



HAL
open science

Investigations structurales haute-résolution de photodiodes infrarouges de nouvelle génération

Aymeric Tuaz, Xavier Biquard, Philippe Ballet

► **To cite this version:**

Aymeric Tuaz, Xavier Biquard, Philippe Ballet. Investigations structurales haute-résolution de photodiodes infrarouges de nouvelle génération. Matière Condensée [cond-mat]. Université Grenoble - Alpes, 2017. Français. NNT: . tel-04342125

HAL Id: tel-04342125

<https://hal.science/tel-04342125>

Submitted on 13 Dec 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE la Communauté UNIVERSITÉ
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux**

Arrêté ministériel : 25 Mai 2016

Présentée par

Aymeric TUAZ

Thèse dirigée par **François Rieutord**

préparée au sein du **CEA-LETI et CEA-INAC**
et de l'**École doctorale de Physique de Grenoble**

Investigations structurales haute-résolution de photodiodes infrarouges de nouvelle génération

Thèse soutenue publiquement le **21 Décembre 2017**,
devant le jury composé de :

O. Thomas

Professeur, Université d'Aix-Marseille - IMN2P , Rapporteur

G. Patriarche

Directeur de recherche, Université Paris Sud - CNRS-C2N, Rapporteur

H. Renevier

Professeur, Université Grenoble Alpes - LMGP, Président du jury

L. Rubaldo

Ingénieur de recherche, Sofradir, Examineur

R. Pesci

Maitre de conférences, ENSAM-LEM3, Examineur

F. Rieutord

Directeur de recherche, CEA-INAC, Directeur de thèse

P. Ballet

Ingénieur de recherche, CEA-LETI, Encadrant de thèse

X. Biquard

Ingénieur de recherche, CEA-INAC, Encadrant de thèse

J.C. Peyrard

Ingénieur de recherche, DGA, Invité



Remerciements

Tout d'abord, un grand merci à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois ans de thèse et avec qui j'ai travaillé, discuté, rigolé, voyagé... Finalement elles sont passées très vite ces trois années et c'est en grande partie grâce la super ambiance au sein du laboratoire, merci à tous et surtout ne changez pas!

Premièrement, un grand merci à Philippe et Xavier pour l'encadrement de cette thèse, pour m'avoir toujours motivé même quand ça voulait pas (coucou les quelques mois après la première manip!) et au final arriver à en tirer tous les résultats obtenus, pour les soirées et les week-ends au synchrotron (les frites du dimanche soir, y'a rien de mieux!), pour avoir été là dès que j'avais besoin d'aide, bref merci pour tout et pour ce duo d'encadrement au top!

Merci à Philippe pour avoir toujours été dispo et prêt à m'aider, je me rappelle particulièrement d'après-midis à se battre avec les données à l'époque où on y comprenait pas grand-chose. Merci pour les soirées rugby pleines de suspens... ou pas, et les commandes de Viré-Clessé!

Merci à Xavier, tout le temps à fond et ultra motivé! On en a passé du temps à essayer de décortiquer les données de microdiff, mais au final ça en valait le coup. Merci pour ton implication sans faille sans laquelle je n'aurais jamais été aussi loin.

Merci également à François pour avoir accepté de diriger cette thèse, on ne s'est pas beaucoup vu mais ça veut dire que tout s'est bien passé.

Je voudrais aussi remercier Olivier Thomas, Gilles Patriarche, Laurent Rubaldo, Hubert Renevier, Raphaël Pesci et Jean-Christophe Peyrard pour avoir accepté de participer à mon jury de soutenance et pour l'intérêt dont vous avez fait preuve par rapport à cette thèse.

Un immense merci à toute la salle café du D6, les pots du vendredi vont cruellement me manquer. Merci à Dominique (il a insisté pour que je le cite en premier) pour toutes tes histoires passionnantes et qui se renouvellent chaque jour, et oui tes plaques sont top, enfin presque. Merci à Xavier pour ta dignité et ta modération, promis la prochaine fois je rangerai les griffes. Merci à Véro et Pascale, toujours de bonne humeur à chaque fois que j'avais besoin de vous. Merci à Erik pour le bad, je t'aurai un jour, je t'aurai. Clément et Antoine, je compte sur vous pour représenter dignement les surfeurs le samedi, je vous fais cadeau de la peuf cette saison. Delphine, je te fais signe pour une prochaine conf à Porto Rico. Merci à Anne et Rémy pour les dégustations de bière. Jérémy, tu me dis pour une

future sortie canyon. Merci à Jean-Louis pour la soirée piscine, à refaire quand tu veux. Merci à Philippe pour tes récits passionnés de parapente. Merci à Sonia pour le Korizo et tu sais quoi? Merci à Bernard pour les discussions en sortant du tram. Merci à Seb pour les pâtés faits maison, et merci à Axel de ne pas les avoir tous englouti. Gilbert, c'est pour quand le méchoui chez toi? Merci à Marjorie pour les pots sans fromage, et merci à Samira pour les biscuits orientaux. Enfin merci à Candice pour m'avoir attiré dans une contrée lointaine sans aucune montagne en vue...

Merci également à Alain, Anne et Bernard pour le bon déroulement de cette thèse et pour avoir signé mes missions sans hésiter.

Merci à l'équipe II-VI du LPFE (désolé je m'y ferai pas aux nouveaux acronymes) pour les 6 mois de stage avant cette thèse, pour m'avoir formé aux différents équipements/process en salle blanche et pour avoir toujours été dispo lorsque j'avais besoin d'un coup de main. Et François, assure-toi de recruter des stagiaires/thésards pour renforcer l'équipe de roller.

Merci à Armelle et Timotée pour avoir partagé mon bureau. C'était un plaisir de partager cette expérience avec vous, en espérant que la thèse se finisse bien de votre côté aussi. Et merci de m'avoir rappelé à quel point le vélo c'est bien quand il pleut des cordes.

A special thank you to Thomas and Bruno, mes compagnons de voyage de Baltimore à Miami où l'on a pu apprécier le succès de l'accent français, une victoire des Rangers et les rooftops d'Ocean Drive. Et promis, on se vengera d'Elizabeth!

Enfin, merci à toutes les personnes des bâtiments D6/D7/D8/M23 pour votre bonne ambiance et le plaisir de travailler dans de si bonnes conditions.

Merci ensuite à toutes les autres personnes avec qui j'ai pu travaillé, Pierre-Henri Jouneau pour les analyses TEM, Denis Jalabert pour les mesures MEIS, Jean-Sébastien Micha et Olivier Ulrich pour l'aide sur BM32, Samuel Tardif pour la manip de flexion, Emmanuel Vilain pour l'implantation, Stéphanie Pouget pour la formation XRR, et à toutes les personnes que j'aurais pu oublier.

Pour finir, un (re) très grand merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette thèse, à mes parents (oh t'as vu? C'est beau il remercie ses parents!) et ma famille pour votre soutien continu. Et j'espère vous revoir vite dans le travail ou en dehors. (C'est pour du travail?)

Table des matières

Introduction	1
1 Détection infrarouge par HgCdTe : principe et impact des contraintes	4
1.1 La détection infrarouge	4
1.1.1 Spectre infrarouge et techniques de détection	4
1.1.2 Fonctionnement d'une photodiode	7
1.1.2.1 Performances des détecteurs	8
1.1.2.2 Choix du matériau	9
1.2 Caractéristiques du matériau	10
1.2.1 Propriétés du HgCdTe	10
1.2.2 Substrat de CdZnTe	12
1.2.3 Substrats alternatifs	14
1.3 Apparition et effet des contraintes	15
1.3.1 Épitaxie du HgCdTe	15
1.3.1.1 Tenseur des déformation	15
1.3.1.2 Dislocations et épaisseur critique	18
1.3.1.3 Épitaxie en phase liquide	20
1.3.1.4 Épitaxie par jets moléculaires	22
1.3.2 Étapes technologiques	24
1.3.3 Mesure et effet des dislocations	24
1.3.4 Effet piézoélectrique	25
1.4 Mesures conventionnelles de contraintes sur HgCdTe	26
1.4.1 Diffraction des rayons X	26
1.4.2 Profilométrie mécanique	28
1.4.3 Microscope électronique à transmission	29
1.5 Microdiffraction des rayons X	30
1.5.1 Mise en place expérimentale	30
1.5.2 Mesure des rotations, déformations et plastification	31
1.5.3 Spécificité de notre méthode de mesure	36
1.6 Conclusion	38

2	Étapes technologiques et réalisation des échantillons	39
2.1	Influence des étapes technologiques sur les contraintes	39
2.1.1	Gravure	40
2.1.2	Passivation	40
2.1.3	Implantation	40
2.1.4	Recuit	42
2.1.5	Hybridation	42
2.2	Réalisation des échantillons	43
2.2.1	Préparation de surface et clivage	44
2.2.2	Interféromètre	44
2.2.3	Photolithographie	45
2.2.4	Gravure	46
2.2.5	Passivation et recuit	47
2.2.6	Implantation et recuit d'activation	49
2.3	Conclusion	52
3	Traitement des données de microdiffraction et mesure expérimentale	53
3.1	Installation expérimentale et mesure	53
3.1.1	Mise en place de l'échantillon	53
3.1.2	Positionnement et mesure	54
3.1.2.1	Positionnement grossier avec le microscope optique	54
3.1.2.2	Positionnement fin avec la fluorescence X	55
3.2	Problématiques associées à notre mesure	57
3.2.1	Détermination précise de la position des pics	57
3.2.1.1	Moyenne des mesures et bruit de fond	57
3.2.1.2	Positions des pics	58
3.2.1.2.1	Fit d'un modèle non linéaire	58
3.2.1.2.2	Adaptation à nos pics	60
3.2.2	Longueur de pénétration des rayons X	63
3.2.2.1	Théorie dynamique de la diffraction	66
3.2.3	Inclinaison de l'échantillon	67
3.2.4	Pics rétrodiffractés et surface libre	68
3.3	Indexation des pics et traitement final	72
3.3.1	Méthode traditionnelle de dépouillement	72
3.3.2	Stratégie de mesure alternative	74
3.4	Conclusion	76
4	Déplacements des pics selon l'axe x : désorientation, déformation et plastification	78
4.1	Contrainte bi-axiale	78
4.1.1	Séparation des pics en x	79
4.1.1.1	Scission des pics	79

4.1.1.2	Relation déplacement-déformation	80
4.1.1.3	Effet du désaccord paramétrique	82
4.1.1.4	Contrainte à l'interface	85
4.1.1.5	Effet de la passivation	88
4.1.2	Échantillon bi-spectral	89
4.2	Cartographies de déplacement	95
4.2.1	Échantillons gravés	95
4.2.1.1	Rotation des plans cristallins	95
4.2.1.2	Symétrie de la gravure	96
4.2.1.3	Influence des étapes technologiques	99
4.2.1.4	Forme des pics	100
4.2.2	Modélisation de la rotation des plans cristallins	103
4.2.2.1	Simulation Comsol	103
4.2.2.2	Cartographie de la contrainte bi-axiale	104
4.2.3	Échantillons implantés	106
4.2.3.1	Domages dûs à l'implantation	106
4.2.3.2	Orientation de la maille	110
4.3	Conclusion	111
5	Déplacements des pics selon l'axe y : effet de la surface de clivage	112
5.1	Comparaison mesure bi-axiale	112
5.1.1	Échantillon bi-spectral	112
5.1.2	Étude de l'ensemble des échantillons	114
5.2	Étapes technologiques	116
5.2.1	Influence loin de la gravure	117
5.2.2	Rotation dans le substrat	118
5.3	Visualisation de l'effet de surface de clivage	124
5.3.1	Dans le substrat	124
5.3.2	Dans la couche	126
5.3.2.1	Méthode de mesure	126
5.3.2.2	Influence de l'effet de surface de clivage	129
5.4	Conclusion	131
6	Flexion 3 points	132
6.1	Installation expérimentale	132
6.1.1	Mise en place de l'échantillon	132
6.1.2	Méthode de mesure	134
6.1.3	Adaptation à notre expérience	134
6.2	Effet de la force externe appliquée	135
6.2.1	Échantillon pleine plaque	136
6.2.2	Échantillon gravé	140

6.2.3 Échantillon bi-spectral	142
6.3 Conclusion	146
Conclusions et perspectives	147
A Fit d'un modèle non linéaire	151
A.1 Principe général	151
A.2 Méthode de Levenberg-Marquardt	153
Bibliographie	161

Introduction

Si, comme on le dit souvent, les chats vivent la nuit et arrivent à chasser dans le noir, c'est grâce à leur capacité à voir dans la pénombre qui se base sur un des deux principes majeur de la vision nocturne : l'amplification de la lumière. La grande ouverture possible de leur pupille couplée à une composition améliorée de leur rétine (elle possède un nombre élevé de bâtonnets, sensibles à l'intensité lumineuse, au détriment du nombre de cônes, qui permettent la vision en couleur) leur permet de voir même avec une quantité de lumière extrêmement faible. Ce caractère nyctalope se retrouve chez de nombreux animaux, comme l'ensemble des félins, les rapaces nocturnes ou encore les lémuriens. Cependant, ils ont besoin d'un minimum de lumière pour voir et sont totalement aveugles dans l'obscurité totale.

En revanche, certains serpents peuvent voir même dans le noir le plus total grâce au second principe de la vision nocturne : la détection du rayonnement infrarouge. En effet, dès qu'un corps a une température non nulle (supérieure à 0 K), il émet spontanément un rayonnement électromagnétique dû à l'agitation thermique. Ce rayonnement a donc un spectre de longueurs d'onde qui ne dépend que de la température du corps et qui est dans le domaine de l'infrarouge, entre 750 nm et 1 mm, pour des températures inférieures à 4000 K. Ces serpents ont des fossettes thermosensibles qui détectent ce rayonnement infrarouge et produisent donc une image thermique, qu'il y ait une intensité lumineuse ou non, leur permettant de chasser en repérant leur proie grâce à la chaleur.

L'œil humain ne possède aucune de ces deux caractéristiques et doit donc avoir recours à une vision artificiellement assistée. Comme pour de nombreuses avancées technologiques, c'est par le domaine militaire que vient la découverte des détecteurs infrarouges : en 1929, Tihanyi réalise la première caméra infrarouge pour la défense anti-aérienne au Royaume-Uni. Durant la seconde guerre mondiale, les détecteurs infrarouges commencent à être utilisés par les armées allemandes et américaines dans les tanks et l'infanterie. Depuis, de nombreuses avancées ont été effectuées sur les performances, le coût et l'encombrement de ceux-ci et ont permis leur utilisation dans le domaine civil, comme la surveillance, la détection d'incendie, le sauvetage, l'isolation ou encore l'observation spatiale.

Les détecteurs les plus performants de nos jours sont des détecteurs dits quantiques : le rayonnement infrarouge est capté par l'effet photoélectrique d'un matériau semi-conducteur. Un photon incident dont l'énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite du matériau est absorbé et excite un électron qui crée un courant électrique au niveau d'une photodiode. Ce courant, mesuré sur chacun des pixels du détecteur, permet ensuite de recréer l'image

observée, non pas en couleur mais en contraste de température. Pour réduire au maximum les courants parasites, ces détecteurs doivent être refroidis à 77 K où la faible agitation thermique dans le matériau semi-conducteur ne perturbera pas la mesure. Ces détecteurs nécessitent donc une machine à froid pour fonctionner à des performances optimales, ce qui augmente considérablement l'encombrement et la consommation de ce système.

Les recherches dans ce domaine portent actuellement sur l'augmentation de cette température de fonctionnement dans le contexte de la réduction du SWaP (size, weight and power : taille, poids et consommation), qui peut atteindre jusqu'à 140 K en production, voire plus de 200 K en recherche, dans la bande MWIR. L'obtention de telles valeurs de températures de fonctionnement impose une qualité cristalline du matériau la plus parfaite possible pour limiter le courant d'obscurité, directement lié aux défauts et à l'agitation thermique des électrons, qui augmente avec la température. Cela implique donc d'avoir un état de déformation dans le semi-conducteur extrêmement faible, celui-ci étant très dépendant du matériau utilisé.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons au HgCdTe, matériau semi-conducteur capable de détecter toute la partie du spectre infrarouge non absorbé par l'atmosphère terrestre, ce qui en fait un candidat idéal pour la détection infrarouge. En effet, on peut ajuster son énergie de gap en contrôlant la fraction des deux composés binaires, HgTe et CdTe. Ce matériau permet la réalisation de détecteurs infrarouges très hautes performances, utilisés principalement dans les domaines militaire et spatial, mais leur coût élevé empêche leur utilisation dans le domaine civil. Ces performances sont atteintes grâce à l'excellente qualité cristalline du matériau, mais le besoin d'augmentation de la température de fonctionnement va demander un contrôle encore plus précis de cette qualité, notamment par rapport aux contraintes présentes dans ce matériau.

En effet, pour maintenir des niveaux de très hautes performances à haute température, et donc en ayant un fort courant d'obscurité, il faut que l'état de contrainte dans le HgCdTe soit parfaitement contrôlé et limité au strict minimum. Sinon, les dislocations introduites par une trop forte contrainte viendraient piéger les porteurs créés par l'absorption d'un photon et l'effet piézoélectrique potentiellement présent dans ce matériau introduirait un courant parasite supplémentaire. La capacité de mesurer les contraintes présentes dans un détecteur à base de HgCdTe et d'identifier leur source d'apparition est donc cruciale pour l'amélioration des performances de celui-ci. Actuellement des mesures par diffraction des rayons X ou profilométrie mécanique sont réalisées mais leur résolution spatiale limite leur pertinence.

La dimension des couches et d'une photodiode de détection, de l'ordre de quelques microns, ainsi que les faibles valeurs de déformation subies par ce matériau avant plastification, de quelques 10^{-4} , font que pour étudier en détail le champ de déformation aux alentours d'une photodiode, les techniques de mesure de contrainte conventionnelles ne peuvent pas être utilisées. Le but de cette thèse est donc de s'intéresser à une méthode de mesure alternative permettant d'obtenir à la fois une très bonne précision de mesure et une

résolution spatiale inférieure au micron. Nous nous concentrerons donc sur la technique de microdiffraction des rayons X synchrotrons, réalisée à l'european synchrotron radiation facility (ESRF). Cette technique est basée sur l'incidence d'un faisceau X blanc d'une taille de $300 \times 500 \text{ nm}^2$ qui induit la diffraction simultanée de tous les plans (hkl) grâce à une énergie du faisceau comprise entre 5 et 23 keV. Les pics de diffraction sont détectés sur une caméra et leur position nous renseigne sur l'état de contrainte dans l'échantillon.

Cette thèse va tout d'abord, dans le chapitre 1, détailler le principe général de la détection infrarouge, puis des détecteurs à base de HgCdTe en particulier. Nous verrons en quoi la contrainte présente dans ceux-ci est critique malgré une qualité cristalline très bonne, puis nous nous intéresserons aux mesures conventionnelles permettant de mesurer cette contrainte avant de nous concentrer sur la technique de microdiffraction des rayons X.

La réalisation des différentes étapes technologiques pour la préparation des échantillons, qui sont celles utilisées lors de la fabrication des détecteurs, ainsi que leur rôle respectif dans l'introduction de contraintes dans le HgCdTe seront définis dans le chapitre 2. La microdiffraction imposant des spécificités dans la fabrication des échantillons, ils seront réalisés par nos soins.

Dans le chapitre 3, nous détaillerons toutes les étapes du traitement des données de microdiffraction, avec les problématiques associées à l'ajustement de cette technique dans le cas de la mesure du matériau HgCdTe.

Suite à cela, les premiers résultats sont présentés dans le chapitre 4 et montrent dans un premier temps la capacité de la microdiffraction à déterminer de manière précise et résolue en profondeur une contrainte bi-axiale présente dans nos échantillons. Dans un second temps, nous étudierons une désorientation des plans cristallins du HgCdTe après différentes étapes technologiques et nous comparerons cette désorientation à la contrainte bi-axiale mesurée.

Le chapitre 5 s'intéressera quant à lui à l'effet créé par le clivage des échantillons et montrera en quoi une mesure en section transverse introduit une surface libre de clivage, qui modifie le matériau à ses abords en introduisant une désorientation des plans cristallins capable de relaxer les contraintes.

Enfin, dans le chapitre 6, nous tirerons profit de la possibilité de coupler une machine de flexion 3 points avec la mesure de microdiffraction pour analyser la dynamique et le front de plastification des couches de HgCdTe ainsi que pour déterminer le seuil de transition du domaine élastique au domaine plastique.

Détection infrarouge par HgCdTe : principe et impact des contraintes

Tout corps noir d'une température supérieure à 0 K émet spontanément un rayonnement électromagnétique dû à l'agitation thermique. La longueur d'onde de ce rayonnement ne dépend que de la température, en particulier un corps à température ambiante (300 K) possède une émissivité maximale à $9,66 \mu\text{m}$. Cette longueur d'onde se situe dans le domaine des infrarouges, qui ne peut pas être visualisé par l'œil humain, et va donc nécessiter la conception de détecteurs capables de capter ce rayonnement et le transformer en un signal, le plus souvent électrique.

Dans ce chapitre nous allons donc présenter la détection infrarouge puis nous intéresser à un matériau de détection particulier : le HgCdTe. Ce composé a des caractéristiques essentielles pour en faire un détecteur infrarouge de premier choix et ses performances sont grandement associées à la qualité cristalline de ce matériau. Ainsi, l'apparition de contraintes et de défauts dans HgCdTe aura un impact crucial sur les performances de ce détecteur. Ces dernières années, une très forte attention a été portée sur la compréhension et la minimisation de l'introduction de contraintes dans le matériau. L'atteinte d'un très haut niveau de performance nécessite maintenant l'étude de ces contraintes à des précisions et des résolutions spatiales très élevées. Nous verrons donc en quoi l'apport de la technique de microdiffraction des rayons X, par rapport aux techniques conventionnelles, permet d'accéder à des mesures extrêmement précises de ces contraintes.

1.1 La détection infrarouge

1.1.1 Spectre infrarouge et techniques de détection

L'atmosphère terrestre, qui laisse principalement passer le domaine visible, absorbe une grande partie du spectre électromagnétique : les rayons gamma, X, ultraviolets, la plupart des infrarouges et ceux dont la longueur d'onde est supérieure à 10 m. La fenêtre

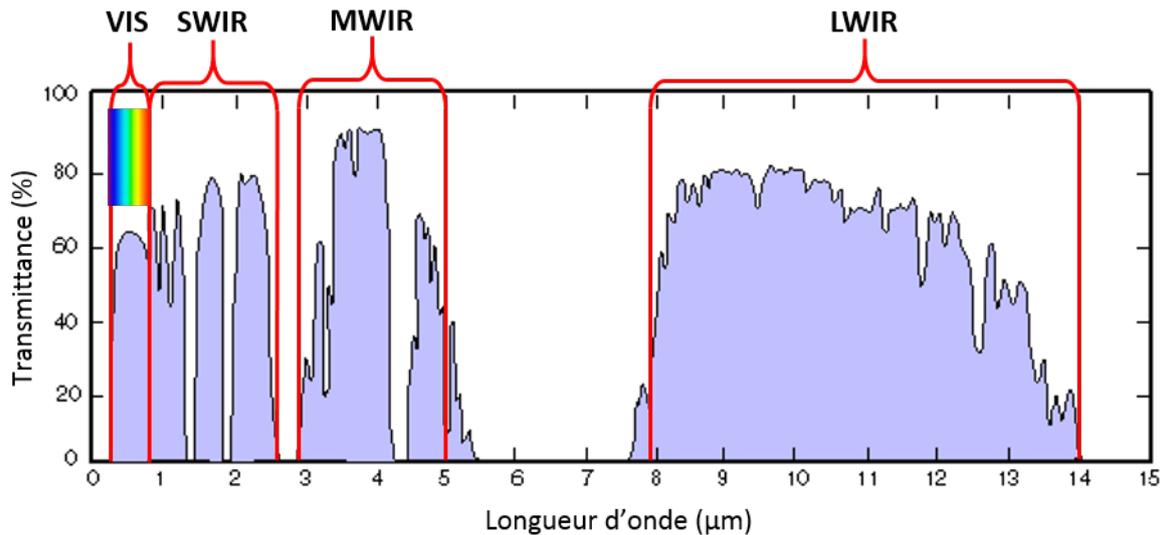


Figure 1.1 – Transmission de l'atmosphère selon les longueurs d'onde. Les principales bandes dans l'infrarouge (SWIR, MWIR et LWIR) sont délimitées.

atmosphérique est définie comme la partie du spectre électromagnétique dont l'absorption par l'atmosphère terrestre est minimale, elle concerne le domaine optique et les ondes radio de faible longueur d'onde. La transmission du rayonnement électromagnétique dans le domaine optique est illustrée sur la figure 1.1.

On remarque dans un premier temps la bande du visible, entre 0,4 et 0,7 μm . Viennent ensuite les 3 principales bandes étudiées dans la détection infrarouge : SWIR, MWIR et LWIR, respectivement pour short, mid et long wavelength infrared et correspondant aux longueurs d'onde de 0,75 à 2,5 μm , puis de 3 à 5 μm et enfin de 8 à 14 μm .

La détection de ces différentes bandes peut se faire par deux types de détecteurs : thermiques ou quantiques. Les détecteurs thermiques se basent sur la conversion de l'énergie du rayonnement électromagnétique en chaleur dans un absorbeur. Les variations de flux thermique sont ensuite mesurées à l'aide d'une thermistance dans les bolomètres [77], par effet pyroélectrique [53] ou par effet thermoélectrique [29] pour obtenir une image 2D des contrastes de températures de la scène observée. Ces détecteurs ont des performances limitées par rapport aux détecteurs quantiques mais ont un coût bien plus faible et ne nécessitent pas de système de refroidissement. On les retrouvera donc principalement dans des applications civiles, telles que la surveillance et sécurité, la détection d'incendie, le diagnostic d'isolation ou encore la recherche et le sauvetage, comme montré sur la figure 1.2.

Les détecteurs quantiques reposent quant à eux sur l'effet photoélectrique pour transformer les photons incidents en courant électrique. On peut simplement utiliser la propriété d'un matériau semi-conducteur à absorber un photon d'énergie supérieure à son énergie de bande interdite, ou gap, pour exciter un électron et pouvoir détecter un courant électrique au niveau d'une photodiode. Ce matériau peut être un semi-conducteur à gap direct, comme InSb [66] ou HgCdTe [24], ou un semi-conducteur très fortement dopé de façon ex-

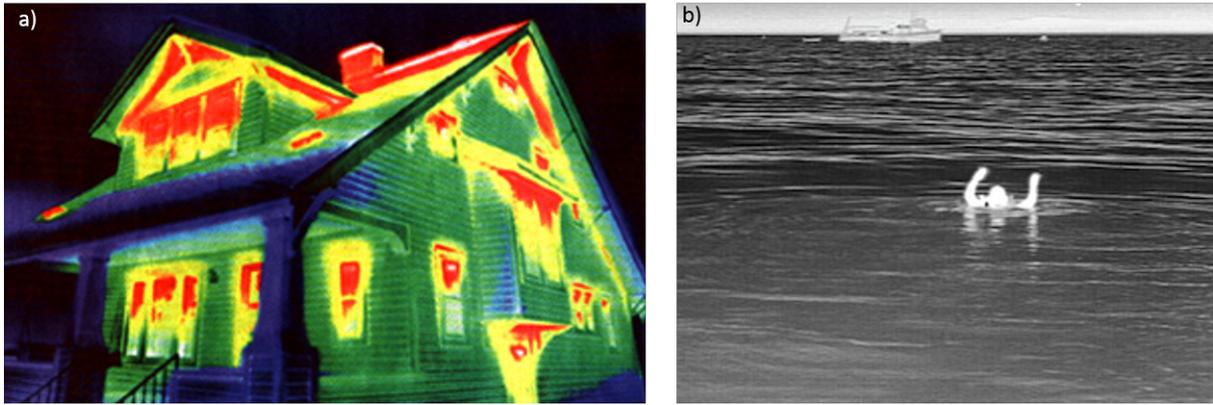


Figure 1.2 – Exemples d'utilisation de détecteurs infrarouges thermiques dans le cas d'un diagnostic d'isolation thermique d'une maison (a) ou de la recherche et sauvetage en mer (b).

trinsèque (As, Sb, Cu, P...), par exemple du silicium ou du germanium [84]. Il est à noter que pour obtenir les mêmes performances que les détecteurs à base d'InSb ou HgCdTe, les détecteurs en Si ou Ge nécessitent une température de fonctionnement bien plus faible ce qui limitera donc leur utilisation. En plus de cette technologie simple de photodiode, des technologies alternatives plus complexes ont pu être développées telles que les détecteurs à base de multi-puits quantiques ou les structures super-réseaux. Dans la première, réalisée à base de GaAs/AlGaAs dont les énergies de gap sont supérieures aux énergies des photons infrarouges, la structure multi-puits est construite de telle sorte que les transitions se produisent entre deux états d'une même bande [54, 78]. Les structures super-réseaux définissent des mini-bandes qui sont équivalentes aux bandes de conduction et de valence, dont l'énergie de gap peut donc être ajustée en modifiant la composition, les épaisseurs des couches ou l'état de contrainte entre celles-ci [87]. Elles sont principalement réalisées à base de InAs/InGaSb.

Les détecteurs quantiques peuvent présenter de très hautes performances et sont majoritairement présents dans les applications militaires de vision nocturne ou de guidage

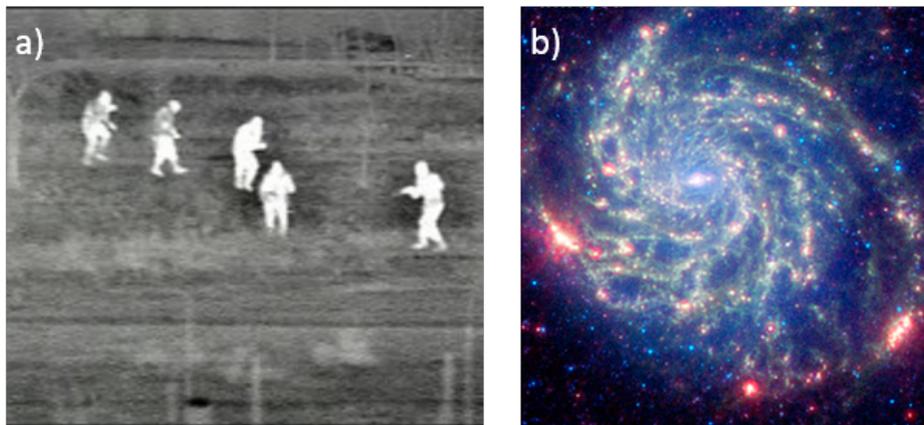


Figure 1.3 – Exemples d'utilisation de détecteurs infrarouges quantiques dans le cas de l'observation d'une scène nocturne (a) ou de la galaxie M101 (b).

des missiles, et dans les applications spatiales pour l'observation des galaxies avec le futur télescope James-Webb, de la matière noire (ESA-Euclid) ou la détection d'exo-planète (ESA-EChO), voir figure 1.3. Cette thèse se concentrera uniquement sur les photodiodes à gap direct.

1.1.2 Fonctionnement d'une photodiode

Un détecteur infrarouge se basant sur la technologie de photodiode intrinsèque est une matrice à plan focal, abrégé FPA (pour focal plane array), constituée de plusieurs pixels juxtaposés définissant la résolution de l'image obtenue. Cette matrice, schématisée sur la figure 1.4, est composée d'un circuit de détection positionné dans le plan focal d'une lentille et servant à collecter les photons incidents sur chacun de ses pixels, et d'un circuit de lecture permettant de réaliser l'image observée. La connexion électrique et mécanique entre les pixels des deux circuits est réalisée grâce à des microbilles d'indium lors d'une étape d'hybridation. Un schéma en coupe d'un pixel est montré en figure 1.5.

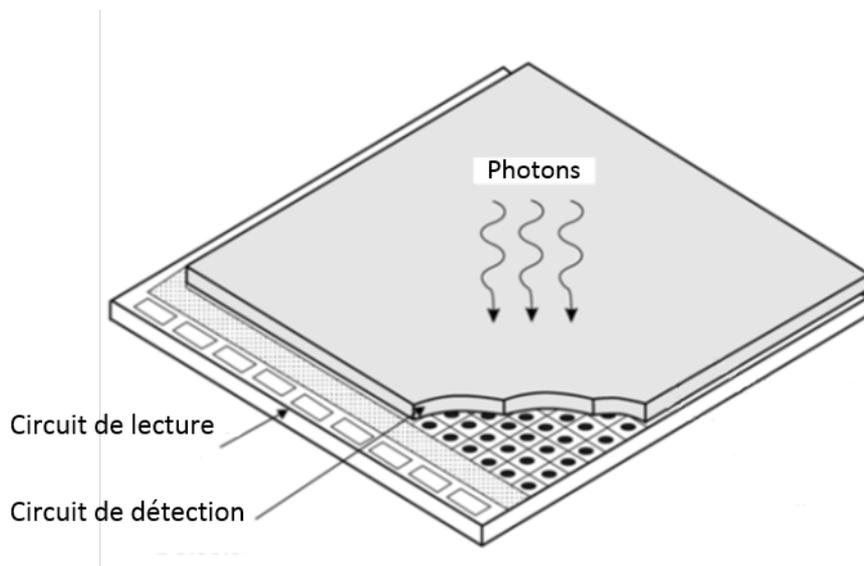


Figure 1.4 – Schéma d'une matrice de détection infrarouge [79].

Le circuit de détection est donc réalisé grâce à une couche active d'un matériau semi-conducteur dans laquelle les photons d'énergie supérieure au gap du matériau sont absorbés et excitent les électrons de la bande de valence du semi-conducteur pour créer des paires électrons-trous. Une jonction p-n est créée en gérant le dopage dans la couche et permet aux porteurs de se recombiner en créant un courant électrique transmis au circuit de lecture via des contacts métalliques et une microbille d'indium. Une couche de passivation est déposée sur la couche qui, en plus d'isoler cette dernière, empêche la recombinaison des porteurs en surface, hors de la jonction p-n.

Cette couche active est, la plupart du temps, épitaxiée sur un substrat cristallin pour une qualité cristalline optimale. Celui-ci apporte également une tenue mécanique correcte lors des étapes de fabrication du détecteur, la couche ayant une faible épaisseur (de l'ordre de

grandeur de la longueur d'onde de la bande infrarouge à détecter, donc quelques microns). Une couche antireflet est déposée sur la face arrière du substrat pour éviter une perte de signal au passage dans le matériau. Le circuit de lecture, réalisé à base de silicium, ne sera pas étudié.

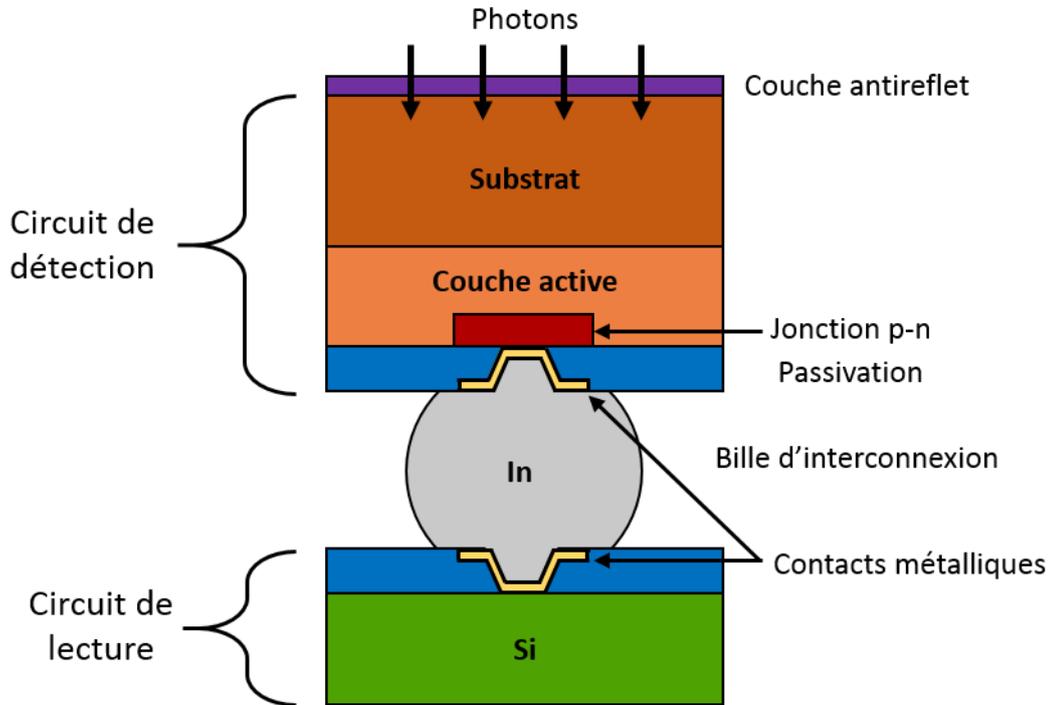


Figure 1.5 – Schéma d'un pixel d'une matrice de détection infrarouge d'une technologie photodiode intrinsèque.

1.1.2.1 Performances des détecteurs

Ces détecteurs quantiques se fondent sur l'absorption des photons pour créer des paires électrons-trous, puis sur la collection de celles-ci au niveau d'une jonction p-n. Les performances de ces détecteurs sont ainsi grandement liées à la durée de vie de ces porteurs [24, 48] et à leur propension à être collectées par la jonction p-n du même pixel que celui où le photon a été absorbé [67, 55]. En effet, si les porteurs n'ont pas une durée de vie suffisante pour atteindre la jonction p-n, l'information est perdue. Et si le porteur créé au niveau d'un pixel dérive pour être collecté par un pixel voisin, l'information globale de l'image est bruitée, phénomène que l'on appelle "crosstalk".

De plus, comme dans tout photodétecteur, un courant d'obscurité est présent à cause de l'agitation thermique des électrons [68, 38]. Pour limiter ce phénomène, les détecteurs sont refroidis grâce à une machine à froid jusqu'à une température d'environ 77 K. Un des principaux axes de recherche est d'augmenter cette température de fonctionnement dans le contexte de la réduction du SWaP (size, weight and power) afin de limiter d'une part la consommation du détecteur lors du refroidissement mais aussi l'encombrement de celui-ci en diminuant la taille et le poids de la machine à froid. Les récentes avancées dans

la fabrication de ces détecteurs permettent maintenant d'accéder à une température de fonctionnement dans la bande LWIR de 100 K en production [75] et des recherches sont effectuées sur des systèmes à une température de plus de 200 K [50].

Ces caractéristiques de durée de vie, de crosstalk et de courant d'obscurité sont très fortement liées à la qualité cristalline du matériau. Selon le matériau utilisé pour la couche active, ces caractéristiques impacteront donc plus ou moins les performances finales du détecteur.

1.1.2.2 Choix du matériau

Le choix du matériau utilisé pour la couche active de ce type de détecteur est lié à son énergie de gap par rapport à la bande infrarouge que l'on veut détecter. La figure 1.6 montre l'énergie de gap pour plusieurs semi-conducteurs capables de détecter le rayonnement infrarouge. La relation entre l'énergie de gap et la longueur d'onde de coupure est donnée par :

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1,24}{\lambda_c \text{ (\mu m)}} \quad (1.1)$$

On peut ainsi définir la gamme d'énergie de gap correspondant aux trois bandes : de 0,5 à 1,65 eV pour le SWIR, de 0,25 à 0,41 eV pour le MWIR et de 0,09 à 0,15 eV pour le LWIR.

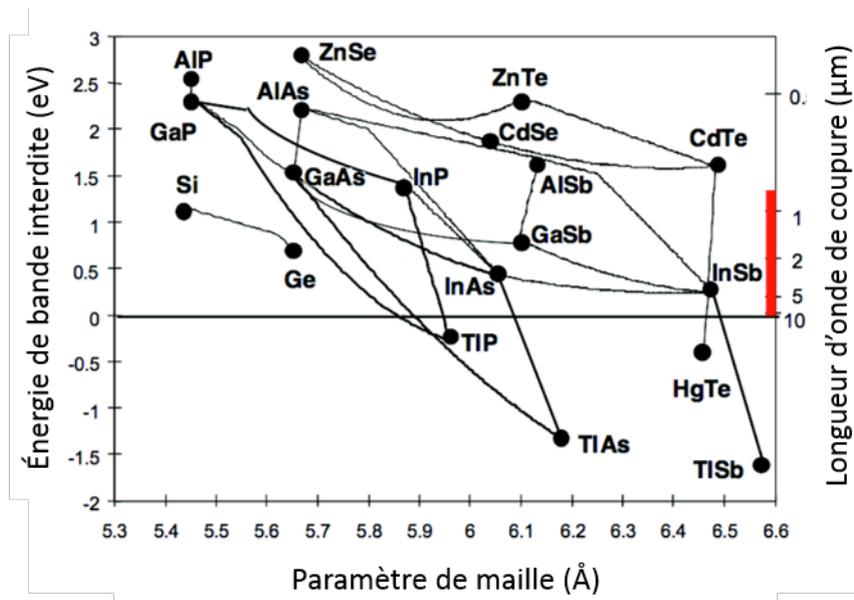


Figure 1.6 – Énergie de gap et longueur d'onde de coupure de différents semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille [59].

On observe par exemple que l'InSb peut être choisi pour détecter la bande MWIR grâce à son énergie de gap directement située dans cette fenêtre. On peut également réaliser un alliage ternaire entre 2 composés pour ajuster l'énergie de gap dans la bande de détection voulue, comme c'est le cas pour l'InGaAs qui peut détecter la bande SWIR. La composition d'un alliage pouvant être ajustée, on peut aussi vouloir choisir un matériau couvrant les trois bandes SWIR, MWIR et LWIR selon la proportion de l'alliage réalisé.

Les deux composés CdTe et HgTe correspondent à ce type de matériau : l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, avec x la composition en Cd, peut détecter les trois bandes infrarouges définies en faisant varier la composition en Cd de cet alliage. On remarque de plus que les paramètres de maille entre les deux composés binaires sont quasiment identiques, avec respectivement $a_{\text{CdTe}} = 6,4815 \text{ \AA}$ et $a_{\text{HgTe}} = 6,4615 \text{ \AA}$. De fait, la description de l'alliage HgCdTe s'effectue à paramètre de maille quasi-constant. Dans la suite, nous nous concentrerons donc uniquement sur ce matériau aux propriétés uniques pour la détection infrarouge.

1.2 Caractéristiques du matériau

1.2.1 Propriétés du HgCdTe

L'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, couramment appelé CMT (cadmium mercure tellure), cristallise dans la structure cubique de type zinc-blende, voir figure 1.7. Celle-ci est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube. Le premier réseau est composé des anions tellure, le second des cations mercure et cadmium. Ces deux réseaux impliquent la présence de deux polarités de surface, cette dernière pouvant être terminée soit par les atomes de tellure soit par ceux de mercure et cadmium. Par convention, une surface terminée tellure est indexée B, par exemple (211)B, et une surface terminée mercure ou cadmium est indexée A.

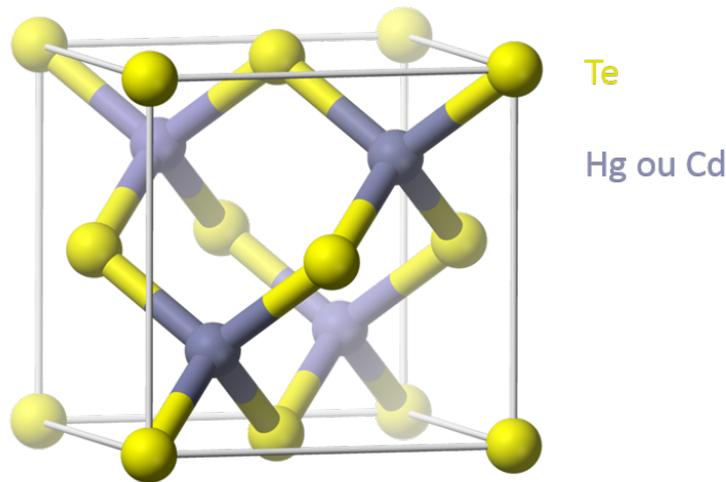


Figure 1.7 – Structure cristalline de type zinc-blende du HgCdTe.

Le paramètre de maille de cet alliage est directement lié à sa composition x en Cd [86], donné par la loi de Vegard :

$$a_{\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}} = 6,4815x + 6,4615(1 - x) \quad (1.2)$$

Malgré cette très faible variation de paramètre de maille, l'ajustement de la composition de cet alliage permet d'obtenir un semi-conducteur dont l'énergie de gap varie continument

de 0 eV (le semi-métal HgTe n'a pas de gap) au gap du semi-conducteur CdTe, de 1,6 eV (à 77 K). Ce gap est direct quelque soit la composition de l'alliage (à condition d'avoir un gap, et donc $x_{Cd} > 0,15$). La relation entre la composition x en cadmium et l'énergie de gap du HgCdTe est donnée par la formule empirique de Hansen [33] :

$$E_g = -0,302 + 1,93x - 0,81x^2 + 0,832x^3 + 5,35 \cdot 10^{-4}(1 - 2x)T \quad (1.3)$$

avec T la température en K.

On peut donc tracer sur la figure 1.8 l'évolution de l'énergie de gap et de la longueur d'onde de coupure à 77 K du HgCdTe en fonction de sa composition x en Cd. La composition de l'alliage est ainsi ajustée pour une détection dans la bande voulue : $x \approx 0,5$ dans le SWIR, $x \approx 0,3$ dans le MWIR et $x \approx 0,2$ dans le LWIR. L'évolution de la longueur d'onde de coupure avec la composition n'est pas linéaire, elle varie beaucoup plus pour les faibles compositions. Une variation de la composition d'1 % engendre une variation de la longueur d'onde de 0,05 μm dans le SWIR, de 0,2 μm dans le MWIR et de 0,6 μm dans le LWIR. Cette dernière bande spectrale demande donc un contrôle bien plus précis de la composition en cadmium lors de la croissance du HgCdTe.

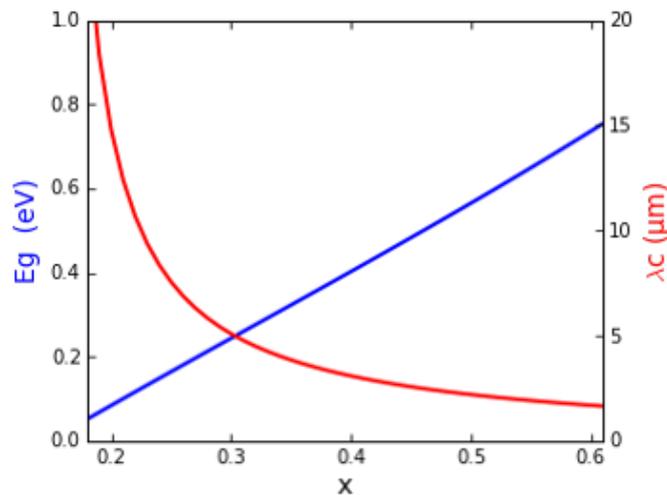


Figure 1.8 – Dépendance de l'énergie de gap et de la longueur d'onde de coupure du HgCdTe avec sa composition x en Cd à 77 K.

Comme expliqué en section 1.1.2, la couche de HgCdTe est épitaxiée sur un substrat pour obtenir une couche de très bonne qualité cristalline. Il faut que ce substrat ait un paramètre de maille identique à celui du HgCdTe, qu'il ne comporte pas d'éléments pouvant induire un dopage dans la couche et qu'il ne bloque pas la collection des photons au niveau de la couche, puisque ceux-ci arrivent face arrière. Pour toutes ces raisons, on utilise un substrat de CdZnTe.

1.2.2 Substrat de CdZnTe

Cet alliage ternaire de CdTe et de ZnTe possède un gap d'environ 1,5 eV ce qui le rend transparent aux longueurs d'onde infrarouges et les photons incidents sont donc bien absorbés dans la couche de HgCdTe. Ce substrat est une plaque rectangulaire d'une taille allant de 50x50 mm², en production, à 70x70 mm², en développement, sur lequel la couche est épitaxiée et l'ensemble des pixels du circuit de détection sont juxtaposés.

Le CdZnTe (abrégié CZT) a la même structure cristalline que le HgCdTe et son paramètre de maille peut être contrôlé de la même manière en ajustant le taux de zinc de celui-ci :

$$a_{Cd_yZn_{1-y}Te} = 6,4815y + 6,1029(1 - y) \quad (1.4)$$

On voit donc que pour une couche de longueur d'onde de coupure définie, donc de paramètre de maille fixé, on peut ajuster le taux de zinc dans le substrat pour que la couche s'accorde parfaitement sur celui-ci. Par exemple pour une couche de $\lambda_c = 4,2 \mu\text{m}$, dans la bande MWIR qui a donc un paramètre de maille $a_{Hg_{1-x}Cd_xTe} = 6,4675 \text{ \AA}$, un ajout de 3,7 % de zinc permet d'obtenir cet accord parfait.

Mais en pratique, ceci n'est pas réalisable à cause de la non-homogénéité des paramètres de mailles du substrat et de la couche. En effet, la croissance de CdZnTe est réalisée à partir d'une charge de cadmium, zinc et tellure, dont la composition en zinc est fixée par l'accord de maille voulu, qui est placée dans une ampoule scellée sous vide. La croissance du lingot de CdZnTe se fait par la méthode de la solidification à gradient vertical dans un four où la température est contrôlée sur différentes zones [15]. Ainsi la concentration de zinc ne sera pas uniforme sur toute la hauteur du lingot à cause de la ségrégation du zinc [3]. Le lingot étant découpé en tranche sur sa hauteur pour extraire plusieurs plaques de substrats à l'intérieur, chaque plaque a donc un taux de zinc légèrement différent. En théorie, on pourrait se servir uniquement de la plaque ayant le taux de zinc parfait pour l'accord avec la couche voulue mais les contraintes de fabrication font que l'ensemble des plaques d'un lingot est utilisé. Dans la plupart des cas, le choix du substrat est donc restreint et l'accord de paramètre de maille n'est pas parfait.

En corrélation avec cette inhomogénéité de concentration en zinc, la qualité cristalline du CdZnTe varie elle aussi en fonction de la hauteur dans le lingot. Cette qualité peut être caractérisée par la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (largeur en ω de la rocking curve), montrée sur la figure 1.9. On observe clairement une différence d'homogénéité entre ses deux positions dans le substrat, ce qui montre que la ségrégation du zinc dans le lingot impacte à la fois le paramètre de maille mais aussi la qualité cristalline du substrat. On remarque toutefois que les valeurs de largeur à mi-hauteur restent très bonnes dans les deux cas et que le substrat de CdZnTe est donc d'une excellente qualité cristalline.

