\nabla}(V(\vec{r}) + \delta V)) + \rho(V(\vec{r}) + \delta V) = 0$$

$$\vec{\nabla}(\epsilon(\vec{r})\vec{\nabla}V(\vec{r})) + \rho(V(\vec{r})) + \rho'(V(\vec{r}))\delta V = 0$$

Or :

$$\vec{\nabla}(\epsilon(\vec{r})\vec{\nabla}V(\vec{r})) + \rho(V(\vec{r})) = \vec{\nabla}(\epsilon(\vec{r})\vec{\nabla}V(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) = \delta\rho$$

Il vient l'incrément :

$$\delta V = -\frac{\delta \rho}{\rho'(\vec{r})}$$

Etape 4 : condition d'arrêt

L'erreur totale E est défini par :

$$E = \frac{1}{N_c} \sqrt{\sum_i \delta \rho_i^2}$$

Où les ρ_i correspondent à toutes les charges de l'espace.

L'algorithme s'arrête lorsque l'erreur totale devient inférieure à 10^{-4} . En pratique, cela donne une incertitude sur le potentiel inférieure à 1 mV.

La simulation finale renvoie les valeurs de charge, de densité de charge et de potentiel dans l'ensemble de la structure de départ.

IV.1.2 – Calcul du CPD

Le CPD représente la différence de potentiel de contact entre une pointe et une surface. En pratique, il s'agit du potentiel minimisant la force électrostatique (dans le cas du mode AM) ou le gradient de force électrostatique (mode FM). Nous allons voir comment le calculer à partir du potentiel électrostatique en surface.

La première étape est de simuler une pointe. Celle-ci est considérée comme étant un cône terminée par une sphère. [Fig. 22] Ses dimensions ainsi que ses paramètres électriques sont choisis comme correspondant à la pointe EM75-G.

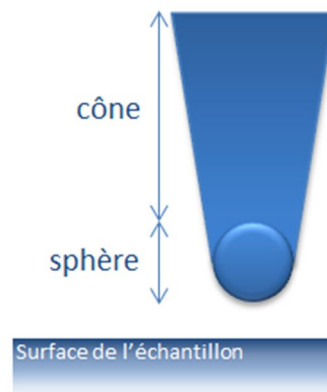


Figure 22 : description de la méthode de simulation de la pointe.

Pour une position donnée de la pointe, le potentiel électrostatique est calculé sur l'ensemble de l'échantillon grâce à la méthode précédente. La force électrostatique \vec{F} appliquée à la pointe est ensuite calculée de la manière suivante : [16]

$$\vec{F} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \iint \vec{E}^2 \overline{dS}$$

Avec :

$\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m
 \vec{E} (V/m)

Permittivité électrique du vide.
 Champ électrique

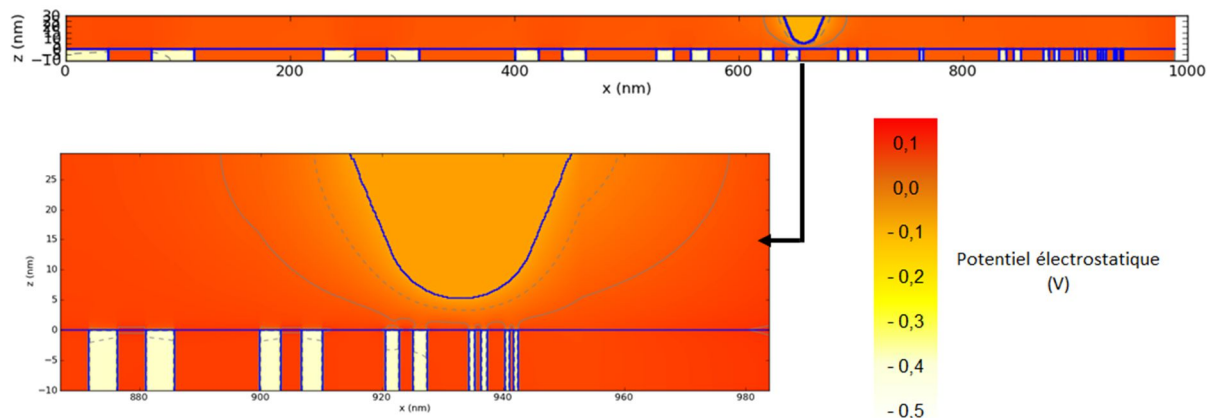


Figure 23 : potentiel électrostatique simulé dans et en dehors de la zone 2 de l'échantillon BAM-L200, avec agrandissement de la zone avoisinant la pointe.

La Figure 24 montre le CPD simulé pour différentes hauteurs de pointe z , en mode FM.

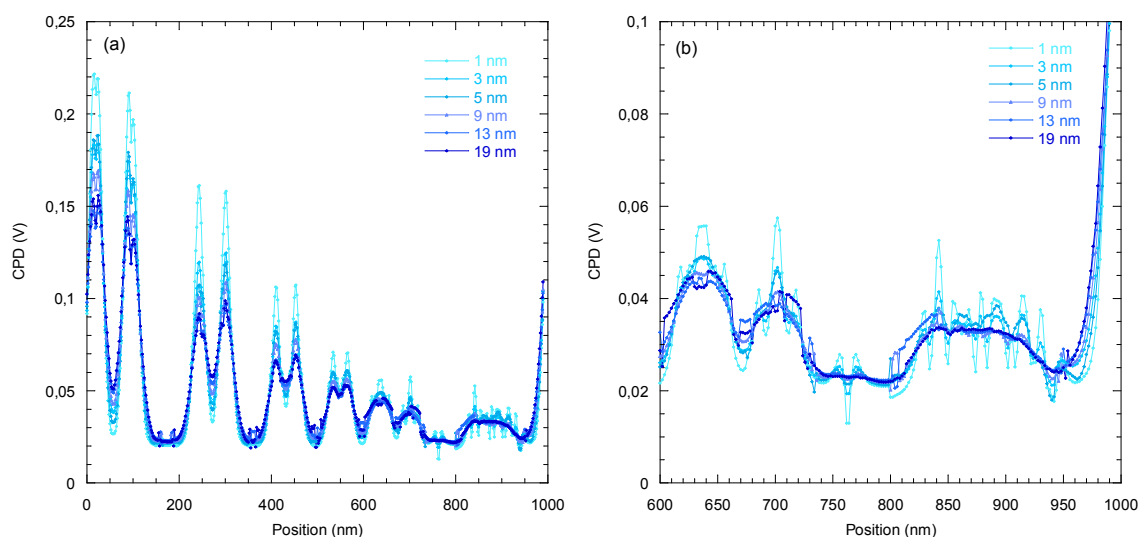


Figure 24 : (a) CPD simulé (FM) sur la zone 2 de l'échantillon BAM-L200, en fonction de la distance pointe-échantillon z . (b) Agrandissement sur la zone 600-1000 nm.

IV.2.1 – Effet de décroissance du CPD en fonction de la taille de couches

Notre première investigation concerne la décroissance du CPD avec la largeur des couches : nous avons observé ce phénomène expérimentalement, et avons d'abord pensé à une baisse de résolution spatiale. En réalité, nous constatons qu'il s'agit bien d'un effet physique, et donc que notre mesure KFM de départ était représentative de cet effet.

La Figure 25 représente le contraste normalisé obtenu sur la simulation à 3 nm – représentative de nos conditions de mesure - comparée avec les pointes EM75G (avec et sans surpointe) et SSS.

La mesure et l'expérience concordent : les contrastes normalisés présentent une forme décroissante identique avec la largeur des couches. De plus, les valeurs relatives de potentiel sont également en accord, les deux cas montrant un contraste normalisé de l'ordre de 35% pour la première couche.

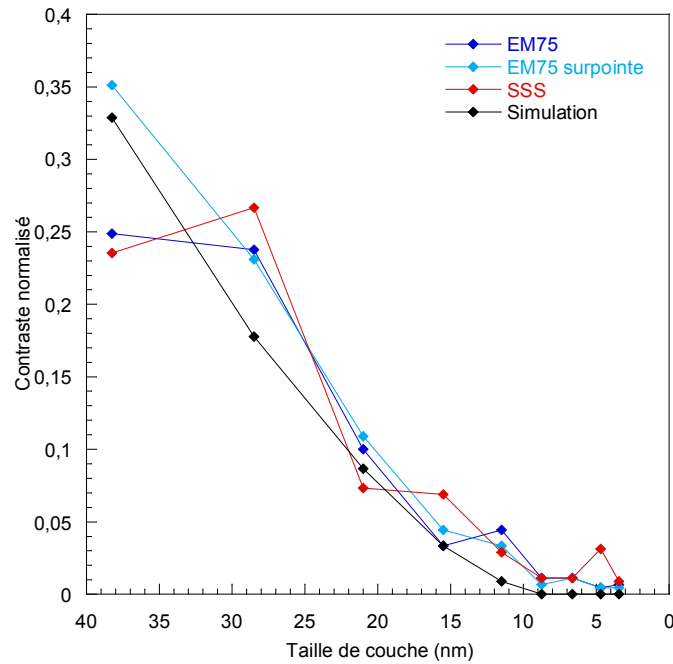


Figure 25 : Contraste normalisé des mesures KFM réalisées avec les pointes EM75G avec et sans surpointe, et SSS ; comparaison avec le contraste normalisé de la simulation du CPD à 3 nm de la surface.

Le phénomène physique responsable à la fois de cette différence, et également de la forme décroissante du contraste, est un phénomène de recouvrement de courbure de bande aux interfaces AlGaAs/GaAs. Le principe est le suivant : comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, une interface entre deux semi-conducteurs est caractérisée par une courbure de bandes. Cette courbure est due à une zone de déplétion aux interfaces, et concerne également le niveau de vide local. Par conséquent, le CPD mesuré suivra également cette courbure de bande.

Lorsque deux interfaces entre semi-conducteurs sont trop proches, les zones de déplétion, et donc les courbures de bande, se recouvrent. Il en résulte une diminution de la différence de potentiel de surface entre les deux semi-conducteurs, diminution que notre technique KFM peut mesurer, et que notre méthode de simulation peut calculer. Nous avons calculé en II.1.2 que la taille de la zone de déplétion de notre échantillon était égale à 48,5 nm, par conséquent une couche AlGaAs de taille inférieure à 48,5 nm verra les zones de déplétion situées à ses deux interfaces se recouvrir. La Figure 26 schématise ce phénomène.

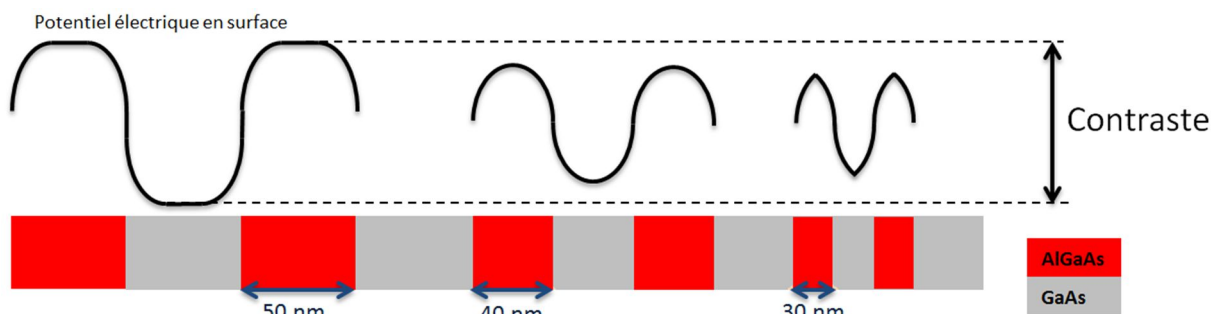


Figure 26 : schéma représentatif du recouvrement de courbure de bande, et son effet sur le potentiel de surface. Plus les couches sont petites, et plus le contraste diminue. Trois couches virtuelles mesurant 300, 200 et 100 nm d'épaisseur, sont prises comme exemple. Comme on a calculé que la largeur de la zone de déplétion était égale à 256 nm, la couche 200 nm commence à être affectée par le phénomène de recouvrement. Le potentiel électrique en surface n'est donc plus capable d'atteindre sa valeur maximale.

La première couche de la zone 2 mesure environ 38 nm de largeur (certification notée P9, voir partie II.1.1). On est en dessous des 48,5 nm, ce qui explique pourquoi le potentiel mesuré et calculé est inférieur au potentiel théorique (35%). On choisit de vérifier si la méthode de simulation utilisée est en accord avec nos valeurs théoriques. Pour cela, on applique cette méthode sur une bicouche AlGaAs/GaAs de 2 μm de largeur, présentant les mêmes propriétés que notre matériau. [Fig. 27]

Nous trouvons un potentiel maximal $\Delta' \sim 0,48$ eV et une largeur de la zone de déplétion $L' \sim 65$ nm, ce qui concorde avec les valeurs théoriques.

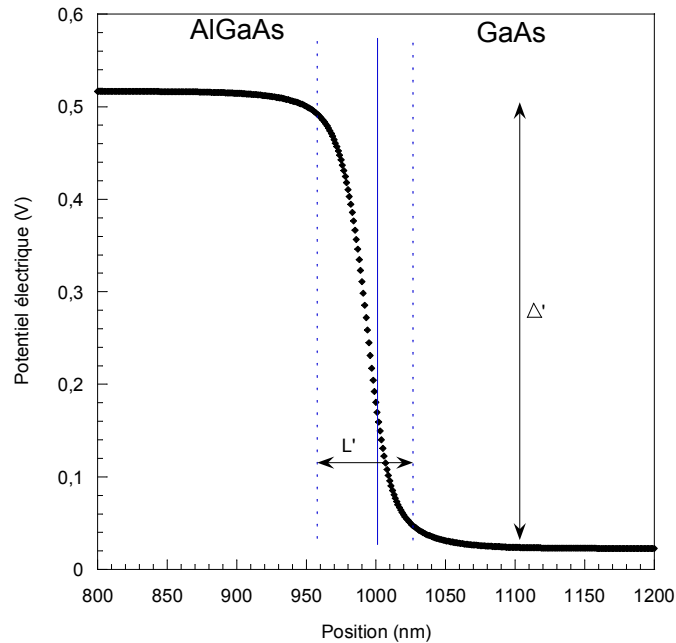


Figure 27 : simulation de potentiel électrique en surface d'une bicouche AlGaAs/GaAs $1 \times 1 \mu\text{m}$.

IV.2.2 – Effet de décroissance du CPD avec la distance pointe-échantillon

Un deuxième effet remarquable est la décroissance du CPD lorsque la pointe s'éloigne de l'échantillon. Il y a deux manières équivalentes de se représenter le phénomène :

La première est de le considérer d'un point de vue structure de bande : le CPD analysé est la différence entre le niveau de Fermi et le **niveau de vide local**. Ce dernier est donc une grandeur locale, à opposer au niveau de vide global (souvent appelé simplement niveau de vide). Plus la pointe s'éloigne de l'échantillon, et moins elle est sensible aux variations locales du niveau de vide.

La deuxième est de le considérer d'un point de vue électrostatique : le champ électrique responsable de la force électrostatique, à laquelle le KFM est sensible, est un champ de fuite ou **champ proche**. Considérons que ce champ électrique décroît exponentiellement avec la distance pointe surface. On a donc :

$$\vec{E}(z) = \vec{E}_0 \exp^{-\alpha z}$$

Avec E_0 champ électrique à l'interface (V/m) et α coefficient d'atténuation.

On sait que :

$$\vec{E}(z) = \overrightarrow{\text{grad}} V$$

Avec V potentiel électrique (V).

Le CPD est directement proportionnel au potentiel électrique V , on en déduit donc :

$$CPD(z) = CPD_{vide} + CPD_0 \exp^{-\alpha z}$$

Avec CPD_{vide} (V) valeur du CPD lorsque z tend vers l'infini (donc dans le vide) et CPD_0 valeur du CPD relatif à l'interface.

La Figure 28 représente le CPD simulé en fonction de la distance z sur la première couche de la zone 2 de l'échantillon BAM-L200.

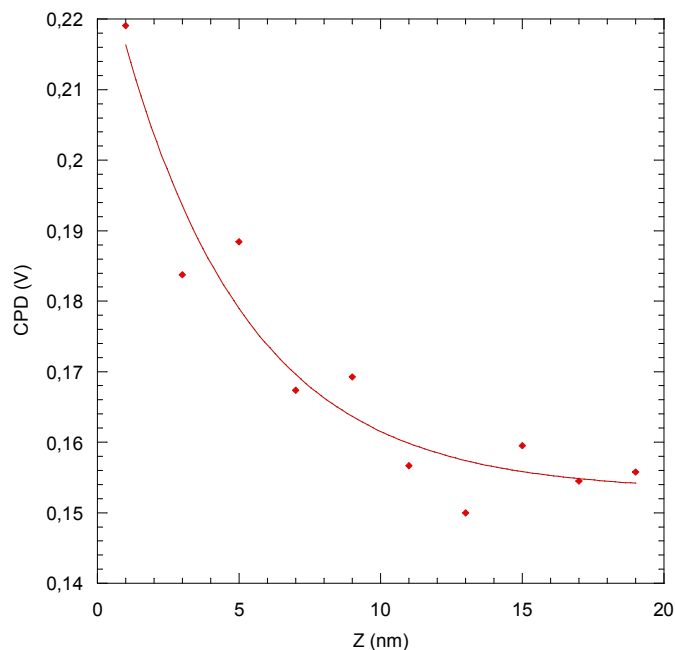


Figure 28: CPD simulé en fonction de la distance z sur la première couche de la zone 2 de l'échantillon BAM-L200. Les données sont interpolées par la fonction de décroissance exponentielle vue précédemment.

Notre modèle simple est en accord avec le CPD simulé. Les valeurs du CPD présentent bien une décroissance exponentielle avec la distance pointe-échantillon, que l'on peut interpoler. Les valeurs finales des paramètres sont les suivantes :

$$CPD_{vide} = 153 \text{ mV}$$

$$CPD_0 = 79 \text{ mV}$$

$$\alpha = 0,22 \text{ nm}^{-1}$$

En réalité, les modèles correspondant aux variations du CPD avec la distance pointe-surface sont complexes, et prennent notamment en compte la capacité créée entre la pointe et la surface. [17] Une étude plus détaillée de ce phénomène est présentée dans la thèse de K. Kaja. [18] Le terme $\exp(\alpha z)$ de notre modèle est notamment remplacé par une fonction $g_s(z)$ dépendante de la capacité.

Conclusion

Au cours de cette partie nous avons réalisé des mesures KFM sur un échantillon composé d'hétérostructures d'AlGaAs/GaAs. Notre but principal était tout d'abord de déterminer l'influence des paramètres d'acquisition et de la pointe sur la précision d'une mesure KFM. On démontre que l'amplitude de vibration AFM de la pointe n'a que peu d'influence sur la résolution finale. A l'inverse, le mode d'acquisition est prépondérant, les mesures réalisées en mode FM sont plus résolues qu'en mode AM. Enfin, les expériences montrent que plus la distance pointe-échantillon diminue, plus le contraste augmente, tant que l'on reste dans le domaine des forces attractives.

Le résultat expérimental le plus surprenant est la comparaison entre les différents systèmes de pointes. On montre qu'aucun système ne se démarque des autres. En d'autres termes, tous donnent exactement le même contraste final, qui consiste en une décroissance du signal en fonction de la taille des couches. On remarque notamment qu'une pointe n'est capable d'imager les couches les plus petites (inférieure à 10 nm).