En plus de l'inhomogénéité dans le lingot, le taux de zinc n'est pas non plus homogène sur toute la surface d'un même substrat, comme montré sur la figure 1.10, son paramètre de maille peut donc varier selon où l'on se situe sur le substrat. On observe une variation

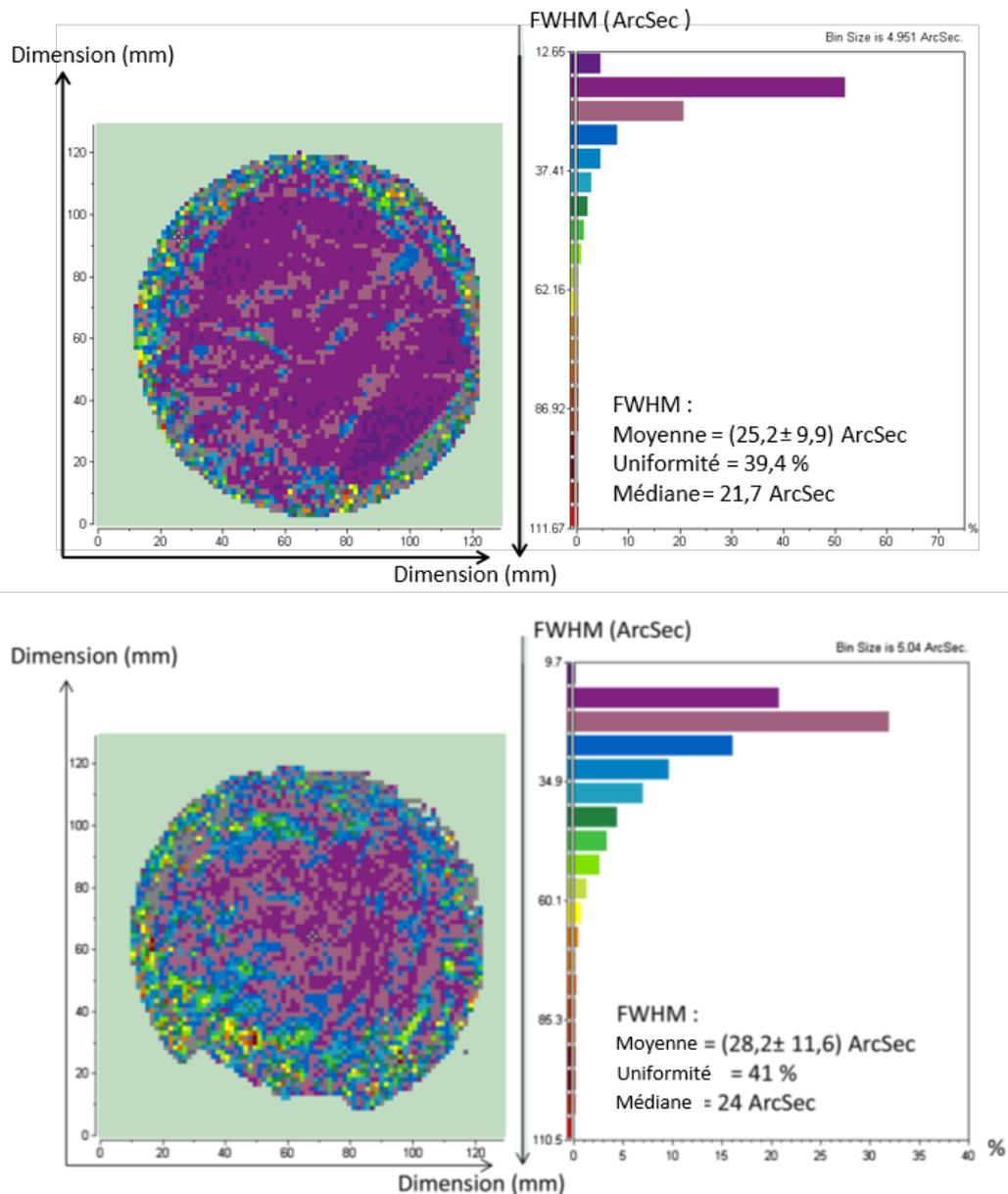


Figure 1.9 – Cartographie de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction 3 3 3 sur un lingot de CdZnTe orienté (111), pour deux hauteurs différentes dans ce dernier [15].

d'environ 4 % par rapport à la valeur moyenne. Entre les deux points extrêmes, on trouve donc un écart de paramètre de maille de $2 \cdot 10^{-2}$ %, qui peut paraître faible mais n'est pas négligeable dans notre cas, voir figure 1.13 ou section 1.4.1 plus loin. Cet exemple est pris sur un substrat extrait de la première partie de la solidification du lingot, qui est la plus homogène. Si on prend un substrat dans la dernière partie, on a un écart à la valeur moyenne de 15 % dans ce cas, correspondant à un écart de paramètre de maille de $8 \cdot 10^{-2}$ %. Ceci est dû à la plus grande variation de la concentration en zinc lors de la fin de la croissance [15].

Cette inhomogénéité empêche donc d'obtenir un accord de paramètre de maille parfait entre le substrat et la couche, et va introduire des contraintes lors de l'épitaxie de cette dernière.

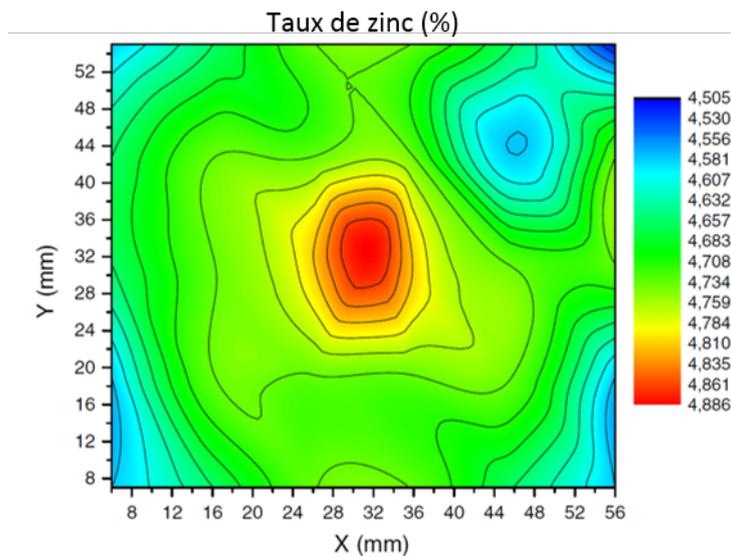


Figure 1.10 – Cartographie de la concentration de zinc sur un substrat de CdZnTe orienté (111) [15].

1.2.3 Substrats alternatifs

Dans une optique de réduction de coût d'industrialisation, le CdZnTe n'est pas le candidat idéal pour réaliser le substrat à cause de son fort coût de fabrication et de sa complexité de croissance qui empêche la réalisation de substrats de très grandes dimensions. De nombreux efforts de développement ont donc été effectués pour la réalisation de substrats à base de Si [10], Ge [100] ou GaAs [47]. Ces trois matériaux, peu chers et facilement réalisables sur de grandes surfaces, ont cependant un écart de paramètre de maille avec le HgCdTe d'environ 19 % pour le Si et 15 % pour le Ge et GaAs.

L'épitaxie directe entre ces matériaux et le HgCdTe n'est donc pas réalisable sans introduire des défauts limitant drastiquement les performances des détecteurs. Il faut d'abord réaliser l'hétéroépitaxie d'une couche tampon de CdTe, d'une dizaine de microns d'épaisseur, qui va pouvoir totalement relaxer et retrouver son paramètre de maille libre au niveau de la surface. C'est cette couche qui contient donc tous les défauts dus à l'hétéroépitaxie, la largeur à mi-hauteur de cette couche étant de l'ordre de la centaine d'arcsec, à comparer avec les valeurs proches de 20 arcsec pour un substrat de CdZnTe. La couche de HgCdTe peut ainsi croître sur une couche à faible écart de paramètre de maille par rapport à celui du substrat (mais qui reste supérieur à celui obtenu grâce au CdZnTe).

Bien que les derniers développements de ce type de détecteurs donnent des performances correctes [99], le niveau de performances exigé pour les applications de pointes (militaires ou spatiales) impose d'utiliser un substrat de CdZnTe.

1.3 Apparition et effet des contraintes

L'inhomogénéité du taux de zinc dans le substrat de CdZnTe, et donc de son paramètre de maille, va donner lieu à un écart de maille entre le substrat et la couche lors de l'épitaxie. Cet écart est connu pour introduire des contraintes dans la couche et donc potentiellement faire baisser les performances du détecteur.

1.3.1 Épitaxie du HgCdTe

Les paramètres de maille de la couche de HgCdTe et du substrat de CdZnTe n'étant pas exactement identiques, la couche va donc devoir accorder son paramètre de maille dans le plan pendant la croissance sur la structure cristalline du substrat, comme schématisé en figure 1.11. On introduit donc une déformation de la maille dans le plan de croissance, $\varepsilon_{||}$, et selon la normale au plan de croissance, ε_{\perp} .

1.3.1.1 Tenseur des déformation

L'épitaxie d'une couche sur un substrat n'ayant pas exactement le même paramètre de maille donne lieu à une contrainte bi-axiale, définie par $\varepsilon_{||}$ dans le plan :

$$\varepsilon_{||} = \frac{a_S - a_0}{a_0} \quad (1.5)$$

avec a_S et a_0 les paramètres de maille du substrat et de la couche libres de contrainte. Dans ce cas, le tenseur des déformations subies par la couche dans le repère de l'échantillon est

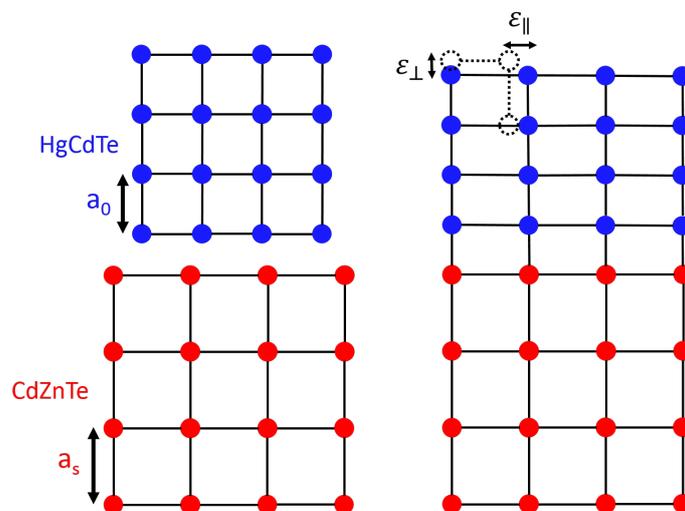


Figure 1.11 – Schéma de l'épitaxie d'une couche de HgCdTe d'un paramètre de maille différent de celui du substrat, donnant lieu à des déformations $\varepsilon_{||}$ et ε_{\perp} pour accorder les mailles dans le plan.

définit par :

$$\varepsilon^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

où $\varepsilon_{\perp} = -A\varepsilon_{\parallel}$ et avec $A = \frac{2\nu}{1-\nu}$, qui dépend de l'orientation cristalline du matériau puisque ν , le coefficient de Poisson, en dépend.

Pour la croissance du HgCdTe, deux techniques d'épitaxie sont utilisées : l'épitaxie en phase liquide (EPL) et l'épitaxie par jets moléculaires (EJM). Ces techniques requièrent une orientation des plans de croissance respectivement (111) et (211) et donnent donc lieu à des déformations sensiblement différentes.

Pour calculer A pour les 2 orientations (111) et (211), on exprime A, non pas en fonction de ν , mais des coefficients élastiques du matériau. On définit dans un premier temps une matrice de rotation pour passer du repère (x,y,z) de l'échantillon, où z est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, à celui (x',y',z') correspond aux axes cristallographiques du cristal :

$$U = \begin{pmatrix} \cos\varphi \cos\theta & -\sin\varphi & \cos\varphi \sin\theta \\ \sin\varphi \cos\theta & \cos\varphi & \sin\varphi \sin\theta \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

où θ et φ correspondent aux angles polaire et azimutal respectivement de l'axe z' par rapport au repère (x,y,z) . On peut donc en déduire les relations entre les tenseurs des 2 systèmes de coordonnées :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{i,j=1}^3 U_{i\alpha} U_{j\beta} \varepsilon'_{ij} \quad (1.8)$$

$$C_{\gamma\delta kl} = \sum_{i,j,\alpha,\beta=1}^3 U_{\alpha\gamma} U_{\beta\delta} U_{ik} U_{jl} C'_{\alpha\beta ij}$$

avec $C'_{\gamma\delta kl}$ et $C_{\alpha\beta ij}$ les coefficients élastiques du matériau. Grâce à la loi de Hooke et aux simplifications concernant les axes de symétries $n \geq 4$ [35], on arrive à $A = \frac{N}{D}$ avec

$$N = (c_{11} + c_{12}) - (c_{11} - c_{12})(U_{13}^4 + U_{23}^4 + U_{33}^4) + 4c_{44}[U_{13}U_{23}(U_{11}U_{21} + U_{12}U_{22}) + U_{13}U_{33}(U_{11}U_{31} + U_{12}U_{32}) + U_{23}U_{33}(U_{21}U_{31} + U_{22}U_{32})] \quad (1.9)$$

et

$$D = (c_{12} + 2c_{44}) + (c_{11} - c_{12} - 2c_{44})(U_{13}^4 + U_{23}^4 + U_{33}^4) \quad (1.10)$$

Orientation (111)

Dans le cas d'une orientation (111), les angles θ et φ sont définis par $\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$ et

$\varphi = 45^\circ$. La matrice U devient donc :

$$U^{(111)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

On obtient ainsi d'après les équations 1.9 et 1.10 :

$$\begin{aligned} N^{(111)} &= \frac{2}{3}c_{11} + \frac{4}{3}c_{12} - \frac{4}{3}c_{44} \\ D^{(111)} &= \frac{1}{3}c_{11} + \frac{2}{3}c_{12} + \frac{4}{3}c_{44} \end{aligned} \quad (1.12)$$

et donc :

$$A^{(111)} = \frac{2c_{11} + 4c_{12} - 4c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \quad (1.13)$$

On peut donc maintenant calculer le tenseur des déformations dans le repère (x,y,z) du cristal :

$$\varepsilon'^{(111)} = \frac{1}{3}\varepsilon_{||} \begin{pmatrix} 2 - A^{(111)} & -(1 + A^{(111)}) & -(1 + A^{(111)}) \\ & 2 - A^{(111)} & -(1 + A^{(111)}) \\ & & 2 - A^{(111)} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Les coefficients élastiques c_{11} , c_{12} et c_{44} du HgCdTe ont été déterminés [51] :

c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
53,6	36,8	19,9

ce qui nous permet de calculer les paramètres suivants :

$$\begin{cases} A^{(111)} = 0,843 \\ \nu^{(111)} = 0,297 \\ \varepsilon'_{xx}{}^{(111)} = \varepsilon'_{yy}{}^{(111)} = \varepsilon'_{zz}{}^{(111)} = 0,386 \varepsilon_{||} \\ \varepsilon'_{xy}{}^{(111)} = \varepsilon'_{xz}{}^{(111)} = \varepsilon'_{yz}{}^{(111)} = -0,614 \varepsilon_{||} \end{cases} \quad (1.15)$$

Orientation (211)

Pour une orientation (211), on a $\cos\theta = \frac{2}{\sqrt{6}}$ et $\tan\varphi = 1/2$, et donc :

$$U^{(211)} = \begin{pmatrix} \frac{4}{\sqrt{30}} & \frac{-1}{\sqrt{5}} & \frac{2}{\sqrt{15}} \\ \frac{2}{\sqrt{30}} & \frac{2}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{15}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

puis :

$$A^{(211)} = \frac{c_{11} + 3c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} \quad (1.17)$$

et :

$$\varepsilon'^{(211)} = \frac{1}{3}\varepsilon_{||} \begin{pmatrix} \frac{1}{5}(11 - 4A^{(211)}) & -\frac{2}{5}(1 + A^{(211)}) & -\frac{4}{\sqrt{10}}(1 + A^{(211)}) \\ & \frac{1}{5}(14 - A^{(211)}) & -\frac{2}{\sqrt{10}}(1 + A^{(211)}) \\ & & 1 - 2A^{(211)} \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

On déduit de la même façon que précédemment les paramètres :

$$\begin{cases} A^{(211)} = 0,953 \\ \nu^{(211)} = 0,323 \end{cases} \quad (1.19)$$

et :

$$\varepsilon'^{(211)} = \varepsilon_{||} \begin{pmatrix} 0,479 & -0,260 & -0,823 \\ & 0,870 & -0,412 \\ & & -0,302 \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

Systèmes cubiques

Ces résultats sont confirmés par une seconde étude spécifique aux systèmes cubiques [32] qui donne une relation direct entre le coefficient de Poisson, via la variable A, et les valeurs des indices h, k et l de l'orientation de croissance :

$$A = 2 \frac{c_{12}(h^4 + k^4 + l^4) + (c_{11} + c_{12} - 2c_{44})(h^2k^2 + h^2h^2 + k^2l^2)}{c_{11}(h^4 + k^4 + l^4) + 2(c_{12} + 2c_{44})(h^2k^2 + h^2h^2 + k^2l^2)} \quad (1.21)$$

La gamme des écarts de paramètres de maille sur les différentes épitaxies est comprise entre 0,01 et 0,08 %, en tension ou en compression. Ces valeurs vont donc introduire des déformations dans la couche selon le tenseur défini ci-dessus et peuvent donner lieu à l'introduction de dislocations pour relâcher une contrainte subie trop importante.

1.3.1.2 Dislocations et épaisseur critique

Suite à une trop forte contrainte subie par un matériau, sa structure cristalline peut ne plus être continue. Cette discontinuité est représentée par un défaut linéaire, appelé dislocation [40]. Ainsi, si l'énergie élastique dans le matériau est supérieure à l'énergie de création de dislocations alors ces défauts sont créés afin d'abaisser l'énergie du système. Une dislocation est caractérisée par la direction de sa ligne de discontinuité et par le pas de déplacement, connu sous le nom de vecteur de Burgers. L'épitaxie est un parfait exemple d'étape technologique introduisant des dislocations dans la couche, en particulier sur le système HgCdTe / CdZnTe [5, 11]. La figure 1.12 illustre l'apparition d'une dislocation coin, ou dislocation de rattrapage, suite à l'épitaxie d'une couche sur un substrat de paramètre de maille différent : une discontinuité dans l'alignement atomique apparaît, sous la forme d'un demi-plan supplémentaire, et permet à la couche de retrouver une maille non contrainte.

Cette discontinuité ne peut se produire que si l'épaisseur de la couche est supérieure à l'épaisseur critique, h_c , définie par Matthews [63] comme l'épaisseur au delà de laquelle

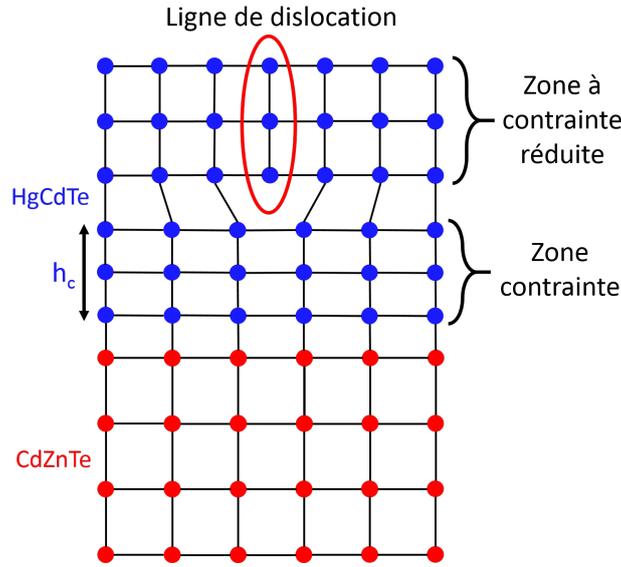


Figure 1.12 – Schéma de l'apparition d'une dislocation dans une couche épitaxiée ayant un paramètre de maille différent du substrat. La contrainte introduite pendant l'épitaxie est relâchée au-delà d'une épaisseur critique, h_c .

les dislocations sont générées :

$$h_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \beta)}{8\pi f(1 + \nu) \sin \beta \cos \zeta} \ln\left(\frac{\alpha h_c}{b}\right) \quad (1.22)$$

où b est la norme du vecteur de Burgers, ν le coefficient de Poisson, β l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation, f l'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat, ζ l'angle entre le plan d'interface et le plan de glissement de la dislocation, et α un facteur lié à l'énergie de cœur de la dislocation.

Le type de dislocations prédominant dans le HgCdTe est la dislocation dite à 60° [98]. On a ainsi $\beta = 60^\circ$, $\zeta = 54,74^\circ$, l'équation (1.22) devient donc :

$$h_c = \frac{b(1 - \frac{\nu}{4})}{4\pi f(1 + \nu)} \ln\left(\frac{\alpha h_c}{b}\right) \quad (1.23)$$

avec $b = a/\sqrt{2}$ pour une dislocation à 60° . Le facteur de cœur α est pris égal à 4 [36] et $\nu = 0,297$ (voir section 1.3.1.1). L'épaisseur critique peut donc être calculée en fonction de l'écart de paramètre de maille couche / substrat et est présentée sur la figure 1.13.

Pour avoir une couche libre de toute dislocation, il faut donc que son épaisseur soit inférieure à cette épaisseur critique. Les échantillons utilisés dans la suite de cette thèse ayant un x_{Cd} de 0,3 (bande MWIR), on s'intéresse ici à des épaisseurs entre 5 et 7 μm , repérées en rouge. On voit que pour de telles épaisseurs, l'écart de maille à ne pas dépasser pour ne pas introduire de dislocations dans la couche est d'environ 0,005 %. Cette valeur, bien que théoriquement accessible, n'est en pratique jamais observée et les meilleurs échantillons ont un écart paramétrique de 0,01 %. Il est néanmoins à noter que ce calcul d'épaisseur

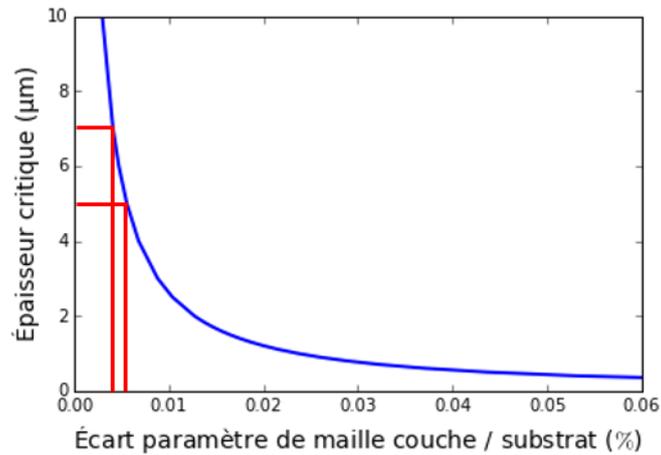


Figure 1.13 – Épaisseur critique d'une couche de HgCdTe épitaxiée en fonction de son écart de paramètre de maille avec le substrat de CdZnTe. Les repères rouges correspondent aux épaisseurs typiques utilisées.

critique interdit tout autre phénomène de relaxation et est donc très pessimiste quant à l'évaluation de cette épaisseur. En général, on observe une épaisseur critique entre 2 et 4 fois supérieure à celle calculée par Matthews, qui peut ne pas être atteinte pour un écart paramétrique quasi-parfait de 0,01 % mais qui sera dans tous les cas dépassée à partir d'un écart paramétrique de 0,02 % et on introduira donc une présence de dislocations due à l'étape d'épitaxie.

Les deux techniques d'épitaxie utilisées, EPL et EJM, n'induisent pas les mêmes densités de dislocations dans les couches, de respectivement 10^4 et 10^5 cm^{-2} , principalement à cause d'une température de la croissance différente. Cependant ces valeurs de densité de dislocations restent extrêmement faibles comparées à celles d'autres systèmes, comme par exemple le GaN sur Al_2O_3 qui présente une densité de dislocations de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} [64].

1.3.1.3 Épitaxie en phase liquide

La technique d'épitaxie en phase liquide est une des méthodes les plus utilisées pour la croissance de couches de HgCdTe dans l'industrie du fait de la faible densité de dislocations, de l'ordre de 10^4 cm^{-2} , présente dans les couches produites, ajoutée à une technique plus simple que l'EJM et un coût de production réduit. Elle consiste à faire cristalliser une solution de mercure, cadmium et tellure en la mettant en contact avec le substrat de CdZnTe. Le solvant liquide de cette solution est le tellure, d'une température de fusion d'environ 450 °C, qui permet d'atteindre des températures de croissance allant jusqu'à 600 °C dans des gammes de pression raisonnables. La synthèse complexe des éléments Hg, Cd et Te conduit à l'utilisation comme solutés de CdTe et HgTe et donne une solution de pseudo ternaire Te :CdTe, HgTe dont le diagramme de phase est connu [45]. La méthode EPL est donc particulièrement attractive car elle procède par diffusion chimique des es-

pèces en solution à une température élevée quasi constante. Ceci conduit à des couches épitaxiées de grande qualité structurale et à faible taux de dislocation.

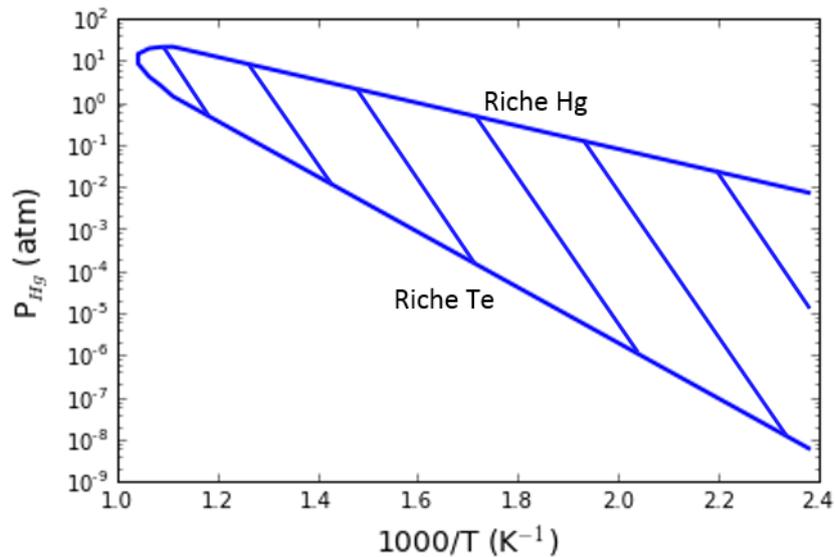


Figure 1.14 – Diagramme de phase du $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$, avec le domaine de stabilité hachuré en bleu.

La croissance est réalisée à une température et une pression fixée par le domaine de stabilité du composé HgCdTe déposé sur le substrat [19], voir figure 1.14. On se place du côté riche Te puisque le solvant de la solution est le tellure et la pression en mercure dans le four est réglée par une charge de HgTe placée dans celui-ci, dont le volume est ajusté selon la pression cible de l'ordre de 0,1 atm dans notre cas. Cette atmosphère de mercure limitera également la désorption du mercure à partir de la surface de la couche.

Pour effectuer la croissance, le substrat, orienté (111)B, est déposé dans une nacelle coulissante en graphite qui peut être amenée sous la solution de $\text{Te}:\text{CdTe}, \text{HgTe}$ comme schématisé sur la figure 1.15. L'ensemble est monté à une température d'environ $500\text{ }^\circ\text{C}$ pour dépasser le point de fusion de la solution puis redescendu afin d'atteindre le solidus, puis le substrat coulisse sous la solution pour la croissance de la couche. La vitesse de cette



Figure 1.15 – Schéma de fonctionnement de la nacelle coulissante lors de l'EPL pour la croissance d'une couche de HgCdTe .

croissance est de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. En incorporant un dopant directement dans la solution, cette technique permet d'obtenir une couche dopée en sortie de croissance.

La température de croissance élevée lors de cette méthode va donc permettre une interdiffusion des espèces à l'interface entre le substrat et la couche lors de la phase de refroidissement, créant ainsi un gradient de composition sur environ $2 \mu\text{m}$. La présence (non contrôlée) de ce gradient va donc induire un gradient de paramètres de maille dans la couche ce qui peut engendrer des contraintes au niveau de l'interface. La phase de refroidissement va également introduire une seconde source de contrainte dans la couche due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le HgCdTe et le CdZnTe [28], qui a été mise en évidence par l'observation d'une dissymétrie entre les domaines de contrainte en compression et tension [28, 4].

1.3.1.4 Épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires, contrairement à l'EPL, est une technique de croissance par couches atomiques permettant de contrôler la composition du matériau tout au long de la croissance [26]. On utilise une chambre, schématisée sur la figure 1.16, pompée sous ultravide (environ 10^{-10} mbar). Les différentes cellules d'effusion contenant les éléments Hg, Cd et Te permettent l'émission de flux atomiques vers le substrat, où les atomes sont

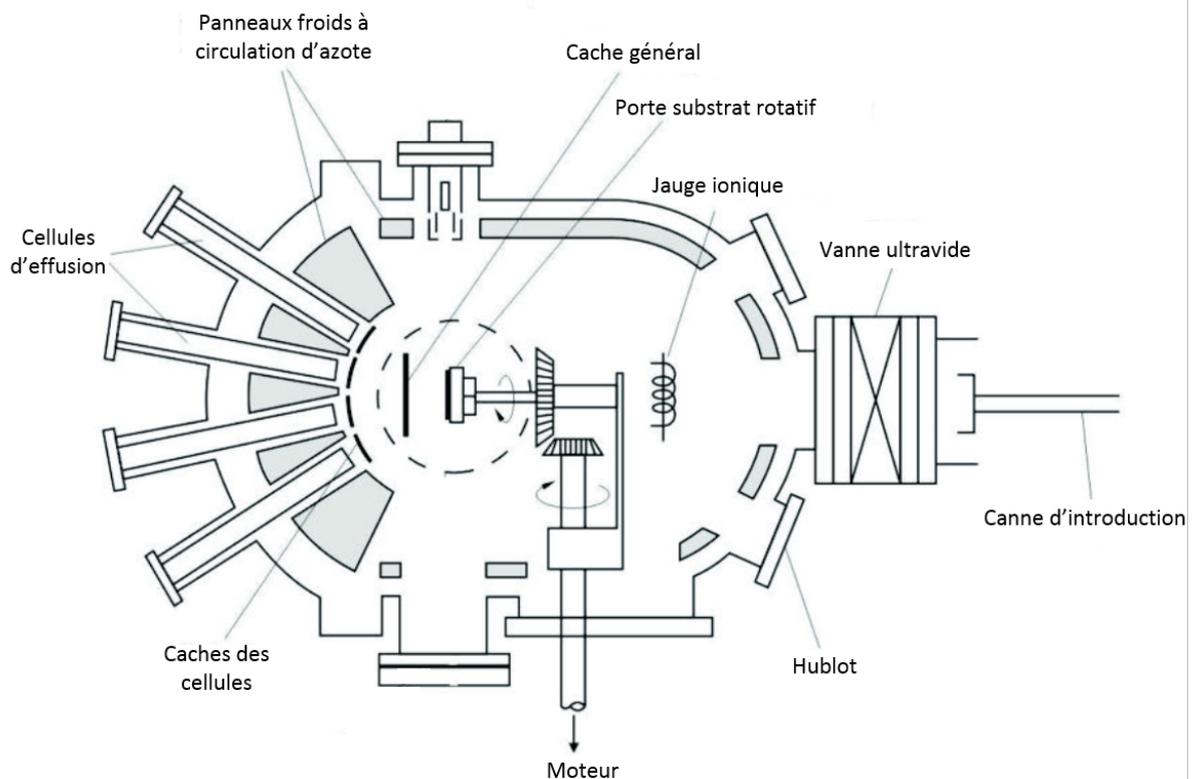


Figure 1.16 – Schéma d'une chambre EJM [41].

ensuite adsorbés à la surface avant de diffuser pour créer des agrégats et engendrer la croissance. La température pendant la croissance d'une couche de HgCdTe est imposée par la pression de mercure. En effet, cet élément a un taux de désorption élevé et requiert une température de moins de 200 °C. Le faible taux de diffusion du mercure couplé à une mobilité de surface réduite due à la faible température de croissance rendent l'épitaxie compliquée. Pour faciliter cette dernière, on utilise une orientation (211)B des substrats qui présente une quantité de marches atomiques importante, constituant des sites idéaux pour une croissance par avancée de marche. La vitesse de croissance est ici de $3 \mu\text{m.h}^{-1}$, qui est donc 20 fois plus lente qu'une croissance par EPL mais mieux contrôlée.

Grâce à cette technique de croissance couche atomique par couche atomique et à une température faible, on ne retrouve pas de gradient de composition à l'interface entre la couche et le substrat. De plus, le contrôle de la croissance sur toute l'épaisseur déposée, aidé des caches pouvant bloquer indépendamment chaque cellule d'effusion, permet la croissance de couches de différentes compositions. Cette caractéristique unique a servi à développer des détecteurs bi-spectraux, détectant simultanément le rayonnement de deux bandes infrarouges différentes [23].

Cependant, la nécessité de l'orientation (211) des substrats implique de devoir les découper avec une composante verticale dans le lingot, et donc selon le gradient vertical de l'évolution du taux de zinc, comme schématisé sur la figure 1.17. En plus de comporter une simple non-uniformité de surface, ces substrats présentent donc une forte variation de taux de zinc à cause de ce gradient. L'EJM est donc une technique de croissance permettant d'obtenir des interfaces abruptes et des structures compliquées mais l'homogénéité de composition du substrat est moindre par rapport à l'EPL et donne des écarts de paramètre de maille assez variables et importants sur toute la plaque. De plus, la densité de dislocations dans les couches réalisées par EJM est environ 10 fois plus élevée (environ 10^5 cm^{-2})

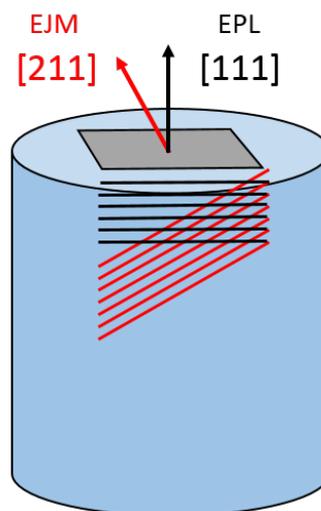


Figure 1.17 – Schéma de l'extraction des substrats dans le lingot de CdZnTe dans le cas d'une croissance par EPL et EJM.

que dans une couche EPL à cause de la faible température de croissance imposée par la présence de mercure.

1.3.2 Étapes technologiques

Une fois l'épithaxie de la couche réalisée, les différentes étapes technologiques pour la fabrication des pixels de détection sont effectuées : gravure, passivation, recuit, implantation et hybridation. Celles-ci seront détaillées dans le chapitre suivant, consacré à la réalisation des échantillons. Ces procédés sont également susceptibles d'introduire des contraintes et de conduire à la création de dislocations dans la structure [57]. Il a été montré expérimentalement que certaines étapes, comme par exemple l'hybridation entre les circuits de détection et de lecture, peuvent augmenter d'un facteur 10 la densité de dislocations présente dans la couche [69]. La densité de dislocations finale après la réalisation de l'ensemble de ces étapes peut monter jusqu'à environ 10^7 cm^{-2} et va avoir un impact non négligeable sur les performances des détecteurs.

1.3.3 Mesure et effet des dislocations

La faible densité de dislocations, entre 10^4 et 10^5 cm^{-2} en sortie d'épithaxie et possiblement jusqu'à 10^7 cm^{-2} après l'ensemble des procédés technologiques, va rendre leur caractérisation compliquée. En effet, l'observation des dislocations dans le HgCdTe par microscope électronique à transmission (TEM) ne sera pas possible à cause de l'épaisseur d'une centaine de nanomètres de la lame mince utilisé pour l'observation qui nécessite une densité de dislocations d'au moins 10^{10} cm^{-2} pour être visible. Le TEM ne sera donc utile que dans des conditions favorables à de telles valeurs de densités, comme après implantation de dopants avant le recuit d'activation [59] ou pour l'étude de substrats alternatifs à très fort écart de paramètre de maille [47]. La technique principalement utilisée pour mesurer cette densité de dislocation est l'EPD (etch pit density) : une solution chimique est appliquée sur l'échantillon dont la vitesse de gravure est accélérée au lieu d'émergence des dislocations de dislocations, ce qui crée un trou sur chaque dislocation. Leur densité est ensuite déterminée grâce à un comptage par microscope optique. Cette méthode de mesure permet donc d'accéder aux faibles valeurs de 10^4 cm^{-2} dans les couches de HgCdTe [27].

L'effet de ces dislocations sur les performances du détecteur a été étudié et a montré un impact direct de celles-ci sur la durée de vie des porteurs [46, 61], le niveau de bruit [44] et le courant d'obscurité [92]. La figure 1.18 montre par exemple la très forte chute de la durée de vie des porteurs en fonction de la densité de dislocation dans une couche de HgCdTe, où une augmentation d'un facteur 10 de cette dernière induit une baisse d'un facteur 10 de la durée de vie des porteurs.

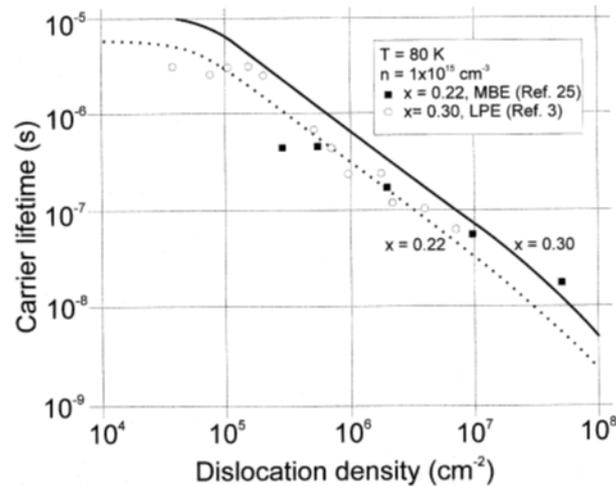


Figure 1.18 – Réduction de la durée de vie des porteurs avec la densité de dislocation [46].

1.3.4 Effet piézoélectrique

La structure cristalline zinc-blende du HgCdTe étant non centro-symétrique, ce matériau est donc piézoélectrique (les orientations utilisées, (111) et (211), étant polaires). Ainsi une contrainte subie par la couche active génère un champ électrique qui peut se transformer en courant électrique dans celle-ci [12, 74]. En plus des effets décrits dans la section précédente, les performances du détecteur vont donc pouvoir être perturbées par l'introduction d'un courant électrique parasite. En effet des études antérieures ont montré l'évolution du champ électrique dans le matériau suite à l'application d'une contrainte externe [97, 96], qui peut induire une dérive des porteurs. De plus, le courant d'obscurité augmente également à cause de cet effet piézoélectrique, comme on peut le voir sur la figure 1.19. La contrainte est ici introduite en mettant la couche en flexion et on observe clairement le courant d'obscurité augmenter à partir d'un certain seuil de contrainte appliquée.

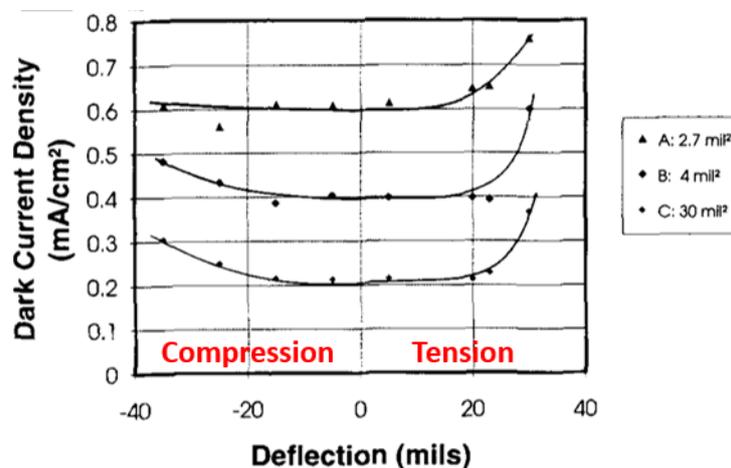


Figure 1.19 – Évolution du courant d'obscurité suite à la flexion d'une couche de HgCdTe [96]. L'évolution est réversible prouvant qu'il n'y a pas de plastification de la couche et ainsi mettant en évidence le caractère piézoélectrique du matériau.

La dissymétrie entre le côté tension et compression vient du sens de polarisation du champ électrique créé par l'effet piézoélectrique.

1.4 Mesures conventionnelles de contraintes sur HgCdTe

Les précédentes sections ont détaillé le potentiel impact des différentes étapes de fabrication d'un détecteur sur l'introduction de contraintes dans la couche de HgCdTe. Ces contraintes ayant été identifiées comme une importante source de baisse des performances des détecteurs, il est donc indispensable de pouvoir minimiser ces contraintes via l'optimisation du procédé de fabrication. Cette dernière passe donc par la mesure des contraintes après chaque étape technologique pour trouver les paramètres jouant sur la réduction de celles-ci et différentes techniques de caractérisation peuvent être employées.

1.4.1 Diffraction des rayons X

La méthode de mesure de référence utilisée pour la mesure de déformation est la diffraction des rayons X car les longueurs d'onde utilisées sont ici du même ordre de grandeur que les distances entre les plans atomiques du cristal. Une différence d'angle de diffraction nous renseigne ainsi sur l'état de contrainte dans le matériau. Des électrons accélérés entre une cathode et une anode viennent exciter les atomes de l'anode, de cuivre dans notre cas, et donnent naissance à un rayonnement X à multiples niveaux d'énergie, dont les raies K_α et K_β du cuivre. Un ensemble optique permet ensuite de focaliser et collimater le faisceau. La haute résolution de mesure est permise grâce à un monochromateur positionné entre l'ensemble optique et l'échantillon, qui sélectionne uniquement la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), qui est la plus intense. Le faisceau monochromatique arrive ensuite sur l'échantillon et diffracte selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = \lambda \quad (1.24)$$

où h , k et l sont les indices de Miller, d_{hkl} la distance interréticulaire des plans (hkl) , θ l'angle entre le faisceau incident et le plan diffractant et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Le faisceau diffracté est ensuite collecté par un détecteur, dans lequel deux cristaux analyseurs permettent de supprimer la divergence du faisceau. La figure 1.20 schématise le phénomène de diffraction sur un cristal et illustre la loi de Bragg. Pour déterminer la distance interréticulaire d_{hkl} , on réalise un scan $2\theta-\omega$ sur l'échantillon en faisant varier l'angle du faisceau incident et du détecteur pour obtenir la position absolue du pic de diffraction de l'échantillon. Dans le cas d'une ou plusieurs couches contraintes, plusieurs distances interréticulaires seront présentes dans la profondeur de l'échantillon, donnant lieu à plusieurs pics de diffraction à des angles différents.

La diffraction haute résolution des rayons X (HRXRD) permet notamment l'étude des contraintes présentes dans la couche, dues à un écart de paramètre de maille avec le substrat

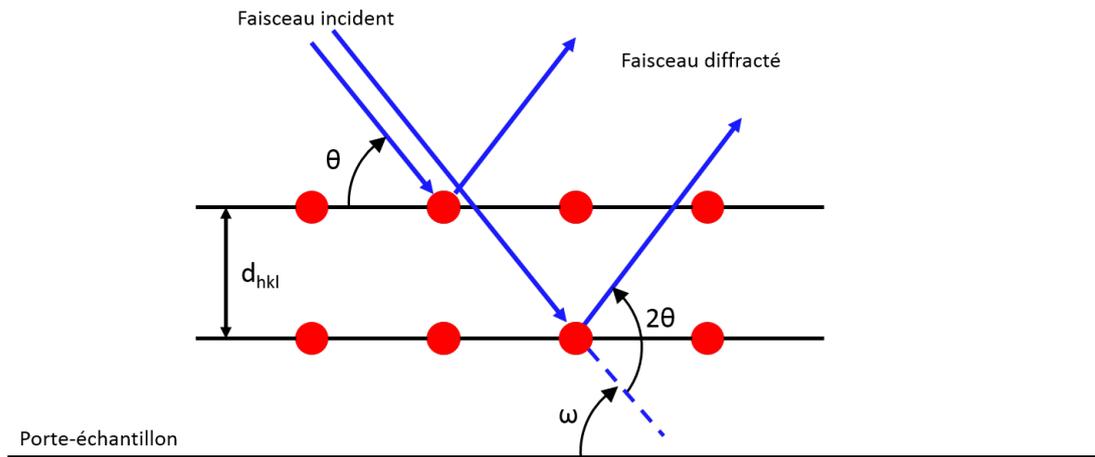


Figure 1.20 – Schéma de la diffraction des rayons X sur un cristal illustrant la loi de Bragg. L'angle ω n'est en pratique jamais égal à θ , même dans le cas d'une diffraction symétrique.

[4]. La contrainte dans le plan est déterminée via la relation entre la distance interréticulaire d_{hkl} et les coordonnées de la tâche de diffraction dans l'espace réciproque [72]. Cette étude a été réalisée sur des échantillons EJM de HgCdTe de différents accords de paramètre de maille entre la couche et le substrat et montre la relation entre cet accord et la contrainte dans la couche, voir figure 1.21.

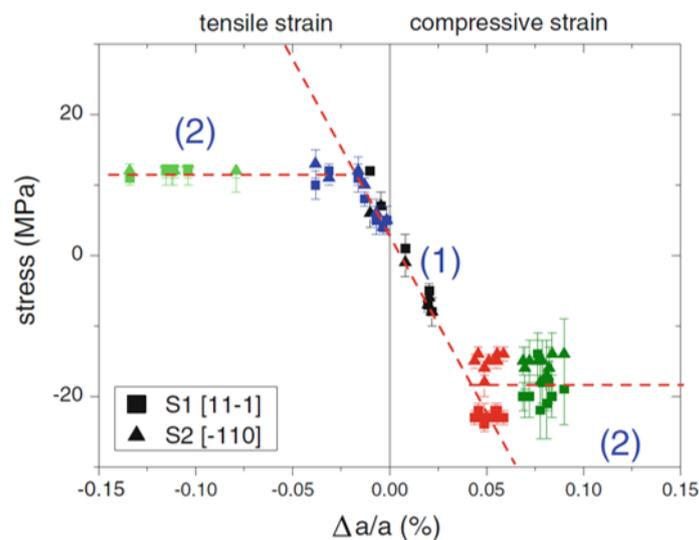


Figure 1.21 – Contrainte dans le plan en fonction de l'écart paramétrique couche / substrat. Les domaines (1) et (2) montrent le comportement de la relaxation de la contrainte au delà d'un certain écart paramétrique [4].

On observe deux domaines distincts dans l'évolution de la contrainte dans le plan en fonction de l'écart de paramètre de maille couche / substrat. Le premier (1) montre une évolution linéaire de la contrainte pour des faibles désaccords paramétriques et correspond donc à une zone de déformation élastique, alors qu'une saturation de cette contrainte apparaît dans le second domaine (2). Pour un écart de paramètre de maille trop important

dans notre cas, une relaxation de la contrainte se produit : on est dans le domaine de déformation plastique (confirmé par l'augmentation nette de la largeur à mi-hauteur des pics dans ce domaine). Celui-ci est atteint à partir d'une contrainte de 12 MPa en tension ou 18 MPa en compression, ce qui correspond à une déformation de respectivement 2,7 et $4,1 \cdot 10^{-4}$.¹ Cette étude montre donc à quel point le contrôle des paramètres de maille de la couche et du substrat est crucial pour minimiser les défauts dans la couche active et qu'il faut avoir un accord de maille quasi parfait pour ne pas introduire de dislocations à cause de la transition dans le domaine plastique.

1.4.2 Profilométrie mécanique

La seconde méthode utilisée pour l'étude des contraintes dans les couches de HgCdTe est la profilométrie mécanique. Elle se base sur la mesure de flèche sur le matériau et peut montrer une tension ou compression à grande échelle. Un stylet vient au contact de l'échantillon qui se déplace linéairement lors d'une mesure et on obtient la topographie de la surface de l'échantillon. La figure 1.22 illustre le fait que le signe de la flèche mesurée permet de déterminer si une couche est mise en tension (a) ou en compression (b).

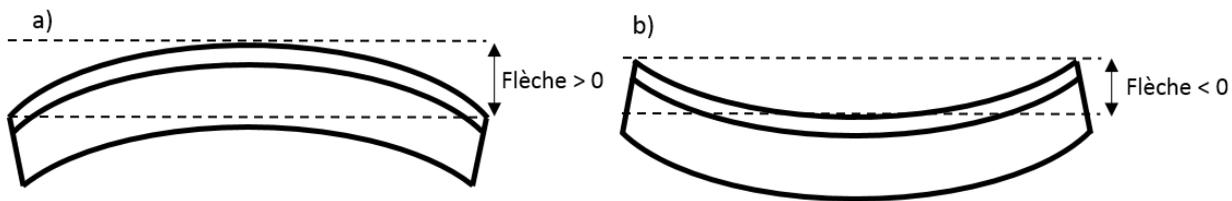


Figure 1.22 – Schéma de mesure de flèche dans le cas d'une couche mise en tension (a) et en compression (b) par le dépôt d'une passivation.

Cette méthode est principalement utilisée pour étudier l'effet de la couche de passivation sur la couche par la mesure de flèche. En effet, plusieurs études internes ont montré une très forte mise en tension de la couche suite au procédé de passivation. Différentes couches de passivation, modifiant la méthode et les paramètres de dépôt, donnent lieu à différentes valeurs de flèche prouvant le rôle que joue la passivation sur l'introduction de contraintes dans la couche et la nécessité d'optimiser le procédé de dépôt de celle-ci.

La contrainte présente dans la couche de passivation peut être mesurée par la formule de Stoney [90] :

$$\sigma_{passiv} = \frac{E_{substrat}}{1 - \nu_{substrat}} \cdot \frac{h_{substrat}^2}{6h_{passiv}} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1.25)$$

où E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson de la couche, h l'épaisseur du substrat et de la couche de passivation, R_0 et R le rayon de courbure respectivement avant et après le dépôt de passivation. Le dépôt de la passivation induit des flèches de l'ordre du

1. La légère dissymétrie entre les domaines en tension et en compression vient de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le HgCdTe et le CdZnTe, qui introduit une composante de contrainte thermique lors du refroidissement après l'épitaxie.

micron, voire de la dizaine de microns sur des plaques de quelques dizaines de millimètres de côté, montrant une très forte contrainte transmise à l'ensemble de la couche après cette étape.

1.4.3 Microscope électronique à transmission

La mesure de contrainte par TEM est une technique communément utilisée dans la caractérisation de composants grâce à sa grande résolution spatiale, de l'ordre de quelques nanomètres [37]. Par rapport aux deux méthodes décrites précédemment, cette résolution spatiale permettrait la mesure de contrainte au sein d'un pixel et la visualisation d'un champ de déformation à une précision submicrométrique. Cependant, la précision de la déformation mesurée par cette technique est de l'ordre de quelques 10^{-4} à 10^{-3} , et malgré les améliorations réalisées sur les techniques de mesures [6, 80], cette précision ne dépasse pas les $2 \cdot 10^{-4}$. Or, on a vu que la transition du domaine élastique au domaine plastique dans une couche de HgCdTe se produit entre 2 et $4 \cdot 10^{-4}$, cette précision de mesure ne sera donc pas suffisante dans notre cas. De manière identique à l'observation des dislocations (section 1.3.3), le TEM n'est pas une technique de mesure applicable aux échantillons de HgCdTe à cause de la très faible déformation subie.

Les deux méthodes conventionnelles de mesures que sont la diffraction X et la profilométrie mécanique donnent donc des résultats cruciaux sur l'apparition de contrainte dans la couche mais sont limitées par leur résolution spatiale. En effet, la taille du faisceau en HRXRD (de quelques millimètres carrés) ne permet pas d'accéder à une mesure individuelle sur chacun des pixels, et la pénétration du faisceau X empêche d'obtenir une mesure résolue en profondeur. La mesure de flèche va quant à elle moyenniser l'information de l'ensemble de l'épaisseur de la couche et ce, sur toute la surface de l'échantillon. Or, les contraintes dans les couches de HgCdTe et leurs effets peuvent être concentrés sur seulement quelques microns, voire quelques centaines ou dizaines de nanomètres. C'est le cas pour la zone d'interface entre le substrat et la couche qui - suite à une croissance EPL - présente un gradient de concentration sur environ $2 \mu\text{m}$ tandis que l'étape de gravure crée des coins abrupts capables de concentrer les contraintes. Ainsi, pour étudier l'influence des différentes sources de contraintes dans le matériau lors de la croissance et suite aux étapes technologiques, une technique de mesure présentant une très bonne résolution spatiale doit être utilisée.

Pour accéder à une résolution spatiale inférieure au micromètre, on doit avoir recours à une méthode de mesure non conventionnelle. La microdiffraction des rayons X synchrotron en faisceau blanc est parfaitement adaptée, du fait d'une taille de faisceau de l'ordre de 500 nm de diamètre. De plus, le caractère polychromatique continu permet d'obtenir une information sur la diffraction dans plusieurs directions cristallographiques simultanément.

1.5 Microdiffraction des rayons X

1.5.1 Mise en place expérimentale

La microdiffraction des rayons X synchrotron fonctionne sur le même principe que la diffraction standard : un faisceau X est envoyé sur l'échantillon et un détecteur récupère la figure de diffraction émise. Cependant ici, la source de rayons X est continue puisque l'on utilise le bremsstrahlung, le rayonnement de freinage des électrons, qui résulte du passage des électrons dans les aimants de courbure présents sur l'anneau de stockage du synchrotron. Ce faisceau X polychromatique continu est un deuxième avantage, après la taille du faisceau, de cette technique par rapport à la HRXRD où le faisceau est monochromatique.

Le faisceau initial, en sortie de l'anneau synchrotron, fait une taille de $100 \times 250 \mu\text{m}^2$. Deux ensembles d'éléments optiques sont mis en place sur la ligne de lumière pour focaliser le faisceau sous le micromètre [95], comme illustré sur la figure 1.23. Le premier consiste en deux miroirs horizontaux à courbure parabolique ajustable placés à incidence rasante qui focalisent le faisceau dans le plan vertical et en divisent la taille verticale d'un facteur 10 sur des fentes d'ouverture variable (typiquement $20 \mu\text{m}$), situées à 30 m de la source synchrotron. Une source secondaire est ainsi créée d'une taille d'environ $10 \times 20 \mu\text{m}^2$. Le deuxième système est composé de 2 miroirs à courbure elliptique fixes Kirkpatrick-Baez (KB) [49] recouverts de platine, permettant d'atteindre une taille de faisceau inférieur au μm^2 [34]. Ils sont placés juste avant l'échantillon et 30 m après la source secondaire. La ligne de lumière fait donc 60m de long avec la même distance entre la source synchrotron, les premiers éléments optiques et l'échantillon.

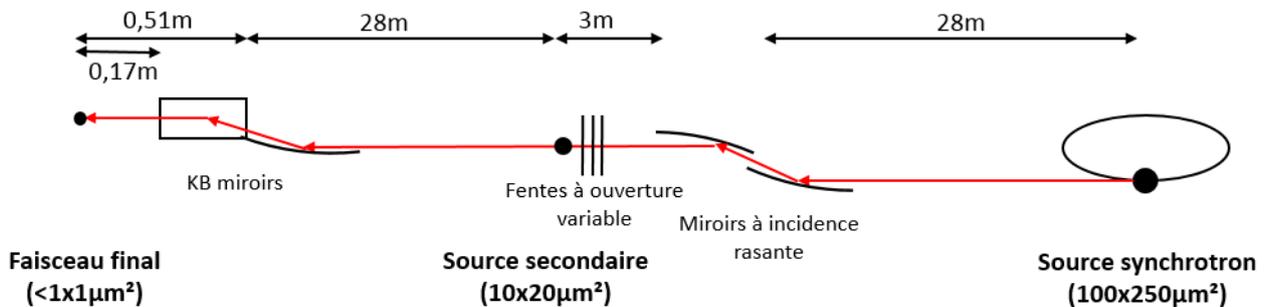


Figure 1.23 – Vue schématique des éléments optiques nécessaires pour focaliser la source synchrotron sous le micromètre.

Il ne reste plus ensuite qu'à positionner la zone d'intérêt de l'échantillon dans la zone de focalisation du faisceau X. Pour cela, celui-ci est monté sur un ensemble de 3 platines permettant des translations dans les 3 axes X, Y et Z avec une précision de 100 nm (Physik Instrumente M-511-DD) grâce à un asservissement en boucle fermée. Le réglage se fait grâce à un microscope optique haute résolution rétractable dont le plan focal est le même que le point de focalisation du faisceau.

Avant de mettre en place notre échantillon, il est indispensable de régler la taille du faisceau incident. Cette optimisation se fait grâce aux miroirs KB et fentes décrits en figure

1.23. Pour cela, on place un échantillon de test composé de lignes de cuivre verticales et horizontales et, avec un détecteur de fluorescence résolu en énergie (KETEK), on mesure le signal de fluorescence émis par le cuivre lors du passage du faisceau sur les lignes. Les largeurs à mi-hauteur verticale et horizontale du faisceau sont mesurées en balayant celui-ci sur les lignes de cuivre et en analysant la pente des marches de montée et de descente du signal de fluorescence. Les miroirs et fentes sont donc ajustés jusqu'à obtenir une taille de faisceau convenable, dans notre cas de l'ordre de $300 \times 500 \text{ nm}^2$.

Ainsi, on aura repéré la position de focalisation des rayons X sur le microscope optique et l'échantillon peut être positionné grâce aux platines de translation. Ce dernier va pouvoir diffracter dans toutes les directions du fait du caractère polychromatique du faisceau X. En effet, selon la loi de Bragg définie sur l'équation (1.24), une variation de longueur d'onde du faisceau incident permet la diffraction de plusieurs plans (hkl) à des angles θ différents. Dans notre cas, le spectre du faisceau est continu et contient toutes les énergies entre 5 et 23 keV, qui correspondent à des longueurs d'onde entre 0,5 et 2,5 Å. Un grand nombre de plans (hkl) vont donc diffracter simultanément et cela sans avoir à varier l'angle du faisceau incident, ce qui est un énorme avantage par rapport à la diffraction monochromatique. Pour collecter les taches de diffraction, une large caméra CCD (MAR165) de 165 mm de diamètre, composée de 2048×2048 pixels de $79 \times 79 \mu\text{m}^2$ chacun, est placée au-dessus de l'échantillon et intercepte tous les pics de diffractions ressortant dans le cône entre celui-ci et la caméra, comme schématisé en figure 1.24.

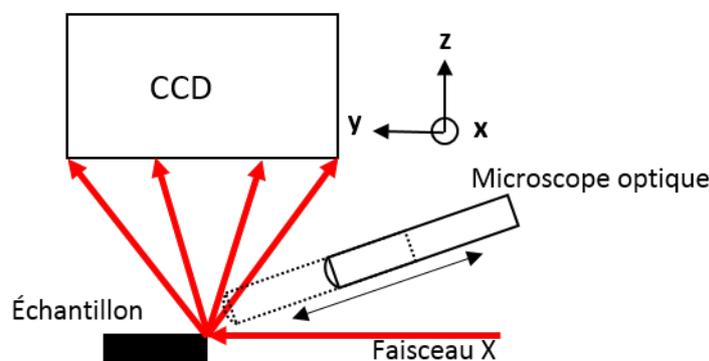


Figure 1.24 – Schéma de la géométrie de mesure. La caméra CCD recolle la gerbe de pics diffractés dans le cône entre l'échantillon et celle-ci. Le microscope optique aura été préalablement retiré à l'aide d'une translation spécifique, pour ne pas bloquer les pics diffractés arrivant sur la caméra CCD.

1.5.2 Mesure des rotations, déformations et plastification

En un seul cliché de diffraction, on mesure ainsi simultanément tous les pics arrivant sur la caméra CCD, voir figure 1.25. Cette technique nous permettra de réaliser des cartographies autour d'une zone d'intérêt en prenant une image de diffraction en chaque point voulu. Le temps d'acquisition d'une image de diffraction est de l'ordre de la dizaine de secondes (durée d'exposition du faisceau + temps mort de lecture de la caméra CCD). Les

images sont ensuite traitées en étudiant la position de chacun des pics de diffraction ainsi que leur forme [18, 42].

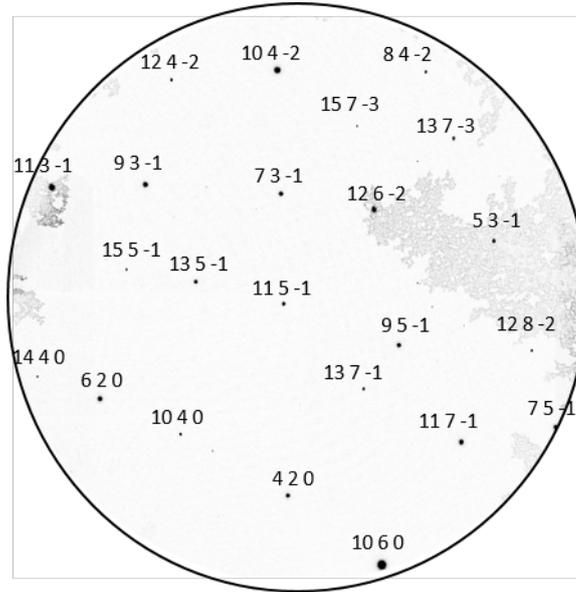


Figure 1.25 – Image de microdiffraction Laue sur une couche de HgCdTe en coupe, avec les plans (hkl) indexés.

En diffraction haute résolution de laboratoire, seule la longueur d'onde de la source (par exemple, $\lambda_{Cu,ka1} = 1,54056 \text{ \AA}$) permet la réalisation de la loi de Bragg (1.24) : on doit donc scanner l'angle θ pour réussir à faire diffracter un seul plan (hkl) particulier. Au contraire, la microdiffraction de Laue en faisceau blanc est capable de détecter des changements dans les angles de diffraction des pics sans tilter l'échantillon. De manière tout à fait générale, toute rotation de la maille induit simultanément un changement d'angle de diffraction des plans et un changement d'énergie de diffraction qui n'est pas un problème grâce au caractère polychromatique du faisceau. Ainsi, le déplacement moyen de l'ensemble des pics de diffraction permet de déduire une rotation des plans cristallins et de remonter à une modification de l'orientation de la maille [20, 52], comme illustré sur la figure 1.26.

Un changement de position relative des pics de diffraction, les uns par rapport aux autres (indépendamment du déplacement global de l'ensemble des pics), est une preuve d'apparition de contrainte dans l'échantillon et leur traitement de façon individuelle nous donne l'indication sur la composante déviatorique du tenseur de contrainte du cristal [60, 71, 83, 93]. Ce changement est dû à une déformation de la maille élémentaire du cristal modifiant les paramètres a_1, a_2, a_3 et les angles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ [21], voir figure 1.27. La microdiffraction de Laue ne donne aucune indication sur les paramètres de maille absolus de l'échantillon mesuré, uniquement une déviation par rapport à une référence. Le changement de position relative des pics entre cette référence et la mesure nous permet de remonter uniquement à la partie déviatorique du tenseur de contrainte, soit 5 coefficients sur 6, seul le coefficient de dilatation volumique est manquant.

Pour accéder à ce tenseur, on définit un système de coordonnées cartésiennes lié à la

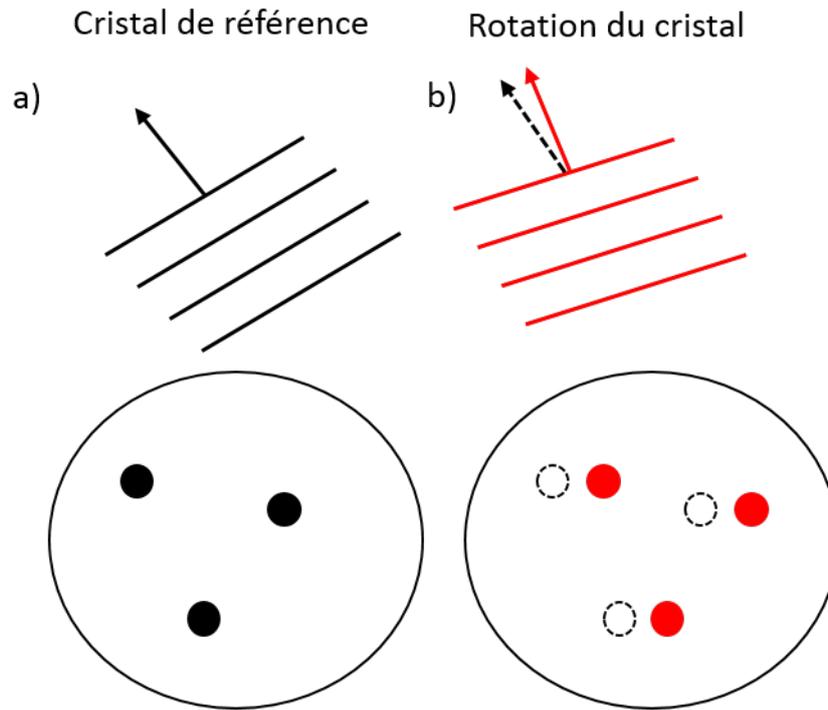


Figure 1.26 – Schéma de l'effet de la rotation des plans cristallins sur la position des pics de microdiffraction. Les pics de diffraction d'un cristal de référence (a) sont attendus à une certaine position sur la caméra. Suite à une rotation des plans cristallins (b), ces derniers s'inclinent et l'angle de diffraction va donc changer pour l'ensemble des pics hkl du matériau.

maille du cristal, u_i , tel que a_1 et u_1 soient colinéaires, a_2 soit dans le plan u_1u_2 et u_3 perpendiculaire au plan u_1u_2 , schématisé en figure 1.27. On peut donc définir une position dans la maille cristalline grâce à un vecteur dans les coordonnées de la maille, v , ou grâce à un vecteur dans les coordonnées cartésiennes, v_u . Le passage entre les 2 systèmes de coordonnées se fait avec l'équation suivante :

$$v_u = Av, \quad (1.26)$$

avec

$$A = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 \cos(\alpha_3) & a_3 \cos(\alpha_2) \\ 0 & a_2 \sin(\alpha_3) & -a_3 \sin(\alpha_2) \cos(\beta_1) \\ 0 & 0 & 1/b_3 \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

où b_3 et β_1 sont les paramètres de maille dans l'espace réciproque.

Une rotation, translation ou déformation de la maille cristalline va faire varier la position du vecteur v lié au cristal. On introduit A_m la matrice de passage d'un vecteur v mesuré dans les coordonnées cartésiennes du cristal calculée grâce à l'équation (1.27). Et A_0 la matrice d'une maille non contrainte qui convertit v dans les coordonnées cartésiennes du cristal, calculée grâce aux paramètres de maille et angles du cristal non contraint. Ainsi le vecteur est défini dans le système de coordonnées cartésiennes dans le cas contraint, $A_m v$, et non contraint, $A_0 v$. On définit donc une matrice T qui relie les vecteurs contraint et non

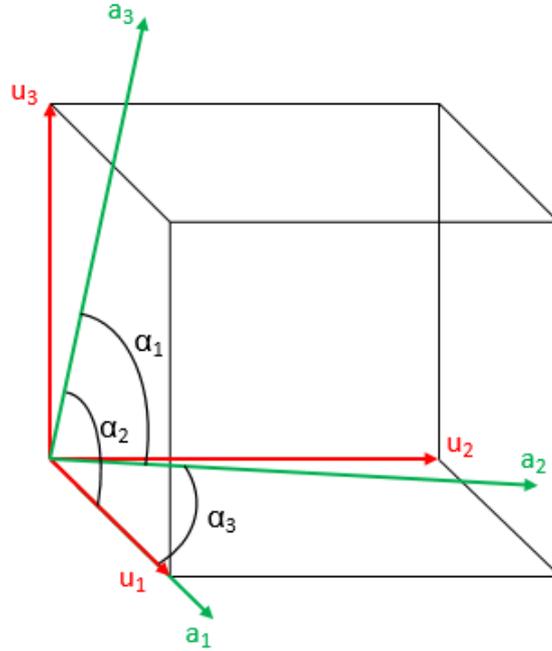


Figure 1.27 – Système de coordonnées cartésiennes (u_i) lié à une maille élémentaire quelconque définie par a_i et α_i . On définit $u_1 = a_1 / |a_1|$, $u_3 = a_1 \times a_2 / |a_1 \times a_2|$, et $u_2 = a_3 \times a_1 \cdot |a_3 \times a_1|$ [21].

contraint :

$$A_m = T A_0 \quad (1.28)$$

Les termes de translation ayant été éliminés en définissant la même origine pour les 2 systèmes de coordonnées, seuls les termes de rotation ou de déformation sont présents dans la matrice T. Le tenseur des déformations déviatoriques, ϵ'_{ij} , est donc donné dans les coordonnées cartésiennes du cristal par :

$$\epsilon'_{ij} = (T_{ij} + T_{ji})/2 - I_{ij} \quad (1.29)$$

où I est la matrice identité.

On peut donc calculer la déformation équivalente dans le matériau [58] grâce à :

$$\epsilon_{eq} = 2/3 \sqrt{\frac{(\epsilon'_{11} - \epsilon'_{22})^2 + (\epsilon'_{11} - \epsilon'_{33})^2 + (\epsilon'_{22} - \epsilon'_{33})^2 + 6(\epsilon'^2_{12} + \epsilon'^2_{13} + \epsilon'^2_{23})}{2}} \quad (1.30)$$

On peut enfin définir le tenseur des contraintes déviatoriques par :

$$\sigma'_{ij} = \sum_{k, l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon'_{kl} \quad (1.31)$$

avec les C_{ijkl} , les coefficients de rigidité du matériau. Ou bien, grâce à la loi de Hooke, la

contrainte équivalente dans le cristal :

$$\sigma'_{eq} = E \varepsilon'_{eq} \quad (1.32)$$

avec E le module de Young du matériau.

Les déplacements, absolus et relatifs, des pics étant traités, il reste une troisième information contenue dans une image de microdiffraction de Laue : la forme des pics, qui amène l'information sur la qualité cristalline du matériau et une potentielle déformation plastique [43, 88, 94]. En effet, la largeur à mi-hauteur des pics nous renseigne sur la qualité cristalline de l'échantillon et la présence d'un pic éclaté est une preuve d'une relaxation plastique dans le cristal. Le pic a) de la figure 1.28 est un parfait exemple d'un pic de diffraction rond et avec une très faible largeur à mi-hauteur, signe d'une très bonne qualité cristalline de l'échantillon. Contrairement au pic b) qui présente à la fois un étirement du pic principal et un éclatement de ce pic en plusieurs taches de diffraction. L'étirement du pic, ou l'augmentation de sa largeur à mi-hauteur, peut venir d'une courbure des plans cristallins qui se traduit par un étalement de la tache de diffraction. L'éclatement des pics vient de l'apparition de plusieurs grains légèrement désorientés entre eux, qui diffractent donc à des angles différents. Ces 2 types de déformations sont illustrées sur la figure 1.29. Grâce au faisceau blanc, ces déformations sont mesurées en une seule image, sans avoir besoin de tilter l'échantillon.

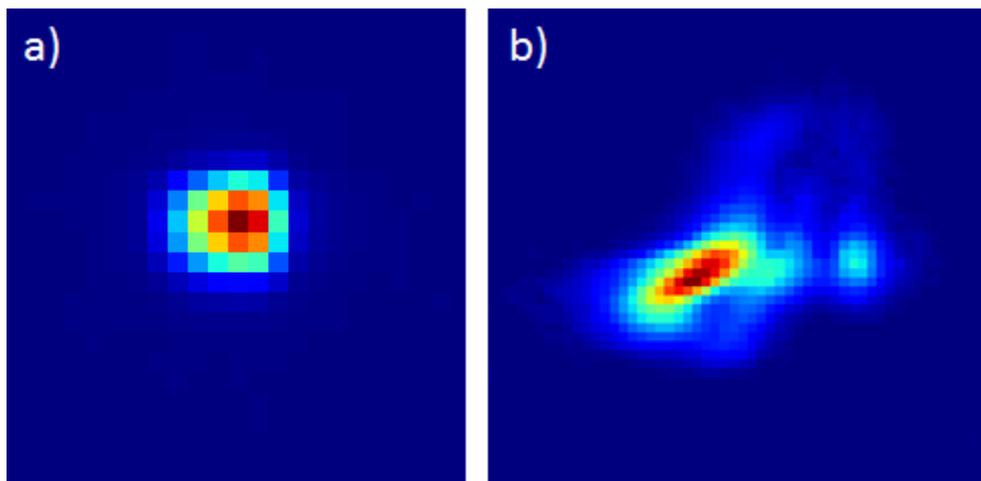


Figure 1.28 – Forme de pics de diffraction dans le cas (a) d'un échantillon parfaitement cristallin et (b) d'un échantillon déformé plastiquement.

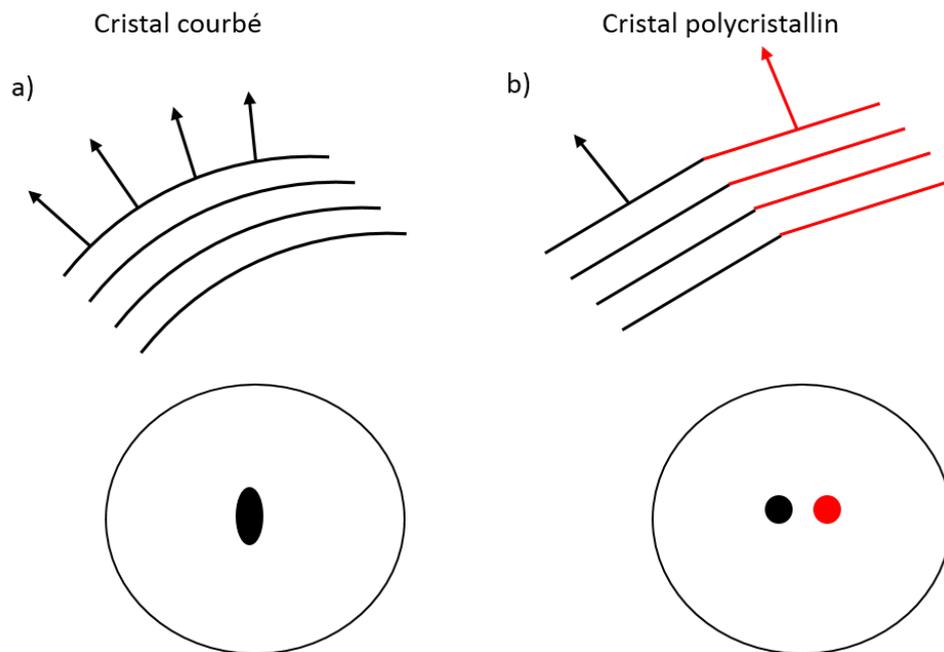


Figure 1.29 – Illustration des déformations plastiques dans l'échantillon. La courbure des plans cristallins (a) étire le pic de diffraction et l'apparition de grains désorientés (b) éclate le signal de diffraction en plusieurs pics.

1.5.3 Spécificité de notre méthode de mesure

Pour répondre aux problématiques concernant les contraintes dans les couches de HgCdTe, il a fallu adapter la technique de microdiffraction classique. Le premier point critique a été l'angle d'incidence du faisceau sur notre échantillon. En effet, sur la ligne BM32 de l'ESRF, l'installation expérimentale est habituellement réalisée de telle sorte que l'échantillon soit à 40° du faisceau incident. Ce réglage permet de faire des cartographies sur toute la surface de l'échantillon dans le cas d'un matériau uniforme sur l'épaisseur. Étant donné la longueur de pénétration des rayons X dans notre matériau (entre 10 et 200 μm selon l'énergie et si l'on se trouve dans le substrat ou la couche), les pics de diffraction récupérés seront une moyenne sur toute l'épaisseur de la couche et une partie du substrat. Or un des avantages de la microdiffraction synchrotron étant d'avoir un faisceau très résolu spatialement, il faut impérativement placer l'échantillon à 90° du faisceau X, en section transverse, afin de réaliser des cartographies précises sur toute l'épaisseur de la couche. Cette expérience implique donc de réaliser des motifs sous forme de lignes, contrairement aux technologies matricielles développées en laboratoire. De cette manière, la pénétration des rayons X se fait sur une zone homogène de l'échantillon située toujours à la même épaisseur et même position par rapport aux motifs technologiques.

Le deuxième point à prendre en compte au regard du matériau étudié est la très faible contrainte qu'il supporte. En effet la limite de relaxation plastique du CMT ne dépasse pas les $5 \cdot 10^{-4}$, voir section 1.4.1. L'étude se concentrera donc sur des déformations dans les faibles 10^{-4} . Il faudra donc améliorer au maximum la précision de mesure de la contrainte

et donc la précision de mesure de la position des pics de diffraction sur la caméra CCD. Celle-ci sera positionnée le plus loin possible de l'échantillon, tout en conservant un nombre de pics interceptant la caméra suffisant pour pouvoir mesurer la déformation. En remontant la caméra à 290 mm au-dessus de l'échantillon, le cône intercepté par celle-ci ne fait plus que 16° , à comparer aux 54° dans la configuration standard à 70 mm. Le nombre de pics interceptés passe d'une centaine à une quinzaine, ce qui reste suffisant pour une mesure de déformation. Leur empreinte sur la caméra sera ainsi plus large et permettra un positionnement plus précis de leur centre. La figure 1.30 illustre cette amélioration de la précision de mesure. 40 arcsec correspondent à la largeur à mi-hauteur standard d'un pic de rocking curve de CMT, la précision de mesure de la microdiffraction doit permettre de résoudre des déviations plus faibles que celle-ci. Dans la position standard de la caméra à 70 mm au-dessus de l'échantillon, une déviation de l'angle du pic de diffraction de 40 arcsec se traduit en un déplacement de ce pic de 0,17 pixel sur la caméra. Avec la caméra positionnée 290 mm au-dessus de l'échantillon, cette déviation de 40 arcsec correspond à un déplacement du pic de 0,71 pixel sur la caméra. La limite de précision de positionnement du pic étant estimée à 0,05 pixel (grâce à un algorithme développé de fit de la position des pics, détaillé dans le chapitre 3), cette nouvelle position de la caméra est donc parfaitement adaptée pour des déviations très faibles, comme c'est le cas du CMT dû à la faible contrainte supportée. Pour finir, on sommera 4 clichés successifs obtenus sans bouger l'échantillon afin d'augmenter le rapport signal-sur-bruit de nos images tout en évitant de saturer la caméra.

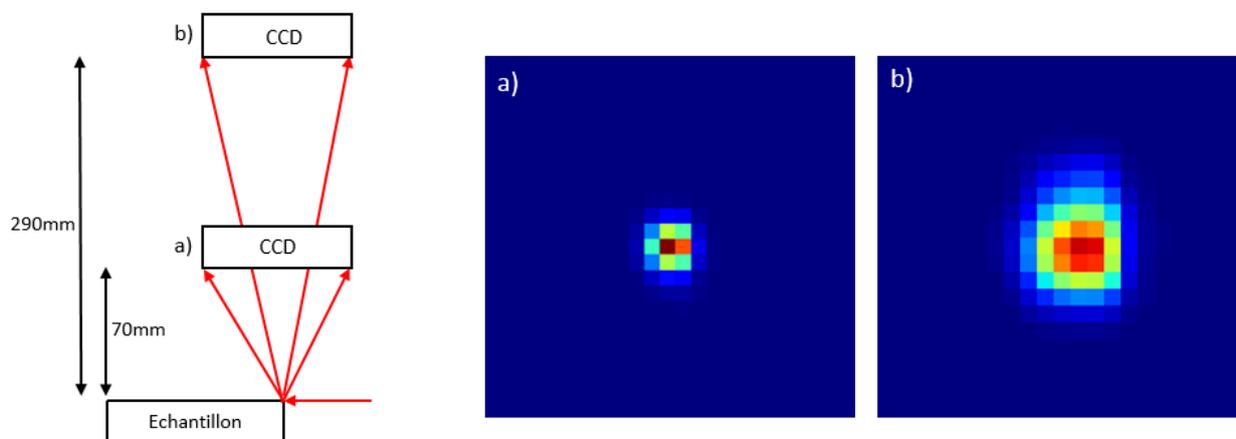


Figure 1.30 – Optimisation de la position de la caméra pour améliorer la précision de la position des pics. Dans la position basse (a), 70 mm au dessus de l'échantillon, une déviation de 40 arcsec correspond à un déplacement de 0,17 pixel. En remontant la caméra à 290 mm (b), 40 arcsec équivalent à 0,71 pixel, ce qui permet d'obtenir une résolution 4 fois meilleure.

1.6 Conclusion

De nombreuses études sont menées pour améliorer les performances des détecteurs infrarouges dans le but d'augmenter leur température de fonctionnement. En particulier, ces performances semblent très fortement liées à la présence de contraintes dans la couche active qui sont susceptibles d'introduire des dislocations ou un effet piézoélectrique. Ces deux phénomènes ont été montrés comme étant les principaux moteurs de la baisse des performances des détecteurs, un effort est donc mis sur l'étude des contraintes dans la couche de HgCdTe et sa dépendance vis à vis des différentes étapes technologiques. En plus des résultats montrant le lien entre les performances électriques et les contraintes dans la couche, des études ont pu mesurer l'impact de certaines étapes technologiques sur la contrainte induite dans le matériau. Les techniques classiques de diffraction des rayons X et de profilométrie mécanique ont mis en évidence le rôle clé de l'accord de paramètre de maille et du dépôt de la couche de passivation sur l'apparition de contraintes dans la couche active. Ces méthodes de mesures donnent des résultats cruciaux mais sont limitées par leur résolution spatiale.

L'étude des contraintes dans les photodiodes infrarouges, du fait des dimensions caractéristiques de l'ordre du micron ou de la dizaine de microns (épaisseur des couches, taille des pixels, profondeur de gravure...), nécessite une précision de mesure submicrométrique. Nous utiliserons donc la technique de microdiffraction des rayons X qui est une mesure puissante et donne accès à des informations non mesurables par d'autres méthodes du fait de sa résolution spatiale inférieure à $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Les informations apportées sur la qualité cristalline, les déformations et les contraintes pourront être essentielles dans le but de comprendre et limiter l'apparition des contraintes dans le matériau suite aux étapes technologiques de la fabrication des détecteurs.

Cependant, le matériau HgCdTe et la méthode de mesure rendent cette technique assez complexe à mettre en œuvre et à analyser, nécessitant un traitement des données non trivial et peu automatique. L'accès à la ligne de lumière au synchrotron limite également l'utilisation de celle-ci. De plus, elle implique la réalisation d'échantillons spécifiques qui devront être fabriqués en prenant en compte les spécificités de cette méthode. Elle ne pourra donc pas être utilisée comme technique de caractérisation en cours de process mais devra uniquement servir d'outil d'optimisation et de recherche.

Étapes technologiques et réalisation des échantillons

La technique de microdiffraction des rayons X et l'application au matériau HgCdTe engendre des conditions particulières sur la fabrication des échantillons. Tout d'abord la mesure à 90° des échantillons impose de cliver ceux-ci pour une observation en section transverse. Il faudra donc s'assurer d'un clivage parfait pour éviter tout défaut ou marche de clivage qui pourrait parasiter la mesure. De plus, la longueur de pénétration des rayons X de quelques dizaines de microns dans notre matériau exige d'étudier des motifs technologiques dont la taille caractéristique est d'au moins une centaine de microns pour ne pas moyenniser d'informations de zones non-homogènes. Ceci va donc contraindre l'étude à des motifs réalisés selon une seule direction.

Ces limitations sur la réalisation des échantillons vont donc nous obliger à les réaliser par nos soins, donnant lieu à des échantillons spécifiques différents de ceux réalisés pour la production des détecteurs. Nous testerons ainsi différentes variantes d'étapes technologiques pour étudier leur rôle dans la création de contraintes dans la couche. En effet, chaque étape a un impact différent sur les propriétés du matériau, que nous allons détailler avant de nous intéresser au procédé complet de fabrication des échantillons utilisés.

2.1 Influence des étapes technologiques sur les contraintes

Une fois la couche de HgCdTe épitaxiée sur le substrat de CdZnTe, une série d'étapes technologiques est réalisée en salle blanche dans le but de créer une matrice de photodiodes. Dans ce travail, on s'intéressera aux étapes de gravure, passivation, recuit, implantation et hybridation, chacune jouant un rôle différent sur les contraintes présentes dans le matériau.

2.1.1 Gravure

Pour éviter l'effet de "crosstalk", où l'information d'un photon absorbé au niveau d'un pixel peut être collectée sur un pixel voisin, pour définir les pixels dans le cas d'une couche continument dopée ou encore pour accéder à une couche enterrée définissant une diode dans une structure bi-spectrale, une gravure est réalisée entre chaque pixel de la matrice, définie grâce à un masque de photolithographie. Cette gravure peut être réalisée avec 3 différentes techniques : par faisceau d'ion, par plasma et par gravure chimique. Chacune des ces gravures a un effet sur les performances des détecteurs via l'introduction de défauts dans le matériau, une modification des propriétés électriques et une possible conversion des charges [89]. De plus, le fait d'introduire une surface libre dans la couche peut permettre aux plans cristallins de se déformer pour libérer une contrainte présente dans la couche. Par la suite, on s'intéressera uniquement à la gravure par faisceau d'ion.

Dans cette technique, un usineur ionique pulvérise des ions argon sur la surface de la couche et arrache la matière dans la zone voulue, délimitée par une résine de photolithographie. Cette technique a notamment montré la conversion d'un domaine dopé p en un dopage n proche des zones de gravure [8, 9]. Outre les défauts créés lors de la gravure, une jonction p-n peut donc être introduite de façon non voulue sur plusieurs microns.

2.1.2 Passivation

La recombinaison des porteurs en surface du matériau, hors de la jonction p-n, est une des principales caractéristiques limitant les performances électriques [79]. En effet, lors de la fabrication des détecteurs, la surface de la couche active peut être détériorée et créer une grande densité d'états de surface. Ainsi une courbure de bande peut apparaître et donner lieu à un taux de recombinaison de surface élevé. Pour limiter ce problème, en plus d'isoler et stabiliser la couche, une passivation est déposée sur la surface de la couche et induit une forte baisse de la recombinaison de surface [81, 56]. Cependant la nature de cette passivation ainsi que la méthode et les paramètres de dépôt jouent un rôle crucial dans l'optimisation des performances des détecteurs et de nombreuses études ont été réalisées sur cette passivation [16, 73]. Par ailleurs, le dépôt d'une couche fine de passivation peut venir mettre en tension ou compression la couche de HgCdTe, voir section 1.4.2. D'après la formule de Stoney (1.25), une contrainte présente dans la couche de passivation, très fine par rapport à l'épaisseur de la couche, se répercute en un rayon de courbure sur l'ensemble du matériau et donc introduit une contrainte dans la couche active.

2.1.3 Implantation

La jonction p-n dans la couche de HgCdTe est réalisée en contrôlant le niveau de dopage général de la couche puis en créant une zone implantée dans la couche, de dopage opposé. Le dopage de la couche peut être obtenu de façon intrinsèque ou extrinsèque. La première provient des lacunes de mercure présentes dans la maille de HgCdTe qui sont des défauts

de type accepteurs et contribuent donc à un dopage p dans la totalité de la couche. La concentration de ces lacunes, et donc le niveau de dopage, peut être contrôlé par un recuit sous vide, voir section ci-après.

Le dopage extrinsèque du HgCdTe se base sur l'incorporation d'un ion donneur (dopage n) ou accepteur (dopage p) dans le matériau, qui est actif électriquement lorsqu'il est en site substitutionnel du cristal. Il peut être réalisé par l'addition de l'espèce voulue directement lors de l'épitaxie (pour un dopage général de la couche) ou par implantation du dopant (pour un dopage localisé dans la zone d'implantation ou une diffusion dans l'ensemble de la couche). Le dopage n est réalisé grâce aux ions indium, issus de la colonne IIIA du tableau périodique qui, en s'insérant en site Hg ou Cd, donnent ainsi un matériau dopé n. L'arsenic ou l'antimoine sont eux utilisés pour l'obtention d'un dopage p.

Trois différentes technologies sont utilisées pour créer cette jonction : de type n/p intrinsèque, où la zone implantée est dopée n sur la couche de HgCdTe dopée p de façon intrinsèque, de type n/p extrinsèque et de type p/n extrinsèque. Ces trois technologies présentent des niveaux de performance différents, notamment concernant le courant d'obscurité [30].

L'étape d'implantation est connue pour créer des défauts dans la couche de HgCdTe [1, 59]. Suite à l'implantation d'ion arsenic par exemple, on observe une forte concentration de dislocations sous la surface, dans la zone implantée, comme montré sur la figure 2.1.

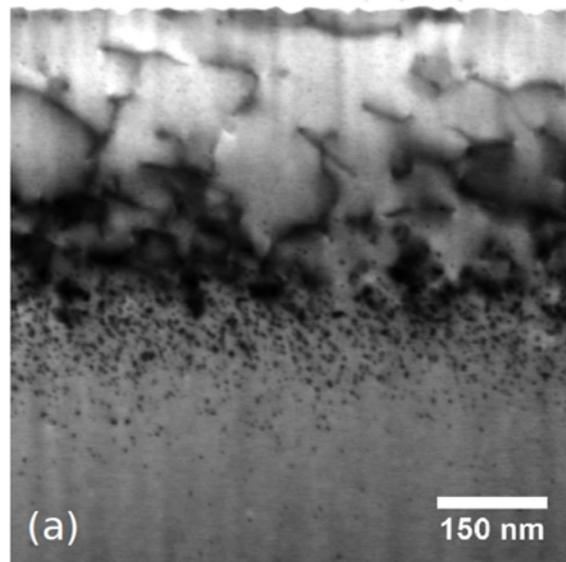


Figure 2.1 – Couche de $\text{Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ implantée avec un dose d'arsenic de $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^2$ à 360 keV, observée par TEM [59]. Des boucles de dislocations sont présentes juste sous la surface, au niveau de l'implantation d'arsenic.

2.1.4 Recuit

Pour activer les dopants dans la couche, un recuit thermique est nécessaire [25]. Dans le cas d'un dopage par lacunes de mercure, un recuit sous vide est réalisé dont la température définit parfaitement le niveau de dopage obtenu. Plus la température est élevée, plus le dopage sera important et plus la durée pour atteindre la saturation sera faible, voir figure 2.2.

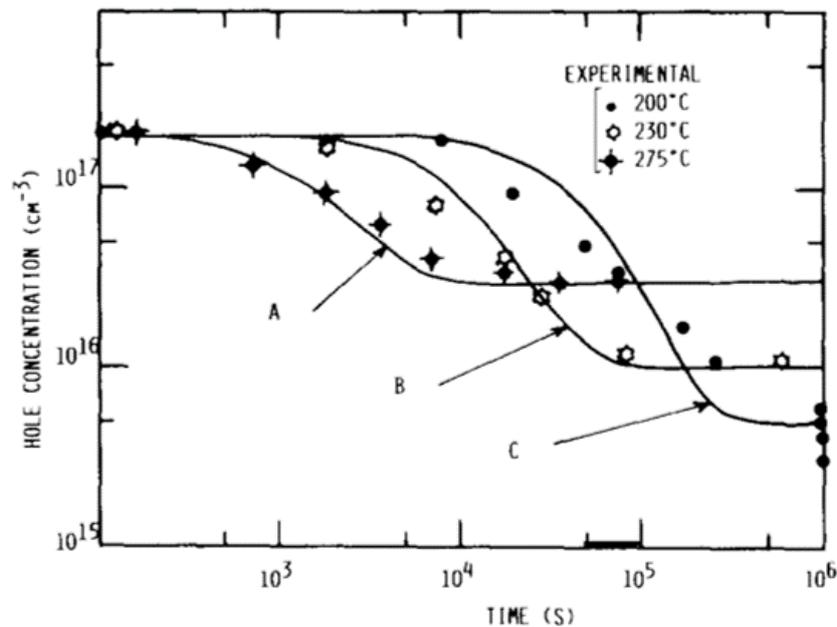


Figure 2.2 – Dynamique de l'atteinte de l'équilibre du niveau de dopage lors d'un recuit sous vide d'une couche de $\text{Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$. Les valeurs de simulations (lignes continues) sont comparées aux points expérimentaux [25].

Suite à l'implantation de certains dopants, notamment l'arsenic, un recuit est nécessaire pour la diffusion et l'activation électrique des ions [25, 59]. Ce recuit n'est plus réalisé sous vide mais sous pression saturante de mercure, les lacunes de mercure étant ainsi comblées. De plus, le mercure de la couche exodiffuse au-dessus d'une température d'environ 100 °C et le fait de se placer sous atmosphère de mercure va empêcher cette exodiffusion, sans devoir déposer une couche de passivation. L'effet du recuit a été mis en évidence dans plusieurs études, concernant la réduction de défauts suite à l'implantation [59] ou la diminution de la densité de dislocations dans une couche non-implantée [82].

2.1.5 Hybridation

Une fois le circuit de détection complètement réalisé (la prise de contact et la métallisation ne sont pas décrites ici), les pixels de la matrice doivent être connectés électriquement et mécaniquement à ceux du circuit de lecture. Pour ce faire, on place une microbille d'indium entre ces deux pixels et on applique une pression de l'ordre de quelques 10^7 N.m^{-2}

pour lier les deux circuits ensemble. L'application d'une telle force a montré une augmentation de la densité de dislocation dans la couche d'un facteur 10 [69].

Le circuit de lecture étant en silicium et la température de l'étape d'hybridation (300 K) étant nettement supérieure à celle du fonctionnement du détecteur (100 K), la différence du coefficient de dilatation thermique (CTE, pour coefficient of thermal expansion) entre le Si et le HgCdTe va induire une contrainte lors de la descente en température. Les CTE du Si à 300 K et 100 K [70] et du CdTe [91] sont donnés dans le tableau suivant :

Température (K)	300	100
α_{Si} (10^{-6} K^{-1})	2,6	-0,3
α_{CdTe} (10^{-6} K^{-1})	4,9	2,0

Table 2.1

D'après une précédente étude [28], le CTE à 300 K du CdTe et du $\text{Hg}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Te}$ est identique, on fait donc l'hypothèse que les valeurs données pour le CdTe correspondent à celles de la couche. On voit donc un écart entre les CTE du Si et du CdTe, similaire pour les deux températures, de $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette différence induit donc une contrainte dans la couche lors de la mise en froid du détecteur, donnée par :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \Delta T \cdot \Delta \alpha \quad (2.1)$$

qui est donc de 21 MPa (le module d'Young, E , étant de 44 GPa).

Les 5 étapes technologiques présentées montrent donc toutes un effet, positif ou négatif, sur les contraintes et dislocations présentes dans la couche de HgCdTe. Chacune va donc être étudiée, de manière individuelle ou couplée à une étape précédente dans le cycle de fabrication du détecteur. Pour ce faire, on va réaliser deux séries d'échantillons : la première qui s'intéressera aux étapes de gravure, passivation et recuit, et la deuxième qui étudiera les étapes d'implantation et de recuit d'activation. L'étape d'hybridation ne sera quant à elle pas directement étudiée mais on essaiera de reproduire les effets de cette étape grâce à l'utilisation d'une machine de flexion 3 points, voir chapitre 6.

2.2 Réalisation des échantillons

La croissance des échantillons utilisés dans cette étude a été effectuée au préalable, puis les étapes technologiques ont été réalisées par nos soins. Ces échantillons sont des couches de HgCdTe épitaxiées sur un substrat de CdZnTe. Les 2 méthodes d'épitaxies présentées en section 1.3.1.3 et 1.3.1.4 ont été utilisées : EPL et EJM, donnant lieu à des échantillons orientés [111] ou [211] respectivement. Dans les 2 cas, les couches épitaxiées sont de la gamme MWIR, leur composition en Cadmium est d'environ 0,3 : $\text{Hg}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Te}$ et le taux de zinc visé pour obtenir l'accord de maille est de l'ordre de 4 %. Les échantillons récupérés

présentent des valeurs d'accord de maille assez variées, à cause de la non-homogénéité du matériau présentée en section 1.3, allant de 0,01 % jusqu'à 0,08 % (relaxation plastique supposée dans la couche).

2.2.1 Préparation de surface et clivage

Suite à une croissance par EPL, la composition chimique des derniers microns de la couche n'est pas maîtrisée. Nous réalisons donc une attaque au Brome pour graver cette épaisseur indésirable et obtenir une couche dont la composition en mercure et cadmium est constante. Ce problème ne se pose pas dans le cas d'une croissance EJM et les échantillons sont directement prêts à être processés.

Les échantillons utilisés étant des plaques entières (36x38 mm²), nous allons les cliver en morceaux d'environ 10x10 mm², la taille minimum pour pouvoir réaliser une étape de photolithographie, pour pouvoir réaliser différentes variantes d'étapes technologiques sur une même plaque. Lors de la croissance et découpe des substrats, ces derniers ne sont pas orientés dans le plan : aucun axe principal de clivage n'est à priori parallèle à un bord de la plaque. Il est donc impératif de repérer l'orientation de ces axes de clivage pour avoir une zone clivée parfaite à regarder en microdiffraction. Pour ce faire, on vient appuyer à l'aide d'une pointe diamant sur l'échantillon pour créer un amas de dislocations, ces dernières se propagent perpendiculairement aux 3 axes principaux de clivage et révèlent ainsi les axes principaux comme illustré sur la figure 2.3. On remarque la formation d'un triangle équilatéral autour du point d'appui, celui-ci n'étant donc pas orienté par rapport à un bord de la plaque. Selon l'orientation de la surface, [111] pour une croissance EPL et [211] en EJM, les 3 directions de clivage ne sont pas identiques. La figure 2.3 schématise ces 2 cas. Dans celui d'une orientation [111], ce sont les directions de la famille <110> qui vont cliver parfaitement, et sont toutes les 3 équivalentes, on pourra donc choisir l'une des 3 directions aléatoirement. Dans le cas d'une orientation de la surface [211], les 3 directions de clivage sont les [0-11], [-213] et [-231]. Celles-ci ne sont pas équivalentes puisque les directions [-213] et [-231] ne permettent pas un clivage à 90° de la surface mais à 70°. Uniquement la direction [0-11] sera donc utilisable pour les échantillons EJM, qu'il faudra repérer en clivant un morceau de test selon les 3 directions avant d'effectuer le clivage. Une fois cette direction choisie, les échantillons sont clivés en morceaux d'environ 10x10 mm² pour l'étape de photolithographie.

2.2.2 Interféromètre

Chaque plaque étant maintenant clivée en échantillons de 10x10 mm², il va falloir les trier puisque les plaques peuvent comporter des défauts. Un premier tri est effectué à l'œil pour éliminer les échantillons comportant des défauts de croissance (gouttes, défauts macroscopiques...). La planéité des échantillons est ensuite mesurée par interféromètre optique. L'analyse des franges d'interférence sur chaque échantillon donne l'information sur

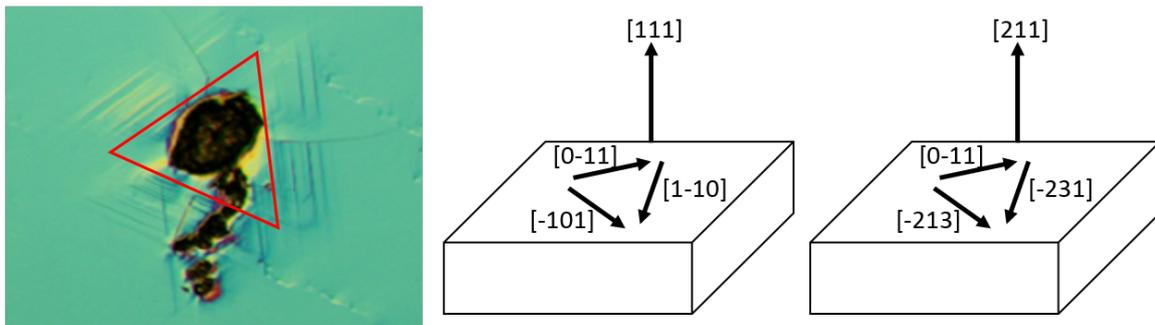


Figure 2.3 – Révélation des axes principaux de clivage après indentation montrant le triangle de dislocations, schématisé en rouge. Ces directions de clivages sont schématisées dans les 2 cas d'orientation de surface [111] et [211].

la courbure, la rugosité rms et la distance pic-vallée. La figure 2.4 montre les interférences mesurées sur un premier échantillon (a), le cas d'un deuxième échantillon peu déformé (b) et d'un troisième présentant une courbure importante (c). Les cas (b) et (c) sont typiques d'un premier échantillon que l'on va conserver pour la suite de l'étude et d'un second que l'on va éliminer car trop déformé. En effet, le rayon de courbure de l'échantillon (c) est de $5,2 \mu\text{m}$, sa rugosité rms de $0,6 \mu\text{m}$ et sa distance pic-vallée de $3,8 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont dans les limites maximum (minimum concernant le rayon de courbure) de tous les échantillons mesurés et celui-ci sera donc éliminé de la série de mesure. Au contraire, les caractéristiques de l'échantillon (b) sont respectivement de $19,8$, $0,11$ et $0,64 \mu\text{m}$ et sont dans les valeurs basses (haute pour le rayon de courbure) de nos échantillons. Cette technique nous permet donc de sélectionner les échantillons les moins déformés par les étapes de croissance et de clivage, et d'analyser au mieux les contraintes provenant des étapes technologiques à venir.

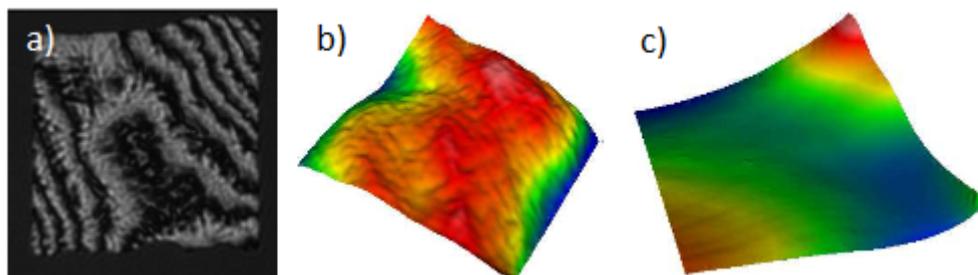


Figure 2.4 – Échantillons mesurés à l'interféromètre, montrant les interférences obtenues (a) et 2 cas de déformations. L'échantillon (b) a un rayon de courbure élevé, de $19,8 \mu\text{m}$, contrairement au (c) dont le rayon de courbure est de $5,2 \mu\text{m}$ avec une distance pic-vallée de $3,8 \mu\text{m}$ et sera éliminé dans la sélection des échantillons.

2.2.3 Photolithographie

Les échantillons maintenant orientés dans le plan, avec 2 des 4 bords parallèles à un axe principal de clivage, nous pouvons réaliser l'étape de photolithographie en orientant

le masque avec le bord de l'échantillon. Le masque de lithographie utilisé a été choisi pour étudier l'effet de l'étape de gravure de notre échantillon sur le champ de contrainte dans le matériau. Des tranchées de plusieurs largeurs et espacements sont dessinées et pourront être utilisées comme motif technologique d'étude grâce à leur longueur de l'ordre du millimètre. En effet, à cause de la longueur de pénétration des rayons X dans le matériau (de la dizaine à la centaine de microns, voir section 3.2.2), les motifs d'une taille inférieure à environ $300 \mu\text{m}$ ne pourront pas être exploités puisque le matériau ne sera pas homogène sur toute la longueur pénétration et le signal va moyenniser différentes informations. Ainsi sur le masque, uniquement les tranchées seront utilisées. Ces tranchées, visibles sur la figure 2.5, ont une largeur variable de 8, 16 et $32 \mu\text{m}$ et un pas de 2, 4 et 8 fois leur largeur.

Avant de réaliser la lithographie, une étape de préparation de surface est nécessaire. Les échantillons sont nettoyés par jet d'acétone/méthanol/éthanol et rincés à l'eau déionisée pour éliminer les potentiels éléments organiques déposés sur la couche de CMT. Ils sont ensuite passés dans un plasma d'oxygène pour éliminer les chaînes carbonées de surface et homogénéiser la couche d'oxyde qui croît naturellement, puis une étape de désoxydation est réalisée grâce à une solution d'acide chlorhydrique. Une fois cette attaque chimique réalisée et l'échantillon rincé, la résine est immédiatement déposée pour éviter toute réoxydation. L'échantillon est chargé dans la machine de photolithographie pour être insolé, puis on développe la résine pour révéler le masque de la figure 2.5.

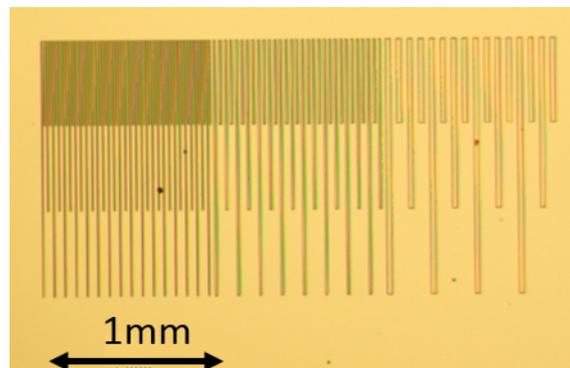


Figure 2.5 – Masque de photolithographie permettant la gravure de tranchées dans l'échantillon, de différentes largeurs et espacements.