Dans un deuxième temps, les mesures réalisées ont été comparées avec une simulation auto-cohérente du CPD. Les simulations ont permis de démontrer que la résolution spatiale finale obtenue était gouvernée par un effet de recouvrement de zones de déplétion, entraînant une courbure de bande aux interfaces AlGaAs/GaAs. Au final, la simulation concorde parfaitement avec les mesures réalisées, et démontre que le contraste obtenu, et notamment la perte de contraste sur les couches les plus minces, n'est pas due à un problème instrumental mais consiste en un phénomène physique.

Références chapitre 4

- [1] P. D. Ye, G. D. Wilk, J. Kwo, B. Yang, H. J. L. Gossmann, M. Frei, S. N. G. Chu, J. P. Mannaerts, M. Sergeant, M. Hong, K. K. Ng and J. Bude, *GaAs MOSFET with oxide gate dielectric grown by atomic layer deposition*, Electron Device Letters, IEEE **24**, 209-211 (2003)
- [2] J. C. Ferrer, Z. Liliental-Weber, H. Reese, Y. J. Chiu and E. Hu, *Improvement of the interface quality during thermal oxidation of Al_{0.98}Ga_{0.02}As layers due to the presence of low-temperature-grown GaAs*, Applied Physics Letters **77**, 205-207 (2000)
- [3] E. I. Chen, N. Holonyak and S. A. Maranowski, *Al_xGa_{1-x}As-GaAs metal-oxide semiconductor field effect transistors formed by lateral water vapor oxidation of AlAs*, Applied Physics Letters **66**, 2688-2690 (1995)
- [4] W. Yang, J. Becker, S. Liu, Y.-S. Kuo, J.-J. Li, B. Landini, K. Campman and Y.-H. Zhang, *Ultra-thin GaAs single-junction solar cells integrated with a reflective back scattering layer*, Journal of Applied Physics **115**, 203105 (2014)
- [5] K. Matsunami, T. Takeyama, T. Usunami, S. Kishimoto, K. Maezawa, T. Mizutani, M. Tomizawa, P. Schmid, K. M. Lipka and E. Kohn, *Potential profile measurement of GaAs MESFETs passivated with low-temperature grown GaAs layer by Kelvin probe force microscopy*, Solid-State Electronics **43**, 1547-1553 (1999)
- [6] M. Takashi, U. Takao, K. Shigeru and M. Koichi, *Measurement of Contact Potential of GaAs pn Junctions by Kelvin Probe Force Microscopy*, Japanese Journal of Applied Physics **38**, 4893 (1999)
- [7] M. Senoner, T. Wirth, W. Unger, W. Österle, I. Kaiander, R. L. Sellin and D. Bimberg, *BAM-L002 - a new type of certified reference material for length calibration and testing of lateral resolution in the nanometre range*, Surface and Interface Analysis **36**, 1423-1426 (2004)
- [8] M. Senoner, T. Wirth, W. E. S. Unger, M. Escher, N. Weber, D. Funnemann and B. Krömker, *Testing of Lateral Resolution in the Nanometre Range Using the BAM-L002 - Certified Reference Material: Application to ToF-SIMS IV and NanoESCA Instruments*, Journal of Surface Analysis **12**, 78-82 (2005)
- [9] N. Vorbringer-Dorozhovets, B. Goj, T. Machleidt, K. H. Franke, M. Hoffmann and E. Manske, *Multifunctional nanoanalytics and long-range scanning probe microscope using a nanopositioning and nanomeasuring machine*, Measurement Science and Technology **25**, 044006 (2014)
- [10] Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley and Sons, Hoboken (1981)
- [11] M. Levinstein, S. Rumyantsev and M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, World scientific, London (1999)
- [12] A. Marty, J. P. Bailbe and G. Rey, *Modèle analytique compact d'une hétérojonction isotype GaAlAs/GaAs*, Rev. Phys. Appl. (Paris) **17**, 453-464 (1982)
- [13] www.budgetsensors.com
- [14] www.bruckerfmprobes.com
- [15] http://imac.cea.fr/L_Sim/TB_Sim/
- [16] Ł. Borowik, *Étude de propriétés électroniques de nanostructures par microscopie à force atomique sous ultra-vide*, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille (2009)
- [17] H. O. Jacobs, P. Leuchtman, O. J. Homan and A. Stemmer, *Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy*, Journal of Applied Physics **84**, 1168-1173 (1998)
- [18] K. Kaja, *Development of nanoprobe techniques for work function assessment and application to materials for microelectronics*, Université Joseph Fourier, Grenoble (2010)

Chapitre 5

Mesures de temps de vie de porteurs par
KFM

Mesures de temps de vie de porteurs par KFM

| | |
|--|-----|
| Introduction | 127 |
| I – Mesures de temps de vie de porteurs | 128 |
| I.1 – Techniques générales de mesure de temps de vie de porteurs | 128 |
| I.1.1 - Techniques classiques | 128 |
| I.1.2 – Techniques de mesures par lumière modulée | 131 |
| I.2 – Mesure de temps de vie de porteurs à l’aide de techniques à sondes locales | 132 |
| II – Dispositif expérimental..... | 133 |
| II.1 – Montage | 133 |
| II.2 – Echantillon et porte-échantillons | 134 |
| III – Cartographie de temps de vie de porteurs sur échantillons photovoltaïques | 136 |
| III.1 – Mesures de photo voltage de surface par KFM..... | 136 |
| III.2 – Mesure de temps de vie de porteur par KFM..... | 137 |
| III.3 – Analyse de résultats | 139 |
| III.3.1 – Analyse analytique..... | 139 |
| III.3.2 – Analyse numérique | 141 |
| IV – Application des méthodes d’analyse au cas des cellules solaires | 142 |
| IV.1 – Résultats sur cellules solaires organiques | 142 |
| IV.2 – Interprétations des mesures..... | 144 |
| Conclusion..... | 146 |
| Références chapitre 5..... | 147 |

Introduction

Le temps de vie de porteurs est un paramètre fondamental pour mesurer le rendement des cellules photovoltaïques, car il représente la proportion de charges photo-générées qui seront en mesure de participer au courant électrique créé par la cellule. Ainsi, il est souhaitable d'avoir des temps de vie de porteurs importants dans les cellules solaires afin de maximiser la quantité de charges collectées au niveau des électrodes. Le temps de vie de porteurs τ , également appelé temps de recombinaison des porteurs, est défini comme la durée pendant laquelle un électron excité par de la lumière reste dans la bande de conduction avant de retomber dans la bande de valence. Le temps de vie de porteurs ne doit pas être confondu avec le temps de génération de porteurs, qui est la durée nécessaire pour amener un électron dans la bande de conduction. Ce temps est, pour la plupart des matériaux, inférieur à la nanoseconde. On considère donc en première approximation que la génération de porteurs est instantanée.

Cette quantité est difficile à mesurer localement dans les matériaux nano-structurés, dans les systèmes hybrides, les semi-conducteurs indirects à bande interdite, et les couches ultra-minces souples. Le temps de vie de porteurs se caractérise habituellement en donnant une valeur macroscopique par échantillon, en raison du manque de résolution latérale des techniques employées. Dans les matériaux nano-structurés (par exemple les cellules solaires organiques), le temps de vie de porteurs est une moyenne pondérée globale, alors que le comportement des charges dépend de propriétés électroniques locales (type de matériau, interfaces, défauts, dopage). Par conséquent, une mesure locale du temps de vie de porteurs serait idéale pour caractériser localement des cellules photovoltaïques nano-structurées ou ultra-minces.

Dans ce chapitre nous allons voir comment il est possible d'exploiter la résolution spatiale du KFM pour arriver à cartographier le temps de vie de porteurs surfacique d'une cellule solaire organique. Pour cela, nous avons dû mettre au point une nouvelle technique d'instrumentation. Nous commencerons par détailler les modifications apportées à la chambre d'analyse pour lui permettre de réaliser des mesures sous illumination. Puis, nous décrirons les techniques d'analyses développées. Enfin, nous verrons comment interpréter les résultats obtenus par notre méthode.

L'ensemble de cette étude a été réalisée en collaboration avec l'équipe du Dr Benjamin Grévin (CEA INAC).

I – Mesures de temps de vie de porteurs

I.1 – Techniques générales de mesure de temps de vie de porteurs

I.1.1 - Techniques classiques

Les techniques de mesures de temps de vie de porteurs sont fondées sur le même principe : une excitation préalable est envoyée dans la cellule de manière à générer des porteurs, puis est coupée. La décroissance de la concentration de porteurs est ensuite enregistrée via un paramètre variant en fonction de la technique. Finalement, l'analyse de cette décroissance donne le temps de vie, qui sera défini comme le temps de déclin du paramètre. Nous allons décrire brièvement les techniques les plus utilisées. Pour plus d'informations sur les techniques de mesure du temps de vie, voir [1].

Techniques de mesures optiques

Dans ce type de technique l'excitation de départ est optique, via un système de diode ou LASER. Les porteurs sont donc photo-générés.

- Mesures de photo-conductance (PhotoConductance Decay – PCD)

Le signal mesuré est la conductance (ou la résistance) d'une cellule photovoltaïque, grâce à un circuit électrique. [2] La décroissance de la conductivité peut être reliée à la décroissance du nombre de porteur via l'équation suivante :

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p)$$

Avec :

| | |
|---|--|
| σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) | Conductivité |
| $q = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C | Charge élémentaire |
| n (p) (cm^{-3}) | Concentration d'électrons (respectivement des trous) |
| μ_n (μ_p) ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) | Mobilité des électrons (respectivement des trous). |

- Mesures de courant en circuit ouvert (Short-Circuit Open Circuit Voltage Decay – SCVD/OCVD)

Le signal mesuré est le courant électrique I_{sc} traversant la cellule en circuit fermé, et le potentiel électrique V_{oc} généré par la cellule en circuit ouvert. On démontre que : [1]

$$I_{sc}, V_{oc} \propto \frac{\exp(-t/\tau)}{t^{1/2}}$$

Cette méthode n'est applicable que dans le cas d'une cellule inorganique de type diode pn. Voir par exemple le travail de Roos. [3]

- Mesure de photoluminescence (PhotoLuminescence Decay – PL)

Le signal photovoltaïque enregistré correspond à un signal de photoluminescence. Dans le travail de Parola et al., [4] il est mesuré par une technique dite de «time correlated single photon counting» (TCSPC), à l'échelle de la ps. Le dispositif mis en place permet de suivre en direct les variations temporelles d'intensité de photoluminescence en fonction de l'excitation lumineuse. [Fig. 1]

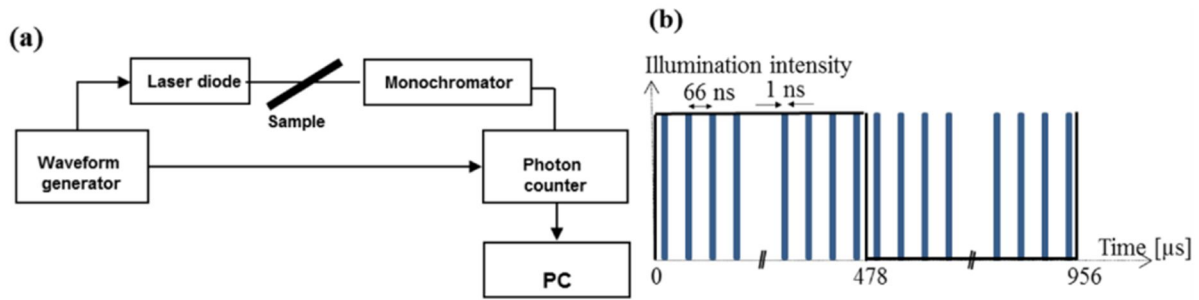


Figure 1 : (tirée de [4]) (a) schéma de fonctionnement de la technique TCSPC. (b) Principe de comptage de photons isolés. La ligne noire représente l'intensité lumineuse de la source excitatrice, les pics bleus étant les intervalles de temps pendant lesquels le détecteur de photons est ouvert.

Le temps de vie de porteur est extrait directement en interpolant la courbe de décroissance de la photoluminescence. [Fig. 2] Ici Parola et al. a utilisé ce système pour mesurer le temps de vie de porteurs caractéristique du silicium.

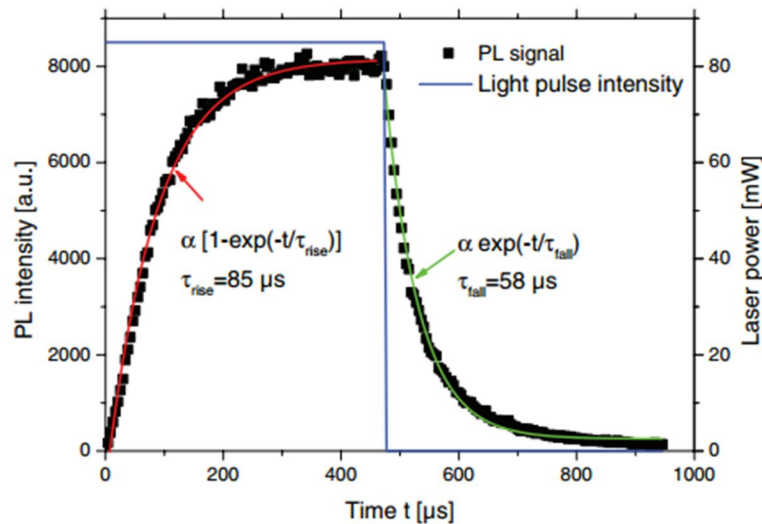


Figure 2 : (tirée de [4]) Signal de photoluminescence enregistré en fonction de l'intensité lumineuse de la source excitatrice. Les courbes rouges et vertes sont des interpolations exponentielles des données expérimentales.

Les temps de vie obtenus sont de l'ordre de la dizaine de μs sur le silicium.

- Photo-voltage de surface (Surface PhotoVoltage – SPV)

Le signal enregistré est ici le photo-voltage de surface. De la même manière que dans la Figure 2, la décroissance du photo-voltage de surface est interpolée, pour en extraire le temps de vie de porteurs.

- Absorption de porteurs libres (Modulated Free Carrier Absorption – MFCA)

Un dispositif expérimental permet de mesurer l'absorption de lumière par une cellule solaire. Cette absorption peut être reliée à la quantité de charges libres, donc sa variation permet de mesurer le temps de vie de porteurs. L'intérêt de cette technique est son aspect local. Glunz et Warta ont réalisé la première cartographie de temps de vie de porteurs à l'échelle millimétrique en utilisant la MFCA. [5] Leur dispositif expérimental leur permettait d'illuminer l'échantillon d'abord avec une lumière excitatrice, puis avec une lumière infrarouge. [Fig. 3]

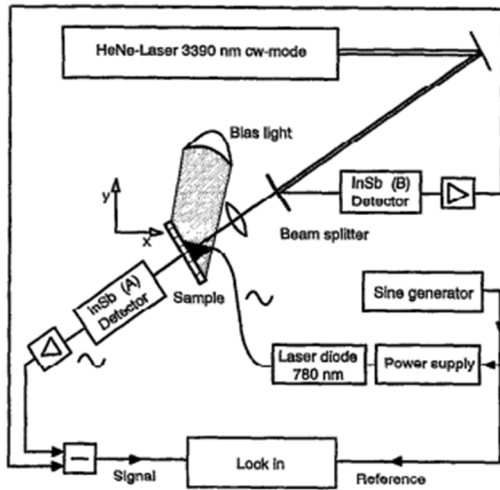


Figure 3 : (tiré de [5]) dispositif expérimental de mesure de temps de vie de porteurs par MFCA. La lumière Infrarouge traverse l'échantillon, son absorption dépend du temps de vie de porteurs.

La cartographie obtenue sur un échantillon silicium poly-cristallin permet de différencier les différents monocristaux. [Fig. 4]

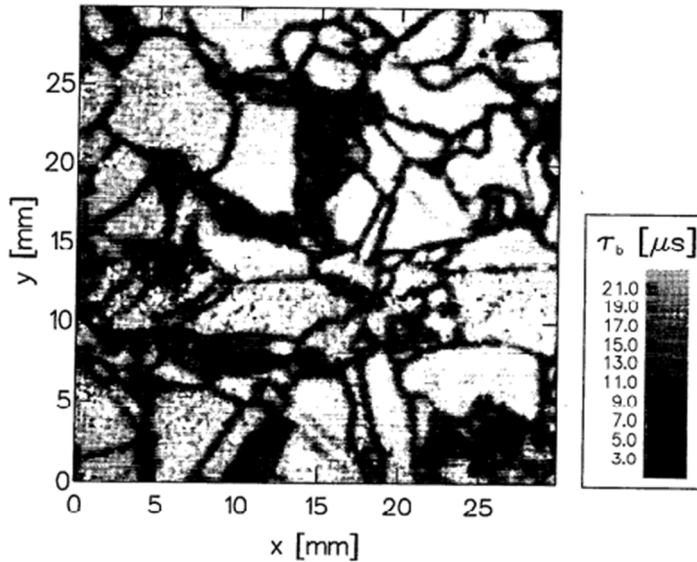


Figure 4 : (tirée de [5]) cartographie de temps de vie de porteurs.

Par la suite, notre travail consistera à réaliser une cartographie similaire, mais à l'échelle nanométrique.

Techniques de mesure électriques :

Dans ce type de technique l'excitation de départ est électrique, via un générateur.

- Mesures I/V

Ce type de mesures fonctionne sur des cellules de type diode pn. Le principe est d'enregistrer des courbes de courant en fonction de la tension appliquée. Le courant traversant une jonction pn est dépendant de la recombinaison de porteurs minoritaires, et consiste en la somme d'un courant de recombinaison dans la zone de charge d'espace, et d'un courant de recombinaison du matériau neutre. [Fig. 5]

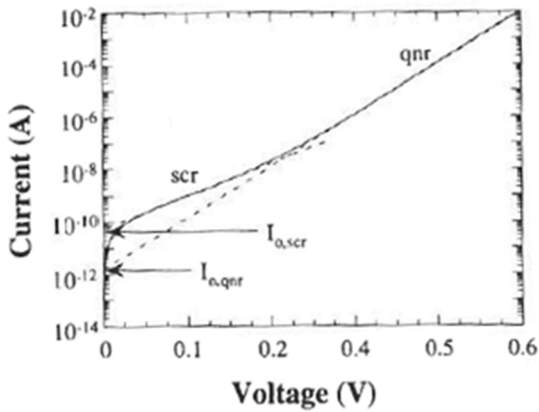


Figure 5 : (tirée de [1]) Mesure I/V réalisée sur une jonction PN silicium. Sont identifiés le courant de recombinaison de la zone de charge d'espace (scr), le courant de recombinaison de la zone du matériau neutre (qnr). Sont extrapolés le courant scr à tension nulle $I_{0,scr}$ et le courant qnr à tension nulle $I_{0,qnr}$.

On démontre que :

$$I_{0,qnr} \propto \frac{1}{\sqrt{\tau}}$$

Pour plus de détails sur la manière dont est extrait le temps de vie depuis une courbe I/V, voir [6].

- Mesure de tension en circuit ouvert

Il s'agit du même principe de mesure que la technique OCVD vu précédemment, néanmoins l'excitation consiste en l'application d'un potentiel extérieur. La diminution de la tension en circuit ouvert est enregistrée après déconnexion du potentiel exciteur. Le temps de vie de porteur est extrait de cette décroissance.