2.2.4 Gravure

Le masque de résine ainsi réalisé, nous pouvons graver les tranchées dans l'échantillon. Cette première étape technologique sera effectuée grâce à un usineur ionique qui va pulvériser des ions Argon sur la surface de HgCdTe et arracher la matière de la couche. La vitesse de gravure du CMT est calibrée et la durée est donc adaptée selon les différentes plaques : les plaques utilisées font entre 5 et $6,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, nous allons laisser une épaisseur d'environ $2,5 \mu\text{m}$ de CMT non gravé sur toutes les plaques et donc graver entre $2,5$ et $4 \mu\text{m}$ de CMT. Pour limiter le re-dépôt de la matière gravée sur les flanc de résine,

la gravure est réalisée avec un angle de 35° entre les ions incidents et l'échantillon. Ceci va poser un problème puisque l'épaisseur de résine va bloquer les ions Ar venant graver les coins de la tranchée, comme schématisé en figure 2.6. L'échantillon sera donc mis en rotation constante lors de la gravure pour limiter ce phénomène et varier la zone non gravée au cours du temps. La partie de la couche proche du bord de tranchée sera donc moins gravée, et plus on s'éloigne de ce bord, plus l'épaisseur gravée atteindra sa valeur cible. Le bord de gravure sera arrondi sur environ $4 \mu\text{m}$ avant de devenir plat, ce que l'on observe sur l'image MEB de la figure 2.6.

La gravure terminée, les échantillons sont trempés dans un bain d'acétone pour l'étape de "lift-off". La résine enlevée, il peut rester un léger sur-dépôt de CMT sur les flancs de la résine lors de la gravure. Les échantillons sont donc nettoyés par jets d'eau pour éliminer ce dépôt. À la suite de cette étape de gravure, les échantillons vont être différenciés et ne plus suivre les mêmes étapes de process. Une première partie des échantillons sera uniquement gravée. L'étape de passivation sera effectuée sur le reste des échantillons. Une fois de plus, une partie des échantillons continuera les étapes de process, tandis que l'autre sera étudiée uniquement avec la passivation déposée. Enfin une étape de recuit sous vide est réalisée sur la troisième et dernière partie des échantillons.

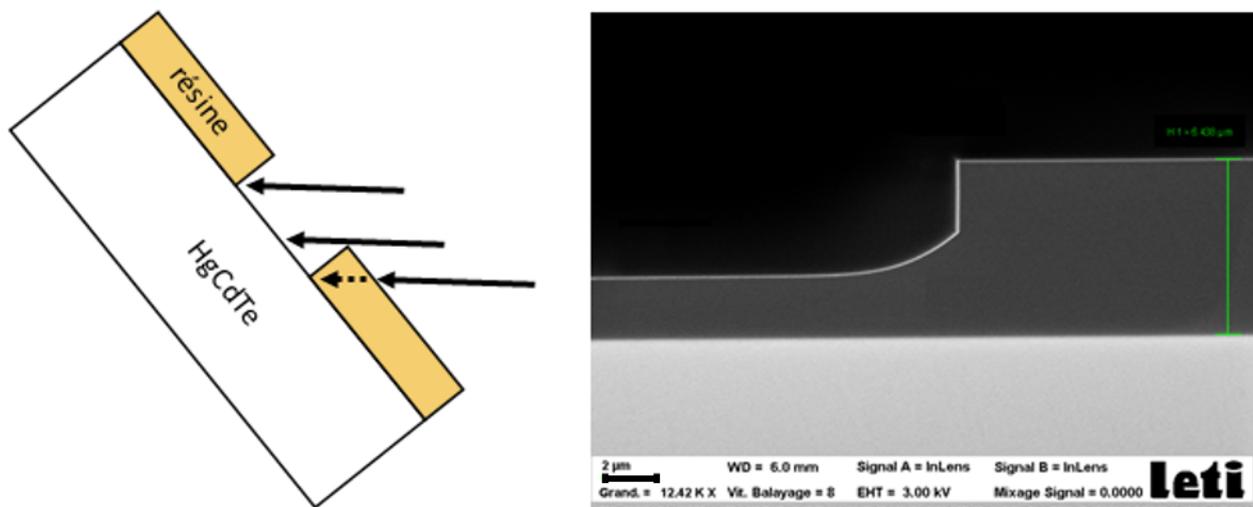


Figure 2.6 – Effet de la gravure ionique à 35° sur le profil final de la couche. Les bords de tranchées sont arrondis à cause de l'épaisseur de résine bloquant les ions incidents.

2.2.5 Passivation et recuit

La deuxième étape technologique de passivation de surface exige un état de surface de la couche le plus propre possible, sans oxyde ni dépôt organique. La même étape de préparation de surface qu'avant la lithographie est donc réalisée et les échantillons sont chargés immédiatement après dans le sas de la machine de dépôt, qui est pompé sous vide. La couche de passivation déposée n'est pas mono-cristalline orientée, la figure 2.7 illustre la croissance colonnaire de cette passivation. L'étape de passivation étant effectuée après la

gravure, elle va recouvrir aussi bien la surface de l'échantillon que les zones gravées et les flancs de gravure. Les échantillons sont posés à plat lors de ce dépôt, ainsi l'épaisseur de passivation ne sera pas homogène, avec une épaisseur déposée sur les flancs de la gravure de 2 à 3 fois plus faible que l'épaisseur visée et déposée sur la surface de l'échantillon ou en fond de gravure. Deux variantes de passivation sont étudiées et donnent lieu à un dédoublement des échantillons pour cette étape. La nature de cette couche de passivation n'est pas précisé pour cause de confidentialité.

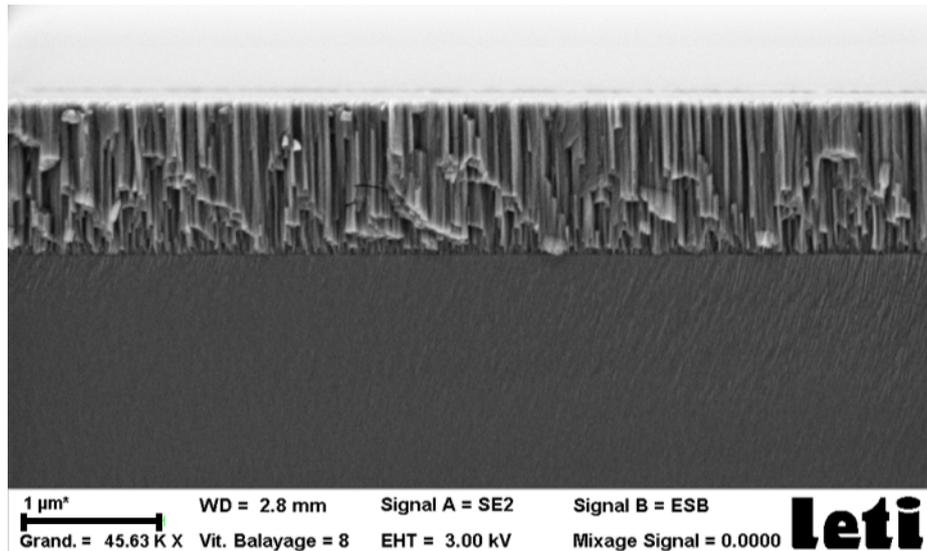


Figure 2.7 – Couche de passivation déposée sur la couche de CMT. Celle-ci n'est pas monocristalline, la croissance colonnaire étant visible sur l'image MEB.

Au-dessus d'une température de 100 °C, la couche de HgCdTe est détériorée à cause de l'exodiffusion du mercure qui s'échappe du matériau et rend la couche inexploitable. La passivation déposée, le mercure de la couche de CMT ne pourra plus exodiffuser et les échantillons peuvent être placés dans le four de recuit pour la troisième étape technologique. Dans une technologie intrinsèque standard, ce recuit a pour but de régler le niveau de dopage par lacunes de mercure dans la couche en ajustant sa température et sa durée [25]. Dans notre cas, nous ne nous intéressons pas à la problématique du dopage et des caractéristiques électriques de la couche de HgCdTe, un recuit classique sera donc réalisé. Suite à ce recuit, la réalisation des échantillons est terminée et ils peuvent être clivés au milieu des tranchées pour observation en microdiffraction.

Après chacune des 3 étapes de gravure, passivation et recuit, un échantillon est mis de côté et sera utilisé pour étudier l'évolution de la contrainte après les différentes étapes technologiques. La figure 2.8 schématise le process technologique, de la réception des plaques épitaxiées jusqu'à la dernière étape de recuit.

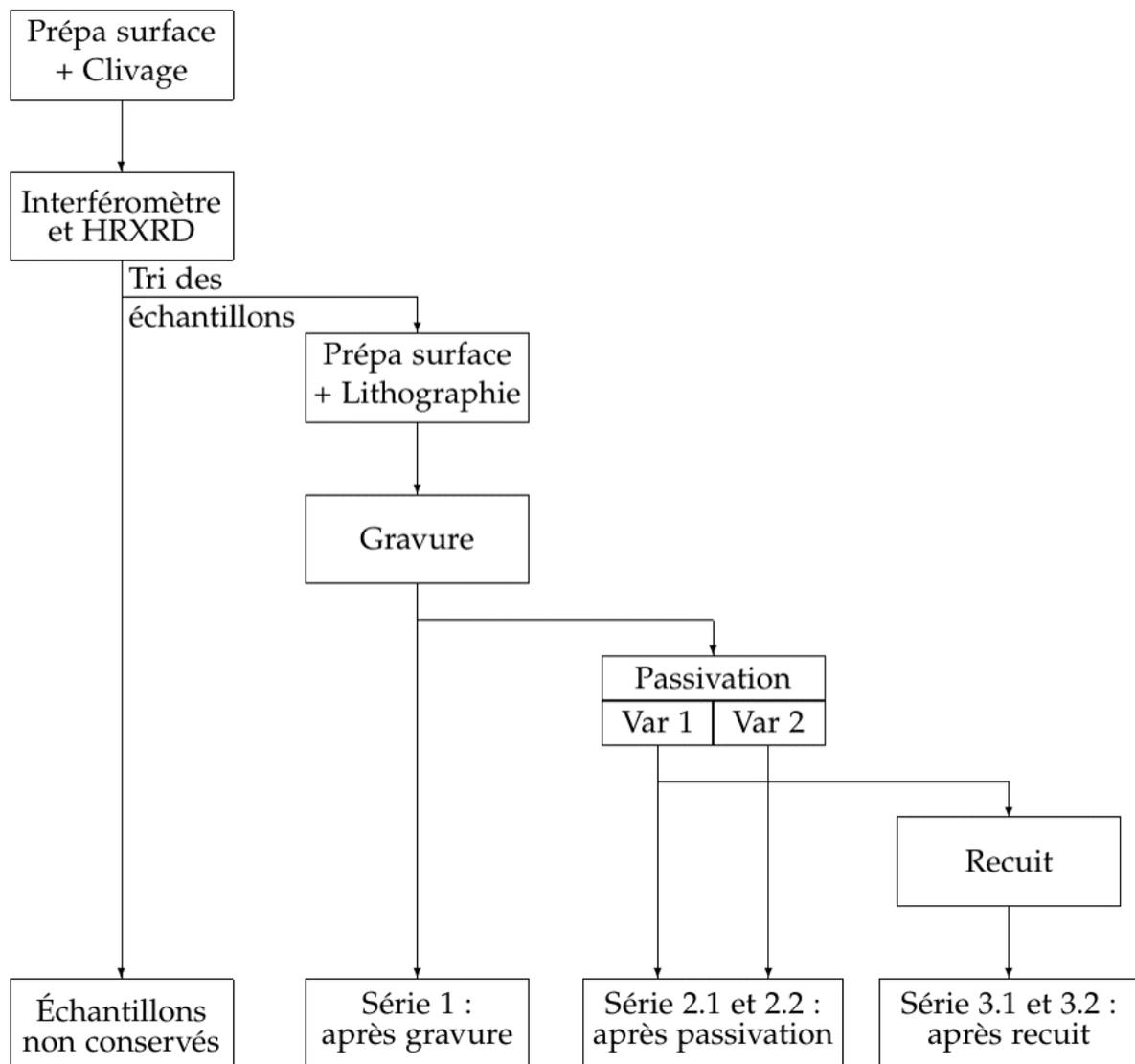


Figure 2.8 – Résumé des étapes de process subies par les échantillons, donnant lieu à 3 séries par variante : après gravure, passivation et recuit.

2.2.6 Implantation et recuit d'activation

Pour analyser uniquement l'étape d'implantation, on réalise de nouveaux échantillons pleine plaque et non passivés pour n'être sensible qu'à cette étape technologique. Nous étudions l'implantation d'antimoine, dopant de type p dans le HgCdTe et candidat pour un dopage extrinsèque. Il a l'avantage par rapport à l'arsenic d'avoir un coefficient de diffusion plus élevé et donc une température requise pour l'activation du dopant plus faible [17]. Pour réaliser cette implantation, un masque spécial a été conçu, contenant une zone implantée pleine plaque, une zone non implantée et des lignes, identiques aux tranchées du masque vu en figure 2.5. L'implantation ne laissant pas de trace visible au microscope optique, une étape de gravure a été ajoutée pour creuser une tranchée sur un bord des échantillons et ainsi pouvoir se repérer grâce aux cotations précises du masque.

Un recuit d'activation suit cette implantation pour faire diffuser les dopants et les activer électriquement, c'est à dire les placer dans le bon site cristallin. Aucune passivation

n'étant déposée sur les échantillons, ce recuit doit donc être réalisé sous pression saturante de mercure pour éviter l'exodiffusion du mercure. Pour ce faire, une ampoule est scellée sous vide contenant les échantillons et une bille de mercure liquide. La quantité de mercure introduite est calculée en fonction du volume de l'ampoule et de la température du recuit [25, 39] afin qu'elle soit suffisante pour qu'une partie reste liquide lors du recuit, garantissant ainsi d'avoir maintenu la pression de vapeur saturante tout au long du recuit. Le temps de recuit est ajusté selon la longueur de diffusion souhaitée, les échantillons réalisés par EJM pour cette étude faisant entre 4 et 5 μm d'épais, une diffusion d'entre 2 et 2,5 μm est visée pour garder une zone d'environ 2,5 μm d'épaisseur en profondeur de la couche de CMT non impactée directement par cette étape, de manière similaire à l'étape de gravure. Un recuit de 5 h est donc effectué, qui va pouvoir se comparer avec des échantillons EPL réalisés pour une étude précédente [59]. Des profils SIMS sont obtenus pour chaque échantillon et tracés sur la figure 2.9. Sans recuit, les ions Sb implantés se concentrent sur environ 0,25 μm en surface. Un recuit de 5 h induit la diffusion de l'antimoine sur environ 2,5 μm . Une variante d'1 h a été réalisée sur un échantillon EPL et, comme attendu, la longueur de diffusion sera plus faible dans ce cas, d'environ 1 μm . Les profils SIMS montrent aussi l'impact du recuit sur l'interface CMT/CZT, et l'interdiffusion de Zn et Hg (visible sur le ratio cadmium/mercure) dans cette zone. Sans recuit, on retrouve bien la transition abrupte au passage dans la couche pour l'échantillon EJM. Le recuit de 5 h va permettre au mercure de diffuser dans le substrat, sur environ 2 μm , et on retrouve un gradient dans le profil de zinc, similaire à un échantillon EPL. Ce recuit a donc pour effet de créer un gradient de concentration à l'interface, identique à celui présent en sortie de croissance EPL. Ce gradient se voit accentué au fur et à mesure du recuit sur les échantillons EPL : le mercure diffuse de plus en plus profondément dans le substrat et la pente de la concentration en zinc est de plus en plus douce.

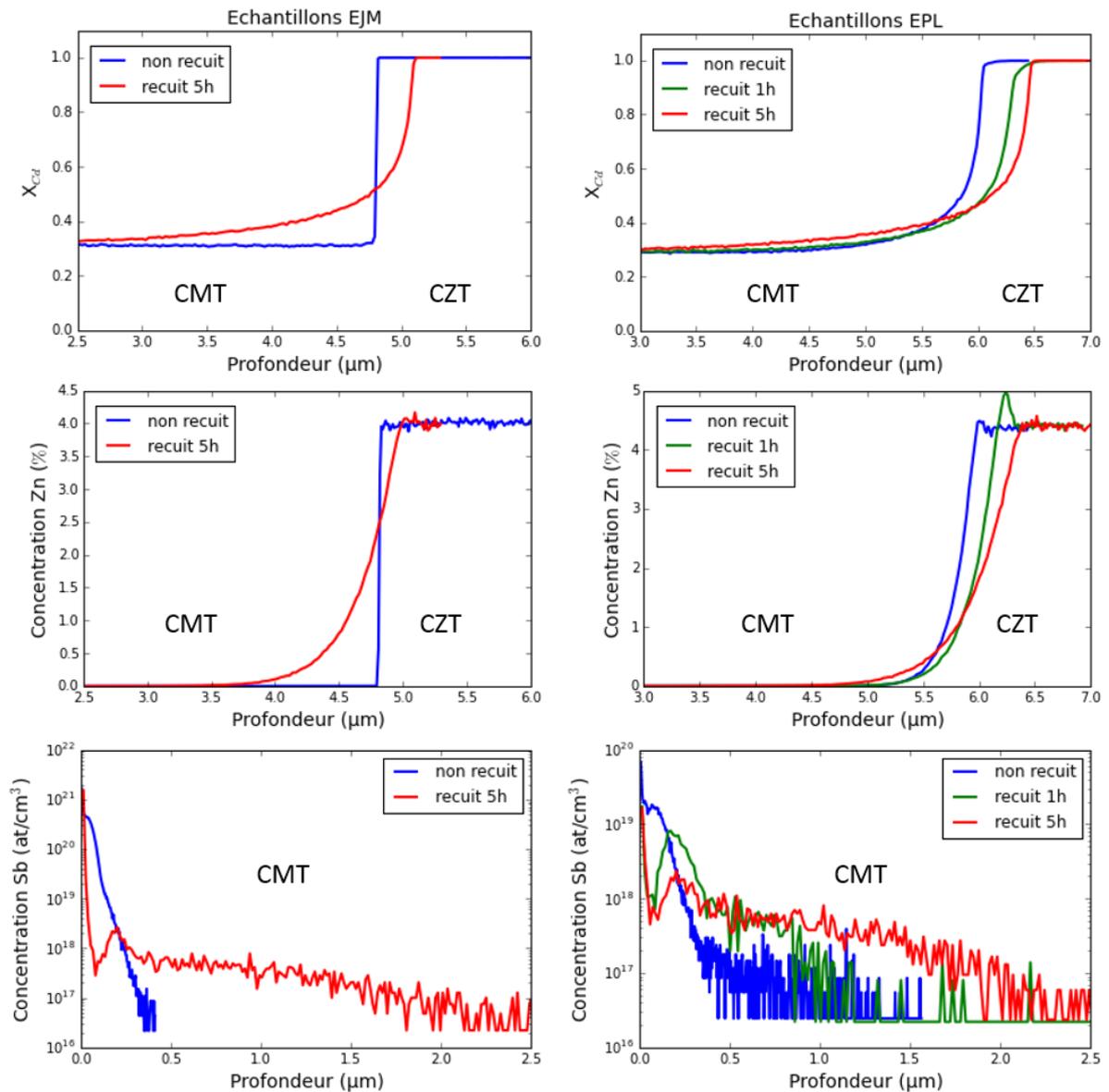


Figure 2.9 – Profils SIMS proches de l'interface CMT/CZT, et proche de la surface dans le cas d'échantillons EJM et EPL. Les profils du taux de Cd et de la concentration en Zn sont tracés et montrent l'impact du recuit sur l'interdiffusion entre la couche et le substrat. Le profil de Sb illustre la diffusion du dopant après différents recuits. Le pic de concentration de Sb sur les échantillons après recuit correspond à une diffusion bloquée des ions implantés [59].

2.3 Conclusion

La réalisation des échantillons a donc été effectuée dans l'optique de décrire les influences respectives des étapes de gravure, passivation, implantation et recuit. Elle a donné lieu à deux séries d'échantillons pour ne pas mélanger les contributions de ces différentes étapes. Dans la première, on s'intéressera à l'étape de gravure, introduisant une surface libre et un coin abrupt capable de modifier l'état de contrainte du matériau, de passivation, qui a montré une forte introduction de contraintes par des mesures de profilométrie mécanique, et de recuit, capable de réduire le taux de dislocations dans le matériau. La seconde série se concentrera sur la problématique de l'implantation de dopants qui est connue pour introduire énormément de défauts dans le matériau, puis au recuit d'activation, qui a montré une nette réduction de ces défauts. L'étape d'hybridation n'a pas été réalisée mais sera reproduite grâce à une machine de flexion 3 points.

Traitement des données de microdiffraction et mesure expérimentale

Le fait de positionner notre échantillon à 90° du faisceau et de remonter la caméra loin de l'échantillon, voir 1.5.3, engendre des problématiques supplémentaires à la mesure et à l'exploitation des résultats. Premièrement, en reculant la caméra, les pics sont 4 fois mieux définis, comme vu sur la figure 1.30. Cela implique donc d'être en mesure de pouvoir fitter leur position de manière très précise. La mise à 90° de l'échantillon va quant à elle nécessiter une correction de la position mesurée des pics, et dans certains cas limiter la prise en compte de certains pics ou zones à analyser.

Ces spécificités vont également avoir un impact sur le montage expérimental de la mesure puisque ce dernier n'est pas standard et va donc entraîner une adaptation de l'installation de la microdiffraction.

3.1 Installation expérimentale et mesure

3.1.1 Mise en place de l'échantillon

Les échantillons réalisés, ceux-ci peuvent maintenant être mesurés en microdiffraction. Comme évoqué dans la section 1.5.3, des ajustements sont à réaliser sur la ligne pour se mettre dans des conditions de mesure optimales. La caméra CCD est simplement remontée grâce à sa translation verticale. La mise à 90° du support des échantillons a quant à elle nécessité de changer l'équerre de support. La nouvelle équerre mise en place, une cale plate de plusieurs centimètres est posée sur celle-ci pour compenser l'écart de position avec l'équerre à 40° , les translations de la platine ayant des courses réduites. Le réglage de l'inclinaison à 90° est réalisé manuellement à l'aide d'une platine mono-axe équipée d'une translation micrométrique. Un niveau à bulle d'une précision de 0,01 mm/m contrôle l'horizontalité.

Pour fixer l'échantillon sur la platine de mesure, il nous fallait une fixation suffisamment

souple pour ne pas contraindre l'échantillon tout en étant assez rigide pour éviter toute dérive en position ou en angle durant la mesure. Aussi, nous avons utilisé un morceau de wafer de Germanium comme intermédiaire : notre échantillon a été précautionneusement positionné dessus en salle blanche et simplement maintenu par 2 morceaux fins de scotch Kapton (sans rétreint) tandis que le wafer a lui été fermement fixé sur la platine de mesure.

3.1.2 Positionnement et mesure

3.1.2.1 Positionnement grossier avec le microscope optique

Le faisceau X faisant $300 \times 500 \text{ nm}^2$, il est impératif de se repérer sur l'échantillon pour pouvoir réaliser des cartographies précises. Pour cela le microscope optique est d'abord utilisé pour amener l'échantillon dans le plan de focalisation de ce dernier, et donc du faisceau. Le microscope étant positionné à 40° , l'image observée à la caméra ne sera focalisée que sur une fine ligne horizontale. Le but est donc de se placer sur la surface de l'échantillon et de descendre cette ligne de focalisation petit à petit jusqu'à venir focaliser sur le bord de la surface de l'échantillon. Une fois la position verticale trouvée, il reste à déterminer la position horizontale. La distance entre le bord de l'échantillon et le début du masque des tranchées est mesurée pendant la préparation des échantillons, ce positionnement sera donc aisé. Le problème de la position horizontale vient du choix de la tranchée à étudier. En effet, la mesure de l'angle de clivage décrite en section 2.2.1 est faite à la main ainsi que le clivage, il y aura donc toujours un angle entre la direction de clivage parfaite et celle expérimentale. Cet écart fait apparaître des marches de clivage le long de cette ligne qui sont illustrées sur la figure 3.1. Ces marches de clivage étant probablement associés à des dislocations, les zones de l'échantillon où sont présentes ces marches ne seront pas mesurées. Parmi les tranchées présentes, seules celles présentant un clivage parfait seront mesurées.

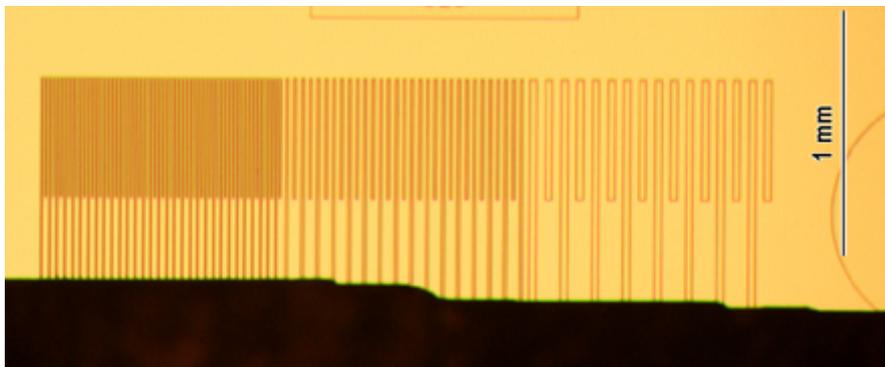


Figure 3.1 – Clivage au milieu de tranchées. L'angle de clivage n'étant pas parfait, des marches apparaissent le long de la ligne de clivage.

3.1.2.2 Positionnement fin avec la fluorescence X

Une fois l'échantillon mis dans le plan de focalisation du faisceau et positionné pour étudier la tranchée choisie, il faut repérer le faisceau sur l'échantillon. On utilise donc un détecteur de fluorescence X résolu en énergie. Lorsqu'on enregistre un spectre de fluorescence de l'échantillon, comme tracé sur la figure 3.2, on voit tous les pics de tous les différents éléments constituant notre matériau : Hg, Cd et Te dans la couche et Cd, Zn et Te dans le substrat, dont les énergies sont connues [7], voir tableau 3.1. On remarque que le spectre de la couche est largement dominé par le signal du mercure, qui est un élément lourd, et plusieurs raies sont mesurables mais seule la raie $L\alpha_1$, la plus intense, sera utilisée. Il en sera de même pour le cadmium et le tellure. Le zinc devra être repéré avec sa raie $K\alpha_1$ malgré le fait que la raie Ll du mercure soit à 0,1 keV de celle-ci. Les pics entre 5 et 8 keV correspondent aux éléments composant l'acier inoxydable présents autour de l'échantillon (porte-échantillons, cale, supports...) : Fe, Cr et Ni.

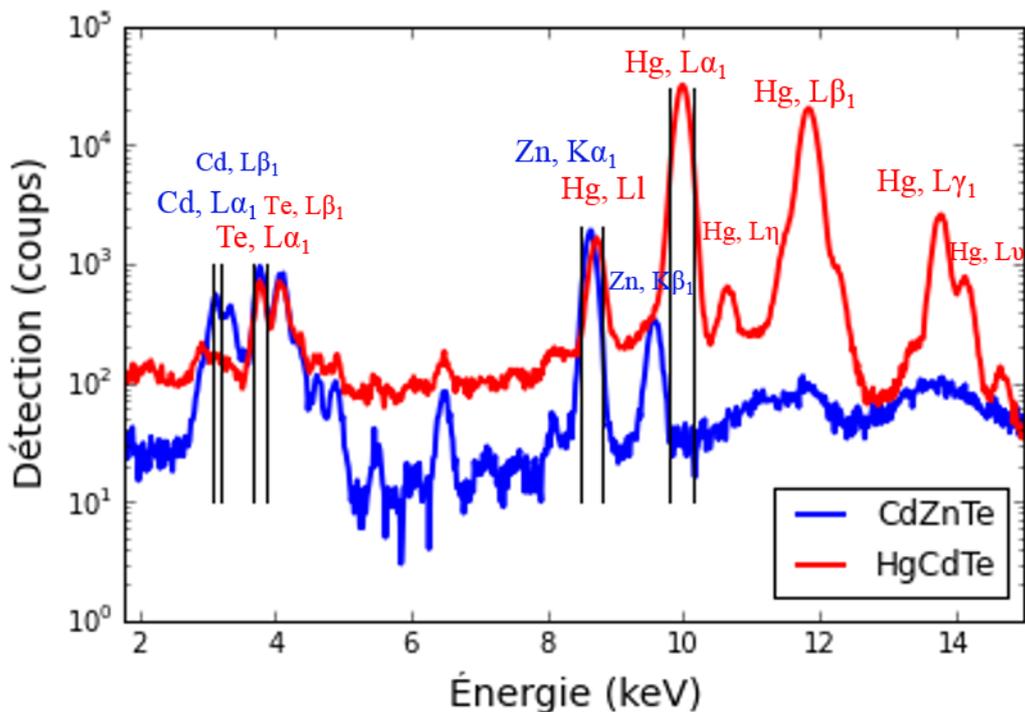


Figure 3.2 – Spectre de fluorescence X mesuré dans notre matériau. Les différents pics sont indexés.

Pour chacun des éléments Hg, Cd, Te, et Zn, on définit des intervalles d'énergies autour des raies choisies (cf tableau 3.1) sur lesquels on intégrera les photons détectés. Ceci définira les intensités de fluorescence pour chaque élément en chaque point de mesure, ce qui permettra le positionnement précis du faisceau sur l'échantillon.

Pour se repérer, le signal du mercure sera utilisé du fait de son fort signal de fluorescence et parce qu'il est présent dans la couche de CMT et absent dans le substrat de CZT, ce qui est essentiel pour le positionnement. Le signal du zinc étant mixé avec celui du mercure ne sera pas aussi fiable. On va donc réaliser des lignes verticales et horizontales pour

Élément et raie	Hg, $L\alpha_1$	Cd, $L\alpha_1$	Te, $L\alpha_1$	Zn, $K\alpha_1$
Énergie (keV)	9,99	3,13	3,76	8,63
Gamme sélectionnée (keV)	9,8 - 10,16	3,09 - 3,22	3,67 - 3,88	8,49 - 8,8

Table 3.1 – Energie d'émission des raies mesurées de nos éléments [7], et gamme d'énergie enregistrée par le détecteur de fluorescence, les valeurs possibles étant imposées par le détecteur de fluorescence.

repérer le coin de la gravure, verticalement le signal de mercure sera suivi au niveau de passage de la surface et de l'interface pour observer respectivement une montée et une descente de la valeur de fluorescence, correspondant à l'entrée dans le matériau puis la fin de la couche et le début du substrat. Un exemple de profil vertical de fluorescence est montré sur la figure 3.3(a). Il représente un scan vertical commençant environ $4 \mu\text{m}$ au-dessus de la couche et allant jusque quelques microns dans le substrat. On observe une montée assez nette de la fluorescence du mercure lorsque l'on pénètre dans la couche, ce qui permet le positionnement vertical de l'échantillon. On remarque que le signal de fluorescence dans la couche (entre 0 et $6,5 \mu\text{m}$) présente 2 paliers d'intensité. Ces 2 paliers correspondent à deux zones différentes dans le matériau. La première (1), proche de la surface, est la zone d'épaisseur où la gravure a eu lieu, alors que la deuxième (3) de $2,5 \mu\text{m}$, proche de l'interface, est la zone homogène sur toute la surface de l'échantillon.

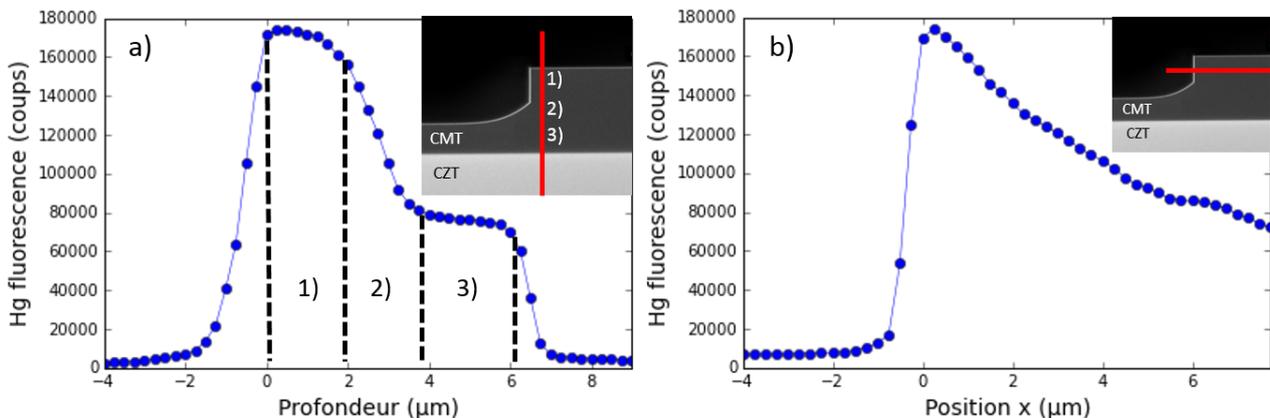


Figure 3.3 – Signal de fluorescence X du mercure sur une ligne verticale (a) et horizontale (b). Les inserts schématisent la position des lignes dans le matériau. Dans le cas vertical, la couche de CMT peut être différenciée en 3 zones : 1) la zone gravée, 2) la zone de l'arrondi de gravure et 3) la zone non-gravée

En effet, le détecteur de fluorescence étant positionné sur la gauche de l'échantillon et le scan fait sur la droite de la tranchée, la partie gravée permet au signal de fluorescence de ressortir directement, sans retraverser l'échantillon. Le signal est donc plus intense et c'est la cause de ces 2 paliers. Il y a un gradient entre ceux-ci à cause de l'arrondi sur le flanc de gravure (2), l'épaisseur de matériau à retraverser dans cette partie n'est donc pas constante.

La position verticale connue, on se repère horizontalement en se mettant juste sous la

surface de l'échantillon et en observant la montée du signal du mercure au passage du flanc de la gravure, visible sur la figure 3.3(b). Une montée bien franche et abrupte est clairement visible, ce qui permet le positionnement horizontal de l'échantillon. La pente plus raide de la montée du signal en horizontal qu'en vertical peut provenir de deux phénomènes. Premièrement, la taille du faisceau n'est pas parfaitement identique selon les 2 directions et la taille horizontale peut être plus faible que celle verticale, donnant lieu à une transition plus abrupte. Deuxièmement, l'inclinaison de l'échantillon peut varier, voir figure 3.10, et plus l'échantillon sera orienté à 90° du faisceau, plus le passage dans celui-ci sera net. La décroissance de l'intensité du signal de fluorescence vient du même problème qu'expliqué précédemment, en rentrant de plus en plus dans le matériau, la quantité à retraverser sera plus importante.

L'échantillon positionné et repéré, on va maintenant pouvoir s'intéresser aux problématiques spécifiques de notre méthode de mesure non conventionnelle.

3.2 Problématiques associées à notre mesure

Les spécificités de la microdiffraction adaptée à nos échantillons de CMT vont rendre le traitement des données plus complexe que dans le cas d'une expérience de microdiffraction standard. La position haute de la caméra CCD et les très faibles valeurs de déformation recherchées imposent la mise au point d'un code dédié, programmé en C, pour atteindre une précision de positionnement des pics de diffraction suffisante dans le cas du CMT.

3.2.1 Détermination précise de la position des pics

3.2.1.1 Moyenne des mesures et bruit de fond

La première étape à réaliser une fois les images de diffraction récupérées est de déterminer les coordonnées de chaque pic sur la caméra, selon les axes x et y . Les images étant enregistrées 4 fois de suite en un même point de mesure, on commence simplement par les moyenniser 4 par 4 ce qui permettra d'augmenter d'un facteur 2 le rapport signal sur bruit.

Une fois cette image moyenne générée, la fluorescence des éléments chimiques de l'échantillon ainsi que les défauts d'homogénéité du taper de la caméra peuvent perturber la précision de mesure. Ces composantes que l'on assimile à un bruit de fond doivent être retirées. Pour cela, on se base sur une méthode itérative, l'algorithme développé par Brückner [14] qui évalue et lisse la forme du bruit de fond dans le cas d'un scan 2θ en XRD.

Nous avons adapté cette méthode à nos images 2D en réalisant 2 passages successifs d'abord le long des lignes, selon l'axe x , puis le long des colonnes, selon l'axe y . Pour chacun de ces scans en 1D, on applique alors l'algorithme de Brückner, puis on prend comme valeur de chaque pixel le minimum de la ligne et de la colonne interceptée. On peut ensuite recommencer le cycle jusqu'à atteindre une valeur stable de l'estimation du bruit de fond.

L'image fait 2048x2048 pixels mais seul le rond central est exposé et uniquement les pixels à l'intérieur de celui-ci sont non nuls. On instaure donc un critère de validité pour réduire la taille des lignes et colonnes à la taille adéquate pour que l'ensemble des pixels de celles-ci soient des pixels utiles.

La première étape de l'algorithme de Brückner est une étape d'écrantage qui sert à accélérer l'algorithme et consiste à remplacer la valeur de chaque pixel, I_k , par :

$$\begin{cases} I_k = I_{moy} + 2(I_{moy} - I_{min}) & \text{si } I_k > I_{moy} + 2(I_{moy} - I_{min}) \\ I_k = I_k & \text{si } I_k \leq I_{moy} + 2(I_{moy} - I_{min}) \end{cases} \quad (3.1)$$

où on ne conserve que la valeur minimum de la ligne et colonne correspond à chaque pixel.

Ensuite, pour chaque cycle, on calcule pour chaque pixel la moyenne de ses 10 voisins (5 à droite et 5 à gauche dans le cas d'une ligne, ou au-dessus et en dessous dans le cas d'une colonne) et on remplace la valeur de ce $k^{ième}$ pixel par cette moyenne si et seulement si elle est plus faible que la valeur initiale :

$$I_k = \frac{1}{10} \sum_{\substack{j=-5 \\ j \neq 0}}^5 I_{k+j} \quad (3.2)$$

Comme précédemment, un passage sur toutes les lignes puis les colonnes est effectué et uniquement la valeur minimum est conservée.

Ce cycle de calcul peut être répété autant de fois que nécessaire pour obtenir un bruit de fond le plus lisse possible. Le critère pour définir le nombre d'itération est arbitraire. Dans notre cas on mesure l'écart de la valeur de chaque pixel entre deux itérations successives, et tant que l'écart maximal est supérieur à 2 coups (l'ordre de grandeur de l'intensité du bruit de fond est de 100 coups) on continue l'algorithme. Une fois la dernière itération achevée, il suffit donc de soustraire ce bruit de fond à l'image initiale pour obtenir une image dont le rapport signal sur bruit est augmenté d'un facteur 10 environ, comme présenté sur la figure 3.4.

3.2.1.2 Positions des pics

3.2.1.2.1 Fit d'un modèle non linéaire

L'image de diffraction étant maintenant moyennée et le bruit de fond soustrait, on va pouvoir fitter la position des pics. Le logiciel LaueTools, développé sur la ligne BM32 par J.S. Micha [65], permet de réaliser l'ensemble de étapes de dépouillement nécessaire, à savoir visualiser l'image, repérer les pics de diffraction, fitter leur position, calibrer la caméra CCD, indexer le cliché de diffraction et finalement déterminer le tenseur des contraintes déviatoriques et l'orientation des grains. Cependant, comme mentionné précédemment, la précision de mesure de la position des pics via LaueTools n'est pas suffisante dans notre cas. Comme illustré sur la figure 1.30, la forme du pic à fitter est bien plus étendue dans

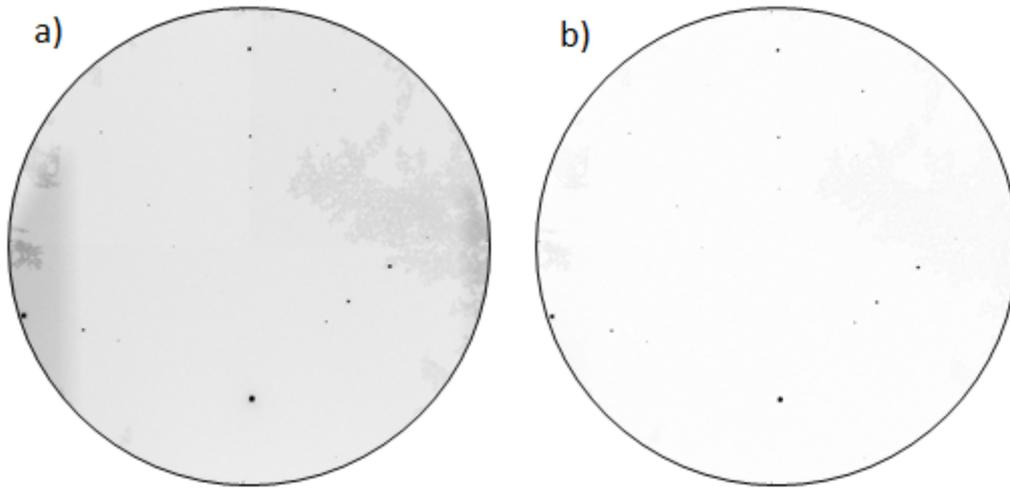


Figure 3.4 – Images de diffraction avant (a) et après (b) l’algorithme de suppression du bruit de fond. Le niveau global du bruit de fond passe de 90 à 10 coups et les pics de diffraction apparaissent bien plus clairement.

notre cas où la caméra CCD est éloignée et surtout, il est dissymétrique. Cette différence va rendre la routine de fit du logiciel trop peu précise : en effet les routines automatique et manuelle utilisent des fonctions de fit symétriques et peuvent donner des positions variant jusqu’à 1 pixel en x ou y pour le même pic, comme illustré sur la figure 3.5(a) où la nature dissymétrique vers la gauche trompe les routines de LaueTools.

Pour résoudre cette problématique, un code en C a été programmé en se basant sur une méthode de fit d’un modèle non linéaire [76] qui permet de fitter une fonction dépendant non linéairement de M paramètres :

$$y = y(x; \mathbf{a}) \quad (3.3)$$

où \mathbf{a} représente le vecteur des M paramètres à évaluer. Une fonction d’erreur quadratique moyenne χ^2 est définie et sa minimisation permet d’estimer les M paramètres donnant la meilleure approximation de la fonction y à fitter. On définit cette erreur quadratique moyenne, χ^2 , par :

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(x_i; \mathbf{a})}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.4)$$

avec N le nombre de points expérimentaux, y_i la valeur expérimentale de la fonction à fitter au point i, et σ_i l’écart-type entre les valeurs expérimentales et la fonction modélisée.

Les détails des calculs permettant la minimisation de cette erreur sont développés en annexe A et donnent lieu à l’algorithme final utilisé, qui peut se schématiser par la figure 3.6. On part d’une valeur de λ , constante adimensionnelle, arbitraire et de paramètres \mathbf{a} estimés, le système d’équations linéaires (A.14) est résolu grâce à la méthode du pivot de Gauss et l’écart aux paramètres initiaux $\delta\mathbf{a}$ est obtenu. Les 2 fonctions de test permettent respectivement de vérifier que le changement de paramètres diminue le χ^2 , puis qu’on ait

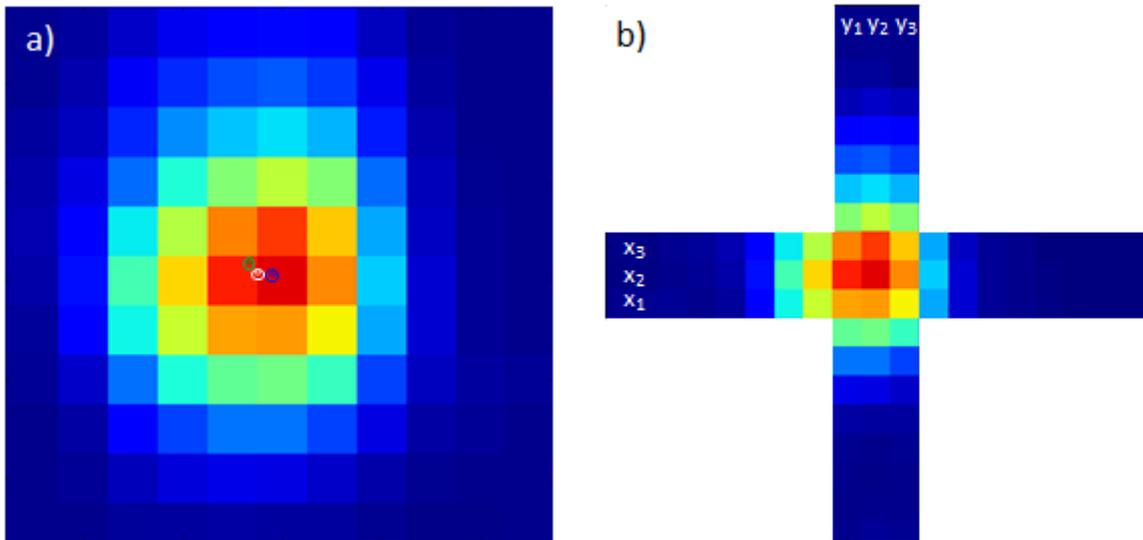


Figure 3.5 – *Forme dissymétrique d'un pic de diffraction (a). Les cercles indiquent la position du centre du pic par le fit automatique de LaueTools automatique, en bleu, par le fit manuel de LaueTools, en blanc, et par l'algorithme développé (qui prend en compte la forme dissymétrique du pic), en vert. Les 6 lignes utilisées par l'algorithme sont illustrées en (b), avec le pixel le plus intense au centre de la croix formée.*

atteint une valeur suffisamment proche du minimum pour en déduire les paramètres \mathbf{a}_{min} .

3.2.1.2.2 Adaptation à nos pics

Dans le cas du fit de nos pics, la fonction non linéaire à utiliser est une somme de gaussiennes. En effet, la forme des pics de diffraction représente la répartition angulaire de l'intensité du faisceau incident. Ce dernier n'étant pas parfait puisque focalisé par des miroirs présentant des erreurs de forme de polissage résiduels, il est légèrement déformé et dissymétrique, et devra donc être fitté par une somme de plusieurs gaussiennes. On peut voir cet effet sur la figure 3.7 où l'on voit une déformation de la forme de la gaussienne 2D selon l'axe horizontal.

La méthode de mesure décrite dans le chapitre précédent a montré une séparation des contributions selon les axes x et y , notamment à cause de la surface de clivage. On modélise donc notre pic 2D par des fonctions 1D pour avoir une mesure indépendante des contributions selon les axes x et y . Pour ce faire on repère le pixel le plus intense du pic et on définit 3 lignes horizontales : une au niveau de ce pixel, une 1 pixel au-dessus et une 1 pixel en dessous, chacune ayant une extension de 9 pixels de chaque côté du centre, qui sont illustrées sur la figure 3.5. On définit de la même manière 3 lignes verticales.

On peut donc effectuer l'algorithme de fit indépendamment sur chacune de ces 6 lignes et colonnes. On prend en compte 3 gaussiennes, 2 pour rendre compte de la forme du pic et la dernière pour modéliser le bruit de fond résiduel d'une dizaine de coups après l'algorithme de Brückner (qui est négligeable pour les pics de forte intensité). Elles sont

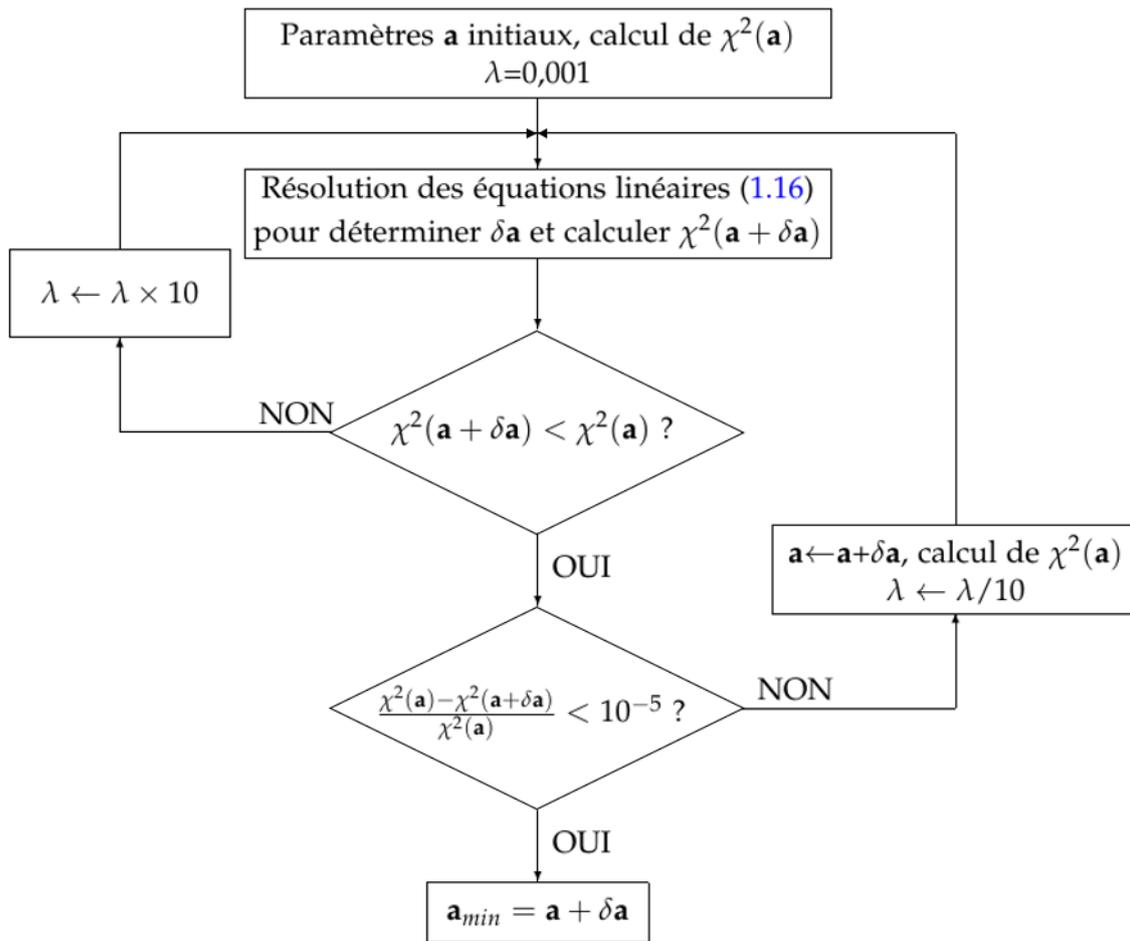


Figure 3.6 – Algorithme de fit d’une fonction non linéaire se basant sur la méthode de Levenberg-Marquardt. Les paramètres \mathbf{a} à fitter sont ajustés jusqu’à obtenir un écart du χ^2 entre 2 itérations inférieur à 10^{-5} et où le minimum est atteint.

définies par :

$$f_k(x) = A_k e^{-\frac{(x - \mu_k)^2}{2\sigma_k^2}} \quad k \in [1, 2, 3] \quad (3.5)$$

où les paramètres A_k , μ_k et σ_k sont les 9 paramètres à fitter. Ils sont initialisés grossièrement grâce à la valeur d’intensité maximale du pic, I_{max} , et à sa position, x_{max} . σ est défini de manière arbitraire, à une valeur moyenne :

$$\begin{cases} A_1 = A_2 = A_3 = I_{max}/3 \\ \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = x_{max} \\ \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 1,5 \end{cases} \quad (3.6)$$

À partir de ces paramètres initiaux, l’algorithme de la figure 3.6 est réalisé pour les 6 lignes et colonnes de chaque pic. On obtient finalement, pour un pic, 6 fonctions (chacune étant la somme de 3 gaussiennes) représentant la forme horizontale, selon l’axe x , et verticale, selon l’axe y , du pic. Les lignes centrales du pic de la figure 3.5, selon les 2 axes, sont

représentées sur la figure 3.7. Pour déterminer le centre du pic selon l'axe x , on évalue dans un premier temps le barycentre de la fonction de chacune des 3 lignes. On fait ensuite la moyenne de ces 3 barycentres, pondérée par l'intensité maximale de chacune des lignes, et on obtient ainsi la position du pic selon x . On fait de même selon l'axe y , et ce pour tous les pics choisis de l'image pour accéder aux coordonnées (x,y) de ceux-ci.