1.1.2 – Techniques de mesures par lumière modulée

Une approche différente des techniques classiques de mesure du temps de vie consiste à enregistrer un signal photovoltaïque moyenné obtenu en excitant la cellule avec une lumière modulée ou pulsée. La valeur du signal varie avec la fréquence excitatrice, aussi à partir de ces variations il est possible de remonter au temps de vie de porteurs. Ce type de mesure nécessite de posséder une source de lumière excitatrice ayant une fréquence de mesure variable, de préférence avec une plage importante, comme celle de Asakura et al. [7]

Dans ce travail, le signal photovoltaïque enregistré correspond au photo-voltage de surface mesuré par Xray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Il est déterminé en enregistrant le décalage d'énergie entre les pics XPS O, Cu, Ba dans le noir et sous illumination. Le signal moyenné de photo-voltage est enregistré en fonction de la fréquence d'excitation d'un dispositif LASER pulsé. [Fig. 6]

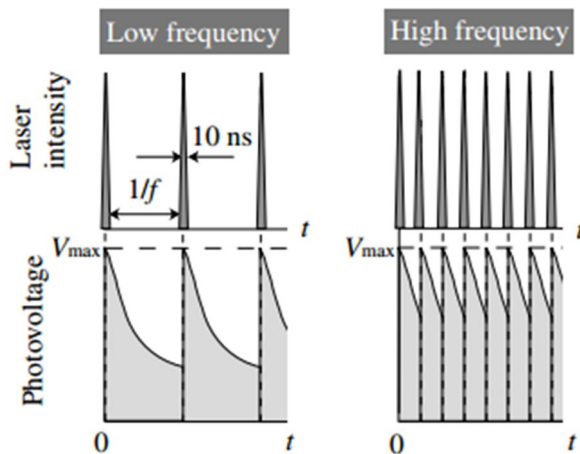


Figure 6 : (tirée de [7]) variations du photo-voltage de surface en fonction de la fréquence du générateur de lumière pulsée. L'XPS mesure une valeur moyenne de ce photo-voltage, se rapprochant d'autant de la valeur maximale que la fréquence est élevée.

Les mesures sont effectuées sur des hétérojonctions de YBCO/STO:Nb. Le temps de vie est extrait en interpolant la courbe finale obtenue par l'équation suivante. [Fig. 7]

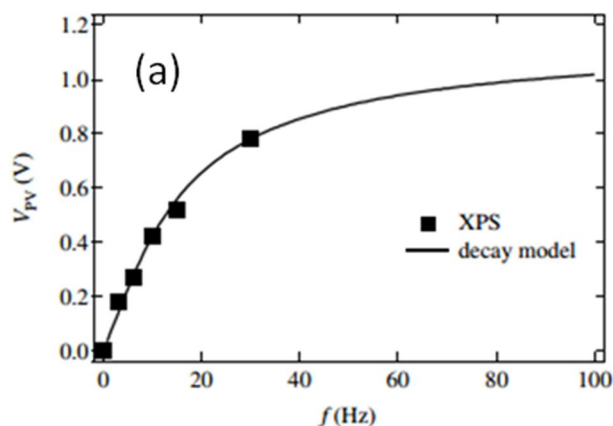


Figure 7 : (tirée de [7]) (a) variation du signal XPS mesuré en fonction de la fréquence de la lumière excitatrice. (b) Equation utilisée pour l'interpolation.

$$(b) \quad V_{PV} = f \int_0^{1/f} V_{\max} \exp(-t/\tau) dt$$

$$= f V_{\max} \tau [1 - \exp(-1/f\tau)].$$

Les temps de vie obtenus sont de l'ordre de la dizaine de ms sur ce type de cellules photovoltaïques.

I.2 – Mesure de temps de vie de porteurs à l'aide de techniques à sondes locales

Nous allons maintenant voir comment il est possible d'utiliser les techniques à sonde locale pour mesurer le temps de vie de porteurs de charges. Un des principaux groupes travaillant sur le sujet est le groupe de Ginger, [8] qui a utilisé la microscopie à force électrostatique (EFM) sur des cellules solaires organiques de F8BT:PFB. [Fig. 8] L'EFM lui permet de remonter à la photo-génération de charges en étudiant la courbe transitoire entre la quantité de charges dans la cellule dans le noir et sous illumination (méthode 1).

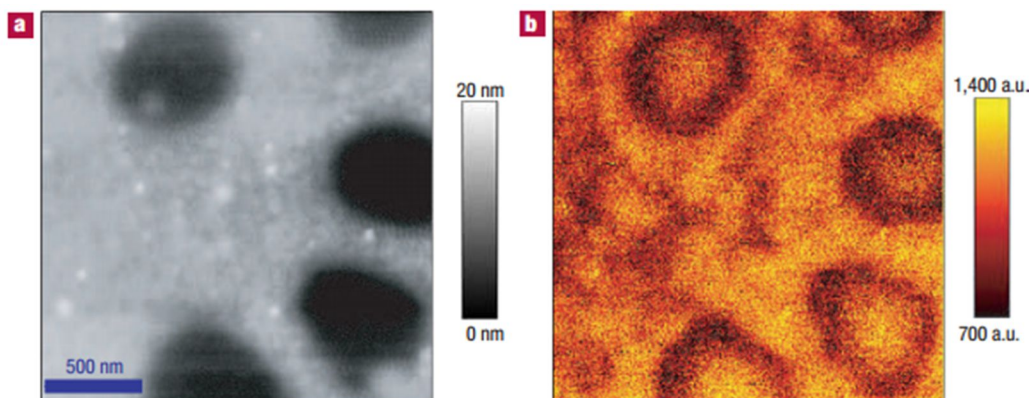


Figure 8 : (tiré de [8]) (a) Image AFM d'une cellule solaire de type P8BT:PFB. (b) Image EFM montrant la vitesse de génération de photo-charges (en moyenne de 1 kHz).

Cependant, ce système souffre de deux inconvénients: (1) La résolution latérale est d'environ 100 nm due à l'utilisation du mode AFM contact intermittent (pour la topographie) et «lift» pour l'EFM. (2) La technique employée lors de ce travail donne accès au temps de génération mais pas au temps de vie de porteurs.

La solution est d'utiliser la méthode 2, où le signal mesuré est moyenné et l'échantillon éclairé par une lumière modulée. Dans ce cas, le paramètre de limitation devient la vitesse de modulation du laser, ce qui signifie que la résolution temporelle peut descendre à l'intervalle de nanoseconde pour des fréquences d'illumination de l'ordre du MHz. La méthode de Asakura présentée précédemment a notablement été reprise par Borowik et al. [9] sur des nano-cristaux de silicium en utilisant le KFM et l'XPS. [Fig. 9] Au final, le modèle théorique interpole plus précisément les mesures réalisées par KFM que les mesures XPS.

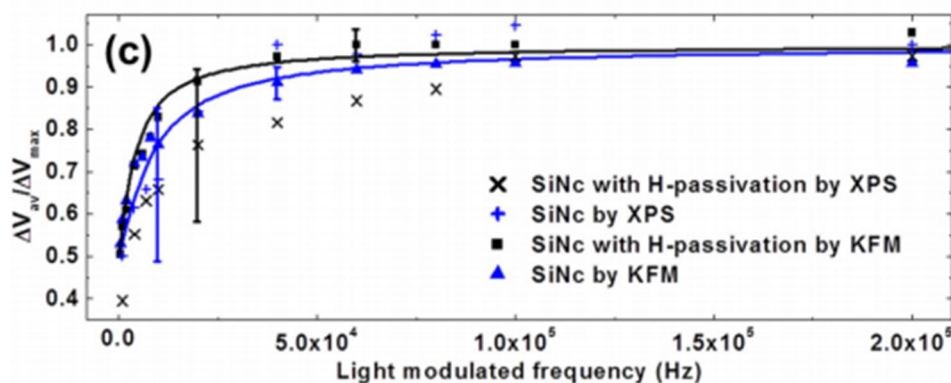


Figure 9 : (tirée de [9]) variation des signaux KFM et XPS mesurés en fonction de la fréquence d'illumination, et également en fonction de la passivation hydrogène.

L'étape suivante se présente d'elle-même. Le KFM peut mesurer tout comme l'XPS le temps de vie de porteur par une méthode de moyenne de signal photovoltaïque. Néanmoins, contrairement à l'XPS le KFM peut réaliser des cartographies. Notre but sera donc d'utiliser le KFM pour dresser une cartographie du temps de vie de porteurs, grâce à la méthode de Borowik et al. appliquée à chaque pixel d'un échantillon photovoltaïque.

II – Dispositif expérimental

Nous détaillerons dans cette partie les techniques nous ayant permis de procéder à une mesure KFM sous illumination modulée. Nous détaillerons le montage mis en place et les techniques d'analyse employées. Nous présenterons également les échantillons étudiés.

II.1 – Montage

Nous utiliserons l'Omicron XA VT AFM présenté dans le chapitre II. La première problématique a été le contrôle de la lumière arrivant sur l'échantillon. Un système de calfeutrage composé de cache-hublots noirs a été mis en place sur l'ensemble des hublots de la chambre d'analyse, permettant ainsi de disposer d'une chambre que l'on peut rendre intégralement noire, tout en protégeant l'utilisateur contre les rayons lumineux. La lumière excitatrice est apportée par un système comportant un générateur de fonction et un système LASER PiquoQuant dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 1. Ce système est fixé à l'AFM sur une platine d'alignement coulissante permettant des déplacements latéraux, offrant la possibilité de placer le spot lumineux avec précision. L'ensemble de ces dispositions techniques est exposé dans la Figure 10.

| Fréquence (Hz) | Temps de montée/descente | Fonctions | Longueurs d'onde (nm) | Puissances basses/hautes sous illumination continue (W) |
|----------------|--------------------------|----------------|-----------------------|---|
| Continu / 15 M | ~ ns | Sinus Carré | 498 (vert) | 4,4 / 10,0 |
| | ~ ns | Triangle | 657 (rouge) | 33,7 / 88,6 |

Tableau 1 : caractéristiques techniques du générateur de fonction utilisé et du système LASER

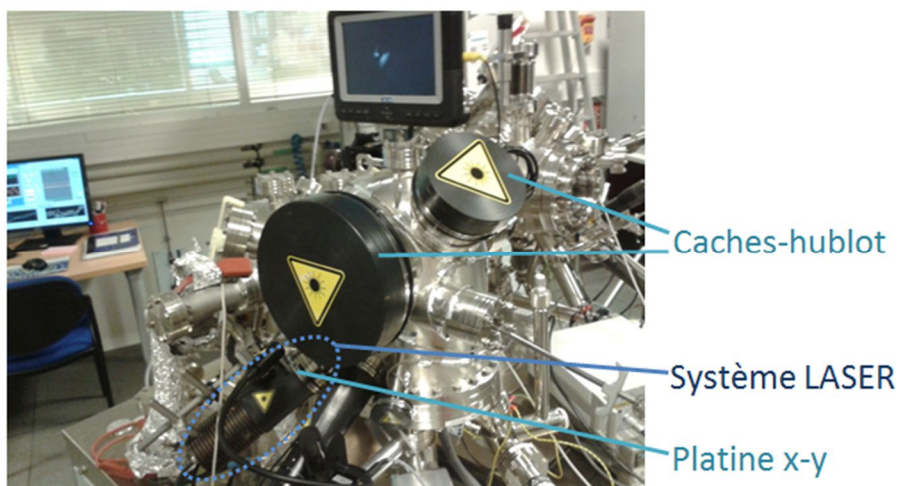


Figure 10 : Chambre d'analyse du VT AFM équipée pour une mesure sous illumination

II.2 – Echantillon et porte-échantillons

L'échantillon utilisé consiste en un mélange de polymères organiques donneur / accepteur PBTFB-C8:[70]PCBM (ratio 1:3) Poly(Bi-Thiophene-Fluorene-Benzothiadiazole) : [6,6]-Phenyl-C71-butyric acid methyl ester, [10] que nous abrègerons en PBTFB. Il a été fabriqué par l'équipe du Dr Renaud Demadrille (CEA INAC). Le spectre d'absorption de cet échantillon est indiqué en Figure 11. Au vu de ce spectre, nous constatons que pour utiliser au mieux notre échantillon nous devons l'illuminer avec une longueur d'onde comprise entre 350 et 650 nm. Par conséquent et vu le Tableau 1, nous utiliserons le LASER vert pour nos analyses.

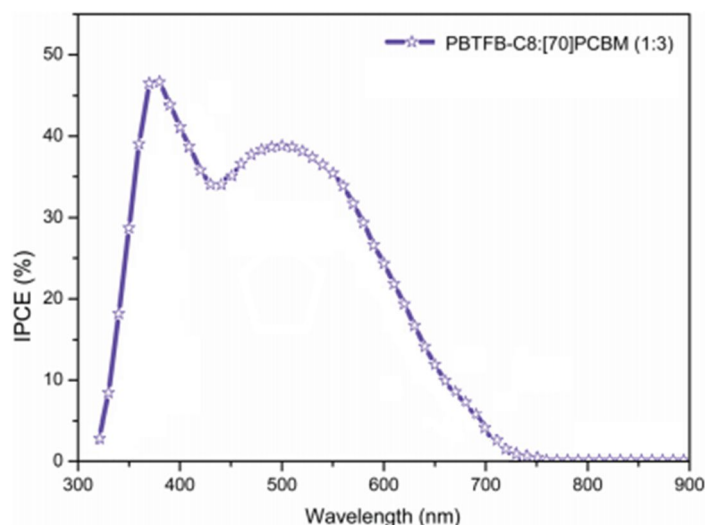


Figure 11 : (tiré de [10]) ICPE (Incident-Photon-to-Current-Efficiency) de l'échantillon PBTFB étudié.

Pour cette étude, nous avons employé un porte-échantillon spécifique inventé et fabriqué par le Dr Benjamin Grévin et le Dr Franz Fuchs (CEA INAC) [11] dont le but est de pouvoir illuminer l'échantillon sans illuminer la pointe AFM. En effet, nous avons remarqué au début de notre travail que lorsque nous réglions le spot lumineux sur la zone à analyser, une partie de ce spot éclairait inévitablement le levier. A cause des puissances lumineuses employées, cet éclairage conduisait à un échauffement et donc modifiait les propriétés physiques de la pointe et en particulier induisait un décalage de la fréquence de résonance. Ce décalage est visible notamment car il entraîne une rétractation de la pointe par rapport à la surface. [Fig. 12]

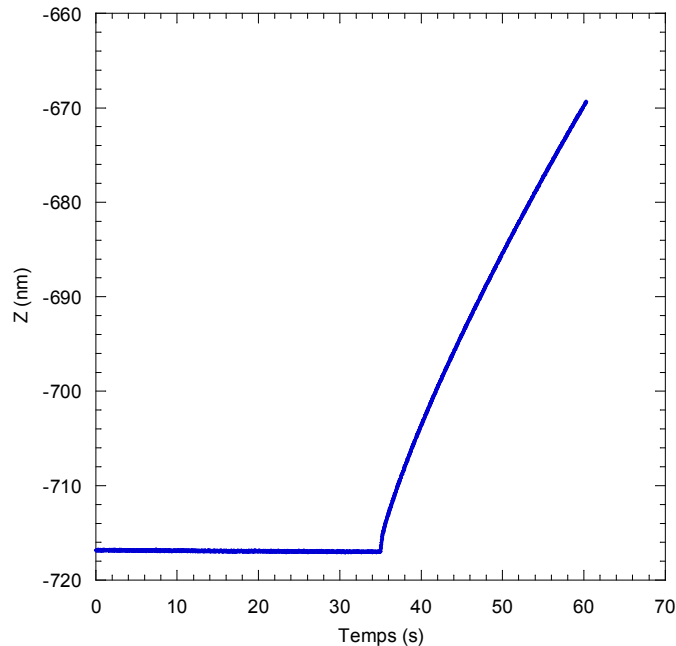


Figure 12 : courbe d'évolution de la distance z entre la pointe et la surface (voir chapitre II), enregistrée en position statique sur un échantillon référence de type HOPG. A $t = 35$ s le système LASER est allumé et dirigé sur la zone de l'échantillon située sous la pointe.

De plus, le levier projetait une ombre sur l'échantillon, précisément sur l'endroit à analyser, rendant l'illumination peu efficace. Par conséquent, le porte-échantillon utilisé emploie un système de miroir pour détourner le rayon lumineux vers l'arrière de l'échantillon. [Fig. 13] Ce faisant, la zone à analyser est illuminée mais la pointe n'est pas soumise directement au faisceau principal.

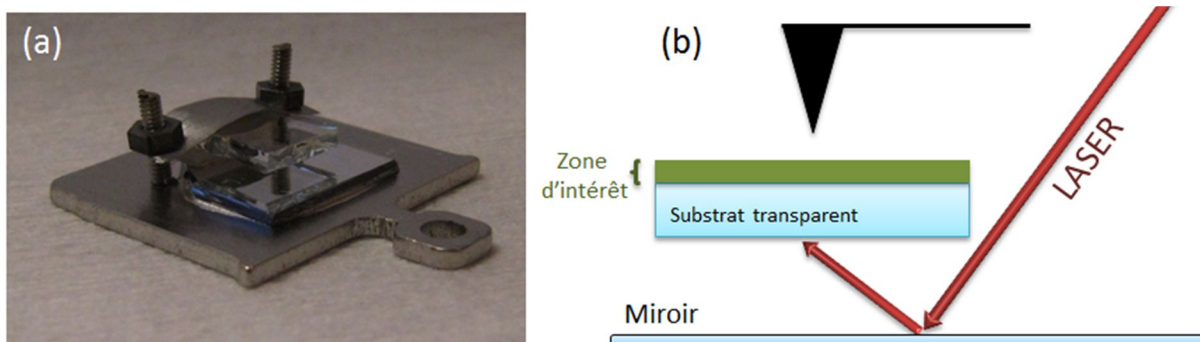


Figure 13 : (a) (tiré de [11]) porte-échantillon équipé de son système miroir. (b) Fonctionnement du système miroir permettant d'illuminer l'échantillon par la face arrière.

Néanmoins, ce type de montage ne peut fonctionner qu'avec des échantillons dont le substrat est transparent à la lumière utilisée. De plus, cela n'enraye pas complètement les effets de la lumière sur la pointe. En outre, même si le fait de ne pas être directement exposé au faisceau diminue les

perturbations, les rayons réfléchis à l'intérieur de l'enceinte provoquent toujours un léger décalage de fréquence. Avant toute mesure nous devons donc attendre, une fois le LASER allumé, que la fréquence de résonance de la pointe se soit stabilisée.

III – Cartographie de temps de vie de porteurs sur échantillons photovoltaïques

III.1 – Mesures de photo voltage de surface par KFM

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le photo-voltage de surface d'un échantillon peut s'exprimer en fonction de son travail de sortie. Plus exactement, le photo-voltage de surface est égal à la différence entre le travail de sortie d'un échantillon sous éclairage continu et le travail de sortie de cet échantillon dans le noir. Nous avons vu que le KFM est une technique dont la principale faiblesse est la difficulté de mesurer de manière absolue le travail de sortie. Dans le cas de mesures de photo-voltage, nous n'avons à réaliser qu'une mesure relative, ce qui fait du KFM un excellent candidat pour une telle étude. La méthode de mesure mise en œuvre est la suivante : nous réalisons deux cartographies KFM d'une zone de l'échantillon, une sous illumination continue et une autre dans le noir complet. Ensuite, nous soustrayons l'image prise dans le noir à l'image sous illumination. L'image finale représente le photo-voltage de surface. [Fig. 14]

Le principal avantage du KFM est sa résolution spatiale. Sur la Figure 14, on constate que certaines zones de notre échantillon ont un photo-voltage bien plus important que d'autres. Ce type d'information n'est accessible que via une technique résolue spatialement. De plus, le signe du photo-voltage est différent en fonction des zones de l'échantillon. Nous verrons par la suite que cette information est fondamentale.