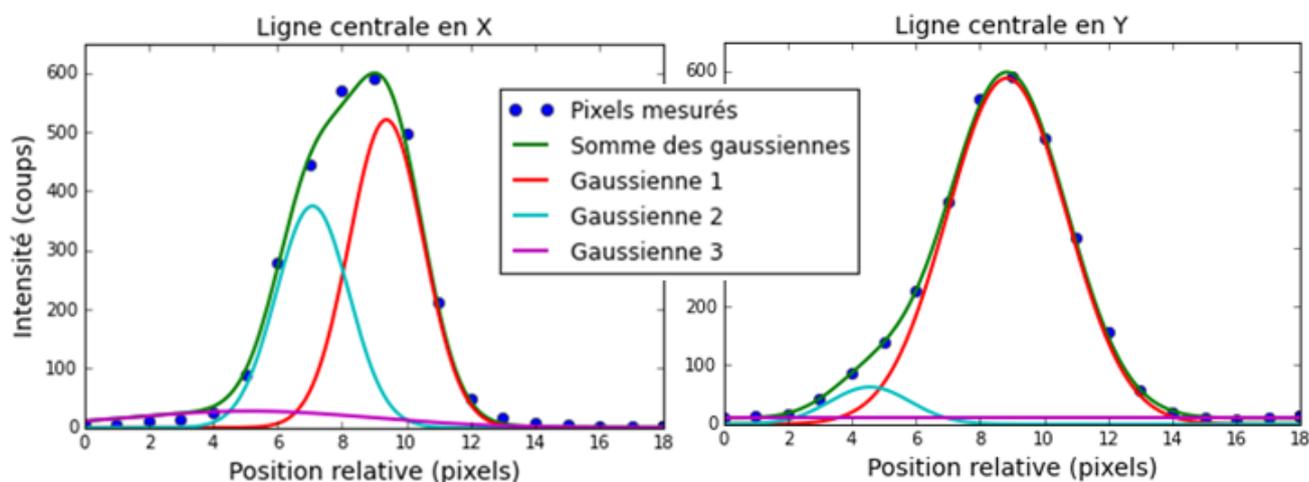


Figure 3.7 – Comparaison du fit obtenu avec les valeurs expérimentales. On remarque que selon l'axe y , la fonction fit parfaitement avec les points mesurés, et que le caractère dissymétrique selon x est bien représenté.

On obtient donc la position de chacun des pics de diffraction sur l'image, que l'on peut comparer avec celles données par les fits automatique et manuel du logiciel LaueTools. Sur la figure 3.5 on voit les 3 positions qui sont bien différentes : en vert la position donnée par notre algorithme, en blanc celle du fit automatique et en bleu celle du fit manuel du logiciel. Il est à noter qu'une variation de 0,2 pixels est significative dans notre cas et ne peut pas être négligée. Les positions exactes de ces fits sont reportées sur le tableau 3.2.

	Algorithme développé	Fit automatique de LaueTools	Fit manuel de LaueTools
Position en x (pixels)	756,35	756,52	756,82
Position en y (pixels)	706,61	706,82	706,86

Table 3.2 – Comparaison des positions du pic de la figure 3.5 en fonction des différents fits.

On remarque que les deux positions des routines de fit du logiciel sont décalées de 0,3 pixel en x , l'axe de dissymétrie du pic, ce qui peut montrer la difficulté du fit manuel à rendre compte d'une forme de pic qui s'éloigne d'une gaussienne parfaite. La position trouvée par notre algorithme est encore décalée de presque 0,2 pixel vers la gauche par rapport au fit automatique pour rendre mieux compte de l'épaule dissymétrique. Selon l'axe y , les deux routines de fit du logiciel donnent quasiment la même position, à moins de 0,05

pixel près, du fait d'une forme bien plus proche d'une gaussienne parfaite. Cependant, un léger sursaut d'intensité est présent vers le haut, modélisé par la gaussienne 2 sur la figure 3.7, ce qui explique le décalage de 0,2 pixel entre notre algorithme et le fit de LaueTools.

Pour s'assurer que les positions des pics données par l'algorithme soient assez précises et reproductibles pour exploiter les résultats, on utilise un second programme de fit, développé en python, pour comparer les 2 fits. Ce programme va directement fitter la position 2D des pics en se basant sur 4 gaussiennes 2D, définies par :

$$f_k(x, y) = A_k e^{-(a_k(x-\mu_{k,x})^2 - 2b_k(x-\mu_{k,x})(y-\mu_{k,y}) + c_k((y-\mu_{k,y})^2))} \quad k \in [1, 2, 3, 4] \quad (3.7)$$

avec

$$\begin{cases} a_k = \frac{\cos^2 \theta_k}{2\sigma_{k,x}^2} + \frac{\sin^2 \theta_k}{2\sigma_{k,y}^2} \\ b_k = -\frac{\sin 2\theta_k}{4\sigma_{k,x}^2} + \frac{\sin 2\theta_k}{4\sigma_{k,y}^2} \\ c_k = \frac{\sin^2 \theta_k}{2\sigma_{k,x}^2} + \frac{\cos^2 \theta_k}{2\sigma_{k,y}^2} \end{cases} \quad (3.8)$$

où θ est l'angle qui définit la rotation de la gaussienne dans le plan (x,y) . On remarque que si $\theta = 0$, les équations (3.7) et (3.8) se simplifient et on retrouve une forme similaire à une gaussienne 1D (3.5) :

$$f_k(x) = A_k e^{-\left(\frac{(x-\mu_{k,x})^2}{2\sigma_{k,x}^2} + \frac{(y-\mu_{k,y})^2}{2\sigma_{k,y}^2}\right)} \quad (3.9)$$

Ces 4 gaussiennes 2D sont composées d'une gaussienne principale, avec un angle de rotation $\theta \neq 0$, et de 3 gaussiennes secondaires dont l'intensité et la position sont fixées relativement à la principale, qui vont permettre de fitter la forme dissymétrique des pics. La 1^{ère} sera dans l'axe x de la gaussienne principale, la 2^{ème} dans l'axe y et la 3^{ème} aura une composante selon les 2 axes.

La variation des positions des pics donnée par ces deux programmes de fit est de moins de 0,05 pixel sur l'ensemble des points de mesure d'un échantillon de test. Ceci nous permet donc d'affirmer que ces deux algorithmes sont robustes, peuvent être utilisés indépendamment et déterminent la position de nos pics de diffraction avec une excellente précision de 0,05 pixel. Cette précision correspond à un changement d'angle de diffraction de moins de 3 arcsec, ce qui nous permettra de déterminer des valeurs de contraintes très faibles, comme nous le verrons par la suite.

À ce stade du traitement, les positions brutes des pics de diffraction sur l'image sont donc obtenues de manière très précise mais celles-ci doivent être corrigées pour prendre en compte les effets expérimentaux associés à notre méthode.

3.2.2 Longueur de pénétration des rayons X

Comme on peut le voir sur la loi de Bragg (1.24), où n correspond à l'ordre de diffraction, il se peut qu'une même famille de plan hkl diffracte au même angle pour des énergies

différentes. Si n est supérieur à 1, on aura plusieurs contributions au pic de diffraction, que l'on appelle les harmoniques. L'étendue du spectre de rayons X étant de 5 à 23 keV, tous les pics diffractant à moins de 11,5 keV comportent au moins une harmonique. Par exemple un pic dont l'énergie de diffraction est de 10 keV aura une composante harmonique à 20 keV. Or, d'après la loi d'atténuation d'un faisceau parallèle de rayonnement électromagnétique, loi de Beer-Lambert, on a :

$$I(p) = I_0 e^{-\mu p} \quad (3.10)$$

où $I(p)$ est l'intensité du faisceau après avoir traversé une profondeur p dans le matériau, I_0 l'intensité du faisceau incident, et μ le coefficient d'atténuation linéaire qui dépend de l'énergie et du matériau traversé. La longueur d'atténuation du faisceau X est définie comme étant la longueur à partir de laquelle l'intensité du faisceau a diminué d'un facteur e , en d'autres mots, la longueur à partir de laquelle environ 63% de l'intensité du faisceau incident a été absorbé par le matériau. Ainsi :

$$I(p_{att}) = \frac{1}{e} I_0 \quad (3.11)$$

Et donc avec l'équation 3.10, on obtient :

$$\mu = \frac{1}{p_{att}} \quad (3.12)$$

La longueur d'atténuation définie comme ceci est donc l'espérance mathématique de la fonction de Beer-Lambert, et représente donc la profondeur moyenne d'émission dans le matériau. La figure 3.8 montre cette longueur d'atténuation, tracée pour les 2 matériaux (le substrat de CdZnTe et la couche de HgCdTe). On voit bien que celle-ci est très dépendante de l'énergie, notamment dans le CdZnTe, et que les multi-composantes d'un pic de diffraction avec harmonique(s) ne seront donc pas atténuées de la même quantité, ne diffracteront donc pas à la même profondeur dans le matériau, et ne sortiront donc pas à la même position sur la caméra. En reprenant l'exemple d'un pic de 10 keV, avec une harmonique à 20 keV, on voit sur la figure 3.8 que dans le substrat la longueur d'atténuation du fondamental est de 12 μm , alors que celle de l'harmonique est de 82 μm . La taille d'un pixel sur la caméra étant de 79 μm , cette différence de 70 μm sera non négligeable et la position du fondamental risque d'être déformée par son harmonique à cause de cette différence de longueur d'atténuation. Dans la suite du traitement, nous ne prendrons donc en compte uniquement les pics sans harmoniques, dont l'énergie est supérieure à 11,5 keV.

Une seconde caractéristique de cette longueur d'atténuation devra être prise en compte : elle diffère selon le matériau, et est donc différente entre le substrat et la couche. La figure 3.8 montre que pour un même pic de diffraction d'énergie 20 keV, cette longueur varie de 28 à 82 μm . Cette variation de longueur de pénétration des rayons X dans le matériau va résulter en une variation de position des pics de diffraction sur la caméra. Ainsi, même pour un échantillon libre de toute contrainte, on verra apparaître un saut sur la position

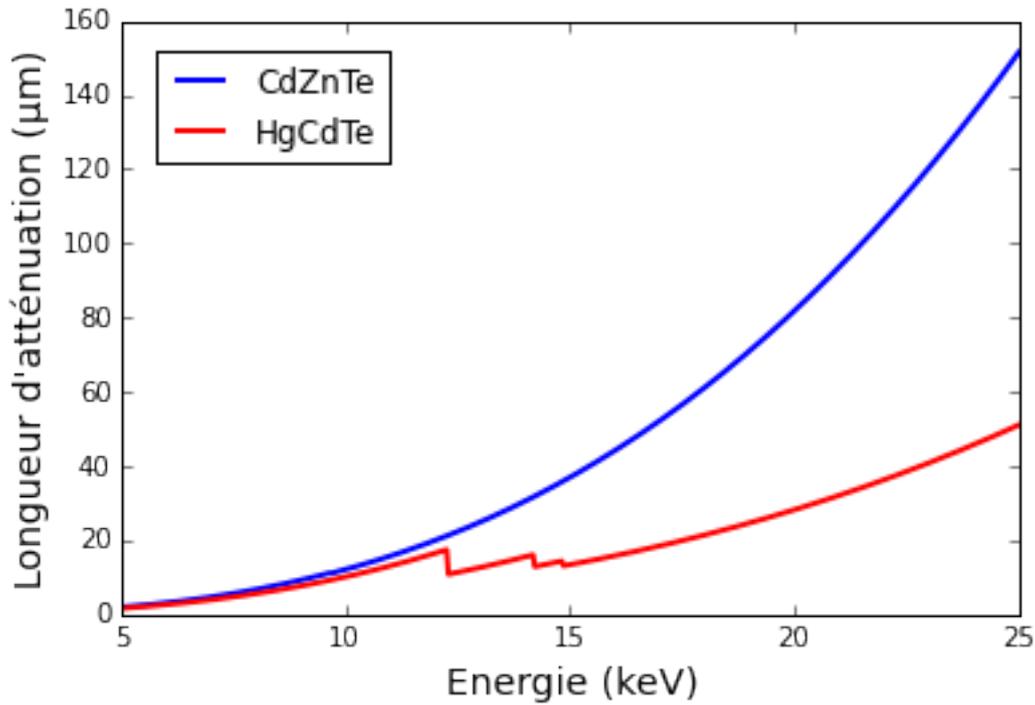


Figure 3.8 – Longueur d'atténuation des rayons X dans le CdZnTe et le HgCdTe. Les 3 chutes successives dans le HgCdTe correspondent aux seuils d'absorption du mercure.

des pics en passant du substrat à la couche, quasiment nul pour les pics de faible énergie et de presque 1 pixel pour ceux de haute énergie. Ceci permettra donc de distinguer la couche et le substrat même dans le cas idéal d'une couche parfaitement accordée avec le substrat. Cet effet n'a une incidence que selon l'axe y (selon le faisceau de rayons X) car quelle que soit la longueur de pénétration dans le matériau, l'angle de sortie selon l'axe x (transverse au faisceau) sera le même. Ainsi, seules les positions en y des pics doivent être corrigées de la longueur de pénétration, selon leur énergie respective.

On approxime donc les courbes d'atténuation de la figure 3.8 par des polynômes de degré 2 et on soustrait à la position en y de chaque pic la longueur d'atténuation correspondant à l'énergie du pic, en , et au matériau étudié :

$$\begin{cases} y_{corr} = y_{fit} - \frac{0,4475 \times en^2 - 6,4377 \times en + 32,784}{79} & \text{dans le substrat de CZT} \\ y_{corr} = y_{fit} - \frac{0,2179 \times en^2 - 5,0916 \times en + 42,406}{79} & \text{dans la couche de CMT} \end{cases} \quad (3.13)$$

où le 79 correspond à la taille d'un pixel sur la caméra, de $79 \times 79 \mu\text{m}^2$.

La longueur d'atténuation étant définie comme la profondeur moyenne d'émission dans le matériau, cette correction sur la longueur d'atténuation va donc bien permettre de compenser les écarts de longueur de pénétration entre des points mesurés dans la couche ou dans le substrat. Cependant si on se trouve proche de l'interface entre le substrat et la couche et à l'exception des échantillon EJM non recuit, il y aura un gradient de composition dû à la présence d'une interdiffusion de Zn et de Hg dans cette zone (voir figure 2.9).

Dans ce cas, les longueurs de pénétration vont évoluer au fur et à mesure que l'on passe du substrat à la couche et on ne pourra pas les corriger de manière précise.

3.2.2.1 Théorie dynamique de la diffraction

La théorie dynamique de la diffraction [2], qui décrit l'interaction des ondes avec la maille du matériau, introduit deux phénomènes pouvant modifier la longueur de pénétration des rayons X dans le cas où l'on est en réflexion de Bragg (quand l'équation (1.24) est satisfaite) : l'extinction, décrite par Darwin [22], et l'effet Borrmann [13]. Le premier va augmenter le coefficient d'atténuation linéaire en modifiant l'équation (3.10) :

$$I(p) = I_0 e^{-(\mu+gF)p} \quad (3.14)$$

où g est le coefficient d'extinction et F le facteur de structure du cristal. Il a donc tendance à diminuer les longueurs d'atténuation calculées précédemment. Le second phénomène montre quant à lui une augmentation de la longueur d'atténuation via une augmentation de l'intensité des rayons X transmis dans le cristal. Cet effet Borrmann est observé pour un cristal parfait, dans lequel le champ électrique du faisceau X est nul périodiquement au niveau des plans cristallins et n'est donc pas atténué par les atomes.

Cependant, dans notre cas, en corrigeant la position des pics avec l'approximation des longueurs d'atténuation de la figure 3.8 et des équations (3.13), on ne voit plus aucune dépendance en énergie de l'écart entre les positions en y de la couche et du substrat, comme montré sur la figure 3.9.

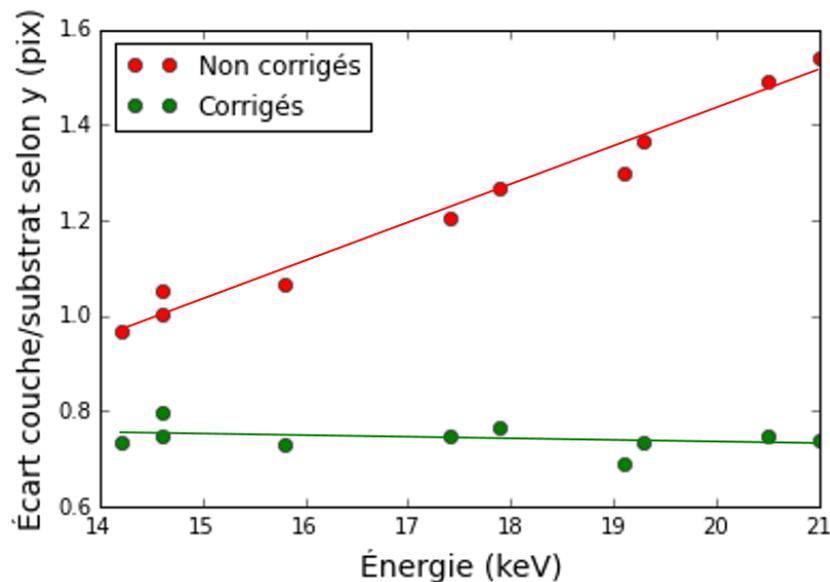


Figure 3.9 – Écart entre la position en y des pics dans la couche et dans le substrat avant correction de la longueur de pénétration (rouge) et après (vert).

Avant la correction, sur les points rouges, il y a une très forte dépendance sur l'écart de position couche / substrat avec l'énergie : plus l'énergie est élevée, plus l'écart de position

entre HgCdTe et du CdZnTe augmente à cause des longueurs d'atténuation de ces deux matériaux qui divergent à forte énergie. Après application de la correction, sur les points verts, on observe un écart stable quelle que soit l'énergie. Notre correction de longueur d'atténuation est donc satisfaisante et les phénomènes liés à la théorie dynamique de la diffraction sont négligeables dans notre cas.

3.2.3 Inclinaison de l'échantillon

Le réglage de l'inclinaison à 90° est réalisé à l'aide d'une platine rotative mono-axe équipée d'une translation micrométrique et contrôlée au niveau à bulle de précision (0,01 mm/m). La perpendicularité entre l'échantillon et le faisceau est estimée au degré près.

Pour un échantillon incliné de $0,5^\circ$ par rapport au faisceau selon l'axe x , y ou z comme illustré sur la figure 3.10, l'angle de sortie des pics de diffraction va changer et l'ensemble des pics va se déplacer d'environ 32 pixels sur la caméra, comme illustré sur la figure 3.16.¹ D'un échantillon à l'autre ou d'une expérience à l'autre, cet angle d'inclinaison va varier. Une référence est donc prise pour chaque échantillon, et c'est la variation relative des pics par rapport à cette référence qui nous servira à comparer les échantillons entre eux.

En plus de ce premier effet de changement global de position des pics, la position d'émission des pics, le long de l'axe y , va varier suite à une inclinaison dans le plan horizontal, comme schématisé sur la figure 3.10(c). Or le faisceau X ne parcourant que $50 \mu\text{m}$ selon les axes x et z sur l'échantillon, même pour une inclinaison maximale de 1° , la différence de position sera inférieure au micron, ce qui correspond à un écart d'environ 0,01 pixel sur la caméra. La limite de résolution de position d'un pic étant de 0,05 pixel, cet effet sera négligeable.

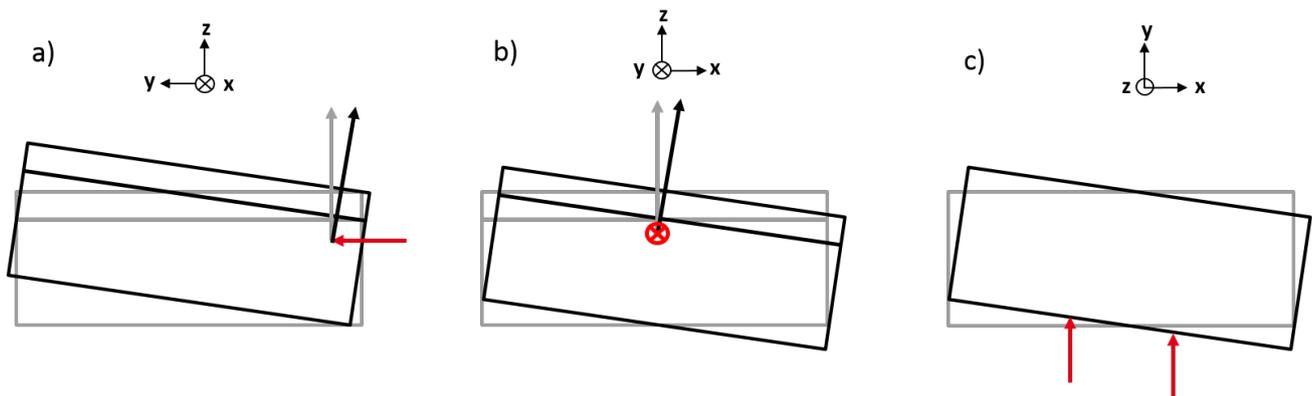


Figure 3.10 – Effet de l'inclinaison, selon les 3 axes x , y et z , entre l'échantillon et le faisceau sur les pics de diffraction. Le changement d'angle de diffraction induit un déplacement des pics et un changement de leur énergie.

Un second effet de cette inclinaison est que sur la profondeur de pénétration des rayons X , le matériau peut ne plus être homogène. En effet, d'après la figure 3.8 et les équations

1. Ce changement d'angle est accompagné d'un changement d'énergie, de l'ordre de 0,15 keV.

(3.10) et (3.12), le faisceau X pénètre de plusieurs dizaines de microns dans le matériau et si l'inclinaison est trop importante, le faisceau peut moyenner différentes zones de l'échantillon sur cette longueur de pénétration. Le faisceau X diffractant sur toute sa longueur de pénétration, le signal récupéré est une moyenne sur celle-ci, d'où l'intérêt de se mettre le mieux possible à 90° afin de pénétrer une zone homogène de l'échantillon. Dans le cas d'un pic de 20 keV, sa longueur d'atténuation est de $28 \mu\text{m}$ dans la couche et de $82 \mu\text{m}$ dans le substrat. Avec une inclinaison de 1° selon l'axe x (le cas a) de la figure 3.10), le faisceau X se retrouve décalé de $0,5 \mu\text{m}$ selon l'axe z au bout de $28 \mu\text{m}$. Le faisceau faisant $300 \times 500 \text{ nm}^2$, ce décalage est de l'ordre de la taille du faisceau. Plus on pénètre dans la couche, plus la zone sondée se décale le long de l'axe z et différentes informations peuvent être contenues, et donc moyennées. Cependant cette pénétration implique une perte d'intensité exponentielle du faisceau, et donc une proportion de l'information contenue dans le pic plus faible. De plus l'énergie de 20 keV et l'inclinaison d' 1° sont proches des limites hautes de ces valeurs. Ainsi dans la couche de CMT, uniquement les contributions de très faible intensité pour une configuration en limite haute ont un impact sur le moyennage de différentes zones dans l'échantillon. Alors que dans le substrat, cette même inclinaison de 1° pour le même pic de 20 keV entraîne un décalage de $1,4 \mu\text{m}$ au bout des $82 \mu\text{m}$. Dans ce cas, le problème de moyennage prend tout son sens, notamment au niveau de l'interface où, selon l'inclinaison de l'échantillon, le faisceau peut pénétrer dans le matériau au niveau du substrat et se décaler jusqu'à rentrer dans la couche et donc moyenner toute l'étendue parcourue et rendre le signal inexploitable, comme schématisé sur la figure 3.11. Ajouté à l'effet de gradient d'interdiffusion sur certains échantillons, ceci confirme le fait que l'on ne pourra pas étudier la zone d'interface grâce aux déplacements selon l'axe y.

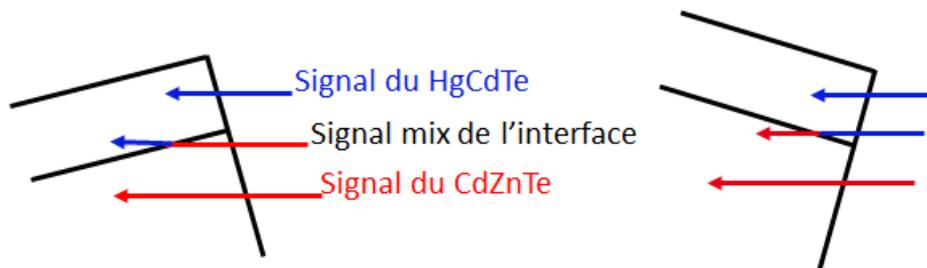


Figure 3.11 – Effet de l'inclinaison sur le moyennage du signal de la couche et du substrat proche de l'interface.

3.2.4 Pics rétrodiffractés et surface libre

La dernière spécificité de notre méthode de mesure vient du fait que l'on scanne perpendiculairement à la direction de croissance un échantillon clivé. Ainsi, les pics de diffraction seront divisés en deux catégories : les pics dits directs ($2\theta < 90^\circ$), qui ressortent du matériau en traversant entièrement la couche et les pics dits rétrodiffractés ($2\theta > 90^\circ$), dont une partie ressort par la surface de clivage comme illustré en figure 3.12.

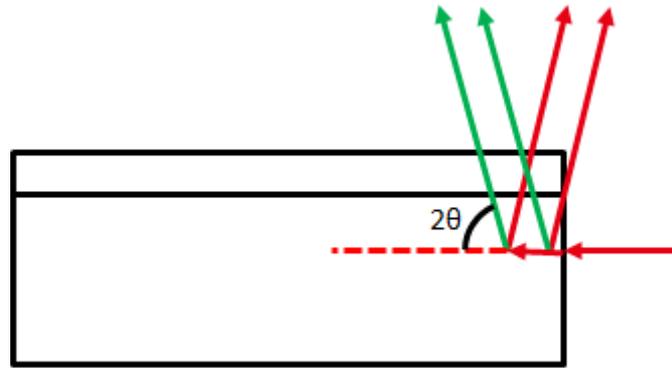


Figure 3.12 – Différenciation des pics de diffraction. En vert les pics directs qui ressortent par la couche et en rouge les pics rétrodiffractés dont une partie ressort par la surface clivée.

Dans le cas des pics directs, quelle que soit la profondeur considérée, la même quantité de matériau sera traversée avant de ressortir et d’être interceptées par la caméra : l’atténuation est constante avec la profondeur.

En revanche, dans le cas des pics rétrodiffractés, selon la profondeur de pénétration des rayons X et l’épaisseur sondée dans l’échantillon, une plus ou moins grande partie du signal va ressortir par la surface clivée. En ressortant par celle-ci, les photons diffractés traversent moins de matériau et sont donc moins atténués que ceux qui ne ressortent pas par la surface de clivée. Le ratio d’intensité des contributions ne correspond donc plus à la simple exponentielle de l’équation 3.10, il prend aussi en compte les différentes épaisseurs de matériau à traverser. Le schéma de la figure 3.13 explicite ce phénomène : les contributions d’un pic rétrodiffracté sont divisées en deux catégories. La 1^{ère} contient la partie du signal, qui ressort par la surface clivée et qui seront donc moins atténués. Leur intensité diminue d’une part due à la longueur d’atténuation des rayons X, vu sur la figure 3.8, mais aussi à cause de l’épaisseur variable de matériau à traverser. La 2^{nde} catégorie contient la partie du signal qui traverse une épaisseur constante de matériau. On peut ainsi définir p_{crit} , la profondeur critique de rétrodiffraction, à partir de laquelle l’épaisseur à traverser après diffraction devient constante, par :

$$p_{crit} = \frac{h}{\tan(\pi - 2\theta)} \quad (3.15)$$

où h est l’épaisseur sondée dans l’échantillon et θ l’angle de Bragg du pic de diffraction (équation (1.24)).

On définit donc l’épaisseur à traverser, h_{sortie} en fonction de la longueur de pénétration, p :

$$\begin{cases} h_{sortie} = \frac{p}{\cos(\pi - 2\theta)} & \text{si } p < p_{crit} \\ h_{sortie} = \frac{h}{\sin(\pi - 2\theta)} & \text{si } p > p_{crit} \end{cases} \quad (3.16)$$

On peut maintenant tracer l’évolution de l’intensité du signal diffracté en fonction de la profondeur de pénétration grâce aux équations 3.10 et 3.16, présentée sur le graphe de la

figure 3.13.

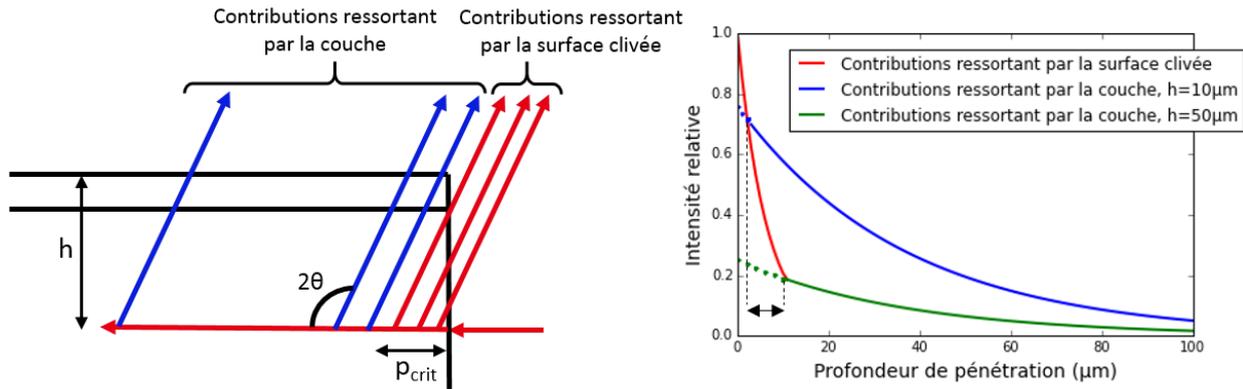


Figure 3.13 – Division des contributions d'un pic rétrodiffraité en deux parties, les unes ressortant par la surface clivée, les autres par la couche. Ce ratio dépend de l'énergie du pic, de sa longueur d'atténuation, de son angle de sortie 2θ et de l'épaisseur h sondée. Le graphe de l'intensité d'un pic de 15 keV en fonction de la profondeur de pénétration est présenté pour $p_{att}=37\ \mu\text{m}$, $h=10$ et $50\ \mu\text{m}$ et $2\theta=102^\circ$ et illustre la différenciation des 2 contributions.

Ce graphe a été tracé pour un pic de 15 keV, ressortant avec un angle 2θ , de 102° et deux épaisseurs sondées dans le matériau, h , de 10 et 50 μm (dans le substrat de CdZnTe). On voit clairement la rupture de pente aux profondeurs respectives $p_{crit}=2$ et 10 μm , correspondant à la séparation des deux catégories de contributions. Ce changement de forme de l'intensité du signal diffracté va donc donner plus de poids aux faibles longueurs de pénétration et ainsi modifier la forme du pic de diffraction finale. En assimilant la longueur d'atténuation, figure 3.8, comme étant la profondeur d'émission moyenne du pic diffracté, on peut calculer cette déformation du pic et la nouvelle position d'émission. Dans ce cas (pic de 15 keV, dans le substrat de CdZnTe) la longueur d'atténuation est de 37 μm . On peut calculer la longueur pour laquelle le signal final aura perdu 63 % de son intensité et la comparer à la longueur d'atténuation initiale. Comme on le voit pour l'épaisseur sondée de 10 μm , l'augmentation d'intensité est négligeable et se traduit dans ce cas par un écart à la longueur d'atténuation de 0,5 μm . Cet écart correspond à une position du pic déplacée de moins de 0,01 pixel sur la caméra et pourra donc être ignoré. Cependant en prenant une épaisseur h de 50 μm , la profondeur critique p_{crit} passe à 10 μm et l'intensité des contributions proches de la surface se retrouve grandement augmentée. On trouve ici une profondeur d'atténuation à $1/e$ de 27 μm et donc un écart de 0,13 pixel sur la caméra, qui cette fois n'est plus négligeable. Il faudra donc, dans le traitement des données, différencier chaque pic et prendre en compte cet effet pour les épaisseurs sondées élevées dans l'échantillon.

Ce phénomène de rétrodiffraction dépend donc de l'épaisseur sondée dans le matériau où plus on s'éloigne de la surface, plus le ratio des contributions ressortant par la surface clivée est important. L'angle de diffraction 2θ joue également sur ce ratio : l'effet de rétrodiffraction pour un pic avec un angle proche de la limite de séparation des catégories de pics, $2\theta = 90^\circ$, est négligeable. Contrairement au pic de la figure 3.13 qui intercepte la caméra à une distance de 800 pixels du centre de celle-ci et où cet angle de 102° impose à une partie

non négligeable des contributions de ce pic de ressortir par la surface de clivage. Enfin, l'énergie du pic est à prendre en compte. En effet, une faible énergie concentre l'intensité de diffraction proche de la surface et diminue donc le ratio des contributions ressortant par la couche. La figure 3.14 illustre cet effet et montre l'évolution de l'écart de position d'un pic sur la caméra en fonction de son énergie, et ce pour des épaisseurs h de 10, 30 et 50 μm (l'angle de diffraction 2θ est fixé à 102°).

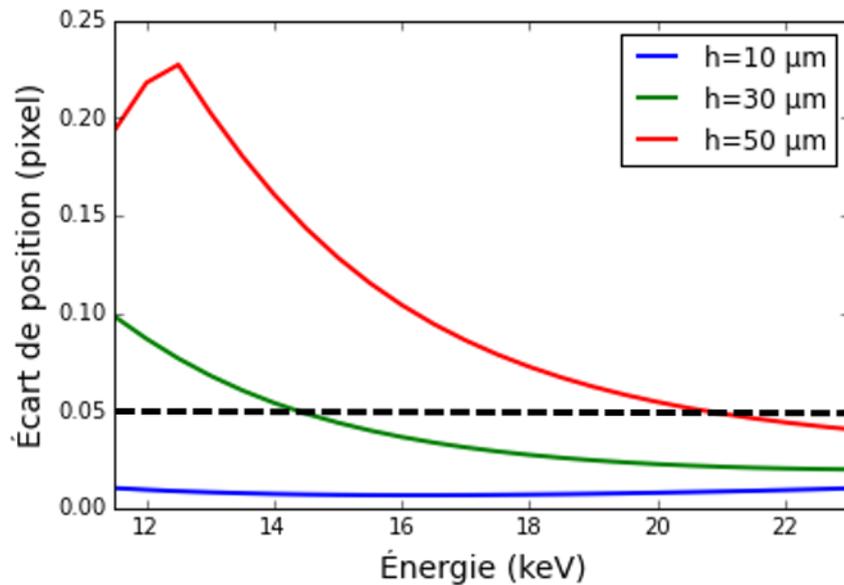


Figure 3.14 – Évolution de l'écart de position des pics sur la caméra en fonction de leur énergie, pour des épaisseurs sondées de 10, 30 et 50 μm et un angle de diffraction de 102° . La ligne pointillée à 0,05 pixel illustre la précision de mesure des pics, en dessous tout écart est négligeable.

On confirme dans un premier temps que plus on sonde une épaisseur profonde, plus l'écart de position des pics est élevé, quelque soit l'énergie considérée. L'effet de l'énergie sur cet écart est lui aussi clairement visible pour $h=30$ et $50 \mu\text{m}$, la courbe pour $h=10 \mu\text{m}$ étant totalement négligeable. L'inversion de pente dans le cas $h=50 \mu\text{m}$ pour les énergies inférieures à 12,5 keV provient du fait que pour ces faibles énergies, la grande majorité des

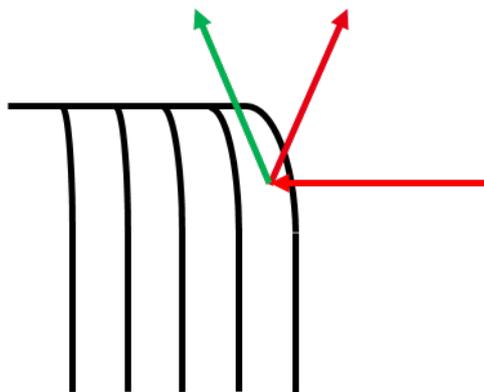


Figure 3.15 – Rotation des plans cristallins aux alentours de la surface clivée.

contributions sort par la surface clivée. La nouvelle longueur d'atténuation à $1/e$ est plus faible que la profondeur critique et va donc induire cette pente positive jusqu'à 12,5 keV où ces 2 valeurs sont égales. La ligne pointillée correspond à la limite de précision de la mesure de la position des pics et permet de juger l'importance de ce phénomène de rétrodiffraction. Pour une mesure dans la couche, donc $h < 10 \mu\text{m}$, on peut négliger cet effet sur la position des pics. Cependant, pour les mesures à des profondeurs plus grandes, on corrige la position de chaque pic rétrodiffraité en fonction de son énergie, son angle de diffraction et la profondeur de mesure.

Ce phénomène est amplifié par le fait que la surface clivée étant libre, les plans cristallins aux abords de celle-ci peuvent être déformés. Un trop grand mismatch entre la couche et le substrat peut engendrer une rotation de la maille proche de cette surface, schématisé sur la figure 3.15. Dans ce cas le matériau n'est plus homogène sur toute la longueur de pénétration de l'échantillon : proche de la surface de clivage, les plans cristallins sont déviés et plus on pénètre dans le matériau plus ces derniers se ré-orientent. Comme on vient de le voir, dans les pic rétrodiffraités il y a une plus forte proportion de signal des faibles longueurs de pénétration dans le signal total du pic. Ceux-ci vont donc être plus affectés par un effet de surface et vont porter plus d'information sur cette rotation proche de la surface que les pics directs.

3.3 Indexation des pics et traitement final

Maintenant que la position des pics sur la caméra est déterminé grâce à notre algorithme de fit et que les corrections à appliquer sont connues, on va pouvoir en déduire la position réelle des pics.

3.3.1 Méthode traditionnelle de dépouillement

Classiquement, il faut dans un premier temps calibrer la caméra CCD. En effet, d'un échantillon à l'autre les pics peuvent s'être déplacés sur la caméra, dû notamment au réglage et à l'inclinaison de l'échantillon (voir section 3.2.3 et figure 3.16(b)), donnant l'impression que le centre de la caméra a bougé ou qu'elle s'est inclinée. On reporte dans le logiciel LaueTools les positions des pics données par l'algorithme pour une image prise à $50 \mu\text{m}$ dans le substrat où on fait l'hypothèse de n'avoir aucune contrainte même après les différentes étapes technologiques. En effet, l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche et de la gravure étant de quelques microns, le champ de déformation potentiellement créé ne va pas affecter le substrat à $50 \mu\text{m}$ de profondeur.

On les compare ensuite avec les positions théoriques d'une maille de CdTe parfaitement relaxée. On obtient la figure 3.16(a) en fittant les paramètres de la caméra (la distance par rapport à l'échantillon, la position de son centre en x et y , et l'inclinaison selon ces 2 axes) pour que les pics expérimentaux se superposent au mieux avec ceux théoriques.

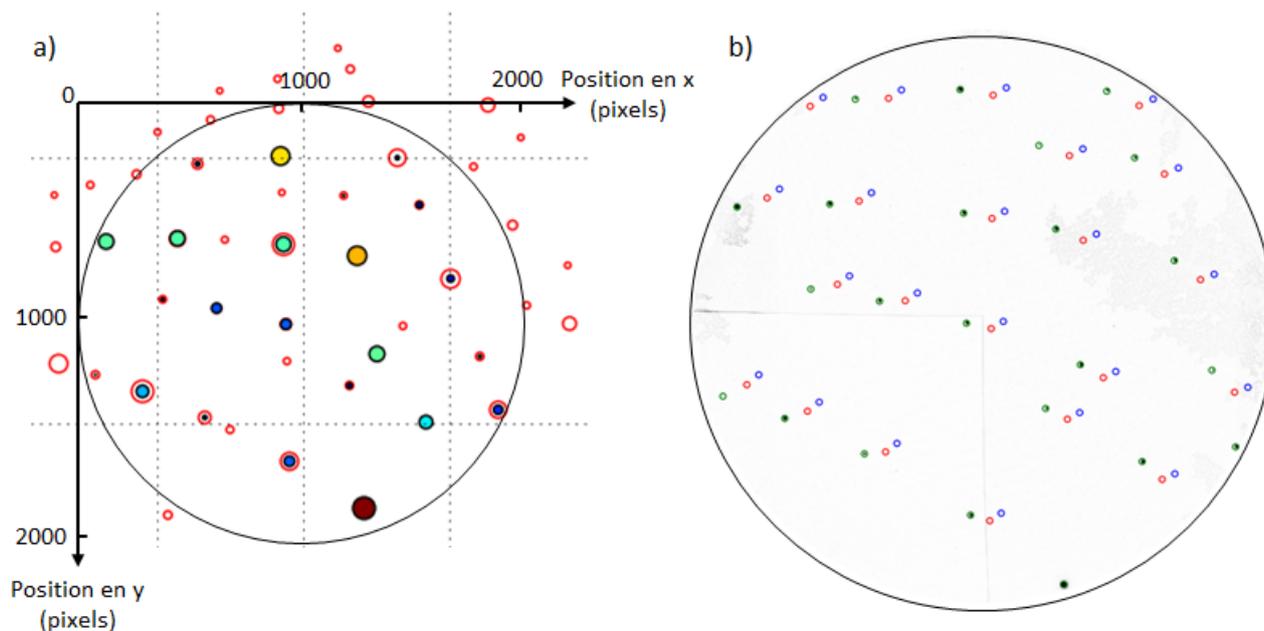


Figure 3.16 – Exemple de calibration de la caméra CCD (a). Les pics expérimentaux sont affichés en rond plein, ceux théoriques sont les cercles rouges. Les pics théoriques à l'intérieur de la caméra que l'on ne retrouve pas en pratique sont des pics d'intensité trop faible pour être détectés. L'effet de déplacement des pics sur la caméra est visible en (b) - où les pics de 3 échantillons différents, en vert, rouge et bleu, sont repérés - et justifie l'importance de la calibration de la caméra CCD.

Le cliché de diffraction peut maintenant être indexé par le logiciel pour déterminer les indices h,k,l des pics et ainsi déterminer leur énergie. Cette étape nous permet donc de connaître l'énergie de chaque pic et donc d'éliminer ceux dont l'énergie est trop faible et comporte au moins une harmonique à énergie double, voir section 3.2.2. Les pics restants, dont l'énergie est supérieure à 11,5 keV, ne pourront cependant pas tous être exploités dans la suite du traitement. En effet, l'indexation des pics est réalisée pour une image prise dans le substrat. Or au passage dans la couche, l'intensité des pics va nettement chuter, d'environ un facteur 3. Ceci est dû à la présence de mercure dans la couche qui a des seuils d'absorption au niveau de l'énergie des pics de diffraction étudiés, à 12,8, 14,3 et 14,8 keV. Une partie des rayons X incidents est donc absorbée et ne diffracte pas dans la couche, ce qui diminue l'intensité de diffraction des pics par rapport à ceux du substrat. Pour s'assurer que tous les pics étudiés aient un rapport signal sur bruit assez élevé pour pouvoir déterminer leur position précisément, on vérifie l'intensité de chacun des pics sur une image de diffraction prise dans la couche. Ceci mène à l'élimination des pics dont le rapport signal sur bruit est d'à peine plus de 10 (après élimination du bruit de fond). On se retrouve donc avec des pics à analyser dont on est sûr qu'ils ne comportent pas d'harmonique et qu'ils soient assez intenses pour être fittés précisément. Les pics qui vont nous servir dans l'analyse des résultats déterminés, ainsi que leur énergie, on peut utiliser notre algorithme de fit et effectuer les corrections de longueur de pénétration et de pics rétrodiffractés sur l'ensemble des images enregistrées de l'échantillon.

Le tenseur des contraintes déviatoriques peut donc être calculé après ces étapes. On

le calcule dans un premier temps sur les points de référence à $50\ \mu\text{m}$ où l'on a supposé une contrainte nulle. On trouve une déformation d'entre 2 et $3 \cdot 10^{-5}$ selon les images, ce qui montre bien que la contrainte y est nulle. De plus, ceci indique une précision de mesure qui est donc bien suffisante pour étudier des déformations de quelques 10^{-4} dans les couches de CMT. En plus de point de référence non contraint, ce point à $50\ \mu\text{m}$ servira à corriger la dérive du faisceau dans le temps due à la perte d'intensité progressive, et donc au léger changement d'angle des miroirs selon l'échauffement. Cette dérive peut s'observer sur la figure 3.17 où l'on voit clairement une évolution non négligeable de la position de référence sur la durée d'une mesure.

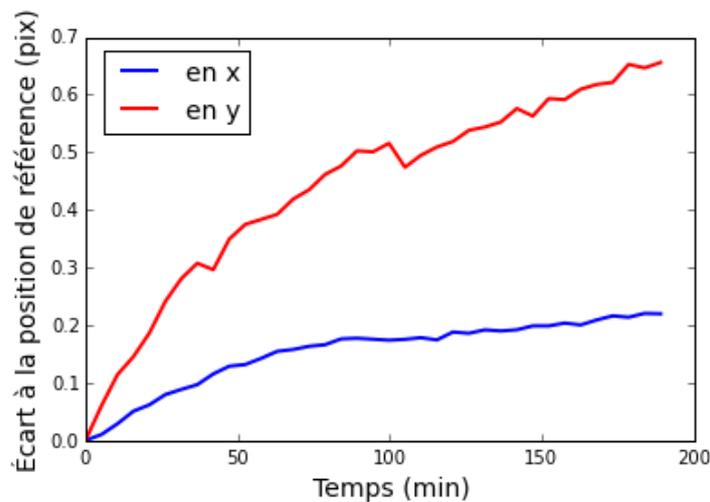


Figure 3.17 – Évolution de la position moyenne de la référence à $50\ \mu\text{m}$, selon les axes x et y , sur la durée d'une cartographie.

Pour compenser cette dérive, il faut donc re-calibrer de multiple fois la caméra CCD au cours de la mesure. Or le fait de devoir réaliser de nombreuses calibrations va donner lieu à une diminution sensible de la précision de mesure du tenseur des déformations au cours de la mesure.

De plus, les positions des pics n'étant pas corrigées de l'effet de surface de clivage, les valeurs du tenseur des contraintes déviatoriques au niveau de la couche ne sont pour le moment pas significatives puisque l'on suppose une évolution variable selon la longueur de pénétration du faisceau X. La méthode traditionnelle de dépouillement ne semble donc pas bien adaptée à notre cas et on passe à une méthode alternative de mesure et dépouillement pour déterminer les champs de déformation et contraintes dans les couches.

3.3.2 Stratégie de mesure alternative

Pour éviter toute imprécision de mesure liée à la nécessité de devoir effectuer différentes calibrations et nous assurer une précision maximale, ainsi que pour ne pas avoir à calculer le tenseur des contraintes déviatoriques, faussé par la présence d'une surface de clivage, notre stratégie de dépouillement consiste à ne pas s'intéresser à la position absolue des

pics mais à leur écart par rapport à la position de référence à $50\ \mu\text{m}$. De cette façon, aucune calibration n'est nécessaire et on séparera les contributions de chaque pic selon les axes x et y . La stratégie alternative de mesure consiste à réaliser une cartographie autour d'un coin de gravure en mesurant un cliché de diffraction en chaque point du rectangle défini, et ce ligne par ligne, comme schématisé sur la figure 3.18. De plus, pour chaque ligne, un point à $50\ \mu\text{m}$ dans le substrat est mesuré et servira de référence.

Suite aux positionnements de l'échantillon, détaillés en section 3.1.2, le coin de la tranchée est repéré avec une précision de l'ordre de la taille du faisceau. On peut ensuite se déplacer dans l'échantillon grâce aux platines motorisées et prendre des clichés de diffraction dans les zones voulues. L'étendue de la cartographie et le pas de mesure sont optimisés pour avoir une durée de mesure raisonnable. En effet, toutes les 12 h le faisceau synchrotron est coupé et une réinjection de paquets d'électrons a lieu pour compenser la décroissance d'intensité au cours du temps. La forme et l'intensité du faisceau après cette réinjection vont changer et induire des changements d'angle de diffraction par rapport à une mesure juste avant. L'injection des nouveaux paquets d'électrons peut changer la distribution d'intensité dans le faisceau et donc modifier la forme de celui-ci, donc de la tache de diffraction. L'augmentation d'intensité va induire un échauffement plus élevé sur les miroirs KB et pouvoir modifier légèrement leur courbure, ce changement d'angle est lui aussi critique pour une mesure de microdiffraction. Il est donc indispensable de réaliser la cartographie dans l'intervalle entre 2 réinjections puis de réoptimiser le faisceau une fois la réinjection terminée.

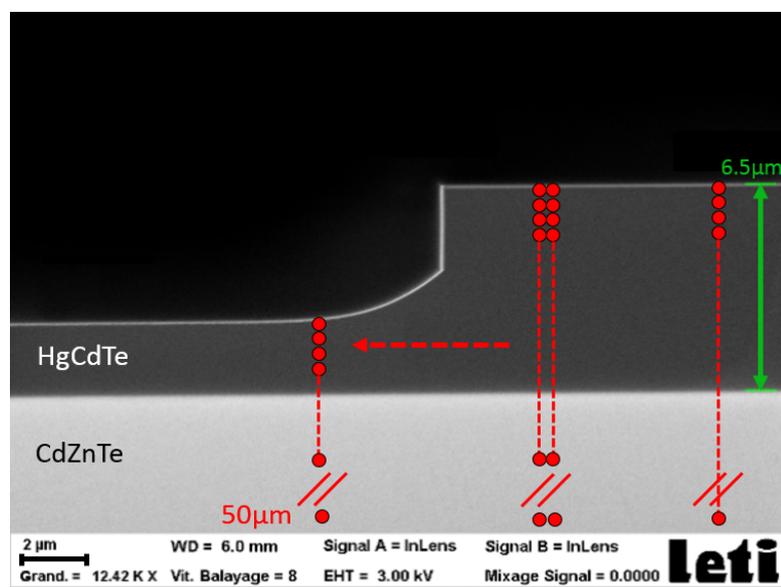


Figure 3.18 – Schématisation de la stratégie de mesure. Une cartographie est réalisée $4\ \mu\text{m}$ de part et d'autre du flanc de gravure, jusqu'à $5\ \mu\text{m}$ dans le substrat, avec un pas de $0,5\ \mu\text{m}$. Un point de référence est enregistré à $50\ \mu\text{m}$ dans le substrat et une ligne éloignée de $10\ \mu\text{m}$ de la gravure est mesurée.

En parcourant $4\ \mu\text{m}$ de chaque côté de la gravure et en pénétrant de $5\ \mu\text{m}$ dans le substrat, et ce tous les $0,5\ \mu\text{m}$, la mesure de cette cartographie durera quelques heures,

ce qui laissera le temps dans les 12 h de faisceau continu de changer d'échantillon, de le repositionner et d'effectuer la cartographie. Cette dernière est donc réalisée en mesurant un cliché de diffraction en chaque point du rectangle défini, et ce ligne par ligne, schématisé sur la figure 3.18. Pour chaque ligne, un point à 50 μm dans le substrat est mesuré et servira de référence, qui compense de plus la dérive du faisceau dans le temps lors de la mesure de l'écart à cette position pour tous les points de la ligne.

Après avoir mesuré une ligne, un recalage en fluorescence est programmé pour éviter toute dérive du faisceau et compenser un potentiel tilt de l'échantillon. Cette cartographie s'arrêtant relativement près du bord de tranchée et de l'interface, une ligne est mesurée à 10 μm du bord et pénétrant jusqu'à 50 μm dans le substrat. Cette ligne, loin de la tranchée, a pour but de ne plus tenir compte de son effet et de faire l'hypothèse d'un matériau pleine plaque.

3.4 Conclusion

La faible contrainte présente dans les couches de HgCdTe a nécessité une précision de mesure accrue que l'on a obtenu en développant un algorithme de fit de position des pics. Il va, dans un premier temps, éliminer le bruit de fond de l'image avant de déterminer grâce à une somme de gaussiennes la position du pic avec une précision de 0,05 pixel. Des corrections théoriques sont ensuite effectuées pour se prémunir des effets de longueurs d'atténuation et de rétrodiffraction. Une fois la position de pics déterminée et corrigée, on se rend compte que la méthode classique de calcul du tenseur des contraintes déviatoriques induit des imprécisions de mesure dues à de nombreuses calibrations et une position des pics selon l'axe y incertaine.

La stratégie de mesure alternative nous permet de déterminer l'écart relatif de chaque point de mesure par rapport à une référence et de ne plus avoir besoin de calibration. De plus, elle sépare les positions des pics selon les axes x et y et nous pourrions donc étudier de façon isolée les effets selon ces deux axes.