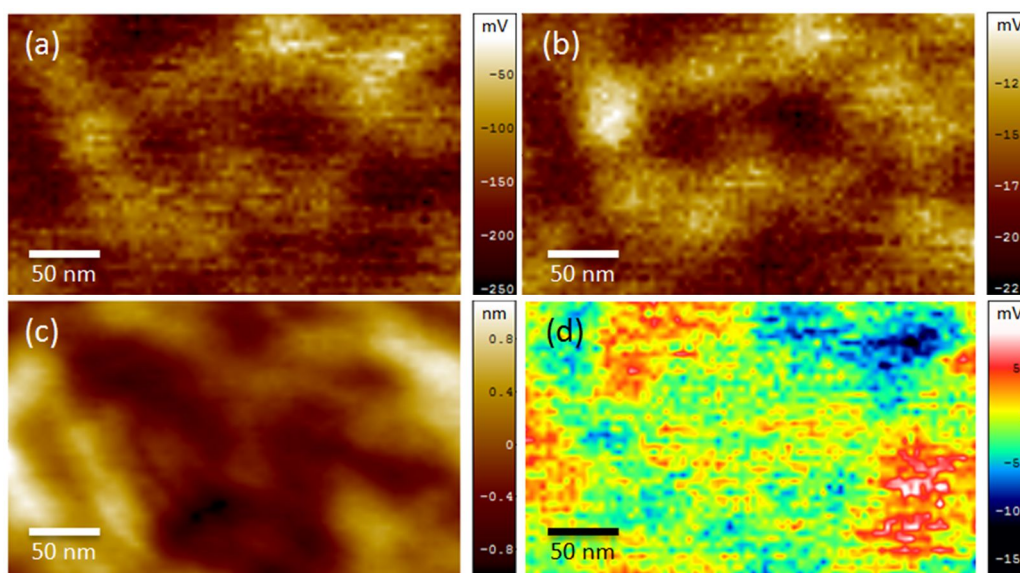


Figure 14 : mesure de photo-voltage de surface sur un échantillon PBTfB. (a) mesure KFM dans le noir complet. (b) mesure KFM sous illumination continue à 500 nm (vert). (c) topographie mesurée par AFM. (d) carte de photo-voltage obtenue en soustrayant l'image (a) de l'image (b).

III.2 – Mesure de temps de vie de porteur par KFM

La mesure du temps de vie de porteur est habituellement délocalisée, mesurée globalement pour l'ensemble de l'échantillon, là où une analyse résolue spatialement pourrait apporter beaucoup d'informations. Le principe de notre méthode est de mesurer le CPD moyenné sous éclairage modulé. Un éclairage modulé signifie que l'intensité lumineuse n'est plus continue dans le temps, mais soumise à une fonction périodique (dans notre cas un signal carré). L'évolution temporelle du CPD mesuré sur un échantillon sous éclairage modulé est exposée dans la Figure 15. En présence d'une illumination modulée à la fréquence f , le photo-voltage de surface est également modulé par la génération et recombinaison rapide des charges en surface. Si la fréquence est suffisamment importante par rapport au temps de réponse t_{rep} de la boucle Kelvin, c'est-à-dire si $1/f$ est petit par rapport à t_{rep} , alors le signal de CPD renvoyé par la boucle KFM sera une moyenne de l'ensemble des valeurs que prend le potentiel de surface pendant une oscillation complète du signal lumineux.

On considère une population n de porteurs de charge se recombinant de façon exponentielle avec le temps. On a :

$$n(t) = n_{max} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Avec :

n_{max} Nombre de porteurs de charges en condition d'illumination continue.

τ (s) Temps de vie de porteurs de charge.

Il s'agit du modèle de recombinaison standard dans les cellules solaires. [7]

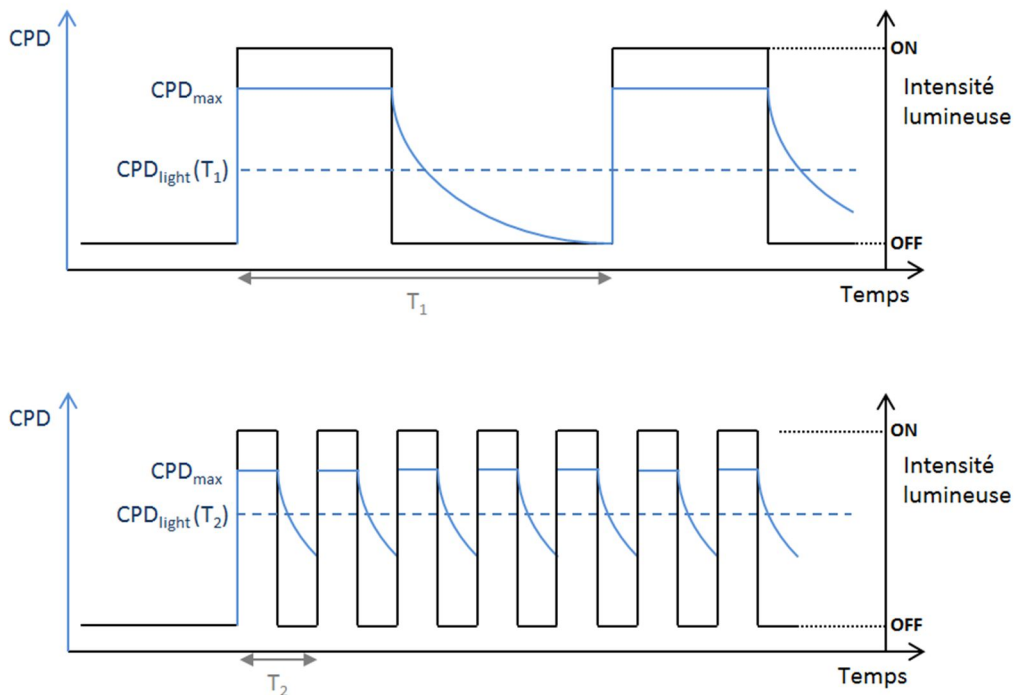


Figure 15 : principe de fonctionnement de la mesure de CPD moyennée sous éclairage modulé. CPD_{max} représente le CPD mesuré sous éclairage continu. CPD_{light} représente le CPD moyenné mesuré à une fréquence f (pour une période $T=1/f$). Lorsque le temps de réponse du KFM devient grand par rapport à T , ce dernier renvoie une valeur moyennée en fonction du temps. Dans le premier cas, pour une fréquence faible (T grand), les recombinaisons de charges dans l'échantillon aboutissent à une large variation de CPD, et donc un CPD_{light} largement inférieur à CPD_{max} . Dans le deuxième cas, pour une fréquence plus grande (T petit), les porteurs ne peuvent plus autant se recombinaison pendant un cycle. La variation totale de CPD est plus faible, le CPD_{light} se rapproche de CPD_{max} .

Pour obtenir l'expression de la quantité de porteurs de charges en fonction de la fréquence, on écrit :

$$n(T) = \frac{1}{T} \int_0^T n(t) dt$$

Avec $T=1/f$ (s) représentant une période d'oscillation.

On définit le rapport cyclique D :

$$D = \frac{T_{on}}{T}$$

Avec T_{on} correspondant à la fraction de temps pendant lequel l'échantillon est illuminé sur une période.

Il vient :

$$n(T) = \frac{1}{T} \int_0^{T_{on}} n_{max} dt + \frac{1}{T} \int_{T_{on}}^T n(t - T_{on}) dt$$

$$n(T) = \frac{T_{on}}{T} n_{max} - \frac{\tau n_{max}}{T} (e^{-\frac{(T-T_{on})}{\tau}} - 1)$$

$$\frac{n(T)}{n_{max}} = D - \frac{\tau}{T} (e^{-\frac{(1-D)T}{\tau}} - 1)$$

Le photo-voltage de surface est directement proportionnel à la quantité de charges présente en surface. Cela signifie que l'on peut écrire :

$$\frac{V(T)}{V_{max}} = D - \frac{\tau}{T} (e^{-\frac{(1-D)T}{\tau}} - 1)$$

Avec :

$$V(T) = CPD_{light}(T) - CPD_{Dark}(T)$$

Photo-voltage moyen mesuré à la fréquence $f=1/T$. On note V_{max} le photo-voltage maximum enregistré sous illumination continue pour une intensité d'illumination donnée.

Pour $T \neq 0$ on peut enfin écrire :

$$\frac{V(f)}{V_{max}} = D - f\tau (e^{\frac{D-1}{f\tau}} - 1)$$

Il est donc possible de réaliser des mesures KFM à différentes fréquences d'illumination, puis de les interpoler grâce à cette équation afin d'en extraire le temps de vie de porteurs. [Fig. 16]

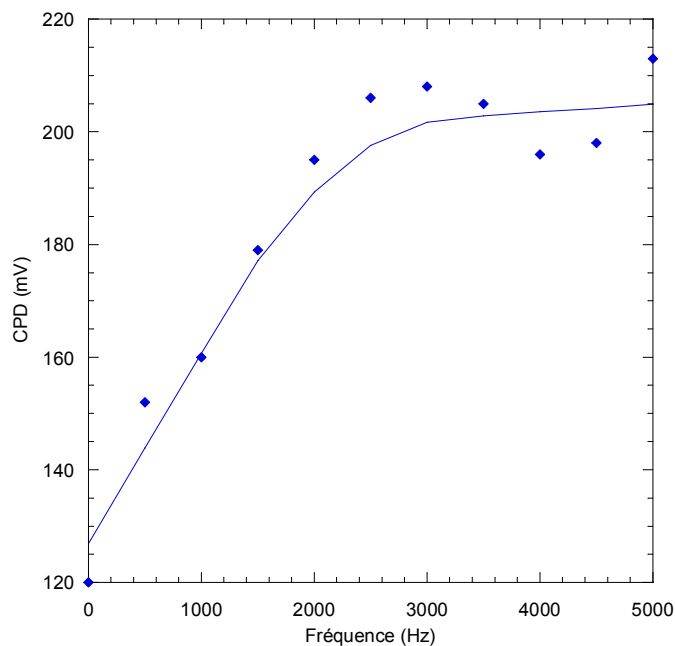


Figure 16 : courbe expérimentale de CPD mesuré en fonction de la fréquence sur un seul point de l'échantillon de PBTFB : PCBM. L'équation précédente interpole les mesures, le temps de vie extrait est de $350 \mu\text{s}$ ($\pm 10 \mu\text{s}$).

III.3 – Analyse de résultats

Ce modèle est suffisant pour permettre de réaliser des mesures de temps de vie, sur un seul point. Pour passer à la cartographie une étape de balayage est nécessaire. Tout d'abord, nous remarquons que nous avons deux solutions expérimentales :

- 1) La première consiste à réaliser un certain nombre de points de mesure à différentes positions ($x ; y$) de la zone à analyser. On obtiendrait au final une série de spectres locaux à analyser séparément pour reconstruire une image.
- 2) La deuxième consiste à enregistrer un certain nombre d'images de CPD à des fréquences différentes (incluant une image dans le noir et une sous illumination continue). On obtiendrait au final une série d'images à analyser pixel par pixel.

Dans un premier temps, nous choisissons d'utiliser la deuxième méthode, car celle-ci est plus simple à mettre en œuvre techniquement.

La série d'images doit être traitée pixel par pixel. Deux solutions s'offrent à nous : ou bien déterminer une formule de calcul de temps de vie à appliquer à la série d'images et réaliser une opération à partir de ces images (méthode analytique), ou bien utiliser une méthode de traitement informatique capable d'extraire chaque spectre et de les interpoler pour extraire le temps de vie (méthode numérique).

III.3.1 – Analyse analytique

Nous allons dans cette partie expliciter une méthode analytique à partir de laquelle il est possible d'extraire une cartographie de temps de vie de porteur en utilisant une série d'images de photo-voltage prises à des fréquences de modulation lumineuse différentes.

Nous utiliserons une méthode d'approximation de l'intégrale de V :

$$\int_0^{f_{max}} V(f)df \approx \sum_{i=1}^{i=N} V^i d_i = S$$

Avec :

- V^i (V) $i^{\text{ème}}$ point de mesure expérimental.
- $d_i = f_i - f_{i-1}$ (Hz) intervalle de fréquence défini entre les points de mesures i et $i+1$.
- f_{max} (Hz) fréquence maximale de mesure.

N représente le nombre de mesures réalisé dans la plage de fréquence comprise entre f_{min} et f_{max} .

Schématiquement, cela se traduit par approximer l'aire sous la courbe CPD = $f(f)$ de la Figure 17 par l'aire des carrés correspondants aux points expérimentaux. Il est possible d'utiliser d'autres types d'approximations, comme la méthode des trapèzes, ou bien utiliser des fonctions spécifiques.

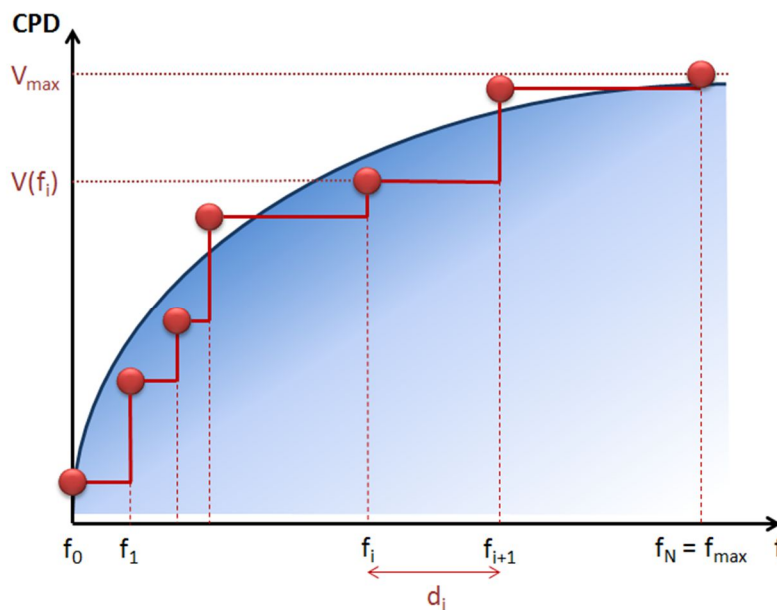


Figure 17 : illustration de la formule $\int_0^{f_{max}} V(f)df \approx \sum_{i=1}^{i=N} V^i d_i$. Schématiquement, l'aire de la courbe bleue représentant notre modèle, est approximée par l'aire des rectangles reliant chaque point expérimental, c'est-à-dire l'aire de la courbe rouge.

La somme S est par conséquent obtenue à partir des résultats expérimentaux. Le calcul de l'intégrale est détaillé dans l'Annexe 3. Nous obtenons l'équation finale :

$$V_{max} \left(\frac{1}{\tau} \left(\frac{x_0^2}{2} + x_0(D - 1) \right) + (1 + D)f_{max} - \frac{K}{\tau} \right) = S$$

$$\tau = \frac{\frac{x_0^2}{2} + x_0(D - 1) - K}{\frac{S}{V_{max}} - (1 + D)f_{max}}$$

Avec les paramètres suivants (exemple donné dans l'annexe 4 : $D = 0,5$; $x_0 = 1,4$; $K = 0,554$) on obtient :

$$\tau = \frac{-0,274}{\frac{S}{V_{max}} - 1,5f_{max}}$$

Cette formule peut être utilisée dans un logiciel de traitement d'image à partir de la somme S pour construire une cartographie de temps de vie de porteurs.

III.3.2 – Analyse numérique

Nous allons expliciter dans cette partie le principe de l'analyse numérique mise en place pour traiter une série d'images de photo-voltage.

Cette méthode consiste à écrire un programme capable d'analyser la série d'image pixel par pixel, d'approximer la courbe avec notre modèle, d'en extraire le temps de vie et de reconstruire une image de temps de vie. Nous utilisons la méthode des moindres carrés (méthode de Gauss-Newton). Le principe est le suivant :

Soit i fonctions résidus r_i définies comme l'écart entre la mesure V_i et le modèle V :

$$r_i = V_i - V(f_i, \tau)$$

Le but est de trouver τ tel que la somme des carrés :

$$SC(\tau) = \sum_{i=1}^{i=f_{max}} r_i^2(\tau)$$

Soit minimale.

En partant d'une valeur τ_0 l'algorithme procède par itération :

$$\tau_{s+1} = \tau_s + \delta\tau$$

Calcul de l'incrément $\delta\tau$:

On cherche $\delta\tau$ tel que $SC(\tau_{s+1}) = SC(\tau_s + \delta\tau)$ soit minimale, ce qui revient à dire que :

$$\frac{\partial S}{\partial \tau}(\tau_s + \delta\tau) = 0$$

On a :

$$\frac{\partial S}{\partial \tau}(\tau_s + \delta\tau) = \frac{\partial}{\partial \tau} \sum_{i=1}^{i=F} r_i^2(\tau_s + \delta\tau) = 2 \sum_{i=1}^{i=F} \frac{\partial r_i}{\partial \tau} r_i(\tau_s + \delta\tau)$$

On développe en série de Taylor :

$$\frac{\partial S}{\partial \tau}(\tau_s + \delta\tau) \sim 2 \sum_{i=1}^{i=F} \left[\frac{\partial r_i}{\partial \tau}(\tau_s) + \delta\tau \frac{\partial^2 r_i}{\partial \tau^2}(\tau_s) \right] \left[r_i(\tau_s) + \delta\tau \frac{\partial r_i}{\partial \tau}(\tau_s) \right]$$

En s'affranchissant du terme d'ordre 2 on obtient finalement :

$$\frac{\partial S}{\partial \tau}(\tau_s + \delta\tau) \sim 2 \sum_{i=1}^{i=F} \left[\frac{\partial r_i}{\partial \tau}(\tau_s) \right] \left[r_i(\tau_s) + \delta\tau \frac{\partial r_i}{\partial \tau}(\tau_s) \right] = \sum_{i=1}^{i=F} \frac{\partial r_i}{\partial \tau} r_i(\tau_s) + \delta\tau \sum_{i=1}^{i=F} \frac{\partial r_i^2}{\partial \tau}(\tau_s)$$

On en déduit donc :

$$\delta\tau = - \frac{\sum_{i=1}^{i=F} \frac{\partial r_i}{\partial \tau} r_i}{\sum_{i=1}^{i=F} \left(\frac{\partial r_i}{\partial \tau} \right)^2}$$

L'algorithme converge très rapidement. Celui-ci s'arrête lorsque la somme des carrés SC calculée à l'itération i présente une différence inférieure à 1% avec la somme des carrés calculée à l'itération $i-1$. Notez qu'un compteur est également présent pour arrêter le programme au bout de 10 itérations s'il n'y a toujours pas convergence.

L'algorithme a été implémenté grâce au logiciel **SciLab**. [12]

IV – Application des méthodes d'analyse au cas des cellules solaires

Nous avons réussi à composer une méthode permettant de construire une cartographie de temps de vie de porteur grâce au KFM. Nous allons à présent l'appliquer sur l'échantillon PBTFB.

IV.1 – Résultats sur cellules solaires organiques

Comme nous l'avons vu précédemment, pour cartographier le temps de vie de porteurs nous avons besoin de réaliser une série d'images KFM à des fréquences différentes. Préalablement, une mesure statique identique à celles réalisée par Borowik et al. [9] est menée, de manière à connaître la fourchette de fréquence sur laquelle se placer.

En raison du temps d'acquisition d'une seule mesure KFM, environ de 2 h avec nos paramètres, et de la dérive thermique inhérente aux techniques en champ proche, nous avons réalisé 11 mesures KFM sur la même zone, avec une fréquence d'illumination variant de 0 Hz (noir complet) à 5 kHz. Nous réalisons également une mesure sous illumination continue, qui nous servira à évaluer le photo-voltage de surface.

Les paramètres de cette mesure sont les suivants :

- Fréquence de résonance fondamentale du levier : 66,86 kHz
- Amplitude de vibration : 35 nm
- Décalage de fréquence : -12 Hz
- Vitesse de balayage : 100 nm/s
- Nombre de pixels : 256 x 256 pixel²
- Mode Kelvin : FM
- Fréquence de modulation : 1 kHz
- Amplitude d'excitation : 500 mV

- Longueur d'onde du LASER : 500 nm (vert)
- Puissance du LASER : 4,4 mW (faisceau millimétrique)
- Rapport cyclique : 0,5

Après enregistrement des 11 images, une zone d'intérêt de 80×80 pixel² est sélectionnée. Les images sont toutes recalées grâce à une fonction de corrélation interne au logiciel de traitement des données SPIP, [13] de manière à éviter tout artefact lié à un mauvais alignement des images entre elles. La zone d'intérêt est choisie arbitrairement, elle doit néanmoins comporter plusieurs structures visibles sur l'image KFM, et ne pas être affectée par d'éventuelles distorsions entre deux images dues aux effets thermiques de notre piézoélectrique. La Figure 18 montre le résultat de la mesure KFM réalisée sous une fréquence d'illumination de 1 kHz.

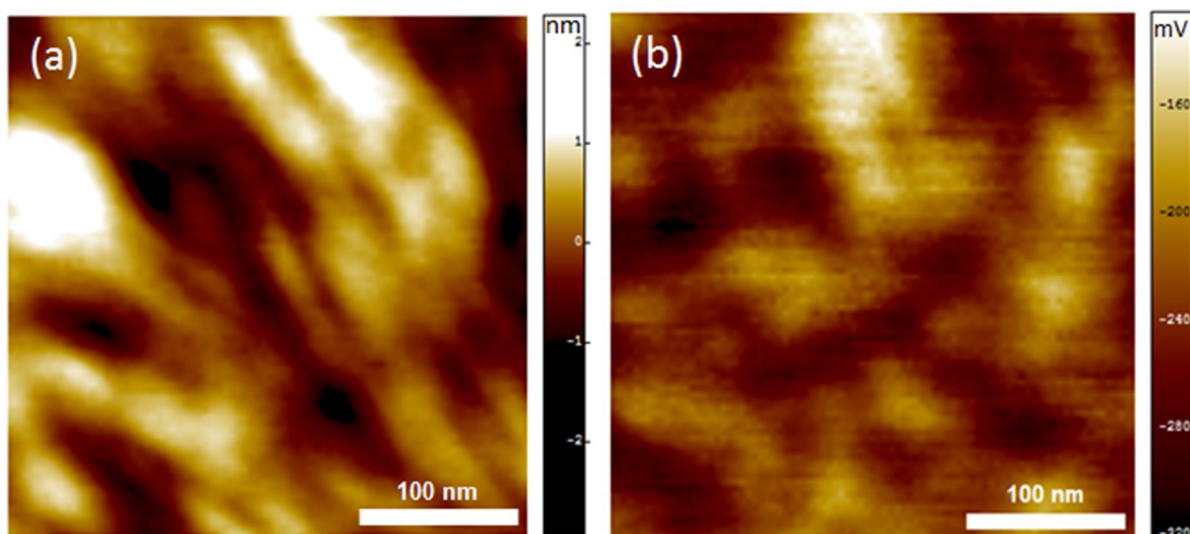


Figure 18 : (a) mesure AFM enregistrée sur l'échantillon PBTFB. (b) Mesure KFM correspondant enregistrée sous lumière modulée à la fréquence $f = 1$ kHz

Au niveau morphologique, les images KFM prises aux autres fréquences de mesure sont similaires à celle-ci. Les différences apparaissent sur le contraste entre les structures visibles, et sur les valeurs de CPD. A l'inverse, le photo-voltage de surface, calculé en soustrayant l'image KFM obtenue sous illumination continue avec l'image KFM obtenue dans le noir, est une information très utile notamment pour analyser le transfert de charges. [Fig. 19]

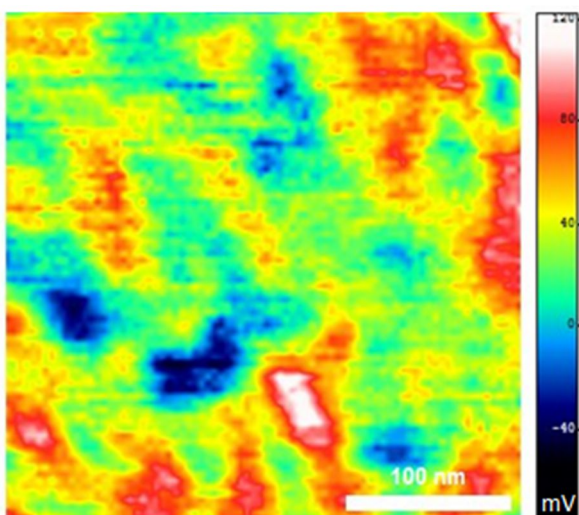


Figure 19 : photo-voltage enregistré sur la zone précédente. L'image de photo-voltage est obtenue en soustrayant l'image KFM obtenue sous illumination continue avec l'image KFM obtenue dans le noir.

On constate plusieurs domaines sur cette image, certains possédant un photo-voltage positif, d'autres négatif. Nous verrons dans la partie interprétation comment il est possible d'utiliser cette image pour séparer les éléments donneurs d'électrons des éléments accepteurs.

La Figure 20 montre le temps de vie de porteurs final calculé en utilisant les deux méthodes, la méthode analytique de la partie III.3.1 et la méthode numérique de la partie III.3.2.

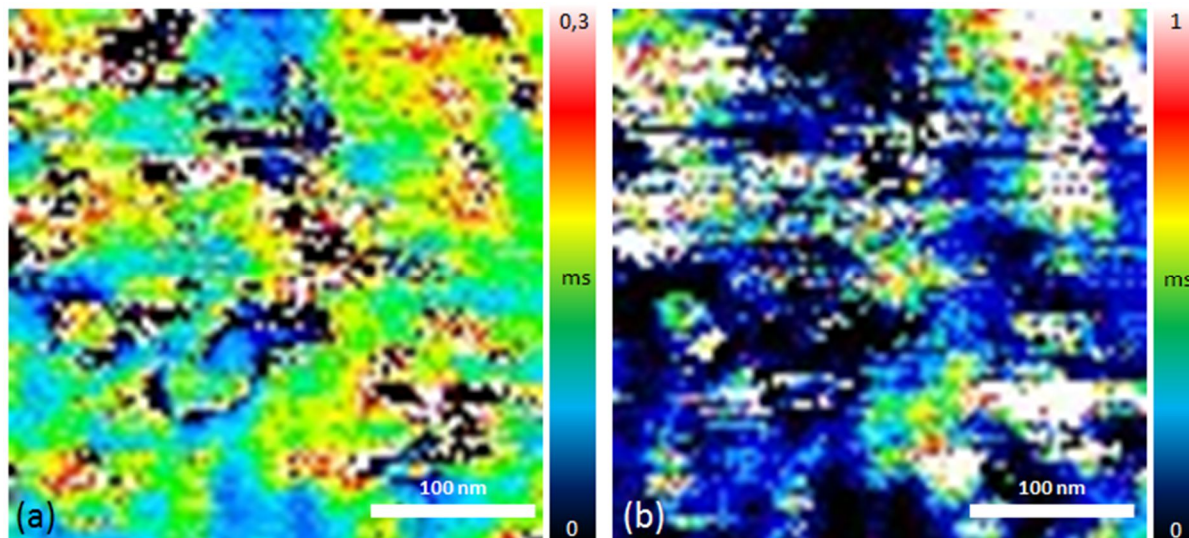


Figure 20 : cartographie de temps de vie de porteurs. (a) Réalisée par méthode analytique. (b) Réalisée par méthode numérique.

Les images montrent des temps de vie de l'ordre de la centaine de μs , ce qui est cohérent avec la littérature et les temps de vie déjà mesurés sur cellules solaires organiques. [14] Les deux méthodes sont en accord sur la majorité des zones de l'image, en particulier les variations de temps de vie de porteur sont les mêmes. De manière générale, on remarque que la méthode numérique présente des résultats plus dispersés que la méthode analytique. En d'autres termes, les résultats obtenus par méthode numérique sont en majorité entre 0 et 1 ms, là où ils sont regroupés plutôt entre 0 et 300 μs par méthode analytique.

On constate que certaines zones des deux images apparaissent bruitées. Cet effet est dû au recalage des images KFM entre elles. La dérive thermique du piezoélectrique peut entraîner des défauts d'alignements, normalement corrigés, mais également de légères distorsions entre deux images. Ce phénomène est la cause du bruit observé, et constitue une limite de la technique.

IV.2 – Interprétations des mesures

D'après le travail de Spadafora [15], les différences de signe dans le photovoltage permettent de différencier le matériau donneur de l'accepteur. [Fig. 21]

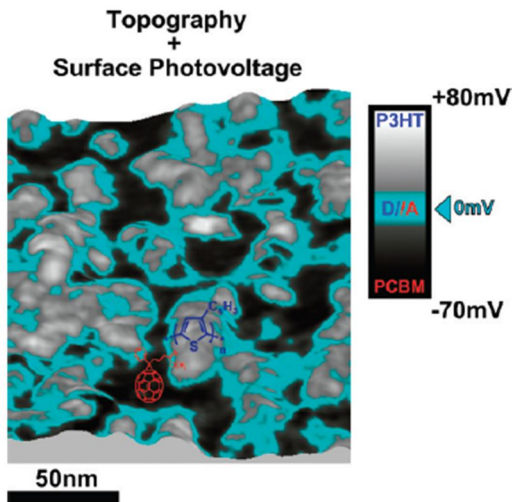


Figure 21 : (tiré de [15]) Image combinée entre topographie mesurée en AFM et photo-voltage de surface mesuré en KFM, le tout sur un échantillon photovoltaïque organique de type P3HT-PCBM. Le photo-voltage positif correspond au matériau donneur d'électrons (P3HT), le photovoltage négatif correspond au matériau accepteur d'électrons (PCBM).

Comme nous l'avons vu notre échantillon actuel montre pour certaines zones un photovoltage trop faible pour pouvoir être correctement interprété, ce qui complique l'analyse finale. Néanmoins nous pouvons, au vu de [15], classer les zones entre PBTFB et PCBM. [Fig. 22]

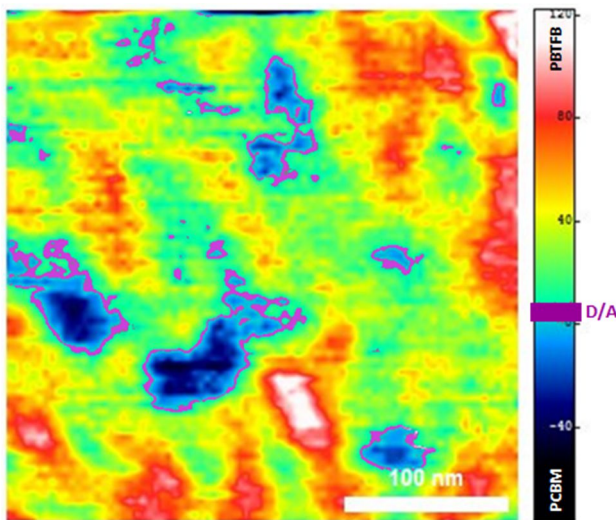


Figure 22 : Photo-voltage de surface enregistré sur l'échantillon PBTFB avec identification des interfaces donneur-accepteur en violet, et des domaines PBTFB et PCBM relativement au travail de [15].

En reportant cette information, on peut replacer les interfaces PBTFB-PCBM sur la cartographie de temps de vie. [Fig. 23]

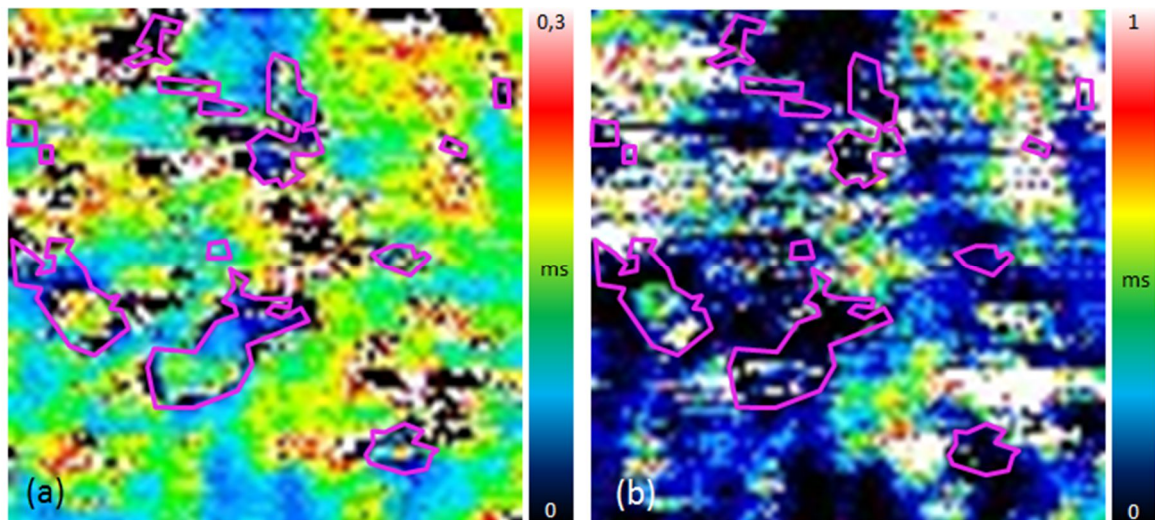


Figure 23 : cartographie de temps de vie de porteurs avec identification des interfaces entre donneurs et accepteurs. (a) Réalisée par méthode analytique. (b) Réalisée par méthode numérique.

On constate que par les deux méthodes les interfaces apparaissent en noir, c'est-à-dire avec un temps de vie de porteurs impossible à résoudre, que le traitement final ramène à 0 s. Comme la séparation des charges négatives et positives se produit sur l'interface donneur/accepteur, nous n'avons pas un changement de potentiel de surface suffisant pour y mesurer le temps de vie de porteur. Inversement, nous pouvons le mesurer facilement sur les domaines donneur ou accepteur. [Fig. 24]

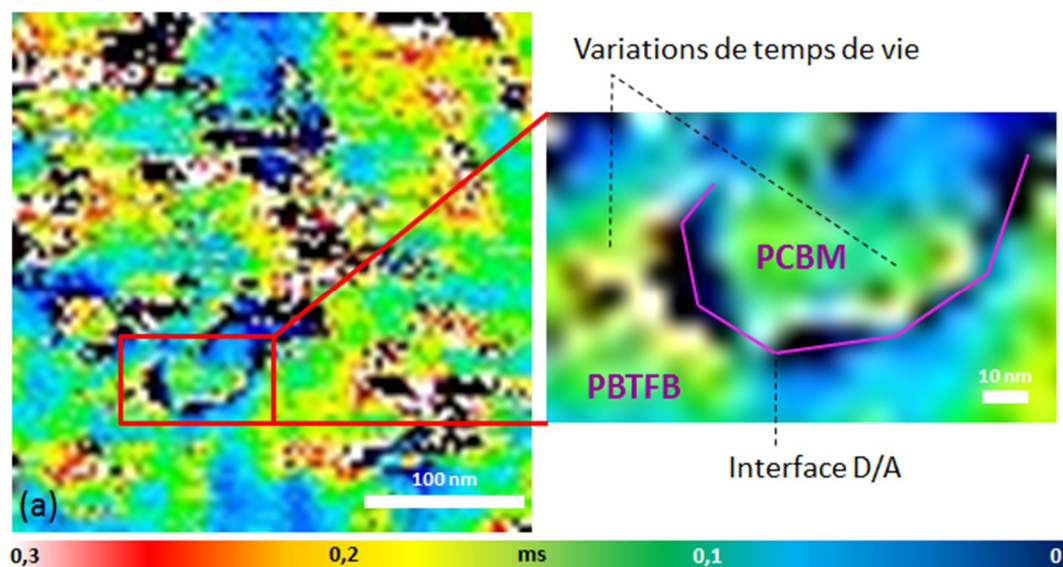


Figure 24 : isolation d'une interface donneur-accepteur, et identification des domaines donneurs et accepteurs correspondants au PBTfB et au PCBM.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons développé un instrument capable de réaliser des mesures KFM sous une illumination contrôlée, pouvant être continue ou modulée.

Nous avons ensuite mis en place un protocole permettant, grâce à plusieurs mesures KFM réalisées à des fréquences d'illumination différentes, de remonter au temps de vie de porteurs de charges.

Nous avons enfin mis en place deux méthodes d'analyse différentes, l'une analytique et l'autre numérique, pour pouvoir calculer ce temps de vie sur une image complète et ainsi réaliser des cartographies de temps de vie de porteurs à l'échelle nanométrique.