Dans un premier temps, les déplacements selon l'axe x sont étudiés du fait de leur facilité d'analyse par rapport à ceux selon y . On peut directement, à partir des positions des pics de diffraction, remonter à la rotation des plans cristallins, notamment au niveau de la tranchée gravée et après différentes étapes et variantes technologiques. Le fait de travailler en coupe dans le plan (x,z) rend l'analyse des déplacements en x cruciale pour comprendre les effets de la gravure et des étapes suivantes sur la déformation de la couche de CMT. En plus de la mesure de ces déformations, la position relative individuelle de chacun des pics, dans le cas d'un échantillon sans motif gravé, permet la mise au point d'un modèle pour calculer la contrainte bi-axiale sur toute l'épaisseur de la couche. Cette contrainte provient de l'écart de paramètre de maille entre le substrat et la couche et résulte en un étirement ou une compression de la maille de la couche selon l'axe z , qui peut être mesuré de cette façon.

Les déplacements des pics selon l'axe y vont quant à eux demander un traitement supplémentaire. Le fait de cliver l'échantillon pour accéder à une mesure en coupe crée une surface libre normale à l'axe y , qui peut permettre aux plans cristallins de se déformer pour relâcher la contrainte d'écart de paramètre de maille. Cette déformation se caractérise par une rotation au niveau de la surface clivée et va donc engendrer un déplacement des pics selon y . Une modélisation de cet effet est donc indispensable pour interpréter les déplacements en y . Le tenseur de contrainte en chaque point de la cartographie réalisée, se basant sur les déplacements relatifs des pics selon les deux axes x et y , ne pourra donc être calculé uniquement si l'effet de surface clivée ne prend pas le dessus sur la contrainte locale dans le matériau.

Déplacements des pics selon l'axe x : désorientation, déformation et plastification

L'analyse des résultats étant différenciée selon la direction des déplacements des pics sur la caméra, on va dans un premier temps s'attarder sur ceux le long de l'axe x. La quantification de la contrainte présente dans le matériau nécessite à priori la connaissance conjointe des déplacements des pics selon les axes x et y, sauf dans le cas d'une contrainte bi-axiale où les composantes selon les 2 axes du plan sont identiques. L'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat de nos échantillons étant faible (de 0,01 à 0,08 %), on peut légitimement supposer que la couche ne subit qu'une contrainte bi-axiale. Ainsi, même sans mesure des déplacements selon y, le dépouillement de la position relative de chacun des pics selon x permet de déterminer quantitativement la contrainte de notre échantillon en tout point de l'épaisseur.

Dans un deuxième temps, les déplacements moyens de l'ensemble des pics sont étudiés. De manière générale et sans correction supplémentaire, ces déplacements donnent des informations sur les éventuelles rotations d'ensemble des plans cristallins de l'échantillon, soit une désorientation locale de l'échantillon. Ces rotations peuvent être induites par les étapes technologiques effectuées sur la couche de CMT (gravure, passivation, recuit et implantation) et sont particulièrement significatives dans notre cas puisque les motifs, tranchées ou lignes d'implantation, sont réalisés le long de l'axe y. Et donc, les effets de bords de ces motifs induiront principalement un déplacement selon l'axe x.

4.1 Contrainte bi-axiale

Dans la suite de l'analyse des résultats, les déplacements des pics, en pixels sur la caméra, seront convertis en secondes d'arc en prenant en compte la distance entre le point de mesure et la caméra. Un déplacement d'1 pixel correspond donc à une déviation de 56

arsec. Le zéro de référence est pris sur une image à $50 \mu\text{m}$ de profondeur dans le substrat, où la contrainte est supposée nulle.

4.1.1 Séparation des pics en x

Sur un échantillon pleine plaque, seule la contrainte bi-axiale générée par l'écart de paramètre de maille couche / substrat est présente. On observe logiquement que dans le substrat qui est non contraint, la position en x des pics est constante. Par contraste, on observe que ceux-ci s'écartent les uns des autres dans l'interface ainsi que dans la couche. L'étude de ce phénomène de séparation des pics selon x - dénommé scission ci-après - est l'objet de cette section.

4.1.1.1 Scission des pics

La figure 4.1(a) illustre ce phénomène de scission sur une couche de CMT épitaxiée par EJM et implantée d'ions antimoine suivit d'un recuit d'activation de 5 h : les pics dans le substrat (zone 4) sont assez resserrés autour d'une position constante et s'écartent dès le passage dans la couche. On observe sur cette figure une très forte scission des pics au niveau de l'interface (zone 3) puis une inversion du sens de celle-ci (zone 2) dans le reste de la couche. On voit également que plus on se rapproche de la surface, plus les pics se resserrent (zone 1). Ces 4 zones de l'échantillon sont figurées par les lignes en pointillés sur la figure : couche proche de la surface (1), couche proche de l'interface (2), interface

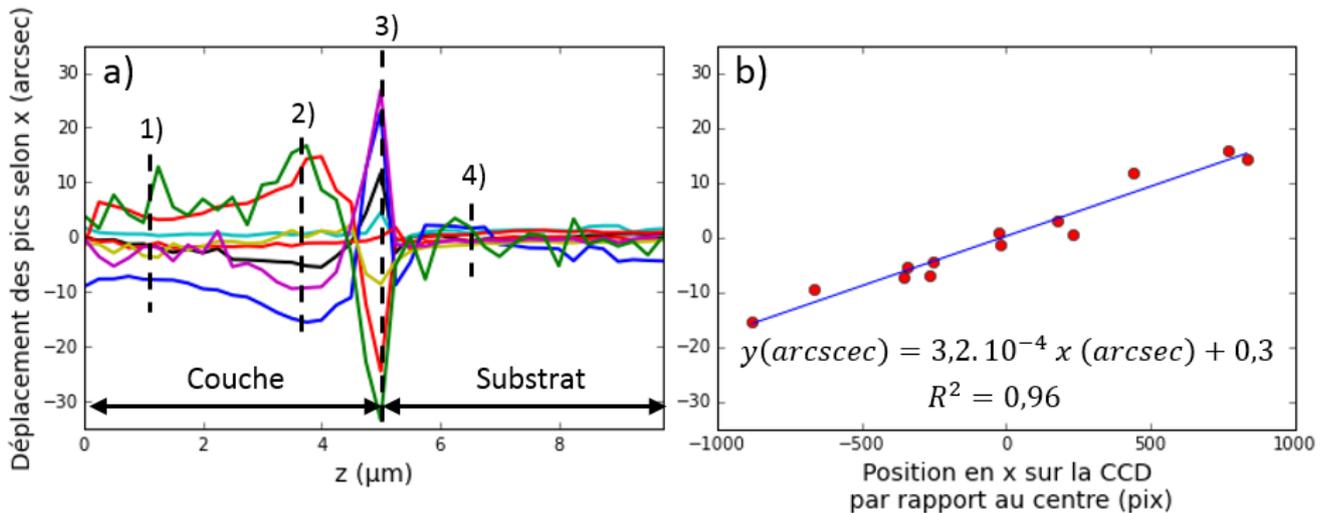


Figure 4.1 – Déplacement individuel des pics de diffraction, dans le cas d'un échantillon pleine plaque, implanté antimoine avec recuit d'activation, en fonction de la profondeur dans le matériau (a). La totalité des pics n'est pas affichée par soucis de clarté. Les lignes en pointillés représentent différentes zones de l'échantillon correspondant à différents déplacement des pics. Le déplacement de la totalité des pics au niveau de la ligne (2) est tracé en fonction de leur position en x sur la caméra CCD par rapport au centre (en pixel pour plus de lisibilité) en (b). Une régression linéaire est tracée en bleu.

(3) et substrat (4). En traçant le déplacement de chacun des pics dans la couche proche de l'interface (ligne 2), en fonction de leur position en x sur la caméra CCD, on obtient le graphe (b) de la figure 4.1. Clairement, le déplacement des pics selon x n'est pas réparti au hasard mais dépend linéairement de la position en x sur la caméra. L'écart type des déplacements par rapport à la droite de régression linéaire, représentée en bleu, est de 1,9 arcsec. Cette valeur est inférieure à la précision de mesure de la position des pics et indique donc une dépendance quasi parfaite entre le déplacement des pics et leur position sur la caméra CCD. On obtient une pente de $3,2 \cdot 10^{-4}$ et un offset négligeable de 0,3 arcsec. Ce graphe peut être tracé pour les 3 autres lignes et on a :

Ligne	1	2	3	4
Pente (10^{-4})	1,2	3,2	-5,9	0
σ (arcsec)	1,9	1,9	3,8	1,2

On observe donc bien des valeurs de pentes différentes selon la profondeur dans l'échantillon et un écart type, σ , dans tous les cas extrêmement faible montrant la qualité de la mesure dans toutes les zones. Le but est donc maintenant de voir comment relier cette pente à une déformation dans le matériau donnant naissance à cette séparation des pics.

4.1.1.2 Relation déplacement-déformation

Pour comprendre l'origine de ces déplacements, on modélise les mailles élémentaires du substrat et de la couche sur la figure 4.2. Si on fait l'hypothèse d'une déformation bi-axiale induite par le désaccord de paramètre de maille entre la couche et le substrat, la maille de la couche (en rouge) sera uniquement étirée (ou compressée) selon z. Cette déformation de la maille de la couche incline les plans cristallins de façon à ce que plus l'angle entre la direction de diffraction d'un plan et l'axe z, projeté sur x, est grand, plus l'écart avec l'angle de diffraction du plan du substrat sera grand. Le parallélisme entre la caméra et le faisceau (angles de $0,5$ et $0,1^\circ$ selon les axes x et y) assure que cette modélisation soit correcte.

On schématise cet étirement selon z avec la figure 4.2 où l'on définit ε_{zz} par :

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c' - c}{c} \quad (4.1)$$

avec c le paramètre de maille cubique du substrat et c' le paramètre de maille, étiré selon l'axe z, de la couche. Pour un même plan cristallin diffractant avec un angle α dans le substrat et α' dans la couche, on a par définition :

$$c_{\alpha'} = (1 + \varepsilon_{zz})c_{\alpha} \text{ et ainsi } \varepsilon_{zz} = \frac{c_{\alpha'}}{c_{\alpha}} - 1 \quad (4.2)$$

L'angle α vérifie

$$\tan(\alpha) = \frac{c_{\alpha}}{c} = \frac{x_{\alpha}}{dd} \quad (4.3)$$

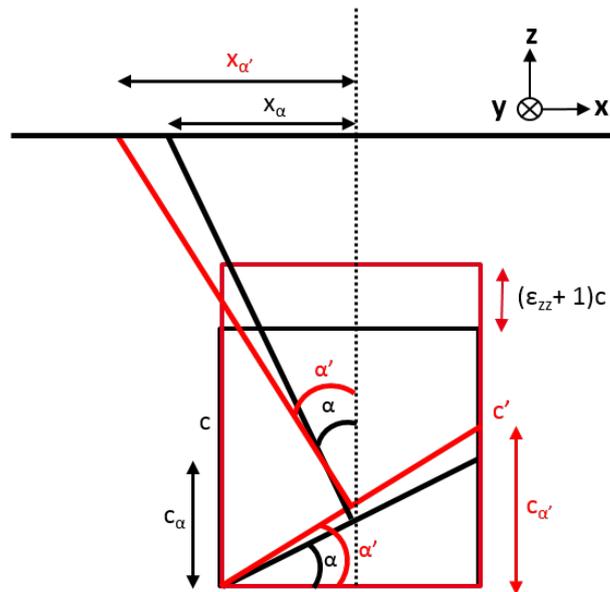


Figure 4.2 – Schéma des mailles élémentaires du substrat (noir) et de la couche (rouge) qui est étirée selon z et a un effet sur le déplacement des pics sur la caméra.

où dd est la distance connue entre la caméra CCD et l'échantillon, et x_α la position en x des pics sur la caméra par rapport au centre. On obtient finalement :

$$\varepsilon_{zz} = \frac{x_{\alpha'} - x_\alpha}{x_\alpha} \quad (4.4)$$

qui ne dépend pas de dd et où $x_{\alpha'} - x_\alpha$ est le déplacement des pics mesuré sur la figure 4.1. On s'attend donc à une relation affine entre le déplacement des pics selon x et leur position sur la caméra CCD. La pente calculée sur le graphe (b) de cette figure représente donc directement la déformation selon l'axe z subie par la couche, ε_{zz} . Cette pente pouvant être calculée en tout point de mesure, on a donc une mesure de la contrainte en x résolue en profondeur, comme illustré avec la mesure de pente des différentes lignes dans l'échantillon.

On peut ainsi appliquer le formalisme décrit en section 1.3.1.1 pour calculer l'ensemble du tenseur de déformation dans notre cas. L'échantillon étudié étant réalisé par EJM, il a donc une orientation (211) et on a $A^{(211)} = 0,953$ et $\nu^{(211)} = 0,323$, pour ainsi en déduire la composante dans le plan de ce tenseur :

Ligne	1	2	3
$\varepsilon_{ } (10^{-4})$	-1,3	-3,3	6,2

Il est à noter que l'orientation (211) est anisotrope : les déformations selon les axes x et y ne sont pas égales. Dans ce chapitre, toutes les déformations dans le plan sont liées à l'axe x . La mesure de déformation selon l'axe y fera l'objet du chapitre suivant.

4.1.1.3 Effet du désaccord paramétrique

On peut donc maintenant comparer la pente du déplacement des pics en fonction de leur position, représentant l'étirement ε_{zz} selon z de la couche dû à l'écart de paramètre de maille avec le substrat, avec celui mesuré en HRXRD. Cette comparaison est directe dans le cas d'une couche uniformément contrainte mais la non résolution en profondeur de la HRXRD ne permet pas d'identifier a priori les différentes zones de l'échantillon de la figure 4.1 sans mesure complémentaire.

Deux scans $2\theta-\omega$ de cet échantillon sont montrés en figure 4.3 : un premier face avant permet de visualiser la couche et l'interface, le second face arrière pour visualiser le pic du substrat. On observe dans la couche un premier pic très intense quasiment confondu avec celui du substrat et un second, dans l'épaule à gauche du premier. L'étirement ε_{zz} mesuré sur ces pics est de $1,0$ et $3,1 \cdot 10^{-4}$ respectivement. Ils se comparent parfaitement aux pentes mesurées sur les lignes (1) et (2) de la figure 4.1, de $1,2$ et $3,2 \cdot 10^{-4}$. Ceci confirme donc que les 2 méthodes de mesure donnent des valeurs identiques de déformation pour les 2 zones de la couche, à la différence qu'avec la technique de microdiffraction, on est capable de déterminer cette déformation en tout point de mesure et donc d'avoir une mesure de contrainte résolue en profondeur. Le seul moyen de prouver, uniquement via la mesure de HRXRD, l'origine de l'épaule de gauche serait de graver progressivement la couche et refaire une mesure après chaque gravure pour montrer la diminution de celui-ci et pouvoir affirmer qu'il provient d'une épaisseur de la couche proche de la surface. Cependant cette méthode destructive est peu pratique, mal résolue en profondeur et suppose que la gravure ne modifie pas l'état de contrainte dans la couche.

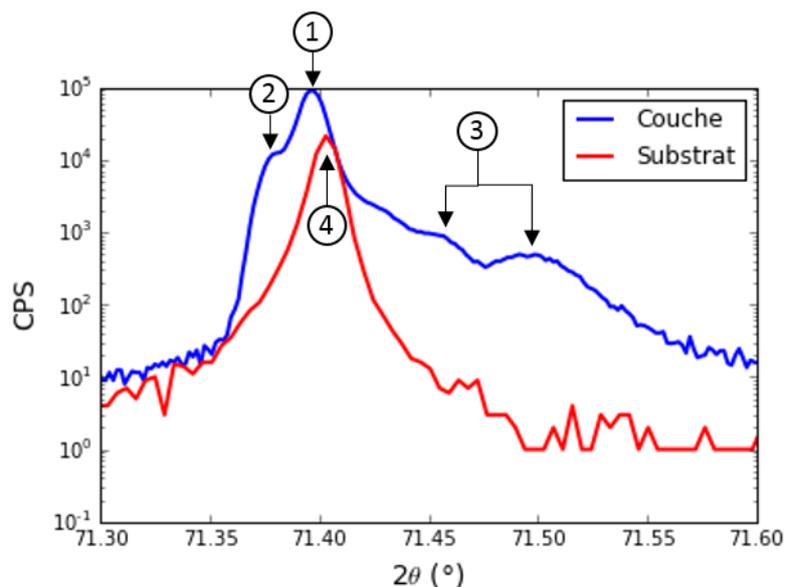


Figure 4.3 – Scan $2\theta-\omega$ du plan (422) en face avant (bleu) et face arrière (rouge). Le pic du substrat se cale presque parfaitement avec le plus intense de la couche et n'est donc pas distinguable en face avant.

On remarque également sur la figure 4.3, à droite des pics de la couche, une traînée et deux pics faibles qui se détachent à $71,456$ et $71,5^\circ$ ($\Delta 2\theta = 0,044^\circ$). Ceux-ci correspondent à des couches dont le paramètre de maille est plus petit que celui du substrat, et donc l'étirement en z est cette fois négatif. Il est de respectivement $-6,3$ et $-11,8 \cdot 10^{-4}$ pour ces deux pics. Cependant en faisant l'hypothèse que ces pics correspondent à la couche d'interface très déformée (ligne (3) de la figure 4.1), le second pic ne correspondrait pas à une nouvelle couche très contrainte mais à une frange d'interférence de cette même couche, montrant une épaisseur d'entre 200 et 250 nm. Cette épaisseur est cohérente avec la mesure de micro-diffraction puisqu'un point est pris tous les 250 nm et que l'inversion du sens de la pente n'est visible que sur un point. La pente calculée au niveau de cette interface, de $-5,9 \cdot 10^{-4}$, est encore une fois similaire à l'étirement trouvé en HRXRD, l'écart plus important pouvant provenir de la précision de mesure assez faible sur le scan $2\theta-\omega$ pour ce pic. Encore une fois, l'identification de la provenance de ces pics est impossible par simple mesure HRXRD puisque l'on n'obtient aucune information sur la position en profondeur de l'émission des pics, ni sur le fait de savoir s'il s'agit de deux couches de contraintes différentes ou une seule fine.

Les déplacements individuels des pics de différents échantillons, d'écart de paramètre de maille différents, sont étudiés pour vérifier que cette méthode de mesure permet de remonter à une valeur de déformation selon z fiable quelque soit l'échantillon. On s'intéresse donc à 4 autres échantillons d'étirement ε_{zz} de $2,1$, $-1,9$, $-1,0$ et $4,2 \cdot 10^{-4}$, mesurés par HRXRD. Dans ces 4 cas, un seul pic de diffraction est mesuré en HRXRD et donc la déformation semble être constante sur l'épaisseur de la couche. Le déplacement de chacun des pics de ces 4 échantillons en fonction de la profondeur dans le matériau est montré sur la figure 4.4.

On observe cette fois qu'après le passage du substrat à la couche, la position des pics de ces échantillons restent constants dans la couche, ce qui est en accord avec l'unique pic de diffraction mesuré en HRXRD. Un offset est présent sur les échantillons (e) et (g), de respectivement 9 et 11 arcsec qui montre une légère désorientation de la couche sur le substrat. La présence de cette désorientation peut être ennuyeuse pour la HRXRD puisqu'elle va contribuer en positif ou négatif à l'écart de position mesuré entre le pic de la couche et du substrat ce qui sera interprété à tort comme un écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat. Pour s'en prémunir en HRXRD, il faut faire des mesures en tournant l'échantillon de 180° mais aucune variation sur la position des pics n'est observée dans notre cas : une désorientation d'une dizaine d'arcsecondes n'est donc pas observable pour la HRXRD.

La valeur constante du déplacement des pics permet dans ce cas de moyenniser ce déplacement sur toute l'épaisseur de la couche et d'obtenir des valeurs de pentes des déplacements en fonction de la position sur la caméra très peu bruitées, malgré le bruit de certains pics, montrées sur les graphes (b), (d), (f) et (h) de la figure 4.4. La pente de chacun de ces échantillons, ainsi que l'écart type sont résumés sur le tableau 4.1 : ces valeurs confirment

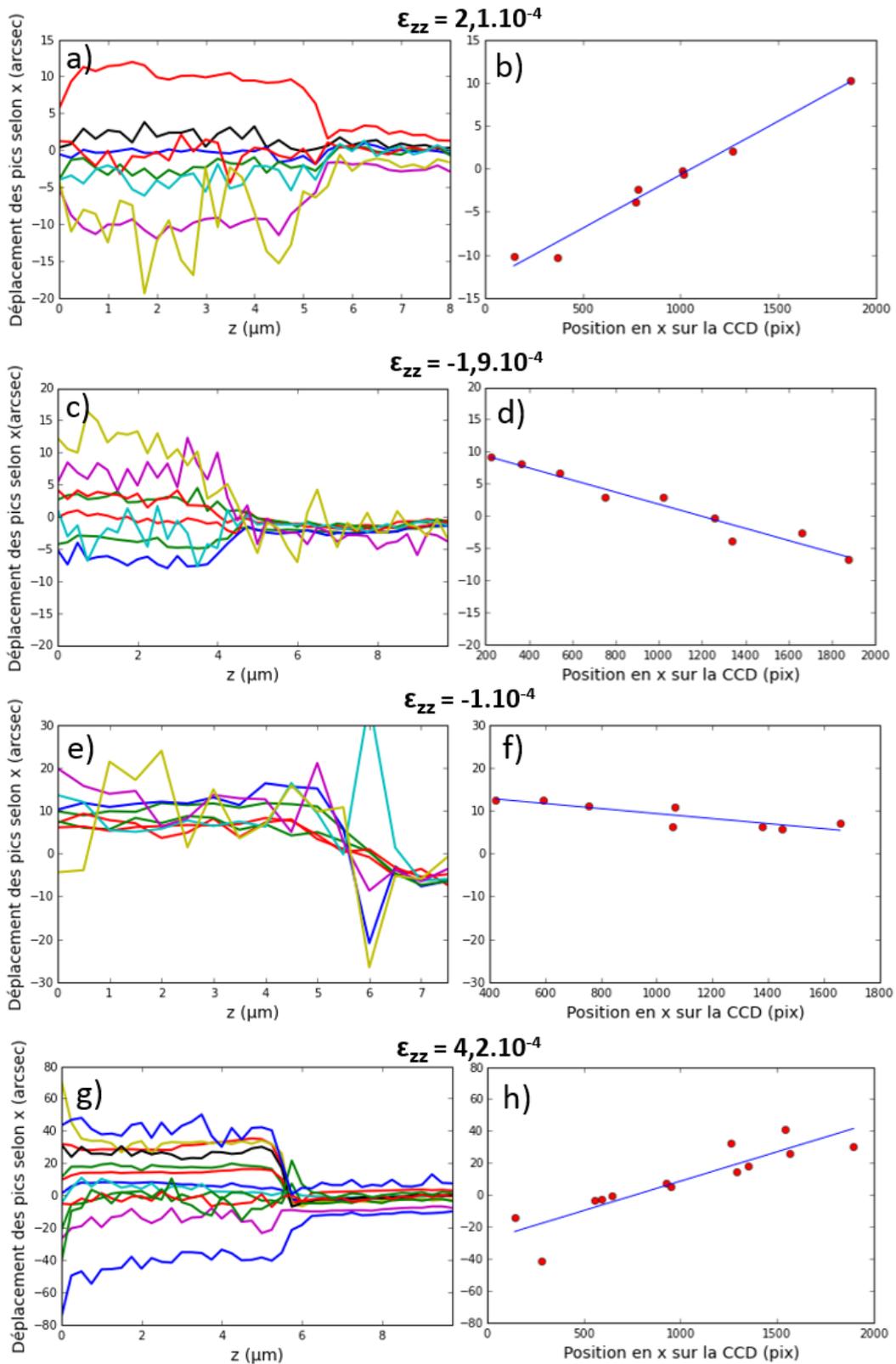


Figure 4.4 – À gauche, déplacement individuel de chacun des pics de diffraction en fonction de la profondeur dans le matériau et à droite en fonction de leur position selon l'axe x sur la caméra CCD moyenné sur toute l'épaisseur de la couche, dans le cas d'échantillons d' ϵ_{zz} mesuré en HRXRD de $2,1$, $-1,9$, -1 et $4,2 \cdot 10^{-4}$.

Échantillon	(a)	(c)	(e)	(g)
ε_{zz} en HRXRD (10^{-4})	2,1	-1,9	-1	4,2
Pente (10^{-4})	2	-1,7	-1,1	5,4
σ (arcsec)	0,9	1,2	1,4	6,5

Table 4.1 – *Caractéristiques des 4 échantillons mesurés pour comparer leur étirement selon z mesuré en HRXRD à la pente du graphe déplacement-position.*

donc bien le fait que les 2 mesures donnent des valeurs identiques de déformation. On observe aussi que l'on repère bien si la couche est en tension ou en compression avec le signe de la pente et même pour un échantillon quasiment parfaitement accordé, à -1.10^{-4} , on est capable de mesurer une pente dans la couche qui est en très bon accord avec la mesure HRXRD. L'écart type inférieur à la précision de mesure de la position des pics montre bien que cette méthode de mesure de contrainte bi-axiale est fiable, même pour les très faibles valeurs étudiées. Il est aussi à noter que malgré le bruit de certains pics, le fait de moyennner sur toute l'épaisseur de la couche, qui est systématique en HRXRD, permet d'atteindre cette précision de mesure en prenant en compte l'ensemble des pics.

Seul l'échantillon (g) montre un écart significatif, de 22 % entre les 2 méthodes. Cependant, la transition plastique se situe vers 18 MPa dans une couche de CMT en compression [4], soit une déformation ε_{zz} de $4,1.10^{-4}$ ($E=44$ GPa). La déformation de cet échantillon est donc dans le domaine plastique, ce qui peut expliquer les différences de mesures dans ce cas. En effet, une fois la transition plastique atteinte, le modèle de contrainte bi-axiale ne peut plus être considéré. Sans cette hypothèse bi-axiale, la maille peut se déformer différemment selon les axes x et y, et comme on ne mesure que la pente du déplacement selon x, cette mesure dans le cas d'une déformation plastique n'est pas fiable quant à la déformation globale subie par la couche, ce qui est aussi le cas de la mesure HRXRD.

4.1.1.4 Contrainte à l'interface

Sur l'échantillon (e), on observe également une forte variation du déplacement des pics au niveau de l'interface, similaire à ce que l'on voit sur la ligne (3) de la figure 4.1. Une fois encore l'interface entre le substrat et la couche montre une très forte déformation, de $6,8.10^{-4}$, bien plus importante que dans le reste de la couche. Cette déformation n'est cependant pas visible sur l'ensemble des échantillons étudiés mais les seuls échantillons où l'on n'observe jamais celle-ci sont ceux réalisés par EJM et sans recuit. Dans ce cas, l'interface entre le substrat et la couche est abrupte et la transition entre ces deux matériaux se fait sans couche intermédiaire. En revanche, dans le cas d'un échantillon recuit ou réalisé par EPL, un gradient de concentration apparaît à l'interface entre le substrat et la couche, voir les graphes SIMS de la figure 2.9. Ce gradient comporte donc une composition variable en mercure, cadmium et zinc, non contrôlée, qui peut engendrer un changement de paramètre de maille et donc une forte contrainte bi-axiale.

Sur la figure 4.5, représentant l'échantillon de la figure 4.1, on voit clairement qu'au

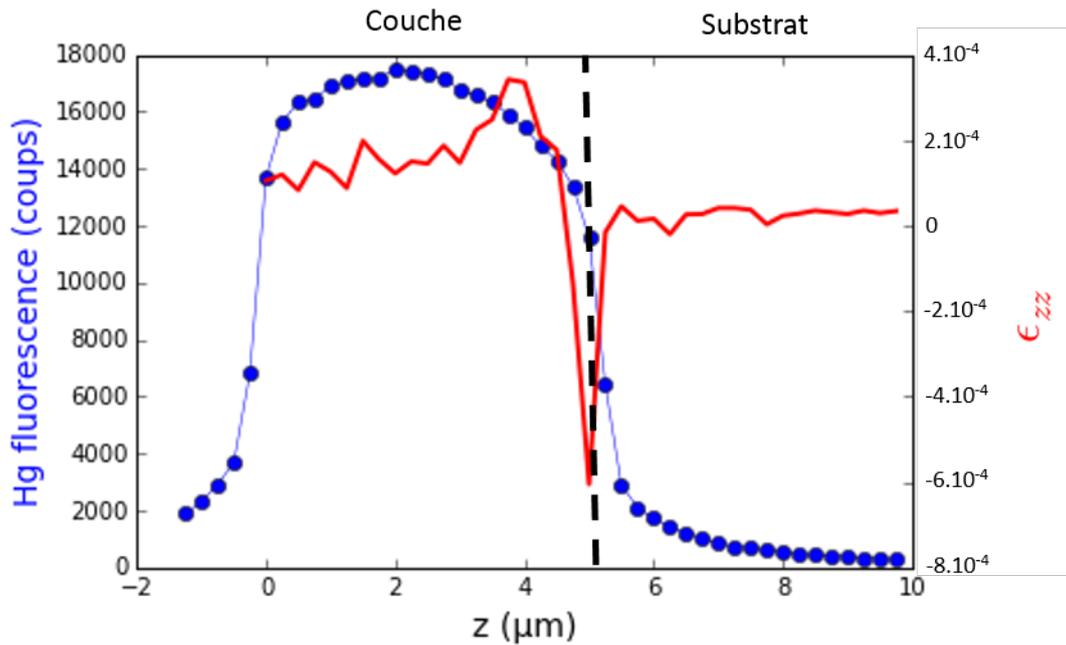


Figure 4.5 – Profils de fluorescence du mercure et de la contrainte bi-axiale mesurés sur l'échantillon de la figure 4.1.

niveau de l'interface la montée du signal de fluorescence du mercure n'est pas abrupte et que la composition du matériau est donc variable. Le profil de contrainte est superposé et on confirme que le point de contrainte très négatif se trouve bien dans la zone d'interface. Le gradient de composition s'étend sur 1 à 2 μm de profondeur mais on observe cette contrainte sur un seul point de mesure. Nous pensons que ceci doit correspondre au moment où les concentrations en mercure, cadmium et zinc sont telles que le paramètre de maille du matériau à cette profondeur soit très inférieur à celui du substrat. Par exemple, le paramètre de maille d'un substrat avec 3,7 % de zinc est de 6,4675 Å et une déformation de $-5,9 \cdot 10^{-4}$ implique donc un paramètre de maille de 6,4637 Å pour l'interface. D'après la loi de Vegard, le paramètre de maille d'un matériau interdiffusé zinc et mercure et donné par :

$$a_{\text{Hg}_y\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x-y}\text{Te}} = 6,4615y + 6,4815x + 6,1029(1 - x - y) \quad (4.5)$$

On voit que beaucoup de configurations sont possibles pour obtenir un paramètre de maille de 6,4637 Å. En regardant à quelle profondeur se produit la déformation négative sur la figure 4.5, on remarque que le niveau de fluorescence du mercure est à environ 2/3 du niveau maximum dans la couche. On peut donc supposer qu'il y a une composition de 47 % de Hg, ce qui fixe les compositions de Cd à 50,8 % et de Zn à 2,2 %.

En reprenant les profils SIMS montrés précédemment, voir figure 2.9, on peut obtenir les concentrations des différents éléments en chaque point de la mesure. Ceci permet donc de calculer le paramètre de maille sur toute l'épaisseur de l'échantillon et notamment au niveau de l'interface en utilisant l'équation (4.5) et d'en déduire la contrainte bi-axiale. Le pas de mesure étant bien plus réduit en SIMS (environ 0,02 μm) qu'en microdiffraction, on

moyenne la valeur de contrainte sur $0,5 \mu\text{m}$ pour rendre compte de la taille du faisceau. Ceci est particulièrement important au niveau de l'interface où la composition de l'échantillon varie à l'intérieur de ces $0,5 \mu\text{m}$. On peut ainsi tracer les deux profils de contrainte et les comparer directement sur la figure 4.6.

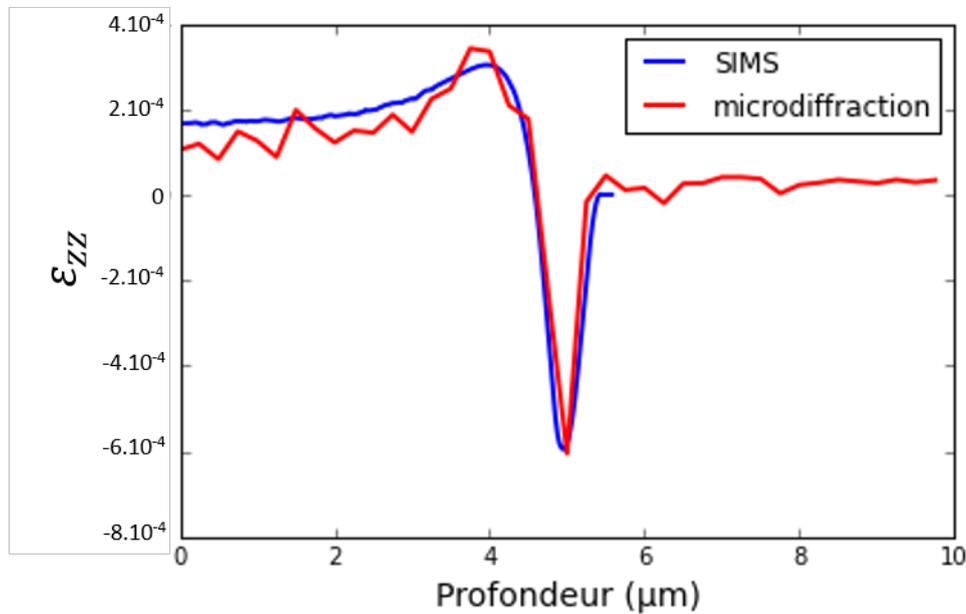


Figure 4.6 – Profils de contrainte bi-axiale selon notre mesure de microdiffraction (rouge) et les mesures SIMS (bleu).

On observe alors un correspondance quasi parfaite entre ces deux profils, surtout au niveau de l'interface où l'on retrouve la contrainte très négative. Il y a aussi un excellent accord sur les valeurs absolues des contraintes mesurées et attendues. De plus, on remarque également la présence d'un léger sursaut dans la couche au voisinage de l'interface qui est lui aussi parfaitement rendu. On peut donc dire que c'est l'interdiffusion des éléments entre la couche et le substrat qui, en modifiant la composition chimique du matériau, change son paramètre de maille et conduit à une forte contrainte à l'interface qui, quelque soit les compositions d'interdiffusion, reste bi-axiale.

Le fait de ne pas retrouver cet effet sur l'ensemble des échantillons recuits et/ou réalisés par EPL peut venir du fait que la profondeur à laquelle on observe cette contrainte soit très peu étendue (environ 250 nm) et que la taille du faisceau (500 nm) est plus grande que celle-ci. Ainsi, on moyenne une zone plus large et si l'on n'est pas exactement au milieu de celle-ci, on peut ne pas la distinguer. De plus, le mécanisme de création de gradient de composition à l'interface n'est pas contrôlé. Il se peut donc qu'entre les différents échantillons l'interdiffusion ne soit pas identique et que la configuration pour obtenir un paramètre de maille donnant lieu à une telle déformation ne soit pas atteinte.

Cette contrainte à l'interface, négative et plus importante par rapport à celle dans la couche, peut donc avoir des propriétés cruciales sur les performances du détecteur. En effet, une telle contrainte va créer des dislocations coins à l'interface, zone où les photons sont

absorbés, et peut donc perturber la détection. La technique de microdiffraction a donc permis de voir cette interface très contrainte et montre que la couche n'est pas uniformément contrainte, et donc la résolution en profondeur est un atout indispensable pour décrire la contrainte dans ce matériau.

4.1.1.5 Effet de la passivation

Maintenant que l'on a vu l'effet du désaccord paramétrique et de l'interface sur la déformation bi-axiale, on va pouvoir s'intéresser à une autre source de déformation : le dépôt de la passivation. En effet, la mesure de flèche a montré la présence d'une déformation supplémentaire dans la couche après la passivation. On étudiera les effets respectifs des deux variantes de passivation déposées sur nos échantillons, appelées passivation dure et passivation douce, ainsi que l'impact du recuit effectué après ces passivations. La déformation bi-axiale est mesurée de la même manière que précédemment et on obtient les graphes de la figure 4.7.

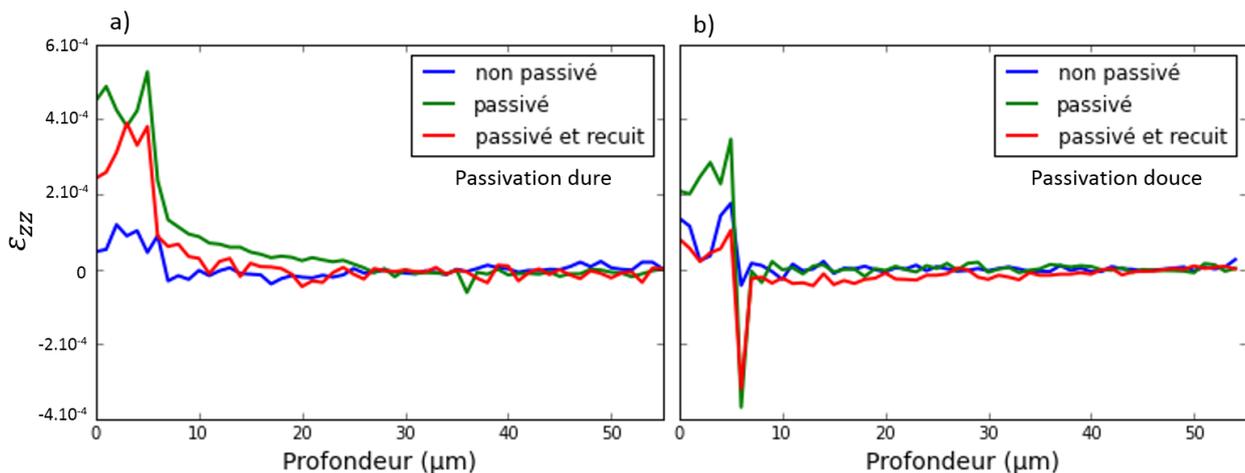


Figure 4.7 – Déformation bi-axiale sur des échantillons passivés avec la variante dure (a) et douce (b), avant ou après recuit.

Ces courbes sont tracées jusqu'à 50 μm dans le substrat avec un pas de 1 μm . Ce pas assez élevé peut nous empêcher d'observer la zone très contrainte à l'interface puisque celle-ci fait moins de 0,5 μm de large, en effet on ne la voit que sur 2 échantillons sur 6, dont le point de mesure tombe parfaitement sur cette zone. Avant passivation (courbes bleues), on mesure une déformation bi-axiale d'environ 1.10^{-4} , qui est uniquement liée à l'écart de paramètre de maille. Suite à l'étape de passivation (courbes vertes), on observe une nette augmentation de la déformation bi-axiale subie dans la couche qui dépend de la variante de passivation. La passivation dure induit une déformation en limite plastique, de plus de 4.10^{-4} , alors qu'elle est 2 fois plus faible dans le cas de la passivation douce. La passivation va donc dans notre cas introduire une forte contrainte en compression dans la couche, qui est très dépendante des paramètres du dépôt de cette passivation. De plus, la

déformation n'est plus nulle dans le substrat après la passivation dure : le niveau de déformation introduit dans la couche contraint les premières dizaines de microns du substrat. La déformation n'est plus nulle à partir de 20 μm sous l'interface et atteint une valeur de $2 \cdot 10^{-4}$ juste sous celle-ci. En revanche, aucune déformation du substrat n'est visible pour la passivation douce, marquant encore plus la différence entre ces deux variantes.

L'effet du recuit est quant à lui visible sur les courbes rouges, où l'on remarque dans les deux cas une diminution de la déformation bi-axiale. On retrouve une valeur proche, voire plus faible qu'avant passivation pour la passivation douce, et une baisse sous la limite de plasticité dans le cas de passivation dure. La déformation dans le substrat est aussi réduite puisqu'il faut attendre 10 μm sous l'interface pour commencer à voir une augmentation de celle-ci qui ne monte que jusqu'à $1 \cdot 10^{-4}$. Le recuit semble donc avoir un fort effet de guérison du matériau en faisant chuter la contrainte subie.

4.1.2 Échantillon bi-spectral

La particularité de la mesure du ε_{zz} par cette technique en microdiffraction est qu'elle est résolue en profondeur et que l'on peut déterminer la déformation en chaque point de mesure. Cette caractéristique est indispensable pour un échantillon dont l'écart de para-

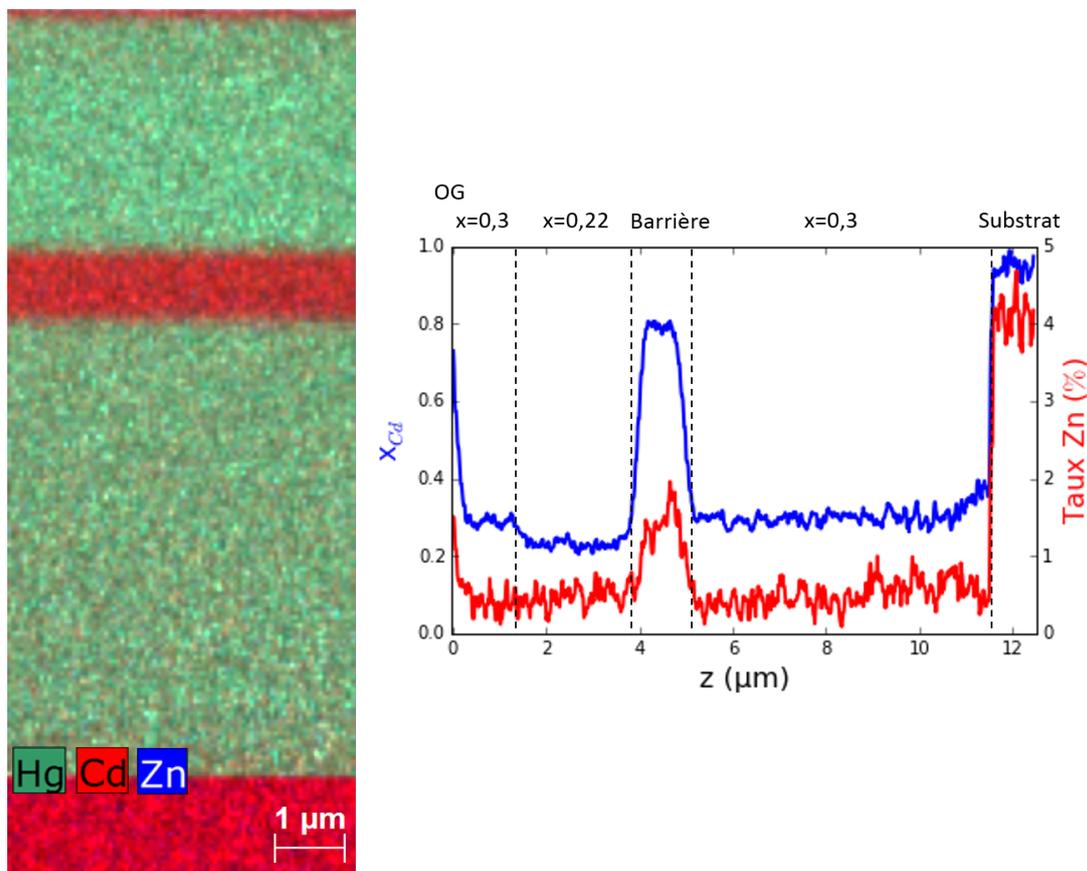


Figure 4.8 – Cartographie et profil de composition TEM de l'échantillon bi-spectral montrant les 2 couches de composition 0,3 et 0,22 en cadmium séparées d'une barrière riche en zinc.

mètre de maille évolue en profondeur, ce qui est le cas d'un échantillon de type bi-spectral : 2 couches de composition en cadmium différente sont épitaxiées par EJM sur le même substrat, séparées par une barrière les isolant électriquement [23]. Le but de cette structure est de pouvoir détecter 2 bandes spectrales différentes avec un même détecteur. Une cartographie et un profil de composition réalisés par TEM de la structure étudiée est montré sur la figure 4.8. Une 1^{ère} couche est épitaxiée sur le substrat, avec un taux de cadmium de 0,3, pour une détection dans la bande MWIR, suivie d'une barrière riche en cadmium avec addition de zinc pour isoler électriquement cette dernière avec la couche supérieure comportant un taux de cadmium de 0,22, détection dans la bande LWIR. L'ensemble des couches et de la barrière fait environ 12 μm d'épaisseur avec la 1^{ère} couche de 6 μm , la barrière de 1,6 μm et la 2^{nde} couche de 2,5 μm . Une dernière couche à $x=0,3$ est présente au niveau de la surface pour réaliser une hétérostructure, suivie d'une ouverture de gap (OG) pour améliorer les performances électriques du détecteur.

Cet échantillon bi-spectral est le parfait exemple d'un échantillon où différentes compositions sont présentes dans les couches et donnent lieu à différents écarts de paramètre de maille. En effet, le paramètre de maille du CMT dépendant de sa composition en cadmium/mercure, un unique taux de zinc ne permet pas au substrat d'être accordé aux 2 couches. Le déplacement de chaque pic est tracé sur la figure 4.9 où l'on voit clairement les distinctions entre les différentes zones de l'échantillon.

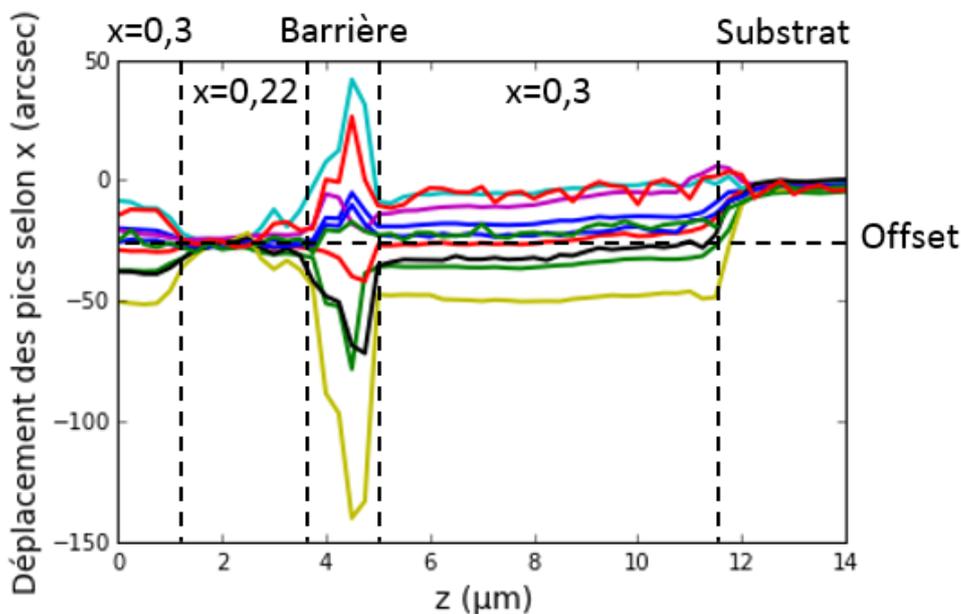


Figure 4.9 – Déplacement individuel de chacun des pics de diffraction de l'échantillon bi-spectral en fonction de la profondeur dans le matériau. Les différentes couches et la barrière sont séparées par les lignes pointillées.

Les pics du substrat sont bien resserrés entre eux autour de 0 et juste avant de passer dans la couche, on voit un gradient de scission de 12,25 à 11,5 μm . Une fois totalement dans la couche (à une profondeur inférieure à 11,5 μm) on remarque une scission des pics assez

importante et marquée, accompagnée d'une désorientation de -28 arcsec. Cette scission est, comme sur les échantillons étudiés précédemment, stable sur toute l'épaisseur de la 1^{ère} couche. Une fois la barrière atteinte, les pics s'écartent encore plus et de façon brutale, dans le même sens que ceux de la couche en-dessous, ce qui montre une contrainte de même signe mais bien plus importante dans cette barrière. La 2^{ème} couche à $x=0,22$ montre par contre des pics très resserrés autour de la valeur de l'offset, ce qui semble être lié à une couche parfaitement accordée sur le substrat. Enfin dans la dernière couche, de composition $x=0,3$ identique à la 1^{ère}, les pics se ré-écartent de la même valeur que cette 1^{ère} couche, avec un gradient de scission similaire à celui observé dans le substrat. Ceci montre bien que la scission des pics est uniquement liée à la composition de la couche, et donc à son paramètre de maille. L'épaisseur d'environ $0,25 \mu\text{m}$ de l'ouverture de gap pose le même problème que pour l'étude de l'interface (voir section 4.1.1.4) et on ne la distingue pas ici.

On peut donc calculer la déformation bi-axiale en chaque point de mesure et ainsi tracer l'évolution de cette déformation sur toute la profondeur mesurée. La pente du déplacement des pics en fonction de leur position en x sur la caméra est donc déterminée tous les $0,25 \mu\text{m}$ et on obtient la figure 4.10. Le $\varepsilon_{||}$ est tracé en rouge et mis en positif pour pouvoir le comparer directement au profil TEM de la composition en cadmium dans le matériau. On voit très clairement l'évolution de la déformation bi-axiale suivre les 5 différentes zones présentes dans ce matériau.

Dans le substrat, aucune déformation n'est présente jusqu'à $0,75 \mu\text{m}$ sous l'interface où l'on voit une montée de celle-ci pour atteindre la valeur de contrainte présente dans la couche de façon continue. Il est à noter que cette contrainte n'est pas liée à un gradient

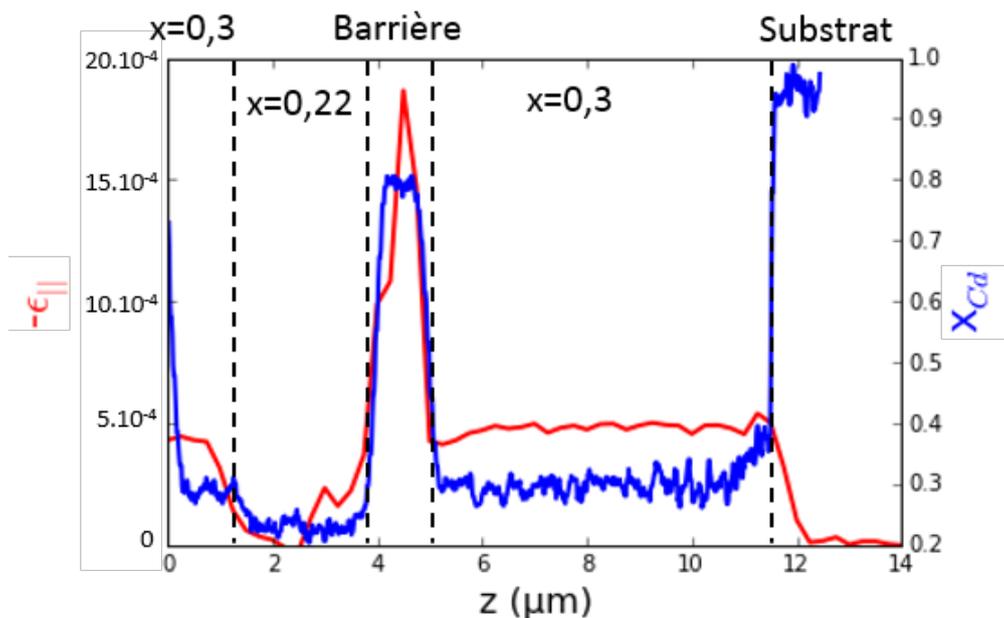


Figure 4.10 – Mesure du $\varepsilon_{||}$ sur toute la profondeur mesurée, en rouge. Le profil SIMS du taux de cadmium est superposé, en bleu, et on voit parfaitement la déformation dans le matériau suivre les évolutions de compositions dans celui-ci.

de composition. Notre technique permet donc de mesurer la zone d'influence de la couche dans le substrat, qui est de $0,75 \mu\text{m}$. Dès que l'on passe dans la couche, $\varepsilon_{||}$ atteint une valeur de $5,1 \cdot 10^{-4}$ et reste stable jusqu'à environ $1 \mu\text{m}$ sous la barrière où ce dernier baisse légèrement. On remarque la présence d'un gradient de composition à l'interface avec le substrat, de 0,4 à 0,3 en cadmium qui génère un écart de paramètre de maille de $3,1 \cdot 10^{-4}$. Or on ne voit quasiment aucun effet de ce gradient sur le $\varepsilon_{||}$, et on peut donc penser avoir atteint la limite de plastification de cette couche puisque l'on observe une saturation de la valeur de déformation. De plus, on a vu dans la section 4.1.1.3 que pour une couche en compression, un écart de paramètre de maille de $4,1 \cdot 10^{-4}$ suffisait pour atteindre la limite de déformation plastique dans le CMT.

Au passage de la barrière, la déformation augmente de manière spectaculaire et brutale jusqu'à $19,6 \cdot 10^{-4}$ et diminue graduellement pour s'accorder de manière continue avec la seconde couche. Cette barrière est composée d'un taux de cadmium élevé, ce qui augmente son paramètre de maille, voir section 4.1.1.4, et conduit à cette valeur de déformation. Grâce à l'addition de zinc, sa limite de plasticité est grandement améliorée - celle-ci étant augmentée d'un facteur 4 par rapport à la couche de CMT dans le substrat de CZT avec un taux de zinc de 4 % - et cette valeur de presque $2 \cdot 10^{-3}$ n'est donc pas incohérente. Cette très forte déformation dans les $1,8 \mu\text{m}$ de la barrière est donc concentrée proche de l'interface avec la 1^{ère} couche, déformée plastiquement donc de manière non bi-axiale, mais s'atténue au fur et à mesure que l'on se rapproche de la couche supérieure qui semble quant à elle parfaitement accordée avec le substrat.

En effet, proche de la barrière une légère déformation de $1,7 \cdot 10^{-4}$ permet d'accorder ces 2 matériaux, et sur les $1,5 \mu\text{m}$ restant, la déformation est nulle. Cette couche comporte donc un écart de paramètre de maille avec le substrat, et donc une contrainte bi-axiale négligeables. Enfin, la couche proche de la surface étant de même composition que la 1^{ère} ($x=0,3$), on voit une augmentation progressive du $\varepsilon_{||}$ entre les 2 dernières couches pour retrouver la même valeur de déformation dans cette dernière couche que dans la 1^{ère}. Ceci montre qu'une couche de même composition, donc même paramètre de maille, subit une déformation identique malgré les différentes couches épitaxiées entre celles-ci : il y a donc continuité de l'alignement en x des plans atomiques malgré la couche à $x=0,3$ qui semble être en limite du domaine plastique.

Pour comparer ces valeurs de déformation bi-axiale à l'écart de paramètre de maille trouvé en HRXRD, on mesure un spectre de diffraction $2\theta-\omega$ sur cet échantillon, voir figure 4.11. L'ensemble des couches faisant $11,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, une mesure face arrière est réalisée pour visualiser le pic du substrat. La mesure HRXRD n'étant pas résolue en profondeur, on ne peut pas directement identifier chacun des pics. Pour ce faire, on réalise une gravure chimique de l'échantillon pour enlever la couche de surface (ouverture de gap + couche à $x=0,3$). On observe la disparition du pic étendu à $2\theta=71,35^\circ$ qui correspond donc à l'ouverture de gap en surface et une diminution de l'intensité du pic à $2\theta=71,4^\circ$ qui est lié aux couches d'une composition en cadmium de 0,3 puisque l'on ne voit plus que

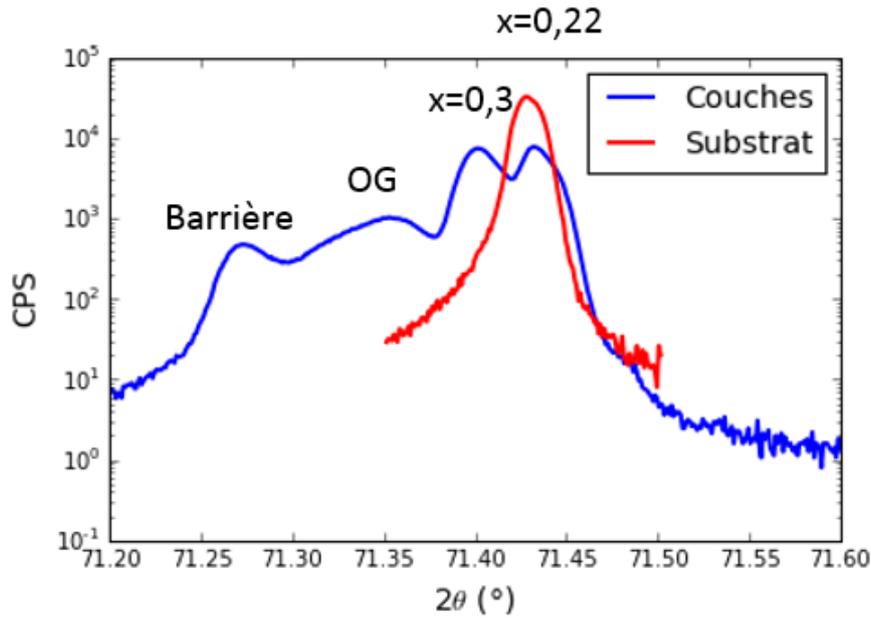


Figure 4.11 – Scan 2θ - ω en face avant (bleu) et face arrière (rouge). Le pic du substrat se cale presque parfaitement avec celui de la couche à $x = 0,22$.

la contribution de la couche enterrée, donc moins intense. Chaque pic est donc identifié et on peut maintenant comparer les valeurs des deux méthodes de mesure : les valeurs

Couche	$x=0,22$	$x=0,3$	OG	Barrière
$\varepsilon_{ }$, via HRXRD (-1.10^{-4})	0,5	3,4	9,5	19,8
$\varepsilon_{ }$, via microdiffraction (-1.10^{-4})	0,9	5,1	na	19,6

de déformation de la couche à $x=0,22$ (moyennée sur la partie proche de la barrière et la partie à déformation nulle) et de la barrière mesurées en microdiffraction correspondent donc quasiment parfaitement avec celles mesurées par HRXRD. Pour la couche $x=0,3$ qui semble avoir atteint la saturation plastique, les valeurs ne sont pas comparables. On mesure cependant par HRXRD une déformation $\varepsilon_{||}$ de seulement $-3,4.10^{-4}$, qui est plus faible que les $-4,3.10^{-4}$ de la limite plastique. On peut donc supposer que le fait d'encapsuler cette couche entre 2 couches très déformées a un effet sur la déformation subit par celle-ci.

L'étude des déplacements individuels des pics selon x et leur dépendance selon la position sur la caméra a donc mis en évidence une contrainte bi-axiale dans les couches étudiées. Elle a pu être comparée à l'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat mesuré en HRXRD, et les valeurs correspondent parfaitement. On a mesuré une forte augmentation de la déformation après un dépôt de passivation, déformation nettement réduite par le recuit. Cette mesure par microdiffraction à l'avantage de pouvoir être réalisée en tout point de l'épaisseur de l'échantillon et ainsi d'obtenir la variation de cette contrainte bi-axiale en fonction de la profondeur dans l'échantillon, ce grâce à quoi on a montré que la contrainte située à l'interface provient de l'interdiffusion des éléments chi-

miques. Cette résolution en profondeur est particulièrement pertinente dans le cas d'une structure bi-spectrale où différentes couches de différents paramètres de mailles sont épitaxiées sur un même échantillon. Elle permet aussi de distinguer, peu importe le nombre de couches, la contrainte dans une couche d'une désorientation de celle-ci, et cela même pour des valeurs extrêmement faibles.

4.2 Cartographies de déplacement

Pour étudier l'influence des différentes étapes technologiques présentées au chapitre 2, on se concentre sur l'analyse des déplacements moyens de l'ensemble des pics, qui représentent une rotation ou désorientation locale de l'échantillon. En plus de ces déplacements, on étudiera la forme des pics de diffraction, dont une modification peut nous renseigner sur une éventuelle plastification. Au final, le but est de rechercher une possible association entre rotation, déformation et plastification de la couche.

Dans un premier temps, on s'intéresse à la série d'échantillons gravés/passivés/recuits puis aux échantillons implantés/recuits. En différenciant ces 2 séries on s'assure de ne pas mélanger les causes de contrainte dans le matériau.

4.2.1 Échantillons gravés

Les échantillons mesurés dans ce paragraphe sont des échantillons EPL dont l'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat est de moins de 0,01 %. Cet accord de maille quasi-parfait assure que les déformations mesurées ne proviennent que des étapes technologiques et pas de la croissance de la couche.

4.2.1.1 Rotation des plans cristallins

Toute rotation locale des plans cristallins induit un déplacement global des pics de diffraction en ce point de mesure (expliqué en section 1.5.2) qui peut être mesurée grâce à l'orientation de la maille cristalline. La matrice d'orientation de la maille, calculée avec le logiciel LaueTools, permet d'extraire les composantes de cette orientation selon les axes x , y et z , et donne ainsi accès à l'orientation de l'axe de croissance [111] de la couche. Pour représenter la rotation de la maille dans le plan de clivage, on calcule la projection de cet axe [111] sur l'axe x . La cartographie de cette projection est présentée sur la figure 4.12(b) et est comparée à la cartographie des déplacements moyens des pics de diffractions selon x . Le zéro de référence est toujours pris sur une image à 50 μm de profondeur dans le substrat, où la contrainte est supposée nulle.

On remarque que ces 2 cartographies sont similaires ce qui prouve donc bien que l'utilisation des déplacements selon l'axe x des pics peuvent servir à caractériser localement cette rotation. On voit de plus que la résolution spatiale est bien plus importante sur la cartographie des déplacements que sur celle de la projection de la direction de croissance. On utilisera donc cette méthode de mesure, qui de plus présente l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre puisque seuls les déplacements selon x sont à mesurer, aucune étape de calcul supplémentaire n'est à effectuer.

Les cartographies de la figure 4.12 montrent donc le même schéma de déplacement des pics aux alentours de la gravure : les coins supérieur et inférieur de la tranchée sont très désorientés. Ce déplacement, et donc cette rotation, a tendance à courber les plans

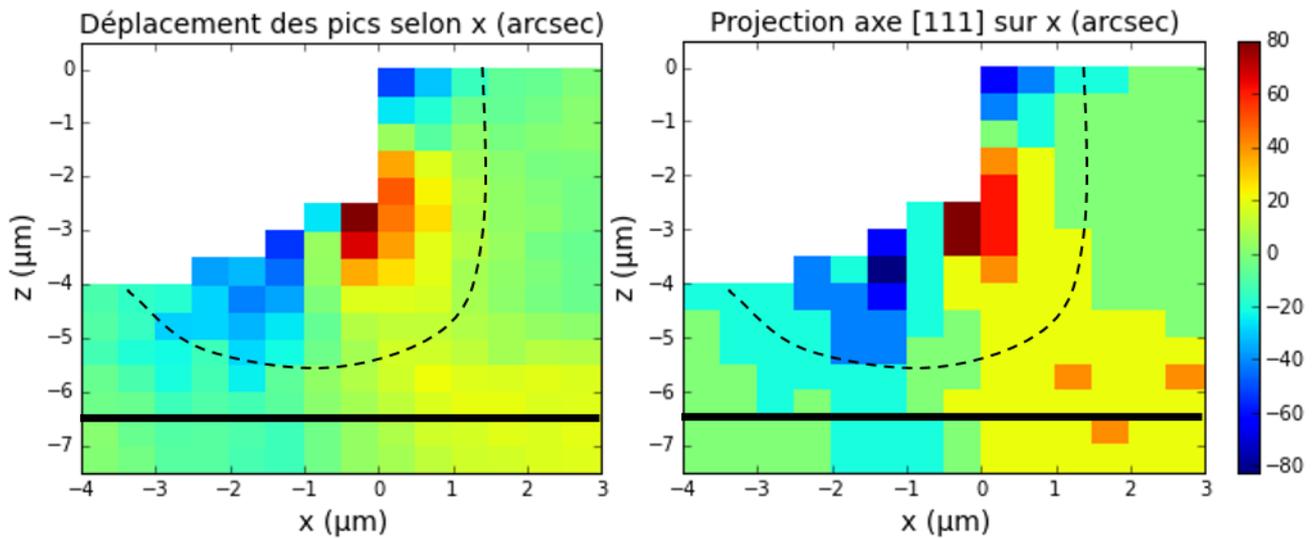


Figure 4.12 – Comparaison des cartographies de déplacement des pics selon x (a) et de la projection de l'axe de croissance [111] sur l'axe x (b). La transition substrat / couche est représentée par le trait noir horizontal.

cristallins proches du flanc de gravure. Au niveau du coin supérieur de la tranchée ceux-ci sont courbés dans le sens antihoraire alors qu'une inversion se produit dans le coin inférieur de la tranchée, où cette fois les plans cristallins sont courbés dans le sens horaire. Au milieu de la tranchée, entre ces 2 rotations, on trouve la présence d'une fibre neutre où les pics ne sont pas déplacés. Cette fibre neutre est également présente au centre de l'arrondi de gravure où l'on revoit apparaître une rotation en sens antihoraire proche du fond de gravure. Ces courbures de plans présentes sur le bord de la gravure s'atténuent au bout de quelques microns et ne sont plus présentes à $2 \mu\text{m}$ du bord. On remarque aussi que la transition entre le substrat et la couche n'est pas visible sans le repère dessiné par dessus : il n'y a pas d'angle de déviation selon x dû à la croissance de la couche bien qu'une forte déformation soit présente à l'interface (cf section 4.1.1.4).

Ce champ de déplacement est typique de nos échantillons gravés : celui-ci, schématisé en pointillés sur la figure 4.12, est concentré sur une zone d'entre $1,5$ et $2 \mu\text{m}$ de large autour de la gravure avec une intensité maximale le long du flanc. Cette observation n'étant pour l'instant réalisée que sur un côté de la gravure, il faut vérifier que ce champ de déplacement est symétrique des deux côtés de la gravure.

4.2.1.2 Symétrie de la gravure

La méthode de mesure décrite dans la section 3.3.2 ne prend en compte qu'un seul des 2 bords de la tranchée. Ceci permet de réduire le temps de mesure mais nécessite que l'effet de la gravure soit symétrique. Pour vérifier cette symétrie, des cartographies de l'ensemble de la tranchée sont réalisées sur quelques échantillons à faible désaccord de maille ($< 0,03 \%$) que l'on peut voir sur la figure 4.13. Les deux cartographies présentées sont caractéristiques de deux types d'échantillons. Le premier (a) se comporte de façon parfait-

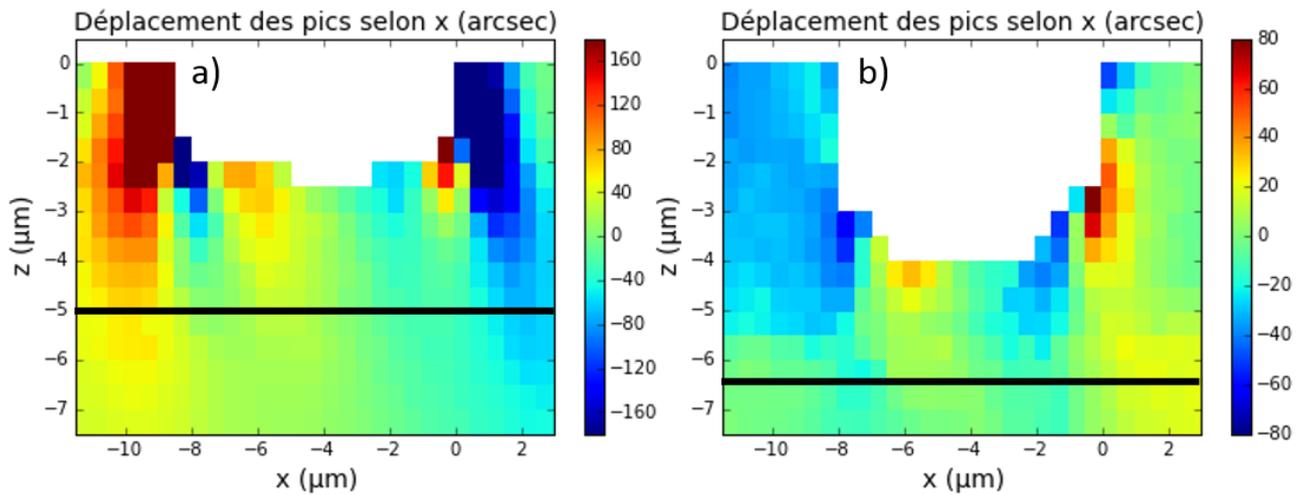


Figure 4.13 – Cartographies de tranchées entières sur 2 échantillons présentant des comportements différents. En (a) l'échantillon est totalement symétrique alors qu'en (b) la partie gauche n'est pas représentative du schéma de déplacement attendu. La transition substrat / couche est représentée par le trait noir horizontal.

tement symétrique et on retrouve des deux côtés de la gravure le champ de déplacement des pics décrit précédemment. On remarque cependant que l'intensité de rotation est plus importante dans ce cas mais de façon similaire entre les bords droits et gauches de la tranchée. Cette cartographie montre qu'un seul bord suffit à décrire totalement l'effet de cette tranchée. La ligne centrale de la tranchée montre bien un déplacement nul.

En revanche, l'échantillon (b) a un comportement asymétrique : le bord droit est identique au champ de déplacement attendu, mais le gauche n'est quant à lui pas déformé de la

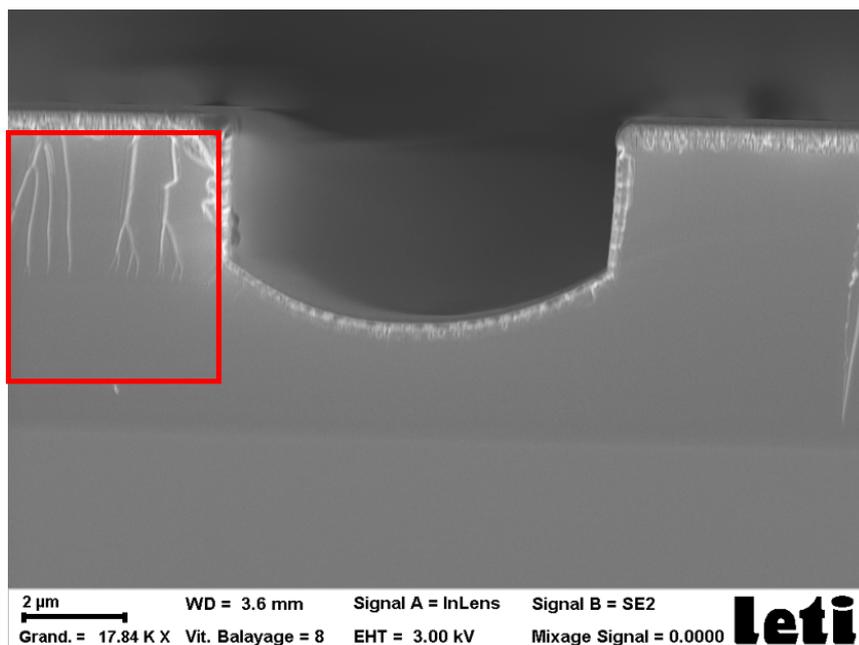


Figure 4.14 – Image MEB d'une tranchée entière. On remarque l'asymétrie de celle-ci due aux défauts de clivage présents dans la couche.

même façon. On retrouve les déplacements inversés au niveau de l'arrondi de gravure mais dès que l'on passe après le flanc de gravure, quasiment toute la couche est déformée, sans variation autour du coin supérieur, ni en s'éloignant latéralement ou en profondeur. On a l'impression de n'avoir qu'un unique bloc rectangulaire avec une déformation homogène à l'intérieur de celui-ci. Une image MEB, figure 4.14, a été prise sur ce même échantillon et on remarque également une asymétrie dans la couche : la partie de droite et toute la zone gravée ne présentent aucun défaut tandis qu'à gauche de la tranchée on voit apparaître des fissures partant de la surface, se propageant vers le substrat et s'arrêtant exactement à la profondeur du flanc de gravure. Ces défauts s'apparentent à des marches créées lors du clivage. L'échantillon étant clivé face arrière pour ne pas abîmer la surface, le substrat et la partie de la couche non gravée sont des matériaux pleins et la création d'un front de clivage n'influe pas sur la qualité de celui-ci. Au contraire, sur les 4 μm de couche gravée, le sens de propagation du front du clivage est important. En effet, si passer d'une couche de 6,5 à 2,5 μm d'épaisseur facilite le bon clivage de l'échantillon, dans le sens inverse, l'augmentation soudaine d'épaisseur peut créer un frein important à la propagation et être associé aux défauts sous forme de marches plutôt verticales que l'on observe dans ce cas. Sur des échantillons de ce type, un seul côté de la tranchée pourra donc être exploitable, celui d'où provient le front de clivage.

Maintenant que l'on a vérifié que l'on pouvait ne se servir que d'un seul bord de la gravure, on peut se concentrer sur le champ de déplacement et la rotation des plans cristallins aux abords de la gravure. L'impact des étapes technologiques et de leurs variantes sur cette rotation va donc être crucial pour comprendre le mécanisme d'apparition de celle-ci.

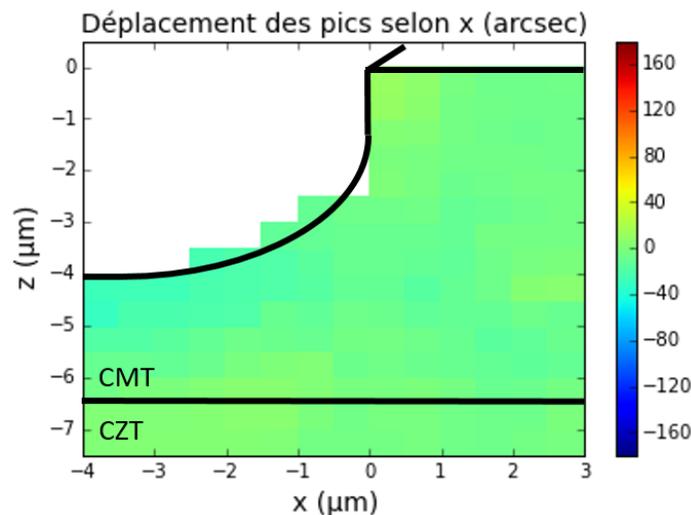


Figure 4.15 – Cartographie des déplacements moyens des pics d'un échantillon non passivé, aucune rotation de l'orientation de la maille n'est ici visible.

4.2.1.3 Influence des étapes technologiques

Le premier échantillon analysé n'a subi que l'étape de gravure. La cartographie de déplacement des pics autour de la tranchée est montrée sur la figure 4.15. L'échelle a été choisie en fonction de la valeur maximale du déplacement mesurée sur l'ensemble des échantillons étudiés pour pouvoir comparer l'impact des étapes entre elles. On voit que dans le cas d'une simple gravure, les déplacements des pics sont négligeables : le maximum au coin supérieur étant d'environ 10 arcsec. On peut donc affirmer que l'étape de gravure par elle-même n'induit aucun champ de déformation dans le matériau. Le fait de créer une surface libre le long du bord de la tranchée n'est pas suffisant pour provoquer une rotation des plans cristallins au voisinage de celui-ci.

Les cartographies de déplacements après les étapes de process suivantes sont représentées sur la figure 4.16. Les deux variantes de passivation, appelées passivation dure et passivation douce, sont mesurées avec ou sans recuit. Ces 4 échantillons montrent des

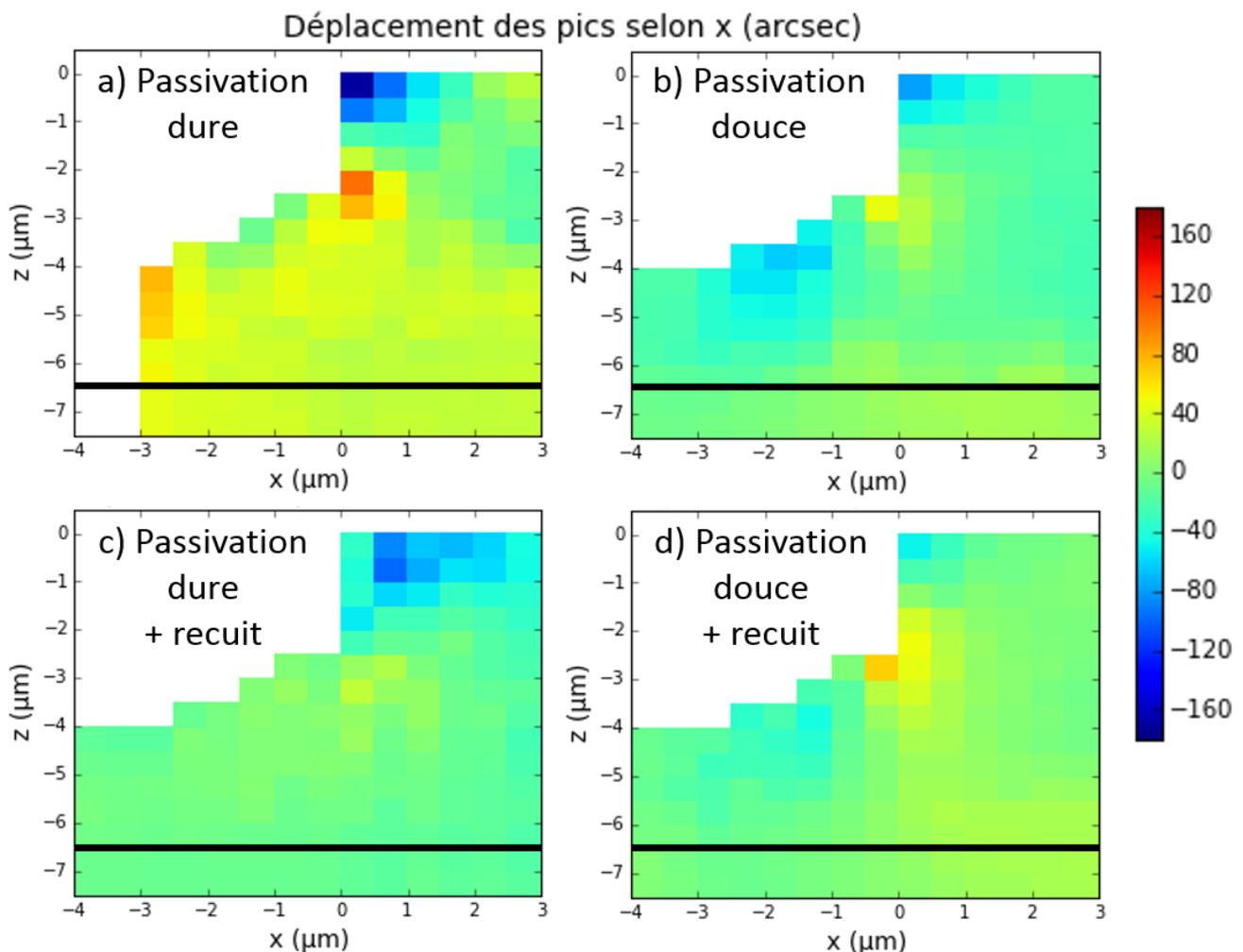


Figure 4.16 – Cartographies des déplacements moyens des pics des échantillons après les étapes technologiques : (a) passivation dure, (b) passivation douce, (c) passivation dure et recuit et (d) passivation douce et recuit. Le même schéma de déplacement est observé sur les 4 graphes avec un effet selon les variantes subies.

déplacements similaires à ceux de la figure 4.12 : deux rotations de sens opposés apparaissent aux coins supérieurs et inférieurs de la tranchée. Ces 4 graphes prouvent donc que l'ajout de la passivation qui déforme les échantillons pleine plaque va induire sur un échantillon gravé une rotation des plans cristallins sur les bords des tranchées, rotation qui reste localisée au niveau des coins de gravure.

Les cartographies a et b de la figure 4.16 représentent des échantillons passivés sans recuit, les effets des deux variantes de passivation sont illustrés ici. On voit clairement un déplacement des pics beaucoup plus faible dans le cas de la passivation douce, et une étendue de ce déplacement plus réduite. Cette variante de passivation induit donc moins de déformation dans le matériau que la passivation dure, la valeur maximum de rotation et l'étendue étant réduites d'environ un facteur 2. Ces deux cartographies montrent donc le rôle crucial des paramètres de dépôt de passivation sur les déformations présentes dans le matériau.

L'effet de l'étape de recuit est visible en comparant le graphe (a) au (c) et le (b) au (d). On voit clairement une diminution de l'intensité de déplacement des pics d'un facteur 2 après le recuit sur les deux échantillons. Le recuit réduit donc considérablement la rotation des plans cristallins induite par le dépôt de passivation : le schéma de déplacement est toujours présent mais bien moins intense.¹

4.2.1.4 Forme des pics

Après avoir vu ces déplacements liés à une rotation des plans, la forme des pics est étudiée dans le but de corrélérer le déplacement des pics avec leur forme. On retrace donc les cartographies précédentes avec la forme d'un des pics de diffraction en chaque point de mesure. Parmi les 12 pics, on choisit arbitrairement un pic direct, le 10 6 0 et on obtient les cartographies des figures 4.17 et 4.18 en représentation logarithmique pour mettre en valeur la déformation des pics. La première représente la cartographie de l'échantillon avec la passivation dure avant recuit, qui contient le champ de déformation le plus important. Les deux principales zones de déformation vues sur la figure 4.16(a) sont clairement visibles sur le bord de la gravure.

Dans le coin supérieur, le pic est extrêmement déformé : sa largeur à mi-hauteur est augmentée d'un facteur 2 et son intensité maximale chute d'un facteur 6 par rapport à ce même pic proche de l'interface. De plus, sa forme n'est plus ronde mais semble fragmentée tout autour de ce coin. Ces variations dans la forme du pic sont une preuve d'une déformation plastique du matériau et l'on voit qu'elle s'étend sur les $1,5 \mu\text{m}$ autour du flanc de gravure. Ainsi, cette variante de passivation induit une plastification locale de la couche aux alentours du flanc de gravure et impose donc une valeur de déformation suffisante pour dépasser le seuil de la transition plastique dans le HgCdTe, située aux alentours de 5.10^{-4} [4].

1. Seul subsiste une interrogation au niveau du coin inférieur de gravure de l'échantillon (d), où l'on voit une légère augmentation par rapport à l'échantillon sans recuit.

Dans le coin inférieur de gravure, on remarque une rotation et un élargissement du pic, qui expliquent le déplacement en sens opposé, mais on ne voit pas de perte d'intensité ni d'éclatement. La transition dans le domaine plastique n'est ici plus aussi nette que dans le coin supérieur, ce qui est en accord avec des valeurs de déplacement des pics qui sont environ 1,5 fois moins grandes. Au bilan, on voit que les zones de forte rotation sont superposées aux zones plastifiées.

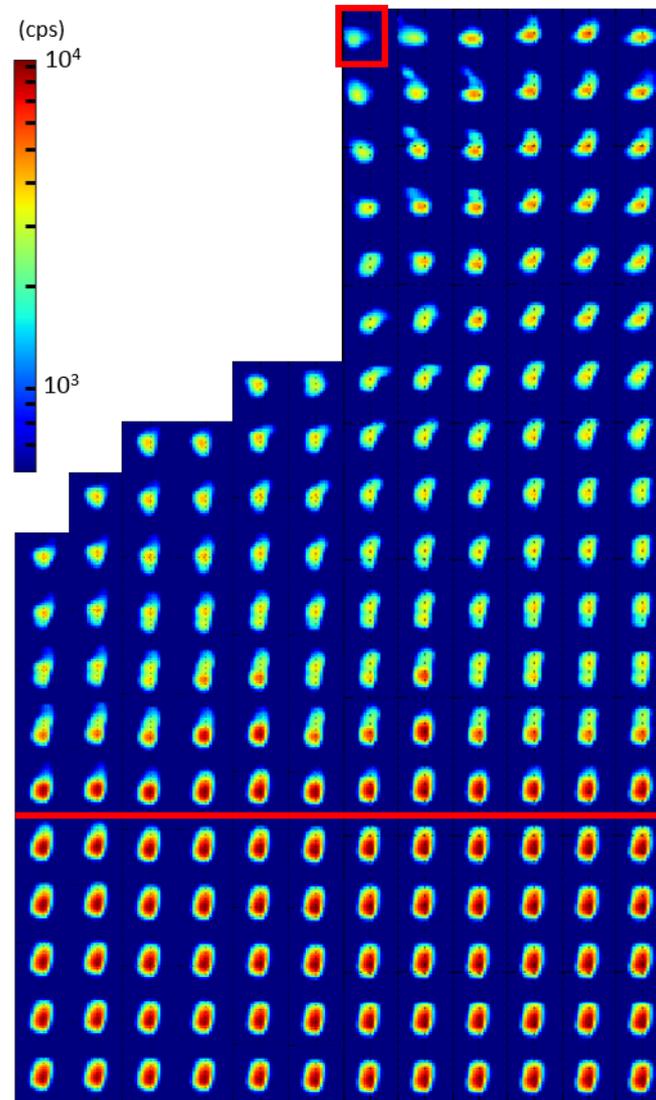


Figure 4.17 – Cartographie de la forme du pic 10 6 0 sur l'échantillon passivé avec la variante dure sans recuit, un point est pris tous les $0,5 \mu\text{m}$. Le pic encadré correspond à celui utilisé pour la figure 4.19. L'interface substrat / couche est représentée par le trait horizontal.

La figure 4.18 montre les cartographies de la forme du même pic 10 6 0 pour les échantillons passivés avec la variante douce (a) et sans aucune passivation (b). Si on compare l'effet de la passivation dure (figure 4.17) et de la passivation douce (figure 4.18), on remarque une déformation des pics très différente pour la passivation douce : seuls les pics le long du flanc semblent être déformés plastiquement, les points voisins à droite, à $0,5 \mu\text{m}$, sont eux très peu déformés. De même en profondeur dans la couche où on ne voit aucune déformation du pic au niveau du coin inférieur de gravure. Il y a donc bien une

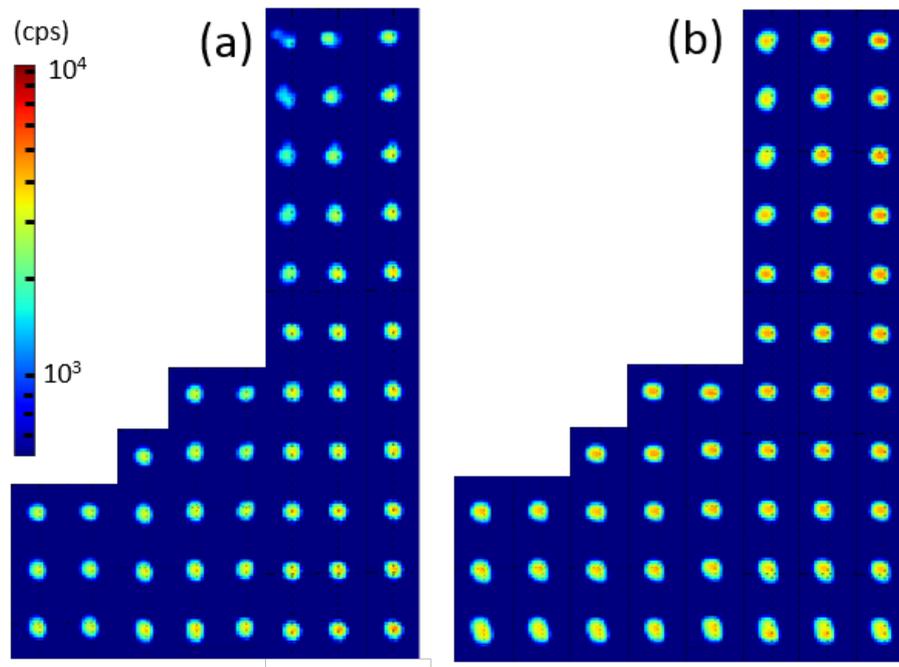


Figure 4.18 – Cartographie de la forme du pic 10 6 0 sur l'échantillon passivé avec la variante douce sans recuit (a) et non passivé (b), un point est pris tous les $0,5 \mu\text{m}$.

déformation plastique après la passivation dans les deux cas mais qui est beaucoup plus importante et étendue suite à la passivation dure. Ceci prouve donc encore une fois le rôle des paramètres de dépôt de la passivation sur la création de contrainte dans la couche.

Sur l'échantillon (b) on ne voit par contre aucune déformation des pics quelque soit le point de mesure considéré, même le point au sommet du coin de gravure se comporte de manière similaire (intensité, forme, pas d'éclatement) à l'ensemble des points de la cartographie. Là encore, en comparant à la cartographie de la figure 4.15, les résultats sont cohérents et montrent qu'un échantillon sans passivation ne subit ni rotation ni déformation.

On va maintenant s'intéresser à l'effet du recuit. Pour cela, la forme du pic du sommet du coin de gravure est comparée avant et après recuit sur la figure 4.19. Le pic (a) est extrait de la cartographie de la figure 4.17 et représente la forme du pic avant recuit. Le pic (b) correspond lui à l'échantillon après recuit. On voit très clairement l'effet de cette étape sur la forme de ce pic : sa largeur à mi-hauteur est réduite de plus d'un facteur 2, on retrouve une forme ronde et il n'est plus éclaté. Le pic de l'échantillon (b) est caractéristique d'un matériau bien cristallisé. Ainsi, l'étape de recuit a un effet guérisseur sur le matériau étant donné qu'il peut localement recristalliser un échantillon précédemment déformé de façon plastique. Cependant on aperçoit sur l'échantillon (b) une zone très peu intense sur la gauche du pic qui pourrait correspondre à un écho ou une mémoire de la précédente déformation plastique : le recuit permet donc bien une recristallisation mais celle-ci est partielle.

Il est à noter que des mesures TEM ont été effectuées au niveau du bord de gravure sans

voir aucune dislocation. L'épaisseur de la lame élaborée pour l'observation étant de 100 nm, on peut seulement affirmer qu'il y a une densité de dislocations inférieure à 10^{10} cm^{-2} . Ceci renforce une fois de plus la sensibilité de notre méthode de mesure puisque la plastification locale de l'échantillon est clairement visible avec notre technique.

L'analyse conjointe de la rotation des plans cristallins et de la déformation des pics de diffraction montre une très forte corrélation entre les cartographies de déplacement et de la forme des pics. Celles-ci ont révélé les effets des étapes de gravure, passivation et recuit sur le matériau. La gravure n'a en elle-même aucun effet sur une rotation ni déformation mais la création d'une surface libre va permettre à la passivation d'induire une forte rotation et déformation aux alentours de cette gravure. Cette zone de déformation, d'environ $1,5 \mu\text{m}$ de large, peut être le lieu d'une plastification de la couche de CMT plus ou moins intense et étendue selon les paramètres de dépôt de la passivation. Enfin, suite à l'étape de recuit, la rotation dans cette zone semble plus faible et la déformation plastique guérie localement.

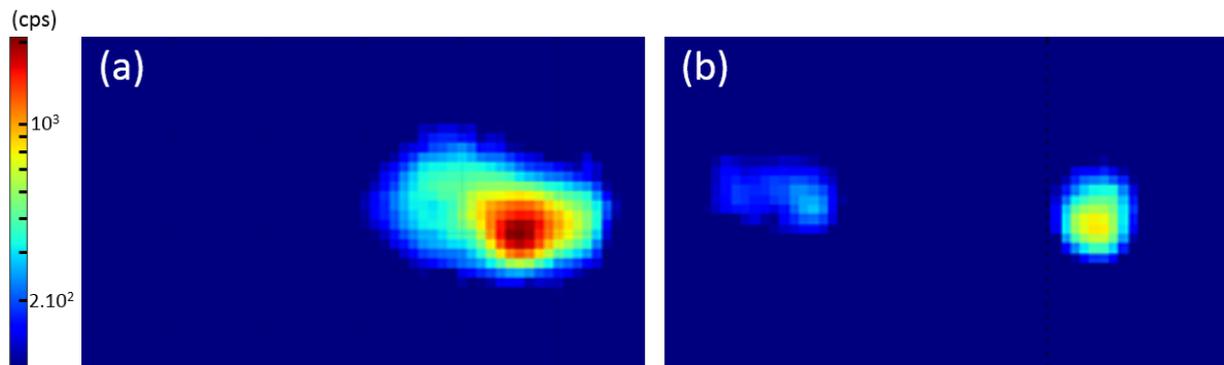


Figure 4.19 – *Forme du pic 10 6 0 au niveau du sommet du coin de gravure pour des échantillons passivés avec la variante dure avant (a) et après (b) recuit.*

4.2.2 Modélisation de la rotation des plans cristallins

Pour comprendre en détail le mécanisme de rotation des plans cristallins aux abords des flancs de gravure, on va essayer de simuler les étapes de gravure et de passivation, pour voir leur impact, notamment au niveau de la surface libre créée où se concentrent les rotations. L'analyse couplée des déplacements individuels et moyens des pics, nous renseignant sur une contrainte bi-axiale et une rotation des plans, permettra de proposer un modèle sur l'état de contrainte globale dans le matériau.

4.2.2.1 Simulation Comsol

Le logiciel Comsol permet, grâce à la méthode des éléments finis, de simuler des états de contraintes et champs de déformations dans des matériaux aux propriétés mécaniques et thermiques connues [85]. On va dans notre cas vouloir modéliser l'effet du dépôt, à une température d'environ 80°C , d'une couche de passivation sur un échantillon gravé après

sa redescende à température ambiante. Les principales causes de déformations que l'on simule sont les différences de coefficients élastiques et de dilatation thermique entre la passivation et la couche de CMT. Ces coefficients sont connus pour le CMT [28, 51] mais ne sont pas déterminés pour la couche de passivation. On procède donc à une simulation qualitative, en fixant arbitrairement les coefficients dans la passivation. La figure 4.20 montre une simulation du champ de déplacement selon x au niveau de la tranchée.

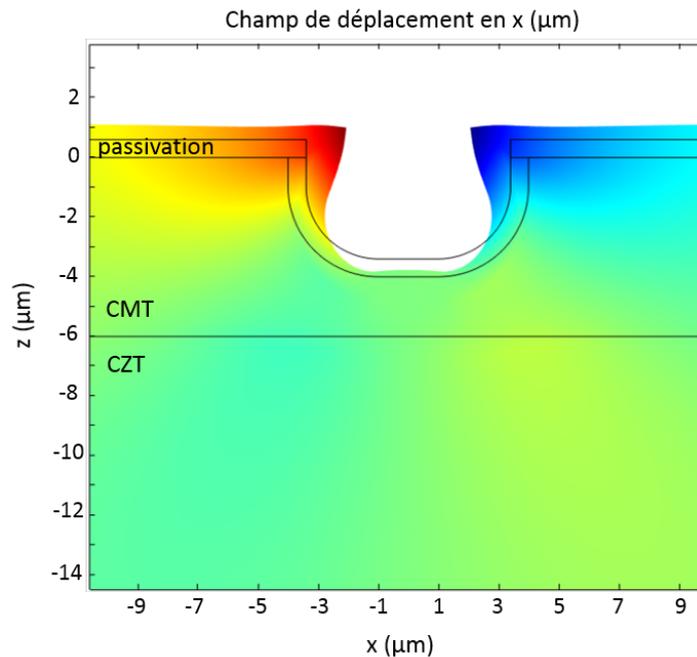


Figure 4.20 – Simulation qualitative via Comsol du champ du déplacement en x du matériau autour d'une tranchée gravée après le dépôt d'une couche de passivation. L'échelle n'est pas représentée car les propriétés mécaniques et thermiques de la passivation ne sont pas connues, on ne peut donc pas quantifier ce déplacement.

Même avec cette modélisation simpliste et sans connaître les valeurs des coefficients élastiques et de dilatation thermique de la couche de passivation, on retrouve le fait que les flancs de gravure soient courbés vers l'intérieur de la tranchée, avec la plus forte intensité dans le coin supérieur et s'atténuant selon les axes x et z. La rotation des plans cristallins que l'on observe en microdiffraction est donc cohérente avec cet effet mécanique sur le matériau. La rotation en sens opposé au niveau du coin de gravure inférieure n'est cependant pas visible sur cette simulation. Celle-ci semble donc provenir d'une désorientation de l'échantillon sans déplacement de matière.

4.2.2.2 Cartographie de la contrainte bi-axiale

Pour finir, on peut également comparer la rotation des plans cristallins avec la contrainte bi-axiale subie par le matériau dans le but de détailler l'état de contrainte global dans l'échantillon. On applique la méthode de mesure définie en section 4.1.1.1 pour calculer la déformation bi-axiale en tout point de la cartographie de l'échantillon gravé et passivé avec

la variante douce sans recuit, et on obtient la figure 4.21(b).

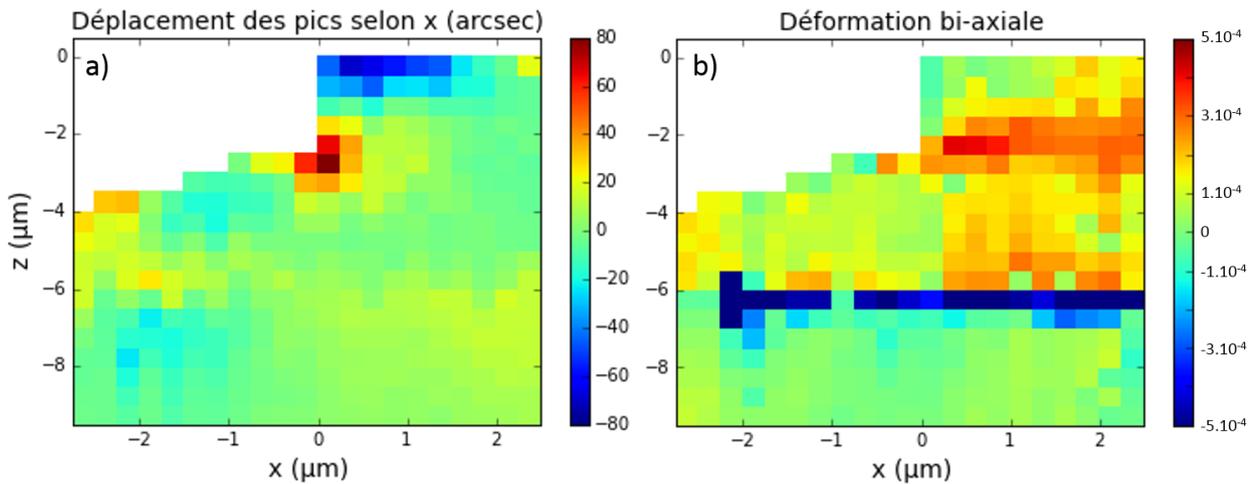


Figure 4.21 – Cartographie du déplacement des pics selon x (a) et de la déformation bi-axiale (b) sur l'échantillon avec la variante de passivation douce, non recuit.

Sur la cartographie de la déformation, on observe tout d'abord que l'on a bien une déformation nulle dans tout le substrat. On voit ensuite une très forte valeur négative au niveau de l'interface pour presque l'ensemble des lignes mesurées, on repère donc bien l'effet de gradient d'interdiffusion sur cet échantillon. En passant dans la couche, dans la partie non gravée loin du flanc, on voit une forte déformation mais pas de rotation. On trouve une déformation bi-axiale moyenne d'environ 2.10^{-4} , qui est du même ordre de grandeur que pour la mesure sans effet de gravure (figure 4.7).

En se rapprochant du flanc de gravure, cette déformation diminue au niveau de la surface, pour avoir une valeur nulle dans le coin supérieur de gravure. Or, c'est dans cette zone que l'on observe les très fortes rotations des plans après passivation. L'introduction d'une rotation dans la structure cristalline du matériau semble donc relâcher totalement sa déformation bi-axiale. Cette observation n'est par contre pas valable au niveau du coin inférieur de gravure où l'on voit une augmentation simultanée de la déformation et de la rotation. Cependant la simulation Comsol (figure 4.20), montre qu'il n'y a pas de champ de déplacement dans cette zone : la rotation observée n'est pas liée à une surface libre, ce qui ne permet donc pas au matériau de relâcher une contrainte.

On remarque enfin une séparation nette entre les zones gravées et non gravées de l'échantillon. Dans la zone gravée, le niveau moyen de déformation est bien plus faible, d'environ 1.10^{-4} : on retrouve ainsi la valeur de déformation de l'échantillon avant la passivation. Le fait d'avoir une couche de plus faible épaisseur semble donc réduire la valeur de contrainte bi-axiale subie par le matériau.

Finalement on peut proposer un modèle de l'état de contrainte dans nos échantillons gravés et passivés. Une contrainte bi-axiale est présente dans la zone non gravée, à plus de $2 \mu\text{m}$ du flanc de gravure, liée à l'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat.

Cette contrainte peut être intensifiée après le dépôt de la couche de passivation qui ajoute un état de contrainte supplémentaire. Au niveau du flanc de gravure, la passivation déposée sur la surface libre crée courbe les plans cristallins vers l'intérieur de la tranchée avec une intensité maximale au niveau du coin supérieur et s'atténuant en profondeur. Cette rotation introduite permet au matériau de totalement relâcher sa contrainte bi-axiale mais induit une plastification locale de l'échantillon. La contrainte introduite par la passivation n'est donc pas similaire sur une zone non gravée, où elle renforce la contrainte bi-axiale présente, et sur un flanc de gravure, où elle plastifie le matériau en courbant ses plans de façon non bi-axiale. Enfin la zone du fond de gravure semble être protégée de ces deux introductions de contraintes.

4.2.3 Échantillons implantés

Suite aux résultats obtenus lors de l'analyse des étapes de gravure, passivation et recuit, l'effet de l'étape d'implantation est étudié séparément pour ne pas être influencé par des déformations venant des précédentes étapes. Dans cette étude, les échantillons ont été réalisés par EJM et comportent un écart de paramètre de maille couche / substrat entre 0 et 0,02 %.

4.2.3.1 Dommages dûs à l'implantation

L'étape d'implantation est connue pour créer des défauts dans le matériau suite à l'insertion des dopants dans la couche [59]. La figure 4.22(a) - couche de CMT implantée à 360 keV avec une dose de 2.10^{15} at.cm⁻² d'ions antimoine - illustre ces défauts avec une image en microscopie électronique à balayage en transmission en champ clair (BF-STEM) corrélée avec le profil SIMS d'antimoine.

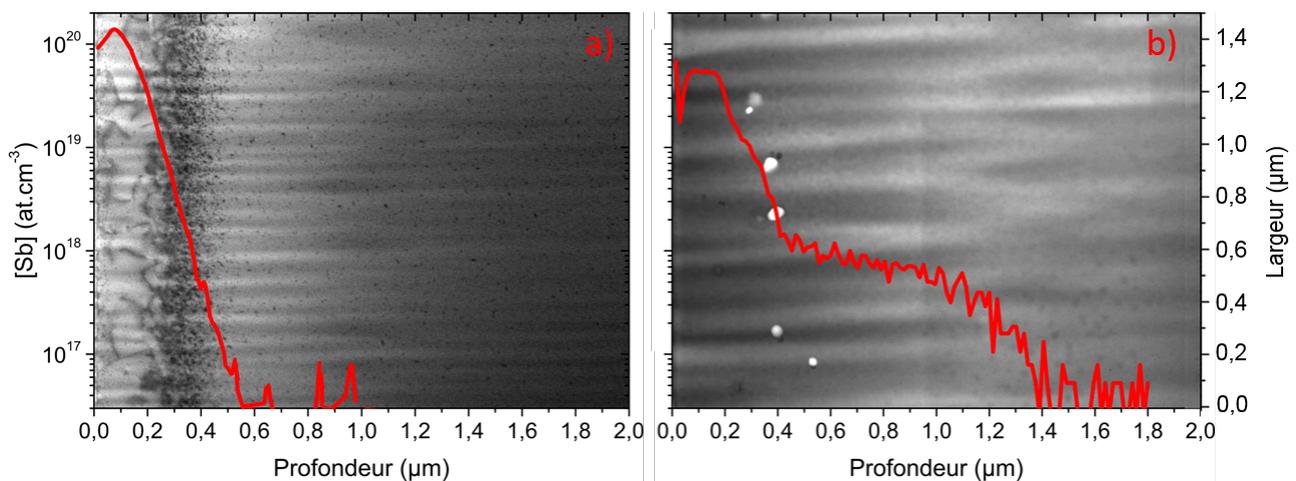


Figure 4.22 – Image BF-STEM d'une couche de CMT implantée à 360 keV avec une dose de 2.10^{15} at.cm⁻² d'ions antimoine sans recuit (a) et après un recuit d'activation d'1 h (b). La concentration d'antimoine est mesurée par SIMS et tracée sur l'image. Figure tirée de la thèse de Clément Lobre [59].