Références chapitre 5

- [1] D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley and Sons, Hoboken (2006)
- [2] A. S. F28-91, *Standard method for measuring the minority-carrier lifetime in bulk germanium and silicon*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken (1996)
- [3] O. von Roos, *Analysis of the photo voltage decay (PVD) method for measuring minority carrier lifetimes in P-N junction solar cells*, Journal of Applied Physics **52**, 5833-5837 (1981)
- [4] S. Parola, M. Daanoune, A. Kaminski-Cachopo, M. Lemiti and D. Blanc-Péllissier, *Time-resolved photoluminescence for self-calibrated injection-dependent minority carrier lifetime measurements in silicon*, Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 035102 (2015)
- [5] S. W. Glunz and W. Warta, *High-resolution lifetime mapping using modulated free-carrier absorption*, Journal of Applied Physics **77**, 3243-3247 (1995)
- [6] J. Vanhellefont, E. Simoen and C. Claeys, *Extraction of the minority carrier recombination lifetime from forward diode characteristics*, Applied Physics Letters **66**, 2894-2896 (1995)
- [7] D. Asakura, J. W. Quilty, K. Takubo, S. Hirata, T. Mizokawa, Y. Muraoka and Z. Hiroi, *Photoemission Study of YBa₂Cu₃O_y Thin Films under Light Illumination*, Physical Review Letters **93**, 247006 (2004)
- [8] D. C. Coffey and D. S. Ginger, *Time-resolved electrostatic force microscopy of polymer solar cells*, Nat Mater **5**, 735-740 (2006)
- [9] B. L. H. Lepage, N. Chevalier, D. Mariolle and O. Renault, *Measuring the lifetime of silicon nanocrystal solar cell photo-carriers by using Kelvin probe force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*, Nanotechnology **25**, 265703 (2014)
- [10] N. Delbosc, W. Z. N. Yahya, N. Lemaitre, S. Berson, F. Fuchs, B. Grevin, J. Faure-Vincent, J.-P. Travers and R. Demadrille, *Synthesis, optoelectronic and photovoltaic properties of conjugated alternating copolymers incorporating 2,1,3-benzothiadiazole or fluorenone units: a comparative study*, RSC Advances **4**, 15236-15244 (2014)
- [11] F. Fuchs, *Systèmes Modèles Donneur-Accepteur pour le Photovoltaïque Organique Étudiés par Microscopie à Sonde Locale*, Université de Grenoble, Grenoble (2014)
- [12] <http://www.scilab.org/fr>
- [13] <http://www.imagemet.com/>
- [14] T. M. Clarke and J. R. Durrant, *Charge photogeneration in organic solar cells*, Chemical reviews **110**, 6736-6767 (2010)
- [15] E. J. Spadafora, R. Demadrille, B. Ratier and B. Grévin, *Imaging the Carrier Photogeneration in Nanoscale Phase Segregated Organic Heterojunctions by Kelvin Probe Force Microscopy*, Nano Letters null-null (2010)

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé plusieurs études de caractérisation sur des matériaux en lien avec le photovoltaïque. L'objectif principal était de mesurer le travail de sortie et le temps de vie de porteurs à une échelle nanométrique, dans le but d'améliorer la compréhension des systèmes photovoltaïques actuels. Nous avons choisi deux techniques : la microscopie à force de Kelvin (KFM) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPEEM), pour leur capacité à cartographier le potentiel de surface (CPD) et le travail de sortie avec une résolution spatiale nanométrique, et une sensibilité énergétique de l'ordre du milli électronvolt.

En ce qui concerne le travail de sortie, la principale difficulté de la mesure est la dépendance de cette grandeur avec la surface, et en particulier avec la courbure de bande. Or, nos instruments de mesures utilisent des techniques d'imagerie de surface. Parvenir à remonter aux propriétés internes du matériau à partir d'une mesure de surface nécessite donc une excellente compréhension de la physique de chaque échantillon, en plus d'un contrôle rigoureux de la surface au moyen d'une préparation judicieuse.

En ce qui concerne le temps de vie de porteurs, aucun instrument n'est capable de le mesurer directement à l'échelle nanométrique. Il a donc fallu inventer une nouvelle technique de mesure, fondée sur la prise d'images KFM sous illumination, puis déterminer une méthode d'analyse des résultats. De plus, comme nous venons de l'expliquer, cette mesure nécessite de pouvoir illuminer la surface de l'échantillon, il a donc fallu élaborer un montage le permettant avec les instruments existant.

Le premier résultat de cette thèse concerne la mesure croisée KFM et XPEEM sur des hétérostructures de silicium germanium. Bon marché, abondant, robuste, possédant les bonnes propriétés semi-conductrices et un oxyde très stable, le silicium est incontestablement le matériau phare de l'électronique moderne. En ce qui concerne le photovoltaïque, le silicium est la base de la majorité des panneaux solaires commercialisés. Ceux-ci fonctionnent sur la base d'une jonction pn entre deux plaques de silicium dopés p et n, formant un champ électrique permettant de dissocier les porteurs créés par effet photoélectrique. Le germanium est quand-à-lui un ajout prometteur à l'électronique à base de silicium. Compatible avec les dispositifs existant, l'alliage SiGe possède de meilleures propriétés électroniques, en particulier une mobilité accrue des porteurs de charge. Pour toutes ces raisons, la caractérisation électrique de matériaux SiGe présente un grand intérêt. Nous avons réalisé des mesures de travaux de sortie sur une hétérostructure composée de 10 couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de composition en germanium différente. Au final, le XPEEM et le KFM se sont révélés extrêmement complémentaires, les deux instruments étant en mesure de relever la même cartographie de travail de sortie. Ce résultat est d'autant plus important que les deux techniques utilisent des concepts physiques différents pour remonter à ce paramètre fondamental. De plus, chaque technique est en mesure d'apporter une information supplémentaire, la topographie pour le KFM via l'utilisation d'une boucle AFM, et la composition chimique pour le XPEEM via l'utilisation du mode spectroscopique. Les deux techniques ont permis de mettre en évidence un phénomène de courbure de bande complexe apparaissant à l'interface entre le SiGe et l'air. Cette courbure est évolutive avec la concentration en germanium et tend à inverser le contraste énergétique normalement attendu. Une simulation du travail de sortie a permis d'identifier la cause de cette courbure, qui est une contamination au carbone préférentielle sur les atomes de silicium.

Le deuxième résultat de cette thèse concerne l'optimisation de la mesure KFM sur matériaux GaAs et AlGaAs. Les semi-conducteurs III-V, en particulier le GaAs, sont très étudiés pour leurs excellentes propriétés électroniques. Ils sont néanmoins plus chers que le silicium, et contrairement à lui ne possèdent pas d'oxyde stable à température ambiante. Cet état de fait oblige à contourner le problème en ayant recours à des alliages comme l'AlGaAs, dans ce cas pour produire des oxydes d'aluminium.

Dans le milieu photovoltaïque, les cellules solaires à base de GaAs sont les cellules actuellement les plus performantes, et ne sont freinées que par leur coût et leur difficulté de fabrication. L'échantillon dont nous disposons est un échantillon de calibration BAM-L200, composé de couches d'AlGaAs de largeur dégressives, sur substrat GaAs. Non seulement l'étude électrique de tels matériaux présente beaucoup d'intérêt, mais l'échantillon en lui-même nous offre la possibilité de réaliser une étude complète de l'influence des paramètres d'acquisition sur la résolution spatiale en KFM. Au final, nous avons étudié l'influence du mode KFM, de l'amplitude de vibration de la boucle AFM, de la distance pointe-échantillon, et de la nature de la pointe utilisée. L'ensemble de cette étude nous a permis d'optimiser notre technique KFM pour pouvoir réaliser les images les plus détaillées. De plus, nous avons révélé un phénomène de diminution du contraste KFM en fonction de la taille des couches, phénomène que nous ne pouvions expliquer expérimentalement. Nous avons donc eu recours à une simulation du potentiel de surface qui a démontré que ce phénomène était dû à la physique de l'échantillon, en particulier au recouvrement des zones de déplétion aux interfaces GaAs/AlGaAs, entraînant la création d'une courbure de bande diminuant notre contraste final.

Enfin, le dernier résultat de cette thèse concerne l'établissement d'une méthode de cartographie de temps de vie de porteurs, en utilisant les techniques d'imagerie du travail de sortie. Le temps de vie de porteurs représente le temps pendant lequel un électron photo généré existe, avant sa recombinaison avec un trou. Dans un semi-conducteur ce temps est très court, car un électron généré reste lié à son trou par l'interaction électrostatique. En revanche, dans une cellule solaire, le mécanisme de séparation des charges mis en œuvre – jonction pn pour un semi-conducteur ou mélange donneur-accepteur pour une cellule organique – permet de dissocier les deux porteurs lors de leur génération. Donc le processus de recombinaison, en particulier le temps d'existence des porteurs, va dépendre des propriétés intrinsèques du matériau. Notamment, la présence d'impuretés agissant comme des pièges influe grandement sur le temps de vie de porteur. Au final, ce paramètre est une représentation physique de la qualité d'une cellule solaire, sa détermination est donc primordiale. Pour le mesurer, nous avons modifié le montage du KFM pour inclure un dispositif d'illumination monochromatique. Ce dispositif peut notamment envoyer de la lumière modulée en fréquence, ou bien continue. Il est également possible de calfeutrer complètement la chambre d'analyse pour réaliser des mesures dans le noir total. Une méthode a été développée : les mesures KFM réalisées à des fréquences d'illumination différentes peuvent être interpolées par une équation de décroissance exponentielle. De cette interpolation est extrait le temps de vie. Cette technique est appliquée sur des séries d'images KFM, qui devront être résolues point par point. Pour cela, deux méthodes d'analyses ont été développées : une méthode analytique brevetée consistant à déterminer une approximation du temps de vie en fonction de la somme des images enregistrées, permettant d'obtenir une image de temps de vie grâce à un logiciel de traitement d'images, et une méthode numérique réalisée sous SciLab, reconstituant pixel par pixel chaque spectre pour pouvoir en extraire le temps de vie. Les méthodes ont été testées sur un échantillon organique de PBTFB-PCBM, et on a pu démontrer que les deux méthodes donnaient des résultats similaires. En outre, la cartographie permet de séparer les domaines donneurs et les domaines accepteurs, et montre que le temps de vie de porteur est plus important aux interfaces donneur/accepteur qu'à l'intérieur des domaines.

Plusieurs perspectives se dégagent de ce travail. Tout d'abord, le montage réalisé dans le KFM peut être adapté au XPEEM, de manière à pouvoir réaliser des images de temps de vie similaires et les comparer. Ensuite, le principal problème de la méthode à plusieurs images est le recalage des images entre elles, souvent légèrement décalées à cause de la dérive thermique. Ce problème peut être contourné en enregistrant les spectres de CPD en fonction de la fréquence pour chaque point de mesure, plutôt que plusieurs images à des fréquences fixes, le tout permettant de limiter les aberrations lors de la construction de l'image et donc augmenter la résolution spatiale. En ce qui concerne l'échantillon, nous savons maintenant que le PBTFB-PCBM n'est pas un type de cellule solaire très performant. Nous l'avons observé lors de nos analyses : les valeurs de photo-voltages de surface sont assez faibles, ce qui augmente la difficulté de l'interpolation. Pour des résultats plus probants, il conviendrait d'utiliser d'autres types de mélanges plus performants, voire d'autres types de cellules comme par exemple des jonctions pn.

Au final, ce type d'analyse permet de remonter à la qualité de la cellule solaire à l'échelle nanométrique. Cette information est capitale, car elle apporte une information détaillée sur l'homogénéité des mélanges donneurs/accepteur, la capacité des matériaux choisis à transmettre les charges générées, la présence de défauts. Lors de la réalisation d'une cellule solaire, on choisit des matériaux et des conditions de fabrication (température de dépôt, de recuit, épaisseur des couches, etc), mais on avait jusqu'à présent pour vérifier l'influence de ces paramètres que des informations globalisées. Grâce à une cartographie nanométrique du temps de vie, on est capable de mesurer directement l'influence des paramètres de fabrication sur la structure interne du composant, et donc, en réalisant un plan d'expérience judicieux, de remonter à l'influence exacte de chacun de ces paramètres sur la structure finale.

Annexes

Annexe 1

Modèle de Giessibl : Analyse complémentaire

Ce travail fait suite à celui réalisé sur le modèle de Giessibl, dans le chapitre 2, partie II.2.2. Le but de cette expérience est de vérifier le modèle énoncé en réalisant deux manipulations. Nous rappelons que nous travaillons sur l'échantillon BAM-L200 (voir chapitre 4) avec une pointe BudgetSensors ElectriMulti75-G.

La Figure 1 montre la variation de la position de la pointe z en fonction de la consigne d'amplitude, à décalage de fréquence constant.

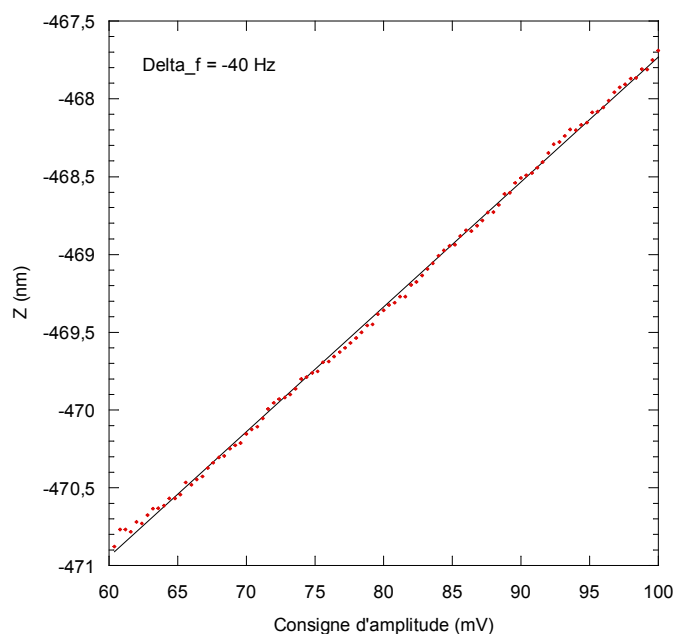


Figure 1 : position de la pointe en fonction de l'amplitude de variation.

D'après notre travail précédent, la pente de cette courbe correspond à l'ajustement du piézoélectrique, qui modifie z pour garder le décalage de fréquence constant lors d'un changement d'amplitude de vibration. Nous avons appelé ce mouvement Δz dans la Figure 2 – 13. Cette pente est égale à 0.08 nm/mV.

Nous sommes également en mesure de tracer les courbes de décalage de fréquence en fonction de la position z de la pointe, avec différentes consignes d'amplitude. [Fig. 2] Pour ces différentes courbes, la référence se situe au point (0, -40 Hz) correspondant à l'asservissement en place au moment de la prise de ces courbes. Cette « référence flottante » masque en réalité le mouvement effectué par le piézoélectrique lors du changement d'amplitude, c'est-à-dire le Δz de la Figure 2 – 13 que nous avons montré dans la Figure 1.

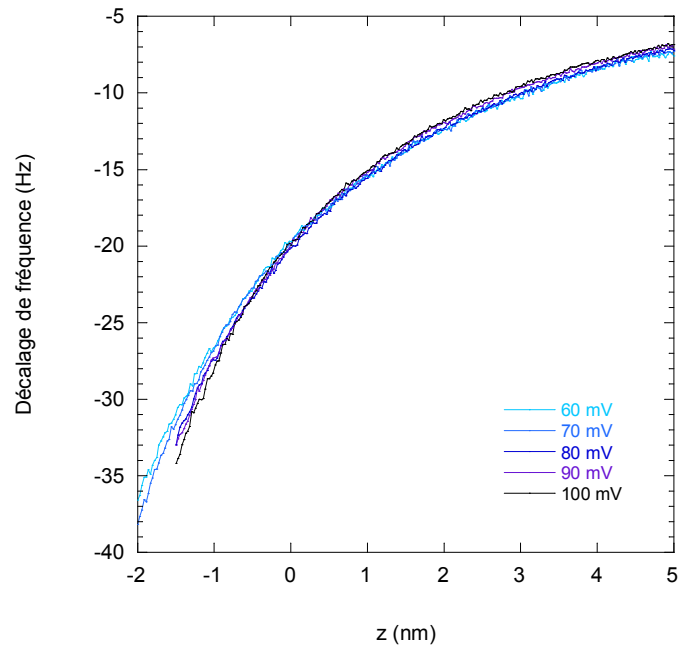


Figure 2 : décalage de fréquence en fonction de la consigne d'amplitude et de la position de la pointe.

La référence $(A_0, \Delta f_0) = (60 \text{ mA}, -40 \text{ Hz})$ de la Figure 2 est la même que celle effectuée lors de la manipulation de Giessibl en 2 – II.2.2, ce qui nous permet d'utiliser le Tableau 1 (qui correspond au Tableau 2 – 1). En plaçant les différents points du Tableau 1 sur la courbe de la Figure 2 et en relevant l'écart en z entre chaque on obtient la Figure 3.

| A (mV) | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Δf (-Hz) | 40,0 | 35,5 | 31,7 | 28,6 | 26,0 | 23,7 | 21,8 | 20,1 | 18,6 |

Tableau 1 : couples de paramètres (tension de consigne – décalage de fréquence) calculés par la méthode de Giessibl.

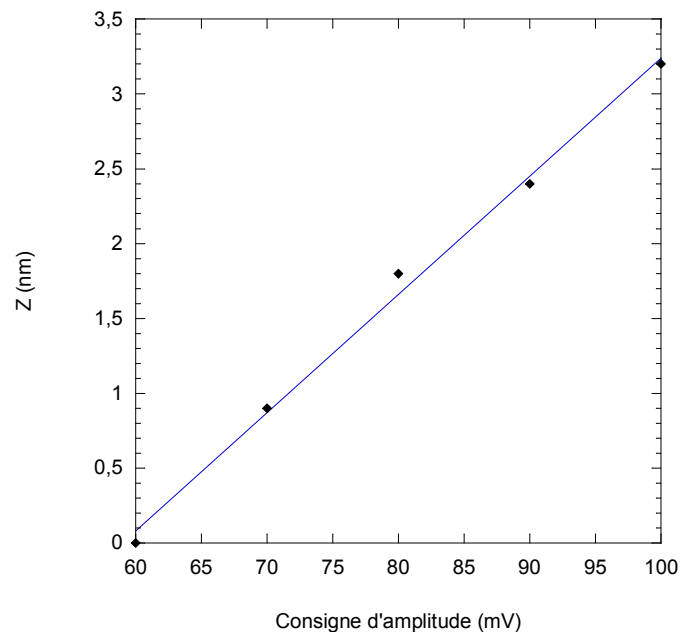


Figure 3 : écart en z entre les différents points du Tableau 1.

Logiquement, dans la mesure où nous venons d'expliquer que cette courbe masque le Δz , alors elle représente seulement le mouvement du piézoélectrique effectué lors du changement de décalage de fréquence qui permet de garder la distance pointe – échantillon constante, c'est-à-dire Δd . Nous trouvons au final une pente égale à 0.08 nm/mV.

Théoriquement, on sait que

$$\Delta d + \Delta z = \frac{\Delta A}{2}$$

En pratique on a :

$$\Delta z + \Delta d = 0.16 \text{ nm/mV}$$

$$\Delta A/2 = 0,175 \text{ nm/mV (voir 2 – II.2.2)}$$

Les valeurs concordent, ce qui signifie que le modèle est juste.

Annexe 2

Mesures KFM sur multi-jonctions pn GaAs

Cette partie consiste en un travail complémentaire au chapitre 4 sur l'analyse KFM de matériaux GaAs et AlGaAs. L'objectif est la mesure KFM d'un échantillon GaAs constitué de 4 jonctions PN de potentiel croissant.

I – Description technique

Cet échantillon est composé de 4 jonctions pn de plus en plus abruptes, réalisée en arséniure de gallium (GaAs). Il a été fabriqué par le groupe Epiphy de l'Institut d'Electronique et de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille, et préparé par Jean-Philippe Nys (IEMN). Les niveaux de dopages et épaisseur des différentes couches sont détaillées dans la Figure 1.

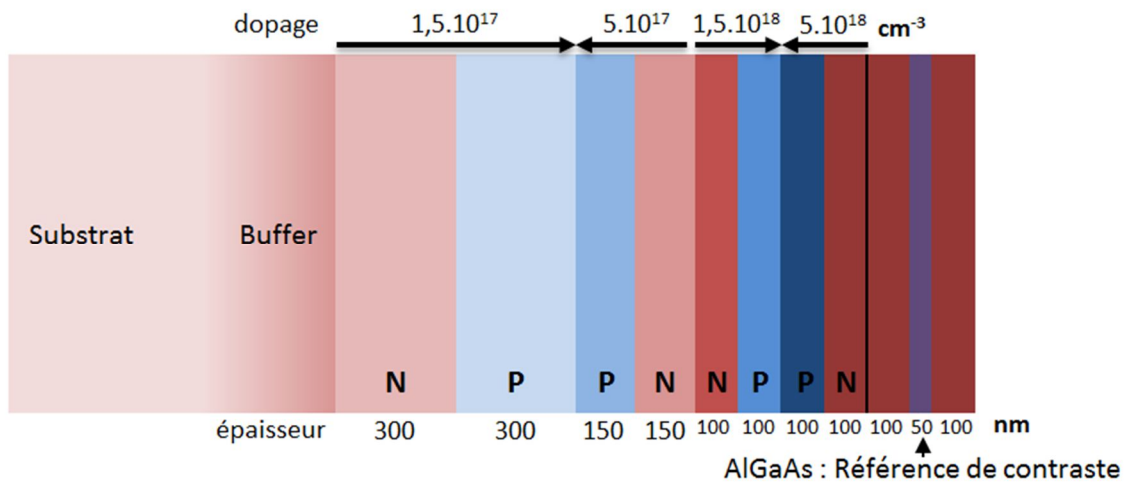


Figure 1 : description de l'échantillon pn GaAs. La couche de 50 nm d'AlGaAs est une référence de contraste utilisée pour les mesures de champs proches, permettant de délimiter la surface de l'échantillon et donc de repérer le motif.

Cet échantillon est clivé directement dans la chambre de préparation de l'Omicron VT AFM, sous ultravide (10^{-10} mbars). Sa surface est donc théoriquement vierge de toute contamination ou oxyde natif. Aucune autre préparation de surface n'est réalisée.

II – Etude théorique

Concernant le GaAs, nous avons (voir 4 – II.2) :

- Largeur de gap : $E_g = 1,42 \text{ eV}$
- Affinité électronique : $\chi = 4,07 \text{ eV}$
- Densité d'état équivalente dans la bande de conduction : $N_c = 4,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- Densité d'état équivalente dans la bande de valence : $N_v = 7,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Soit E_{fn} la position du niveau de Fermi de la zone dopée n (relative à la bande de valence) et E_{fp} la position du niveau de Fermi de la zone dopée p (relative à la bande de conduction).

Soit Δ le potentiel de la jonction pn, L la largeur de la zone de déplétion. On a :

$$\Delta = E_g - E_{fn} - E_{fp} = E_g + kT \ln\left(\frac{np}{N_c N_v}\right)$$

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K constante de Boltzmann

$T = 300$ K température ambiante

n (cm⁻³) densité d'électrons dans le semi-conducteur n

p (cm⁻³) densité de trous dans le semi-conducteur p

Concernant la zone de déplétion, en appliquant la formule donnée en 1 – I.2.1 à cet échantillon, on a :

$$L = \sqrt{2 \left(\frac{\varepsilon (n + p)}{e n p} \right) \Delta}$$

$e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C charge élémentaire

ε permittivité du matériau

La Figure 2 schématise l'ensemble des paramètres précédents.

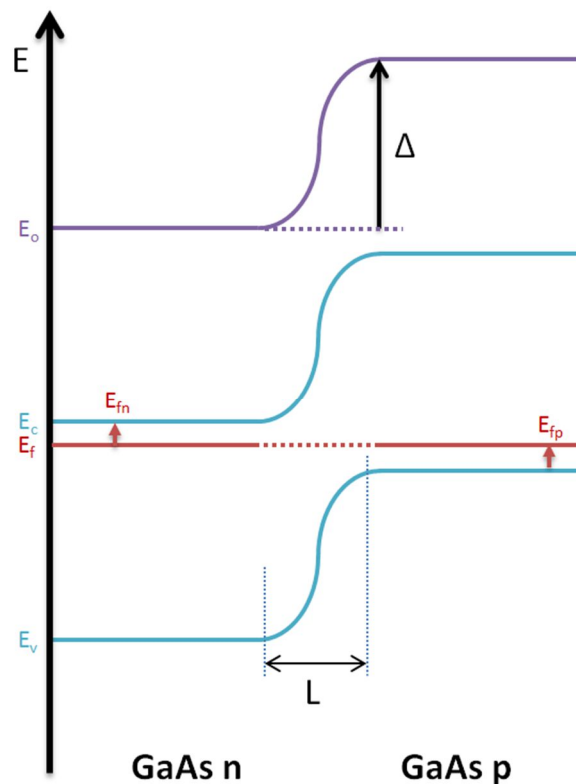


Figure 2 : jonction pn GaAs. On identifie l'affinité électronique χ , les bandes de valence et de conduction E_v et E_c , le niveau de Fermi E_f , le niveau du vide local E_0 , la différence de potentiel de la jonction Δ , et la largeur L de la zone de déplétion à l'interface.

On est en mesure de calculer l'ensemble des paramètres correspondant à la structure de l'échantillon pn GaAs. [Tab. 1]

| Dopage | $W_{\text{GaAs n}}$ (eV) | $W_{\text{GaAs p}}$ (eV) | Δ (V) | L (nm) |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|------------|
| $1,5 \cdot 10^{17}$ | 4,10 | 5,39 | 1,29 | 157 |
| $5,0 \cdot 10^{17}$ | 4,07 | 5,42 | 1,34 | 88 |
| $1,5 \cdot 10^{18}$ | 4,07 | 5,45 | 1,38 | 51 |
| $5,0 \cdot 10^{18}$ | 4,07 | 5,48 | 1,41 | 28 |

Tableau I : valeurs théoriques attendues pour les travaux de sortie W_{GaAs} des couches GaAs n et p de l'échantillon PN GaAs, potentiel de jonction Δ et largeur de zone de déplétion L correspondantes.

III – Etude expérimentale

Dans cette partie, notre objectif est de réaliser une mesure KFM optimisée sur l'échantillon pn GaAs. Les valeurs de décalage de fréquence et d'amplitude sont réglées comme vus dans la partie 4 - III. La pointe utilisée est une EM75-G. Enfin, le choix du mode d'acquisition est moins évident pour cet échantillon. En effet, la structure la plus fine que nous avons à analyser est une couche de 100 nm d'épaisseur, ce qui est important relativement à la résolution spatiale de la technique Kelvin. Par conséquent, l'avantage du FM mode est secondaire. Ensuite, l'AM est moins résolu spatialement mais est en général plus sensible aux changements de potentiel de surface. Pour ces raisons, nous choisissons d'opérer dans les deux modes, de manière à pouvoir les comparer.

La première mesure est réalisée en mode AM. [Fig. 3]

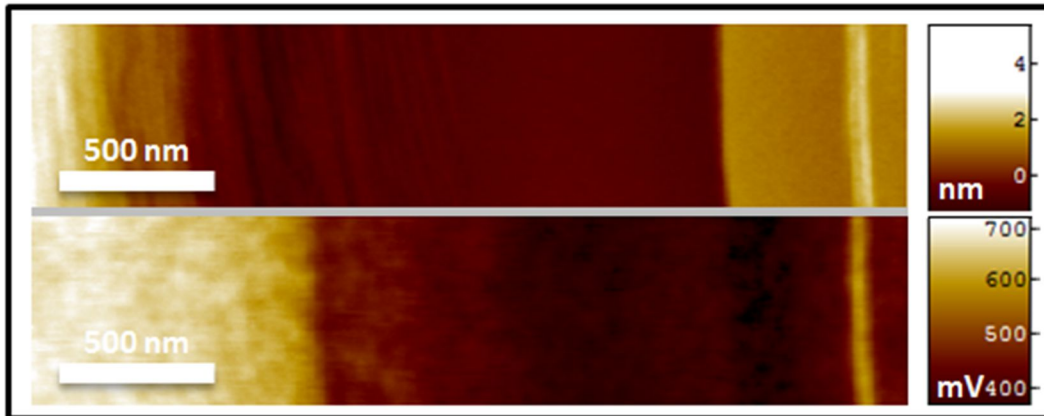


Figure 3 : mesure AM KFM sur l'échantillon PN GaAs réalisées avec la pointe ElectriMulti75-G. Comme dans le chapitre 4, la topographie est présentée sur l'image du haut, le CPD sur l'image du bas.

Paramètres d'acquisition (bleu = boucle AFM / rouge = boucle KFM) :

| Amplitude (mV) | Décalage de fréquence (Hz) | Mode KFM | Potentiel d'excitation (mV) | Fréquence d'excitation (kHz) |
|----------------|----------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| 100 mV | -20 Hz | AM | 500 | 420 |

On constate de prime abord que l'échantillon présente une topographie de l'ordre de 6 nm, ce qui confirme la bonne qualité de notre clivage. Néanmoins, on remarque que les différences de CPD entre les zones sont très faibles comparativement à ce que nous attendions en théorie. On réalise la même mesure en mode FM. [Fig. 4 et 5]

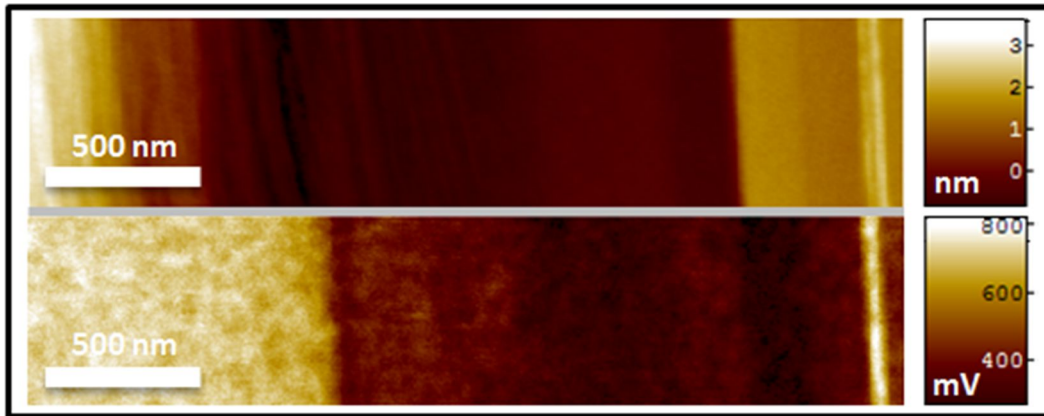


Figure 4 : mesure FM KFM sur l'échantillon PN GaAs réalisées avec la pointe ElectriMulti75-G.

Paramètres d'acquisition (bleu = boucle AFM / rouge = boucle KFM) :

| Amplitude (mV) | Décalage de fréquence (Hz) | Mode KFM | Potentiel d'excitation (mV) | Fréquence d'excitation (kHz) |
|----------------|----------------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| 100 mV | -20 Hz | FM | 500 | 1 |

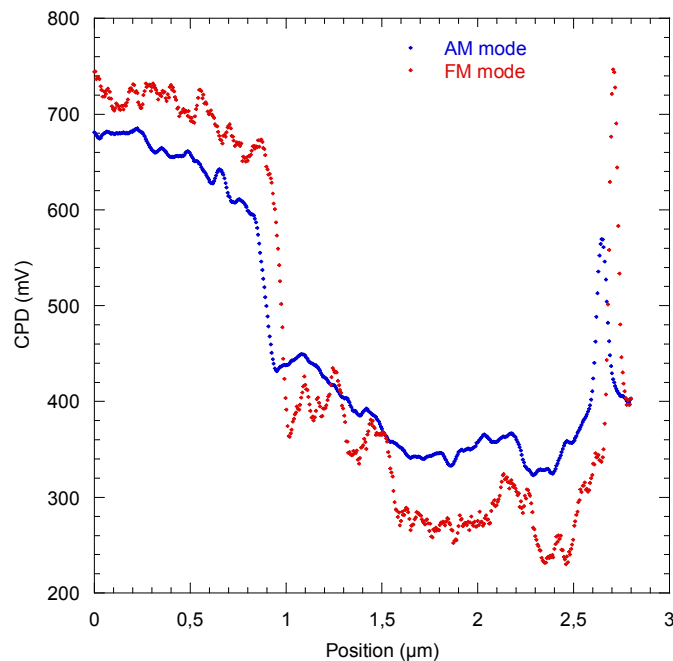


Figure 5 : sections moyennées (20 lignes) des images CPD enregistrées en modes AM et FM sur l'échantillon pn GaAs.

Dans le cas de la mesure KFM sur l'échantillon pn GaAs, on définit le contraste comme la différence entre les valeurs hautes et basses de CPD relevées sur le GaAs (nous ne prenons pas en compte la couche de repérage d'AlGaAs). On constate que le mode FM fournit un meilleur contraste (~ 500 mV) que le mode AM (~ 340 mV), néanmoins il reste très éloigné des valeurs attendues en théorie, normalement proches de la valeur du gap du GaAs ($\sim 1,4$ eV).

Avant de chercher une explication à ce phénomène, nous choisissons de procéder à une analyse SIMS pour vérifier les valeurs de dopage de l'échantillon. [Fig. 6]

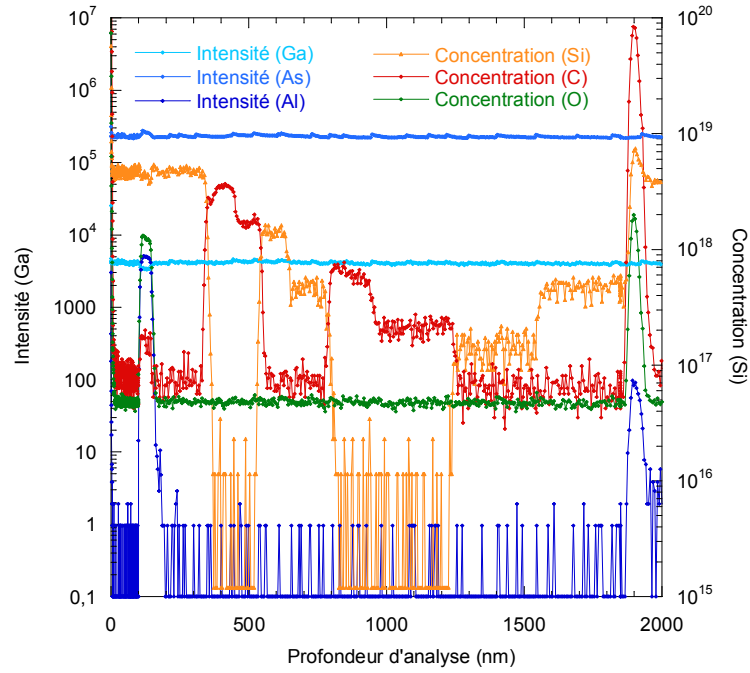


Figure 6 : spectre SIMS réalisé sur l'échantillon pn GaAs.

On extrait les différentes valeurs de dopage, que l'on compare à celles attendues [Tab. 2]

| | Théorie | SIMS |
|----------|-------------------------------|-----------------------|
| GaAs n | $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | $4.57 \cdot 10^{18}$ |
| AlGaAs | $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | $4.2 \cdot 10^{18}$ |
| GaAs n | $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | $4.619 \cdot 10^{18}$ |
| GaAs n | $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | $4.619 \cdot 10^{18}$ |
| GaAs p | $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | $3.529 \cdot 10^{18}$ |
| GaAs p | $1,5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | $1.646 \cdot 10^{18}$ |
| GaAs n | $1,5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | $1.439 \cdot 10^{18}$ |
| GaAs n | $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | $4.903 \cdot 10^{17}$ |
| GaAs p | $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | $5.3 \cdot 10^{17}$ |
| GaAs p | $1,5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | $2.5 \cdot 10^{17}$ |
| GaAs n | $1,5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | $1.8 \cdot 10^{17}$ |
| Buffer | $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | $4.688 \cdot 10^{17}$ |
| Substrat | / | $4.6 \cdot 10^{18}$ |

Tableau 5 : valeur de dopage mesuré par SIMS sur les différentes couches comparé aux valeurs théoriques. Les couches sont classées dans l'ordre dans lequel elles ont été mesurées dans la Figure 6, de la gauche vers la droite.

Comme on le constate, le SIMS confirme les valeurs théoriques de dopage. Par conséquent, cela signifie qu'il existe en surface de notre échantillon une courbure de bande diminuant notre contraste.

Cette courbure de bandes peut avoir plusieurs origines :

- Une origine expérimentale : comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, une contamination de surface peut avoir des conséquences importantes sur la mesure KFM. A priori, l'échantillon GaAs pn est clivé sous vide, nous ne nous attendons donc pas à des états de surface.
- Une origine physique : nous avons bien vérifié que la quantité de dopant était conforme aux valeurs théoriques, néanmoins nous ne savons pas si ces dopants sont bien activés. Si seulement la moitié des dopants sont activés sur l'ensemble de l'échantillon, le dopage véritable ne sera pas celui escompté, et donc le contraste KFM sera plus faible que ce que nous attendons.

Annexe 3

Méthode analytique de détermination du temps de vie de porteurs : calcul complet

L'objectif de cette annexe est de détailler le calcul permettant de déterminer analytiquement le temps de vie de porteurs à partir de la somme des images expérimentales.

Rappel : nous utiliserons une méthode d'approximation de l'intégrale de V :

$$\frac{V(f)}{V_{max}} = D - f\tau \left(e^{\frac{D-1}{f\tau}} - 1 \right)$$

$$\int_0^{f_{max}} V(f) df \approx \sum_{i=1}^{i=N} V^i d_i = S$$

Avec :

V^i (V) $i^{\text{ème}}$ point de mesure expérimental.
 $d_i = f_i - f_{i-1}$ (Hz) intervalle de fréquence défini entre les points de mesures i et $i+1$.
 f_{max} (Hz) fréquence maximale de mesure.

N représente le nombre de mesures réalisé dans la plage de fréquence comprise entre f_{min} et f_{max} .

Pour obtenir une formule faisant apparaitre le temps de vie de porteurs à partir de S , nous devons calculer l'intégrale suivante :

$$\int_0^{f_{max}} V(f) df = V_{max} \int_0^{f_{max}} \left\{ D - f\tau \left(e^{\frac{-(1-D)}{f\tau}} - 1 \right) \right\} df$$

$$= V_{max} \left\{ \int_0^{f_{max}} D df + \int_0^{f_{max}} f\tau df + \int_0^{f_{max}} -f\tau e^{\frac{-(1-D)}{f\tau}} df \right\}$$

Cela revient à calculer les trois intégrales suivantes :

$$\int_0^{f_{max}} D df = D f_{max} \quad (1)$$

$$\int_0^{f_{max}} f\tau df = \frac{f_{max}^2 \tau}{2} \quad (2)$$

$$\int_0^{f_{max}} -f\tau e^{\frac{-(1-D)}{f\tau}} df \quad (3)$$

Les intégrales (1) et (2) peuvent être calculées. La (3) ne possède en revanche pas de solution analytique. Nous devons donc réaliser une approximation pour parvenir à une solution.

Soit $x = f\tau$. On définit $g(x) = x e^{\frac{(D-1)}{x}}$

La fonction g prend un comportement asymptotique lors x tend vers $+\infty$. Nous choisissons d'exploiter ce phénomène de la manière suivante :

Soit x_0 réel positif. Nous décidons que :

- Pour $x \leq x_0$, l'intégrale de la fonction g est approximée par son développement limité en $x = x_0$.
- Pour $x > x_0$, l'intégrale de la fonction g est approximée par une fonction affine.

Le point x_0 est déterminé en résolvant l'équation $g'(x_0) = C$ où C est compris entre 0 et 1. Concrètement, C représente la précision avec laquelle x_0 est choisi, le mieux étant le plus proche de 1 (comportement asymptotique). Nous prendrons $C = 0.95$. La Figure 1 représente la fonction g et sa dérivée g' pour un rapport cyclique $D = 0,5$.

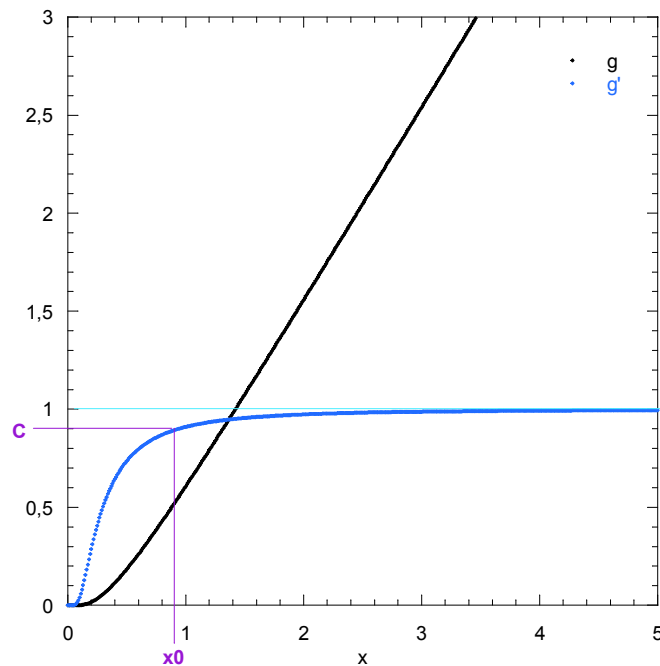


Figure 1 : fonction g et dérivée g' . On identifie un exemple de paramètre $C = 0,9$.

Comme la fonction g possède une asymptote affine, sa dérivée tend vers une valeur fixe, ici 1. On choisit une précision C comprise entre 0 et 1, puis on détermine l'abscisse correspondante à cette précision sur la courbe de la fonction g' . Cette abscisse correspond à x_0 , que l'on trouve ici égale à 1,4.

Approximation de la fonction g sur l'intervalle $[0, x_0]$:

Soit $h(x) = e^{\frac{(D-1)}{x}}$ défini sur l'intervalle $[0, x_0]$.

On a $g(x) = xe^{\frac{(D-1)}{x}} = xh(x)$

On effectue un développement limité à l'ordre n de la fonction h au point $x = x_0$.

$$h(x) = \sum_0^n \frac{1}{n!} h^{(n)}(x_0) (x - x_0)^n$$

Avec $h^{(n)}(x_0)$ la dérivée $n^{\text{ième}}$ de la fonction $h(x)$ calculée pour $x = x_0$ et définie par :

$$h^{(n)}(x_0) = e^{\frac{(D-1)}{x_0}} \sum_{b_1+2b_2+\dots+nb_n=n} \frac{n!}{b_1! b_2! \dots b_n!} \prod_{j=1}^n \left(\frac{(1+D)^j}{x_0^{j+1}} \right)^{b_j}$$

Démonstration :

A l'aide de la formule de Faà di Bruno, qui définit la dérivée n-ième d'une fonction composée, on écrit :

$$\frac{d^n}{dx^n} f(g(x)) = \sum_{b_1+2b_2+\dots+nb_n=n} \frac{n!}{b_1! b_2! \dots b_n!} f^{(k)}(g(x)) \prod_{j=1}^n \left(\frac{g^j(x)}{j!} \right)^{b_j}$$

Avec $b_1 + b_2 + \dots + b_n = k$

Dans notre cas, $f(x) = e^x$ et $g(x) = \frac{D-1}{x}$

Il vient : $g^{(j)}(x) = \frac{j! (1+D)^j}{x^{j+1}}$ et $f^{(k)}(g(x)) = e^{\frac{(D-1)}{x}}$

En reportant dans la formule de Faà di Bruno, on obtient la relation :

$$h^{(n)}(x) = e^{\frac{(D-1)}{x}} \sum_{b_1+2b_2+\dots+nb_n=n} \frac{n!}{b_1! b_2! \dots b_n!} \prod_{j=1}^n \left(\frac{(1+D)^j}{x^{j+1}} \right)^{b_j}$$

On a donc :

$$g(x) = x e^{\frac{(D-1)}{x}} \approx x \sum_0^n \frac{1}{n!} h^{(n)}(x_0) (x - x_0)^n$$

Exemple avec $n = 3$:

$$h(x) = h(x_0) + \frac{1}{1!} h^{(1)}(x_0) (x - x_0) + \frac{1}{2!} h^{(2)}(x_0) (x - x_0)^2 + \frac{1}{3!} h^{(3)}(x_0) (x - x_0)^3$$

Où $h^{(1)}, h^{(2)}, h^{(3)}$ sont respectivement la dérivée première, seconde et troisième de la fonction h définies par les relations suivantes :

$$h^{(1)} = -\frac{(D-1)}{x^2} h(x)$$

$$h^{(2)} = \left(-\frac{2}{x} - \frac{(D-1)}{x^2} \right) h'(x)$$

$$h^{(3)} = \left(\frac{6}{x^2} + \frac{6(D-1)}{x^3} + \frac{(D-1)^2}{x^4} \right) h'(x)$$

Pour $n=3$, la fonction $g(x)$ est donc approximée sur l'intervalle $[0, x_0]$ par :

$$g(x_0) = x_0 (h(x_0) + \frac{1}{1!} h^{(1)}(x_0) (x - x_0) + \frac{1}{2!} h^{(2)}(x_0) (x - x_0)^2 + \frac{1}{3!} h^{(3)}(x_0) (x - x_0)^3)$$

Approximation de la fonction g pour $x > x_0$:

La fonction g est approximée par une fonction affine de type $ax + b$ pour $x > x_0$.

La pente a est donnée par la relation :

$$a = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{g(x)}{x} = \lim_{x \rightarrow \infty} e^{\frac{D-1}{x}} = 1$$

L'ordonnée à l'origine b est donnée par la relation :

$$b = \lim_{x \rightarrow \infty} (g(x) - ax) = \lim_{x \rightarrow \infty} x \left(e^{\frac{D-1}{x}} - 1 \right) = \lim_{x \rightarrow \infty} x \left(1 + \frac{D-1}{x} - 1 \right) = D - 1$$

On obtient la fonction affine suivante $x + (D - 1)$ comme approximation de la fonction $g(x)$ sur l'intervalle $[x_0, f_{max}\tau]$

Conclusion :

L'intégrale (3) se décompose en :

$$\int_0^{f_{max}} -f\tau e^{\frac{-(1-D)}{f\tau}} df = -\frac{1}{\tau} \left(\int_0^{x_0} x e^{\frac{D-1}{x}} dx + \int_{x_0}^{f_{max}\tau} x e^{\frac{D-1}{x}} dx \right)$$

Sur l'intervalle $[0, x_0]$, on se sert du développement limité d'ordre n explicité plus haut :

$$\int_0^{x_0} g(x) dx = \int_0^{x_0} x e^{\frac{(D-1)}{x}} dx \approx \int_0^{x_0} x \sum_0^n \frac{1}{n!} h^{(n)}(x_0) (x - x_0)^n dx$$

Les fonctions sont dérivables à l'infini, les intégrales bornées. Donc, il vient :

$$\int_0^{x_0} g(x) dx \approx \sum_0^n \int_0^{x_0} x \frac{1}{n!} h^{(n)}(x_0) (x - x_0)^n dx = \sum_0^n \frac{1}{n!} h^{(n)}(x_0) \int_0^{x_0} x (x - x_0)^n dx$$

En réalisant une intégration par parties, on obtient :

$$\int_0^{x_0} g(x) dx \approx \sum_0^n \frac{1}{n!} h^{(n)}(x_0) \left(- \int_0^{x_0} \frac{(x - x_0)^{n+1}}{n+1} dx \right)$$

$$\int_0^{x_0} g(x) dx \approx \sum_0^n \frac{1}{n!} h^{(n)}(x_0) \left(\frac{(-x_0)^{n+2}}{(n+1)(n+2)} \right)$$

$$\int_0^{x_0} g(x) dx \approx \sum_0^n \frac{(-1)^n}{(n+2)!} h^{(n)}(x_0) x_0^{n+2} = K = \text{constante}$$

K est donc une constante qui ne dépend pas de τ .

En reprenant notre exemple précédent ($D = 0,5$ et donc $x_0 = 1,4$) et avec $n = 3$ on a :

$$K = \frac{x_0^2}{2} h(x_0) - \frac{x_0^3}{6} h'(x_0) + \frac{x_0^4}{24} h''(x_0) - \frac{x_0^5}{120} h'''(x_0) = 0,554$$

Sur l'intervalle $[x_0, f_{max}\tau]$, on se sert de l'expression de fonction asymptotique explicité plus haut :

$$\int_{x_0}^{f_{max}\tau} x e^{\frac{D-1}{x}} dx \sim \int_{x_0}^{f_{max}\tau} (x + (D-1)) dx = \int_{x_0}^{f_{max}\tau} x dx + (D-1) \int_{x_0}^{f_{max}\tau} dx$$

$$\int_{x_0}^{f_{max}\tau} x e^{\frac{D-1}{x}} dx \sim \left(\frac{(f_{max}\tau)^2}{2} - \frac{x_0^2}{2} \right) + (D-1)(f_{max}\tau - x_0)$$

On obtient enfin l'expression analytique approchée suivante :

$$\int_0^{f_{max}} -f\tau e^{\frac{-(1-D)}{f\tau}} df \sim -\frac{K}{\tau} - \left(\frac{\tau f_{max}^2}{2} - \frac{x_0^2}{2\tau} \right) + (1-D) \left(f_{max} - \frac{x_0}{\tau} \right)$$

$$\int_0^{f_{max}} -f\tau e^{\frac{-(1-D)}{f\tau}} df \sim -\frac{\tau f_{max}^2}{2} + \frac{1}{\tau} \left(\frac{x_0^2}{2} + x_0(D-1) \right) + (1-D)f_{max} - \frac{K}{\tau}$$

Expression du temps de vie de porteur

L'intégrale $\int_0^{f_{max}} V(f) df$ s'écrit sous une forme analytique approchée :

$$\int_0^{f_{max}} V(f) df = V_{max} \left\{ \int_0^{f_{max}} D df + \int_0^{f_{max}} f\tau df + \int_0^{f_{max}} -f\tau e^{\frac{-(1-D)}{f\tau}} df \right\}$$

$$\int_0^{f_{max}} V(f) df = V_{max} \left(Df_{max} + \frac{f_{max}^2\tau}{2} - \frac{\tau f_{max}^2}{2} + \frac{1}{\tau} \left(\frac{x_0^2}{2} + x_0(D-1) \right) + (1-D)f_{max} - \frac{K}{\tau} \right)$$

Or :

$$\int_0^{f_{max}} V(f) df = S$$

Il vient finalement :

$$V_{max} \left(\frac{1}{\tau} \left(\frac{x_0^2}{2} + x_0(D-1) \right) + (1+D)f_{max} - \frac{K}{\tau} \right) = S$$

$$\tau = \frac{\frac{x_0^2}{2} + x_0(D-1) - K}{\frac{S}{V_{max}} - (1+D)f_{max}}$$

Avec les paramètres suivants (exemple donné dans l'annexe 4 : $D = 0,5$; $x_0 = 1,4$; $K = 0,554$) on obtient :

$$\tau = \frac{-0,274}{\frac{S}{V_{max}} - 1,5f_{max}}$$

Remerciements

Ce manuscrit clôt trois années passées au service de caractérisation des matériaux du CEA LETI, trois années riches sur le plan scientifique et humain.

Je remercie Lukasz Borowik, mon encadrant CEA. Ce fut à la fois formateur et agréable de travailler avec toi, tu as montré que l'on pouvait être très rigoureux tout en restant patient et gentil. Tu t'es rendu disponible pour moi, à l'écoute de mes problèmes et de mes idées. Merci beaucoup.

Je remercie Thierry Mélin, mon directeur de thèse. Malgré la distance, tu as toujours été présent quand il le fallait, réactif à toutes mes sollicitations et prodigué nombre de conseils avisés.

Je remercie Denis Mariolle. Pour tes conseils et ton humour à toute épreuve. Pour m'avoir amené au forum des microscopies (la meilleure conférence du monde).

Je remercie Nicolas Chevalier. Pour ton écoute, ton calme et ta disponibilité à chaque fois que j'avais besoin de toi.

Je remercie Jean-Claude Royer, Frédéric Laugier, et Narciso Gambacorti de m'avoir accueilli au sein du département. Nous avons été une équipe de thésards particulièrement active et parfois un peu agitée, que vous avez su recadrer quand il le fallait sans toucher à la bonne ambiance générale du laboratoire.

Je remercie François Bertin, le maître Yoda du SCMC. Tes citations légendaires, ta bonne humeur, mais aussi les bonnes réponses apportées aux questions scientifiques les plus pointues.

Je remercie Sophie Riondet. Toujours accueillante et prête à aider les pauvres thésards perdus dans les démarches administratives.

Je remercie les chercheurs de la plate-forme. Olivier Renault, Vincent Delay, Eugénie Martinez, Jean-Marc Fabbri, Marc Veillerot, Eric de Vito, Pierre Bleuët, Jean-Paul Barnes, Frank Bassani, Guillaume Audoit, Alain Faure, Eric Sauvagnac, pour votre accueil et pour les moments que nous avons passé ensemble.

Je remercie François Triozon. Pour ta gentillesse, pour t'être rendu disponible et avoir cru en notre projet dès le début.

Je remercie Benjamin Grévin et Franz Fusch, de l'INAC. Pour tout le travail que nous avons fait ensemble et les bons moments passés en votre compagnie.

Et bien entendu, je remercie l'ensemble des Post doc, thésards, stagiaires et alternants (par ordre dans la chaîne alimentaire) que j'ai côtoyé, certains étant devenu aujourd'hui des amis très proches.

Tanguy Terlier, le bucheron, l'échelle de la blague qui porte ton nom.

Julien Morin, de l'initiation au XPEEM jusqu'aux soirées sushi. Bon courage dans ta nouvelle vie Singapourienne.

Paul Risterucci, corse-parisien et fan du PSG. Et toujours en vie malgré tout ça.

David Laloum, le phénomène toulousain, futur médecin. N'oublie pas que Friends c'est has been.

Arnaud Bordes, l'incertitude de Bordes que personne ne doit résoudre (surtout pas Eric). Charlotte ZBORowski, la hipster du service. On t'achètera un vrai vélo avec un dérailleur un jour c'est promis.

Tony Printemps, dernier membre de la triade, l'esprit sain de toute cette bande.

Guillaume Freychet, l'esprit malsain de toute cette bande.
Seiffedine Zhiou, minorité visible. Malgré tout, le français est le meilleur ami de l'homme.
Thibault Bénéfice, l'altermondialiste. N'oublie pas de te raser de temps en temps.
Viktoria Gorbenko, your grace.
Brice Eychenne, le gras c'est la vie. Attention aux portes de garage.

Bastien Bonafant, grand papa, tes soirées à la zone de houle.
Berenger Caby (Lord Caby), Simon Joret, Simon Borgniet, Pierre Chapron (Geek), Thomas Dietch.

Wael Hourani, Armande Capitaine, Djawhar Ferrah, Riccardo ScarriZini, Robert Estivil, Matthieu Freignaux, Juline Caboche (tes blagues douteuses), Matthieu Vigouroux (toi aussi tes blagues douteuses), Bruno Delacourt (joli garçon), Tristan Dewolf, Alexandre Lissowski, Axel Pic, Camille Marie, Gael Goret, Yoshi Yamashita, Yann Almadori, Thomas Desmonchaux, Alexandra Fraczkiwicz, Pablo Fernandez (occupe-toi bien de Lukasz ☺), Pradeep Kumar, Matthieu Ancelin, Nicolas Mante, Nicolas Vaxelaire, Rémi Berthier, Ludovic Robin, Georg Haberfehlner, Pauline Calka, Jessica, Maxime Magnani, Raphael Kluender, Allan Thouvard, Corentin Paradis, Oscar Sanchez, Raphael Serra, Luca Piot, Isabelle Mouton (Docteur Mouton), Delphine Sordes (et la raie de Grenoble), Dario Sanchez, Hokwon Kim, Adrien Mils, Cecile Cadoux, Dimitri Hapiuk, Priyanka Periwal.

Et enfin ma famille et ma fiancée, Cyrielle. Merci à tous.

Communications

Conférences et séminaires :

Forum des microscopies à sonde locale - *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, Eugenie Martinez, Pradeep Kumar, Olivier Renault, Julien Morin, Jean-Michel Hartmann, Łukasz Borowik.* **SPA** (Belgique), mars 2013 : **oral**.

Frontiers of Characterization and Metrology for Nanoelectronics - *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, Eugenie Martinez, Pradeep Kumar, Olivier Renault, Julien Morin, Amal Chabli, Jean-Michel Hartmann, Łukasz Borowik.* **Gaithersburg** (USA), mars 2013 : **poster** (présenté par Amal Chabli).

International Vacuum Conference - *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, Eugenie Martinez, Pradeep Kumar, Olivier Renault, Julien Morin, Jean-Michel Hartmann, Thierry Mélin, Łukasz Borowik.* **Paris** (France), septembre 2013 : **oral**.

Forum des microscopies à sonde locale - *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, François Triozon, Yann-Michel Niquet, Thierry Melin, Łukasz Borowik.* **Montauban** (France), mars 2014 : **poster** (présenté par Denis Mariolle).

American Vacuum Society - *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, François Triozon, Yann-Michel Niquet, Thierry Melin, Łukasz Borowik.* **Baltimore** (USA), octobre 2014 : **oral** (présenté par Nicolas Chevalier).

Workshop Bruker - *Łukasz Borowik, Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, Franz Fuchs, Benjamin Grévin.* **Grenoble** (France), octobre 2014 : **oral** (présenté par Łukasz Borowik).

Energy Materials Nanotechnology - *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, Olivier Renault, Benjamin Grévin, Łukasz Borowik.* **Orlando** (USA), novembre 2014 : **oral** (présenté par Łukasz Borowik).

Material Research Society - *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, François Triozon, Yann-Michel Niquet, Thierry Melin, Łukasz Borowik.* **Boston** (USA), décembre 2014 : **oral**.

Forum des microscopies à sonde locale - *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, François Triozon, Yann-Michel Niquet, Thierry Melin, Łukasz Borowik.* **Troyes** (France), mars 2015 : **oral**.

American Vacuum Society - *Nicolas Chevalier, Sylvain Pouch, Denis Mariolle, Benjamin Grévin, Łukasz Borowik.* **Baltimore** (USA), octobre 2015 : **oral** (présenté par Nicolas Chevalier).

Material Research Society - *Łukasz Borowik, Nicolas Chevalier, Sylvain Pouch, Pablo Fernandez, Benjamin Grévin.* **Boston** (USA), décembre 2015 : **oral** (présenté par Łukasz Borowik).

Publications :

Work function measurement on $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ heterostructures by Kelvin force microscopy and electron spectroscopy. *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, Eugenie Martinez, Pradeep Kumar, Olivier Renault, Julien Morin, Jean-Michel Hartmann, Łukasz Borowik.* (Soumise)

Surface potential investigation of AlGaAs/GaAs heterostructures by Kelvin Force Microscopy. *Sylvain Pouch, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, François Triozon, Yann-Michel Niquet, Thierry Melin, Łukasz Borowik.* (en préparation)

Dépôts de brevet :

Procédé de détermination de la durée de vie des porteurs, *Sylvain Pouch, Łukasz Borowik, Nicolas Chevalier,* n° de dépôt : 15 52830