On voit sur l'échantillon (a) sans recuit que les dommages liés à l'implantation d'antimoine se concentrent sur les 0,4 premiers microns de la couche, profondeur au-delà de laquelle l'antimoine n'est plus présent. L'implantation d'antimoine s'accompagne de 2 zones distinctes de défauts, la première entre 0 et 0,25 μm composée de longues boucles de dislocations, et la seconde entre 0,25 et 0,4 μm composée de boucles de dislocations très courtes et avec une densité bien plus importante. Après un recuit d'1 h (b), on voit la diffusion de l'antimoine dans la couche sur le profil SIMS, qui s'accompagne par la suppression des zones de défauts vues avant recuit. De façon similaire avec les mesures de microdiffraction, le recuit a le même effet et guérit la déformation plastique dans l'échantillon. ²

Les échantillons utilisés en microdiffraction ont quant à eux une dose d'implantation d'antimoine 10 fois plus faible de 2.10^{14} at.cm^{-2} et le recuit effectué est allongé à 5 h. La couche de CMT faisant 5 μm , ce recuit de 5 h permet de diffuser l'antimoine sur la moitié de la couche, la diffusion s'étendant entre 2 et 2,5 μm dans ce cas, voir figure 2.9. On réalise à l'aide d'un masque spécifique non pas une zone d'implantation pleine plaque, mais des lignes d'implantation pour pouvoir effectuer des cartographies du même type que sur les échantillons gravés.

Comme mentionné précédemment, on ne peut pas se repérer visuellement sur ces échantillons puisqu'il n'y a pas de gravure et que les zones d'implantation ne se distinguent pas sur une vue en coupe, les cotations précises du masque de lithographie permettent cependant de se placer aux positions théoriques des lignes implantées. Pour vérifier la position exacte de ces zones, on positionne le faisceau 0,5 μm sous la surface et on réalise une ligne horizontale. On remarque sur cette ligne une chute de l'intensité de diffraction sur une largeur de 8 μm , que l'on peut voir distinctement sur les figures 4.23(a) et (b), qui correspond à la largeur de la ligne implantée. Cette chute d'intensité au niveau de la ligne implantée est liée aux défauts introduits lors de l'étape d'implantation et on est ainsi sûr du positionnement de l'échantillon.

Sur l'échantillon avant recuit (a), cette chute d'intensité est en parfait accord avec la figure 4.22 où l'on voyait une zone de 0,25 μm très fortement endommagée puis une seconde de 0,25 à 0,4 μm comportant moins de défauts. Ces défauts d'implantation impliquent donc une perte d'intensité de diffraction d'environ un facteur 10, ce qui prouve la très mauvaise cristallinité de la couche dans cette zone. L'intensité dans le reste de la couche est constante, aucun ion antimoine n'étant présent au-delà de 0,5 μm .

L'échantillon après recuit (b) présente lui aussi une chute d'intensité sur les 8 μm de la ligne implantée mais elle est environ 5 fois plus faible qu'avant recuit (les échelles d'intensités ne sont pas identiques entre les deux échantillons) et illustre bien l'effet guérisseur du recuit. Le recuit induit également une chute d'intensité d'environ 10 % jusqu'à une profondeur de 2,5 μm qui correspond à la profondeur de diffusion de l'antimoine. Cependant, cette chute d'intensité se produit principalement selon l'axe vertical en s'atténuant latéralement petit à petit (schématisée par la ligne en pointillés sur la figure 4.22(b)) alors que

2. Des agrégats d'antimoine d'une taille de l'ordre de 10 nm, points blancs sur la figure, apparaissent cependant, liés à des cavités dans le matériau [59].

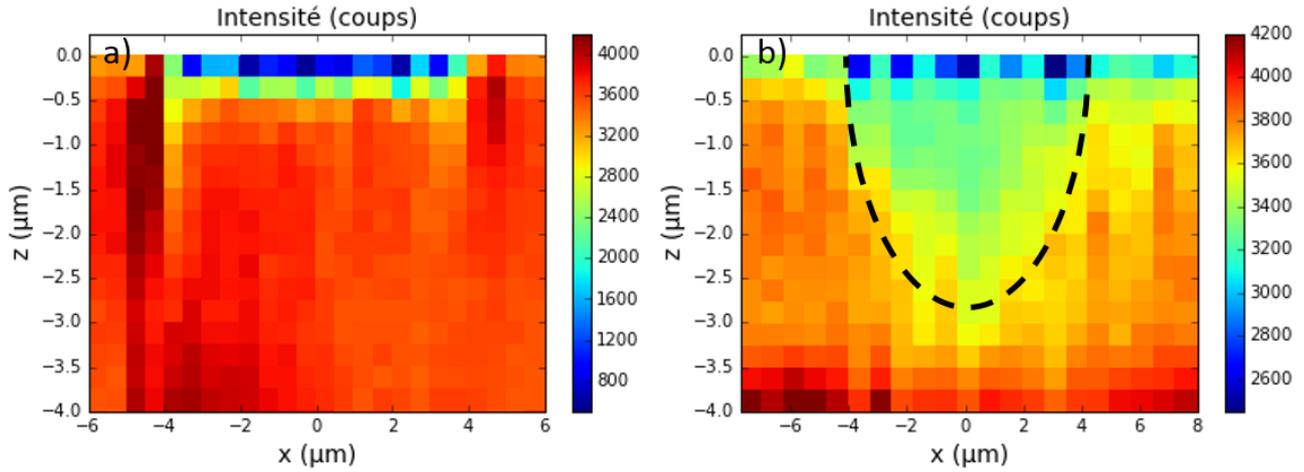


Figure 4.23 – Cartographie de l'intensité du pic 8 10 -2 sur les échantillons implantés à 360 keV avec une dose de 2.10^{14} at.cm⁻² d'antimoine sans recuit (a) et après un recuit de 5 h (b). Le centre de la ligne implantée correspond au 0 selon l'axe x. La ligne en pointillés représente la zone implantée.

l'on peut légitimement s'attendre à une diffusion isotrope de l'antimoine. Par ailleurs, l'antimoine implanté est actif électriquement par substitution en site tellure et comme ces deux éléments ont un numéro atomique voisin (respectivement $Z = 51$ et 52), on obtient que la différence d'intensité de diffraction de HgCdTe entre une zone implantée et non implantée est d'environ 2.10^{-5} %, qui est totalement négligeable. ³

Cette chute d'intensité ne semble donc pas révéler la diffusion de l'antimoine mais plutôt la présence de défauts cristallins résiduels qui sont de densité trop faible pour être visible sur les images TEM. La microdiffraction offre donc un outil précieux de visualisation en 2D des dislocations résiduelles, même de faible densité. La répartition de ces dislocations semble indiquer qu'elles proviennent d'un déplacement des dislocations créées lors de l'implantation, induit par le recuit et qu'un mécanisme (peut être basé sur la minimisation énergétique de la surface de séparation avec la zone sans dislocations) est à l'œuvre et rend ce déplacement principalement vertical. Il pourrait être intéressant d'aller plus loin en étudiant l'évolution de cette zone 2D pour différents recuits et doses d'implantation. En particulier, on pourrait corréler cette zone 2D avec la dynamique de diffusion de l'antimoine sous recuit et voir si sa localisation est identique à la zone de chute d'intensité de diffraction ou bien s'étend au-delà de celle-ci.

3. Les facteurs de diffusion atomique de l'antimoine et du tellure sont proches : $f_{Sb} = 50,23$ et $f_{Te} = 51,42$ à 19 keV, énergie du pic 8 10 -2. L'intensité de diffraction est directement proportionnelle au facteur de structure du cristal :

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad (4.6)$$

Le pic 8 10 -2 vérifiant $h+k+l=4n$, le facteur de structure s'exprime par :

$$\begin{cases} F_{HgCdTe} = 4((1-x)f_{Hg} + xf_{Cd} + f_{Te}) \\ F_{HgCdTe:Sb} = 4((1-x)f_{Hg} + xf_{Cd} + (1-y)f_{Te} + yf_{Sb}) \end{cases} \quad (4.7)$$

avec x et y les compositions respectives en cadmium et antimoine ($f_{Hg} = 78,61$ et $f_{Cd} = 46,99$ à 19 keV). La concentration d'antimoine implantée étant de l'ordre de 10^{18} at.cm⁻³, on a $y \approx 10^{-5}$.

La forme des pics de diffraction est ensuite étudiée au niveau de la ligne d'implantation pour la comparer avec la chute de l'intensité de diffraction. La forme du pic direct $8 \cdot 10^{-2}$ est donc représentée dans les 2 cas, avant et après recuit, sur la figure 4.24. On observe tout d'abord sur l'échantillon non recuit (a) que l'on retrouve la chute d'intensité juste sous la surface. On distingue de plus une déformation du pic aux abords de la limite d'implantation, qui n'est pas présente au centre de la ligne malgré la perte d'intensité. Ces déformations peuvent s'expliquer par la rupture entre une zone parfaitement cristalline et une zone endommagée par l'implantation, le matériau doit donc adapter sa maille pour lisser cette transition abrupte. La forme de ce pic montre donc une plastification supplémentaire aux bords de la zone d'implantation, capable de perturber la recombinaison des porteurs en limite d'implantation.

La chute d'intensité dans le cas de l'échantillon (b) n'est pas visible à cause de l'échelle logarithmique utilisée pour apprécier la zone proche de la surface avant recuit. Les défauts introduits lors de l'étape d'implantation étant éliminés grâce à ce recuit, on n'observe plus aucune déformation du pic aux alentours des bords d'implantation. On ne voit pas non plus de déformation en profondeur due à la diffusion de l'antimoine, celui-ci est donc parfaitement incorporé à la maille de HgCdTe. Une fois encre, le recuit, en plus de ces

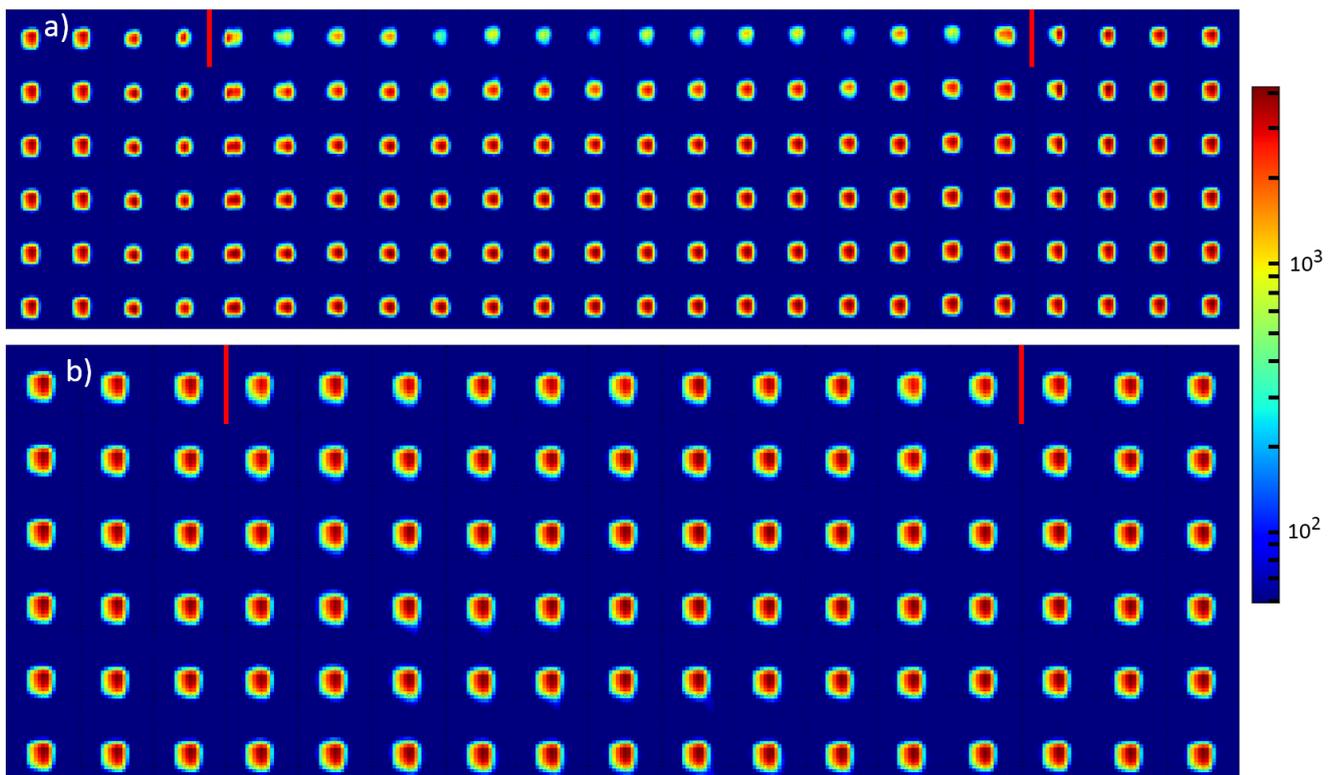


Figure 4.24 – Cartographies de la forme du pic $8 \cdot 10^{-2}$ sur les échantillons implantés à 360 keV avec une dose de $2 \cdot 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ d'antimoine sans recuit (a) et après un recuit de 5 h (b). Les limites de la ligne d'implantation sont repérées par les traits rouges. Un point est pris tout les $0,25 \mu\text{m}$ verticalement et tout les $0,5$ et $0,75 \mu\text{m}$ horizontalement, respectivement pour les échantillons (a) et (b).

caractéristiques de diffusion et d'activation des dopants, permet de guérir la zone plastique précédemment introduite.

4.2.3.2 Orientation de la maille

De façon similaire aux sections 4.2.1.3 et 4.2.1.4, les déplacements des pics sont étudiés pour compléter les cartographies de forme des pics. La figure 4.25 illustre ces déplacements selon l'axe x. On voit sur l'échantillon sans recuit (a) un déplacement, et donc une rotation des plans cristallins, au niveau des bords d'implantation. Ceci est donc bien cohérent avec la cartographie de la figure 4.24(a) où l'on voyait une forte déformation aux limites de la zone implantée. On peut rajouter que cette déformation pour accorder les 2 zones du matériau s'accompagne par une courbure et une rotation du cristal. L'intensité de cette dernière est comparable à celle observée au niveau de la gravure pour l'échantillon (b) de la figure 4.16 (passivation douce sans recuit) et n'est donc pas négligeable. De plus, même si les défauts dans ce cas sont concentrés sur les 0,25 premiers microns, la rotation se propage sur environ $2\ \mu\text{m}$ en profondeur. On peut donc conclure que l'étape d'implantation d'antimoine endommage très fortement la couche juste sous la surface, sans pour autant induire de rotation du cristal, mais que ces défauts créent un zone de déformation étendue aux alentours des limites d'implantation.

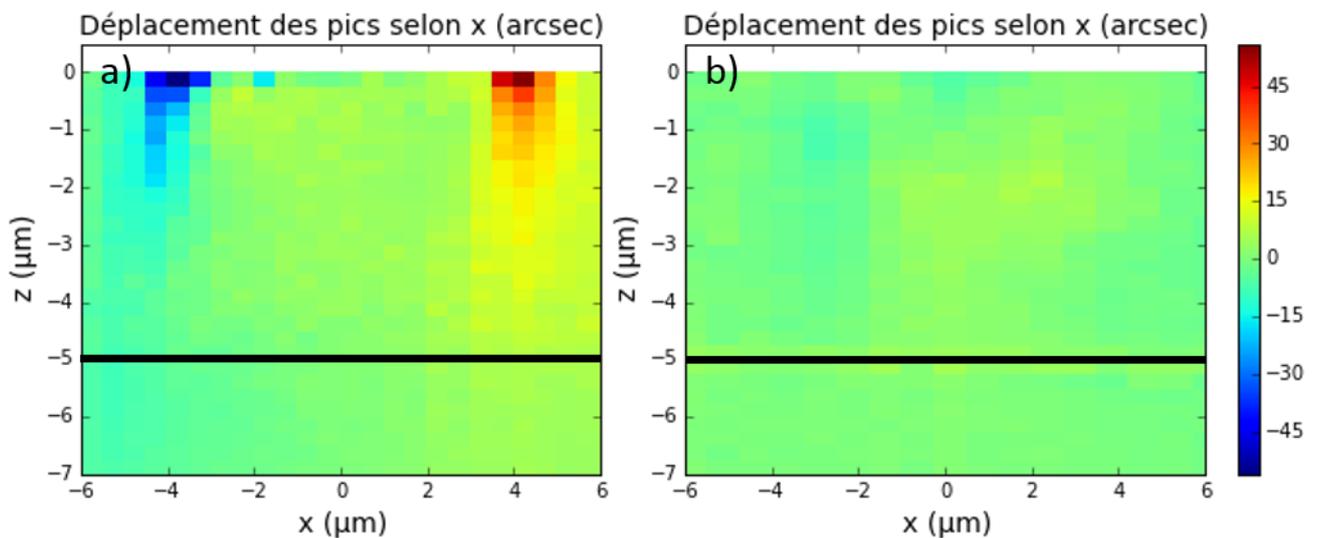


Figure 4.25 – Cartographies des déplacements moyens des pics des échantillons implantés à 360 keV avec une dose de $2.10^{14}\ \text{at.cm}^{-2}$ d'antimoine sans recuit (a) et après un recuit de 5 h (b). La ligne implantée se situe entre -4 et $4\ \mu\text{m}$.

L'effet du recuit est lui visible sur l'échantillon (b) : aucune rotation n'est plus présente ici. La diffusion de l'antimoine suite au recuit permet bien de supprimer le passage brutal d'un matériau implanté et endommagé à un matériau parfaitement cristallin. Le seul effet qui subsiste après le recuit est la chute d'intensité de diffraction montrée sur la figure 4.23 qui semble liée à la présence de défauts d'implantation ayant migré suite au recuit.

4.3 Conclusion

Ce chapitre a donc mis en avant l'étude des déplacements des pics selon l'axe x et de leur forme, sans prendre en compte le déplacement selon l'axe y . Ceci a permis d'analyser les images de diffraction sans correction supplémentaire que celles discutées au chapitre 3. Les résultats obtenus ont d'abord permis de mettre en évidence une contrainte bi-axiale puis d'étudier les effets des différentes étapes technologiques.

L'analyse des déplacements individuels des pics de diffraction a permis de développer une méthode d'analyse de contrainte résolue en profondeur et de remonter à l'évolution d'une contrainte bi-axiale sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Cette contrainte bi-axiale montrée dans les échantillons étudiés est due à l'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat. Une très bonne corrélation entre cette mesure et celle en HRXRD est obtenue dans tous les échantillons. Ceci a permis d'étudier une structure bi-spectrale et de se rendre compte que les différents paliers de composition de cadmium sont directement reliés à la contrainte mesurée. Dans le cas d'un échantillon avec un écart de paramètre de maille suffisamment important, il y a une déformation plastique et l'hypothèse de déformation bi-axiale ne peut plus être utilisée. L'effet du dépôt de passivation a également montré l'introduction d'une forte contrainte bi-axiale, de manière très dépendante des paramètres de dépôt.

Par la suite, l'analyse conjointe des cartographies de déplacement et de forme des pics, ont montré une très forte corrélation entre les deux types de cartographies. Ainsi, cela prouve le lien entre rotation des plans cristallins et déformation plastique, la première, si elle est trop intense, conduisant à la seconde. On a vu que l'étape de gravure en elle-même n'a pas d'effet sur une rotation des plans cristallins. Par contre, l'étape de passivation sur un échantillon gravé induit une rotation des plans cristallins aux alentours de cette gravure, jusqu'à 160 arcsec dans le coin supérieur sur une zone de $1,5 \mu\text{m}$ de large. Cette rotation s'accompagne par une plastification de la couche dans cette zone très déformée, qui peut être partiellement guérie suite à un recuit. Les paramètres de dépôt de cette passivation jouent un rôle crucial dans l'apparition de cette rotation puisque l'intensité de déviation peut aller du simple au double entre 2 variantes de passivation.

Le lien entre la contrainte bi-axiale et la rotation des plans cristallins dans l'échantillon a pu être effectué et on a montré qu'une rotation des plans liée à la surface libre due à la gravure permet au matériau de totalement relâcher sa contrainte bi-axiale. Au contraire, sans surface libre, une rotation des plans peut être associée à une augmentation de la contrainte.

Enfin l'étape d'implantation montre une rotation identique sur les bords des motifs implantés, qui est une fois de plus guérie à la suite du recuit d'activation. De plus, nous avons obtenu une cartographie 2D de la répartition des défauts d'implantation après recuit qui montre une diffusion en profondeur anisotrope de ceux-ci.

Déplacements des pics selon l'axe y : effet de la surface de clivage

L'analyse des déplacements des pics de diffraction selon l'axe x a donc montré la présence d'une contrainte bi-axiale dans les échantillons, due à l'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat, et une rotation des plans cristallins aux alentours de la gravure. Cette rotation, induite par le dépôt de passivation, n'est présente que sur le flanc de gravure et montre que la création d'une surface libre permet au matériau une liberté selon l'axe normal à cette surface. Or, notre technique de mesure impose une surface libre selon y sur l'ensemble de l'échantillon, à cause du clivage. On peut donc s'attendre à ce que le comportement des pics ne soient pas identique en x et en y à cause de cet effet de surface.

Pour étudier ce potentiel effet lié à la surface de clivage, on va dans un premier temps s'intéresser à la déformation bi-axiale mesurée selon l'axe y et la comparer à celle déterminée précédemment selon x . Dans le cas des échantillons EPL, d'une orientation (111) isotrope, on devrait observer une déformation identique en x et en y puisque l'on est en contrainte bi-axiale. Au contraire, l'orientation (211) des échantillons EJM est anisotrope et donne lieu à une déformation différente selon les deux axes [28].

De plus, on peut tirer profit de l'effet de rétrodiffraction des pics, voir section 3.2.4, pour ne sonder que l'extrême surface de l'échantillon et accéder à une visualisation de la surface clivée en y .

5.1 Comparaison mesure bi-axiale

5.1.1 Échantillon bi-spectral

Du fait de ces variations de contraintes mises en évidence au sein du même échantillon, la structure bi-spectrale est une excellente candidate pour comparer les contraintes mesurées selon les axes x et y . On peut tout d'abord tracer le déplacement individuel des pics de diffraction selon l'axe y , la correction de longueur de pénétration ayant déjà été effectuée

(voir 3.2.2). On obtient la figure 5.1(b), les déplacements selon x sont rappelés sur le graphe (a) pour comparaison.

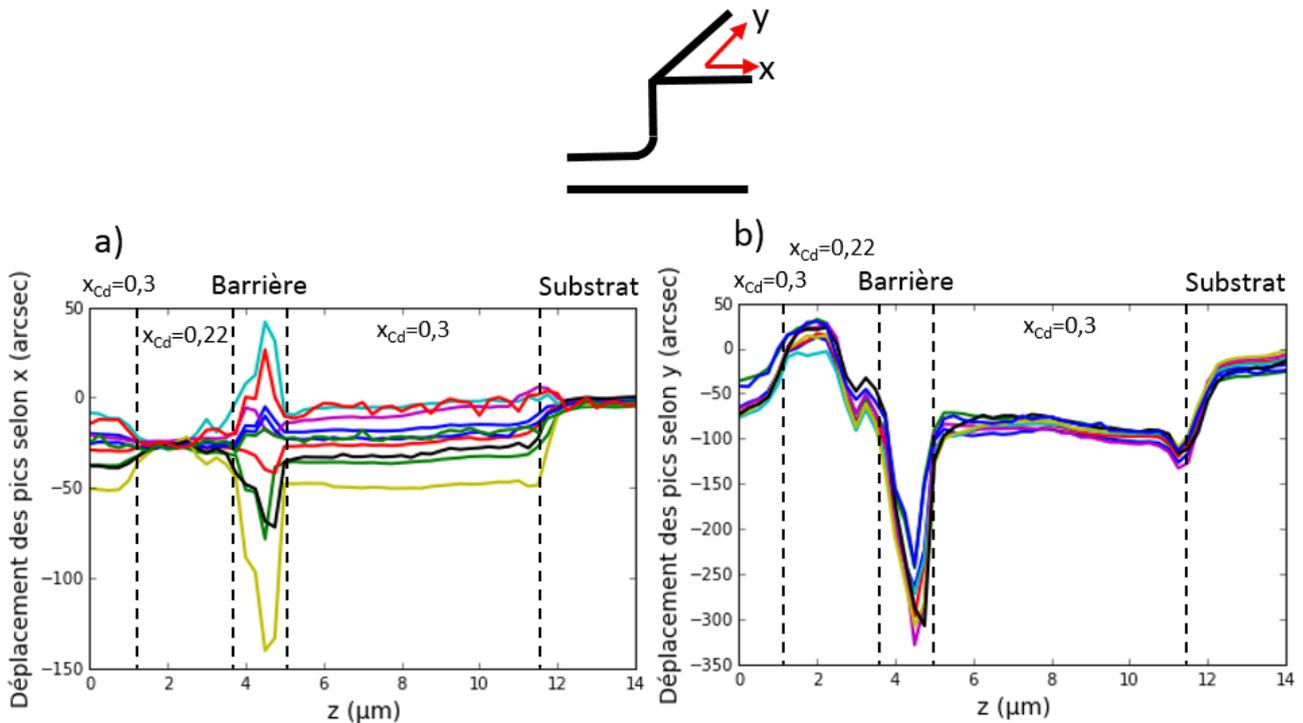


Figure 5.1 – Déplacement individuel des pics de diffraction selon l'axe x (a) et y (b) de l'échantillon bi-spectral en fonction de la profondeur dans le matériau. Les différentes couches et la barrière sont séparées par les lignes pointillées. Les directions des axes x et y sont rappelées sur un échantillon gravé pour plus de clarté.

On observe clairement un comportement différents selon les deux axes. En x , la moyenne du déplacement est constante dans toute la couche (avec un léger offset par rapport au substrat) et on voit une scission évidente de l'ensemble des pics selon la profondeur dans le matériau. En y en revanche, les pics semblent beaucoup plus resserrés autour de la moyenne, qui cette fois n'est plus constante. On remarque cependant que les différentes zones de la structure sont encore une fois très bien délimitées, non plus par la scission des pics, mais par la valeur moyenne du déplacement des pics. Or, comme montré dans la section 4.2.1.1, un déplacement global de l'ensemble des pics est caractéristique d'une rotation locale des plans cristallins. Les changements de composition des éléments, et donc de paramètre de maille tout au long de l'échantillon n'induisent donc pas de contrainte selon l'axe y mais une rotation des plans cristallins. Ceci illustre donc parfaitement l'effet de la surface de clivage présente en y : le matériau peut déformer ses plans cristallins, sous forme d'une rotation selon y , pour relâcher la contrainte subie, plus celle-ci étant importante plus la rotation est élevée, comme on peut le voir sur la figure 5.2.

La valeur de rotation observée est négative, ce qui signifie une rotation vers l'extérieur de la surface de clivage, l'axe y étant orienté dans le sens de propagation du faisceau X . Ceci est en accord avec la contrainte en compression subie par la couche : au lieu de

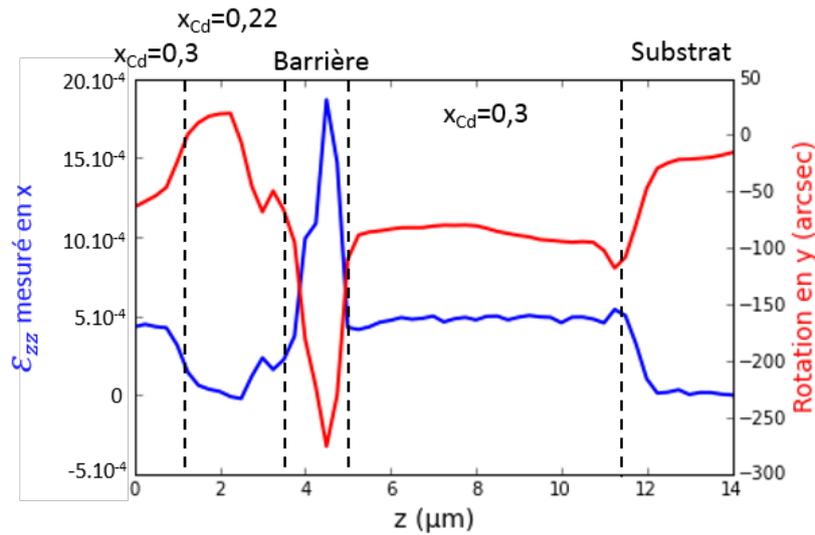


Figure 5.2 – Contrainte bi-axiale mesurée selon x (bleu) et rotation des plans cristallins selon y (rouge) en fonction de la profondeur dans l'échantillon bi-spectral.

compresser sa maille selon y , la couche a tendance à relâcher cette contrainte et à retrouver son paramètre de maille libre de contrainte selon y . Celui-ci étant plus élevé que celui du substrat la rotation courbe les plans cristallins vers l'extérieur de la surface de clivage.

5.1.2 Étude de l'ensemble des échantillons

On peut maintenant réaliser les mêmes comparaisons sur les différents échantillons étudiés en section 4.1.1.1 et 4.1.1.3. Dans un premier temps, on s'intéresse à l'échantillon de la figure 4.1, pleine plaque EJM implanté non passivé et recuit, qui comporte plusieurs zones de contraintes à différentes profondeurs dans le matériau. La comparaison des déplacements selon x et y est montré sur la figure 5.3.

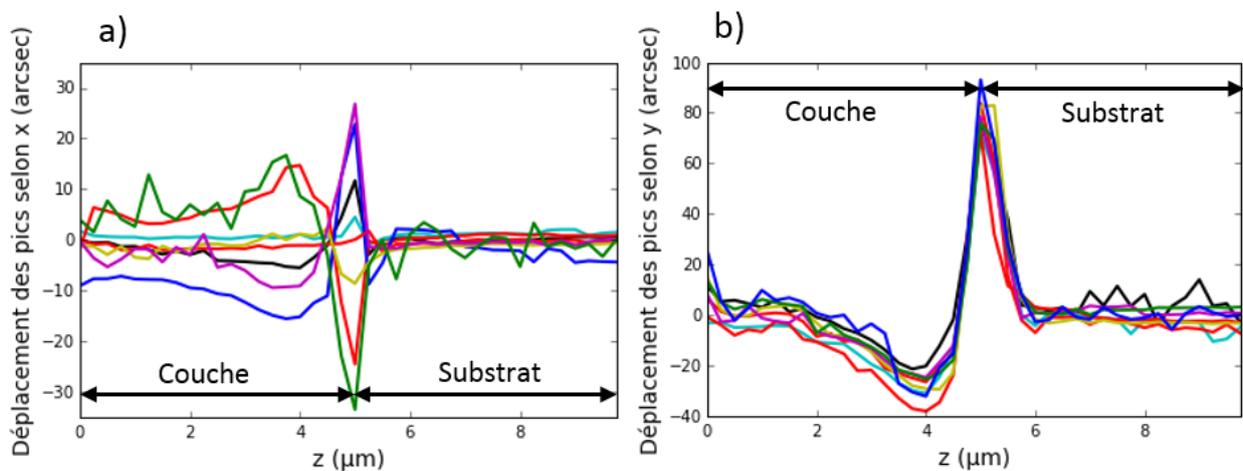


Figure 5.3 – Déplacement individuel des pics de diffraction selon l'axe x (a) et y (b) de l'échantillon de la figure 4.1 en fonction de la profondeur dans le matériau.

Une fois de plus, on n'observe plus de scission des pics mais une évolution de l'ensemble de ceux-ci, qui montre une rotation des plans cristallins variable selon la profondeur de mesure. La déformation bi-axiale extraite du graphe (a) et la rotation mesurée sur le (b) sont superposées sur la figure 5.4.

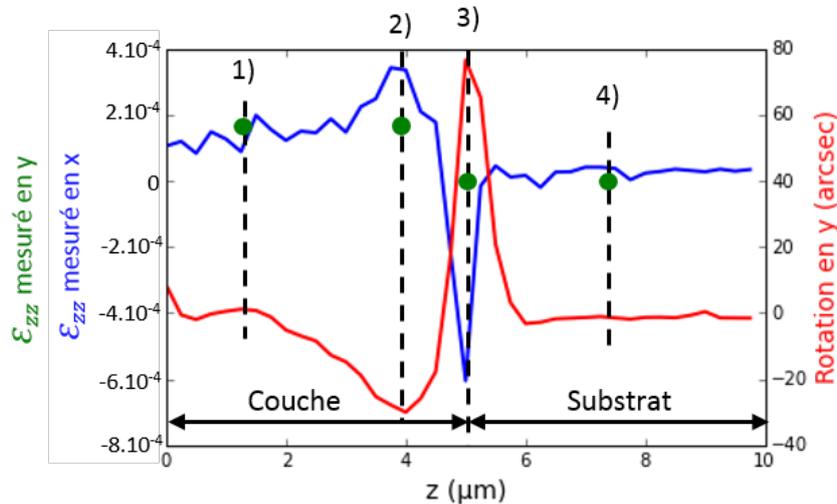


Figure 5.4 – Déformation bi-axiale mesurée selon x (bleu) et selon y (ronds vert), et rotation des plans cristallins selon y (rouge) en fonction de la profondeur dans l'échantillon de la figure 4.1.

On voit clairement le lien entre ces deux mesures, de façon identique à l'échantillon bi-spectral : la contrainte bi-axiale subie par la couche peut se relâcher en présence d'une surface de clivage par le biais d'une rotation des plans cristallins aux abords de cette surface. On retrouve les 4 zones définies précédemment sur cet échantillon. Au niveau du substrat (4), on ne trouve aucune contrainte ni rotation. L'interface (3) présente selon x une forte déformation négative due à l'interdiffusion entre les éléments du substrat et de la couche, et l'on voit une forte rotation en y, cette fois positive. Le paramètre de maille de cette interface étant plus petit que celui du substrat, les plans cristallins ont tendance à se courber vers l'intérieur de la surface de clivage pour retrouver un paramètre de maille libre de contrainte. Au passage dans la couche (2), l'écart de paramètre de maille est inversé donnant lieu à une contrainte bi-axiale positive et donc une rotation selon y négative. Enfin, proche de la surface où on trouve un ε_{zz} de $1,2 \cdot 10^{-4}$ mesuré selon x, on ne voit plus aucune rotation selon y. On peut donc ici calculer de la même manière que selon x la pente de déplacement individuel des pics en fonction de leur position sur la caméra en y et on trouve $\varepsilon_{zz} = 1,5 \cdot 10^{-4}$. L'écart entre ces deux valeurs, de 20 %, est lié au caractère anisotrope de l'orientation (211). En effet des mesures antérieures [28] ont montré une anisotropie de 28 % entre les contraintes dans le plan pour un échantillon (211), ce qui donnerait une déformation attendue en y de $1,55 \cdot 10^{-4}$ (d'un écart bien inférieur à la précision de mesure avec notre valeur expérimentale). Ceci montre que pour des faibles valeurs de déformation bi-axiale, il est énergétiquement favorable pour le matériau de subir une contrainte plutôt que de courber ses plans pour la relâcher. Cette valeur de $\varepsilon_{zz} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ est quasiment

constante sur toute l'épaisseur de la couche, même dans la zone (2) où l'on voit une rotation des plans. Pour une déformation bi-axiale d'environ 3.10^{-4} mesurée en x, la surface de clivage permet de courber les plans pour limiter la déformation bi-axiale subie en y mais cette dernière ne tombe pas à zéro et la maille n'est donc pas entièrement relaxée dans cette zone. Au niveau de l'interface, on ne mesure par contre plus aucune déformation en y, la rotation des plans a totalement relâché la couche de sa contrainte subie selon y. Cette interface n'ayant pas la même composition chimique que le reste de la couche, les mécanismes de relaxation peuvent donc être différents.

Les 4 échantillons de la figure 4.4, comportant des écarts de paramètre de maille différents, peuvent également être étudiés pour vérifier cet effet de surface de clivage. On observe une variation identique de la moyenne du déplacement des pics en y, associée à une rotation des plans cristallins, que l'on reporte sur le tableau 5.1.

Échantillon	(a)	(c)	(e)	(g)
ε_{zz} (10^{-4})	2	-1,8	-1,1	5,4
Rotation y (arcsec)	-34	28	19	-120

Table 5.1 – Comparaison du ε_{zz} mesuré en microdiffraction avec la rotation des plans cristallins selon y pour les 4 échantillons de la figure 4.4.

On remarque tout d'abord que l'on retrouve bien la cohérence entre le signe du ε_{zz} et celui de la rotation en y : si le paramètre de maille de la couche libre de contrainte est plus grand que celui du substrat, donc un ε_{zz} positif, on a une rotation négative donc vers l'extérieur de la surface de clivage pour relâcher la contrainte bi-axiale, et inversement avec un ε_{zz} négatif. On voit aussi que les amplitudes de rotation, bien que légèrement plus grandes que celles vues sur l'échantillon précédent, augmentent d'autant plus que la contrainte bi-axiale subie est importante. Pour l'échantillon (g), on trouve une rotation de très forte intensité, de 120 arcsec, valeur que l'on avait vu sur la couche à $x=0,3$ de l'échantillon bi-spectral. On voit donc que malgré la déformation plastique de ces couches, une très forte rotation des plans est présente proche de la surface de clivage.

L'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat, induit donc une rotation des pics en y à cause de la surface de clivage pour relâcher la contrainte subie. Ce même effet a été observé dans le cas des échantillons gravés, où le flanc de gravure introduit une surface libre et où, après passivation, une rotation des plans cristallins en x est visible, accompagnée d'une baisse de la valeur de déformation bi-axiale, voir section 4.2.2.2. On va donc maintenant s'intéresser aux échantillons ayant subi les étapes technologiques pour étudier leur déplacement selon l'axe y.

5.2 Étapes technologiques

L'étape de passivation ayant montré une forte introduction de rotation selon x, voire de plastification dans les couches de CMT (sections 4.2.1.3 et 4.2.1.4), on peut légitimement

s'attendre à retrouver un très fort effet de cette étape sur les déplacements selon y . La surface libre en y est créée lors du clivage de l'échantillon et non lors de l'étape de gravure, elle est donc présente sur l'ensemble de l'échantillon (et dépourvue de couche de passivation). On va donc étudier une zone éloignée de la gravure pour ne pas mélanger les effets selon x et y .

5.2.1 Influence loin de la gravure

Pour se mettre dans les conditions d'un matériau pleine plaque, sans gravure, on réalise l'étude sur une ligne tracée à $10\ \mu\text{m}$ du flanc des gravures présentes sur l'échantillon. Pour s'assurer de ne pas prendre en compte l'effet de la gravure dans notre analyse, on vérifie dans un premier temps que le déplacement moyen des pics selon x est négligeable et qu'il ne varie pas après le dépôt de passivation. Et effectivement, on ne remarque aucune variation significative au passage dans la couche, quelles que soient les étapes réalisées, sur la figure 5.5 qui montre le déplacement moyen des pics en x sur cette ligne à $10\ \mu\text{m}$ de la gravure, et ce jusqu'à $50\ \mu\text{m}$ de profondeur dans le substrat. L'hypothèse d'un matériau pleine plaque est donc bien cohérente à $10\ \mu\text{m}$ de la gravure.

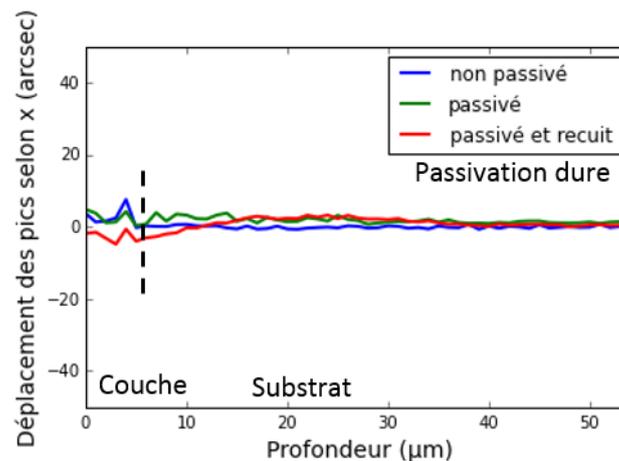


Figure 5.5 – Déplacement moyen des pics selon x à $10\ \mu\text{m}$ de la gravure pour la passivation dure.

Les déplacements moyens en y sont donc tracés pour cette même ligne dans le cas des deux variantes de passivation, après les différentes étapes technologiques, sur la figure 5.6. On observe clairement une rupture au passage du substrat à la couche montrant la désorientation entre les plans de ces deux matériaux et une différence nette entre les 3 étapes technologiques pour les deux variantes de passivation, dure et douce. La courbe bleue montre tout d'abord un échantillon non passivé, dont le seul paramètre jouant sur ce déplacement est l'écart de paramètre de maille couche / substrat. Il est dans notre cas de $0,01\ \%$, donc quasiment parfait, et induit une rotation d'environ $20\ \text{arcsec}$ selon y , cohérente avec les valeurs du tableau 5.1.

Suite au dépôt de passivation, courbe verte, le déplacement moyen des pics augmente très fortement pour les deux variantes de passivation. De manière identique aux mesures

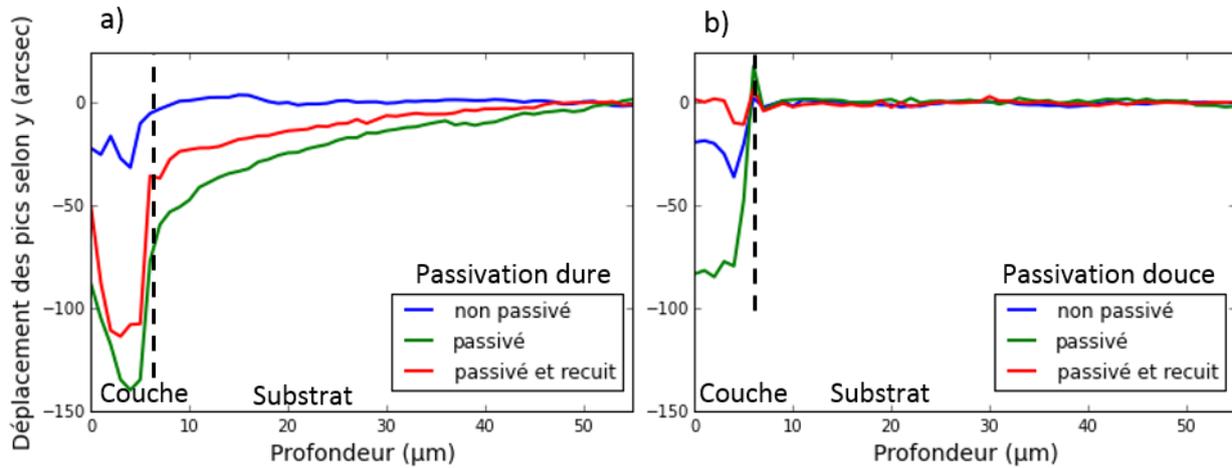


Figure 5.6 – Déplacement moyen des pics selon y à $10\ \mu\text{m}$ de la gravure pour les deux variantes de passivation.

selon l'axe x , on montre que la passivation est un moteur important dans l'introduction d'une rotation des plans cristallins dans la couche en présence d'une surface de clivage. On observe également une différence d'intensité de rotation entre la passivation dure (a) et la passivation douce (b), où la première impose une rotation presque deux fois plus importante que la seconde. On retrouve donc le facteur 2 sur l'influence de ces variantes de passivation que l'on avait déjà vu selon x (la figure 4.16).

On peut enfin se rendre compte de l'effet du recuit sur la courbe rouge, qui montre dans les deux cas une réduction de la rotation des plans, comme l'on pouvait s'y attendre. Dans le cas de la passivation dure, cet effet reste assez faible par rapport aux valeurs de rotation présentes. Pour la passivation douce en revanche, l'effet est spectaculaire et conduit à une couche sans aucune rotation. Le recuit semble donc avoir totalement guéri la couche après la rotation introduite par la passivation douce. Encore une fois, cette variante de passivation douce est donc un procédé de fabrication favorable à la diminution de l'état de contrainte global présent dans la couche par rapport à la passivation dure.

En plus des variations de déplacements dans la couche, on remarque des évolutions dans le substrat après une passivation dure, jusqu'à presque $50\ \mu\text{m}$ de profondeur. Ceci montre donc une influence de la passivation sur la rotation des plans cristallins, non pas uniquement dans la couche, mais sur plusieurs dizaines de microns dans le substrat. On ne voit cependant aucune évolution dans le substrat après la passivation douce, prouvant l'influence moindre de cette dernière sur la modification des propriétés du matériau.

5.2.2 Rotation dans le substrat

Pour regarder plus en détail cette rotation des plans dans le substrat, on va s'intéresser aux déplacements de l'ensemble des pics, et non plus de la moyenne. Ceux-ci sont tracés sur la figure 5.7(a). De manière similaire aux mesures de déformation bi-axiale, on observe une scission entre le déplacement des différents pics. Cependant, on ne trouve ici aucune

corrélation en traçant ce déplacement en fonction de la position des pics sur la caméra, on a donc bien affaire à une rotation des plans et non à une déformation bi-axiale. Dans ce cas, c'est en fonction de l'énergie de chacun des pics que l'on obtient une corrélation avec leur déplacement, comme on peut le voir sur le graphe (b). On voit que plus l'on se rapproche de l'interface, plus la scission est importante et augmente de façon continue jusqu'à observer un saut au passage dans la couche.

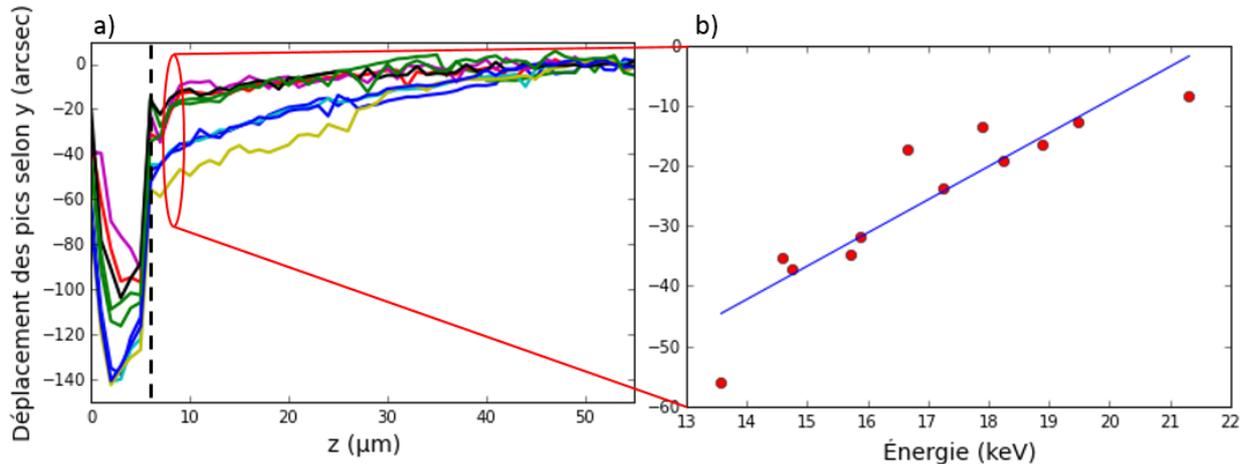


Figure 5.7 – Déplacement individuel des pics selon y de l'échantillon passivé avec la variante dure avec recuit (a). Leur déplacement dans le substrat, à $3 \mu\text{m}$ sous l'interface, est tracé en fonction de l'énergie de chaque pic (b).

La figure 5.7(b) montre cette scission à $3 \mu\text{m}$ sous l'interface, moyennée sur trois points de mesures. Plus l'énergie du pic est élevée, plus son déplacement est faible, et inversement. Les hautes énergies correspondant à des grandes longueurs de pénétration du faisceau X, voir section 3.2.2, les pics ayant une haute énergie moyennent une information sur une longueur plus importante que ceux ayant une faible énergie. Comme les forts déplacements dûs à la rotation des plans correspondent aux pics de faibles énergies, on peut affirmer que cette dernière est plus importante juste au niveau de la surface de clivage et qu'elle s'atténue au fur et à mesure que l'on pénètre dans le matériau.

Dans le substrat de CZT, la longueur d'atténuation d'un pic à une énergie de 14 keV est de $30 \mu\text{m}$ alors qu'à 20 keV elle est de $82 \mu\text{m}$. On voit donc bien que la sensibilité à l'effet de surface est plus importante pour les pics de faible énergie puisque leur information ne concerne qu'une petite longueur de pénétration, contrairement aux pics à fortes énergies où la zone très courbée en surface est moyennée avec une zone où la rotation des plans est beaucoup plus faible.

En plus d'avoir cette évolution selon la longueur de pénétration, on voit que la scission des pics augmente en même temps que l'augmentation du déplacement moyen dans le substrat, qui est maximal au niveau de l'interface. L'effet de la surface de clivage dans le substrat est donc maximum juste sous la couche et sous la surface de clivage, et s'atténue à la fois selon la pénétration du faisceau dans le matériau (axe y) et la profondeur sondée (axe z).

Le fait que cet effet de surface de clivage soit plus important pour une faible longueur de pénétration et s'atténue selon l'axe y va, en plus de séparer les pics selon leur énergie, différencier les pics directs des pics rétrodiffractés. Comme mentionné en section 3.2.4, du fait de la plus faible atténuation du signal ressortant par la surface de clivage, les pics rétrodiffractés sont plus sensibles à un effet à faible longueur de pénétration. Ceux-ci vont donc se comporter différemment des pics directs, ce que l'on peut observer sur la figure 5.8.

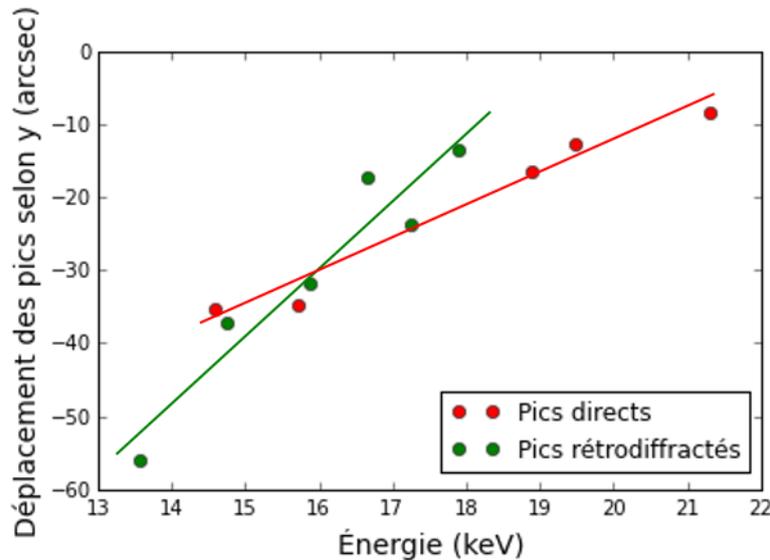


Figure 5.8 – Déplacement individuel des pics selon y dans le substrat, à $3\mu\text{m}$ sous l'interface, séparés selon leur caractère direct ou rétrodiffracté.

Les pics de la figure 5.7 sont séparés en pics directs (en rouge) et en pics rétrodiffractés (en vert). Clairement, la pente du déplacement en fonction de l'énergie de ces derniers est plus importante que pour les pics directs. Étant donné que le déplacement des pics rétrodiffractés n'est pas fixe pour une même courbure des plans, puisqu'il dépend de l'angle de diffraction de ces pics, la comparaison entre les pics rétrodiffractés de différents échantillons va pouvoir varier selon les pics considérés. Au contraire, les pics directs traversant toujours la même quantité de matière, leur utilisation va simplifier la comparaison entre plusieurs échantillons. Pour cette raison on n'utilisera que les pics directs pour la suite de ce paragraphe.

La figure 5.6 a montré l'impact de la variante de passivation dure sur le déplacement moyen des pics dans le substrat, on s'intéresse donc maintenant à leur déplacement individuel pour étudier l'effet de rotation selon la pénétration après les étapes technologiques réalisées. Pour cela, deux échantillons d'écart de paramètre de maille substrat / couche, donc de déformation bi-axiale différent, de $1,0 \cdot 10^{-4}$ (accord quasi parfait) et $2,5 \cdot 10^{-4}$ (écart paramétrique élevé), sont mesurés et les déplacements de leur pics directs dans le substrat sont montrés sur la figure 5.9.

On confirme dans un premier temps que sans passivation quasiment aucune rotation

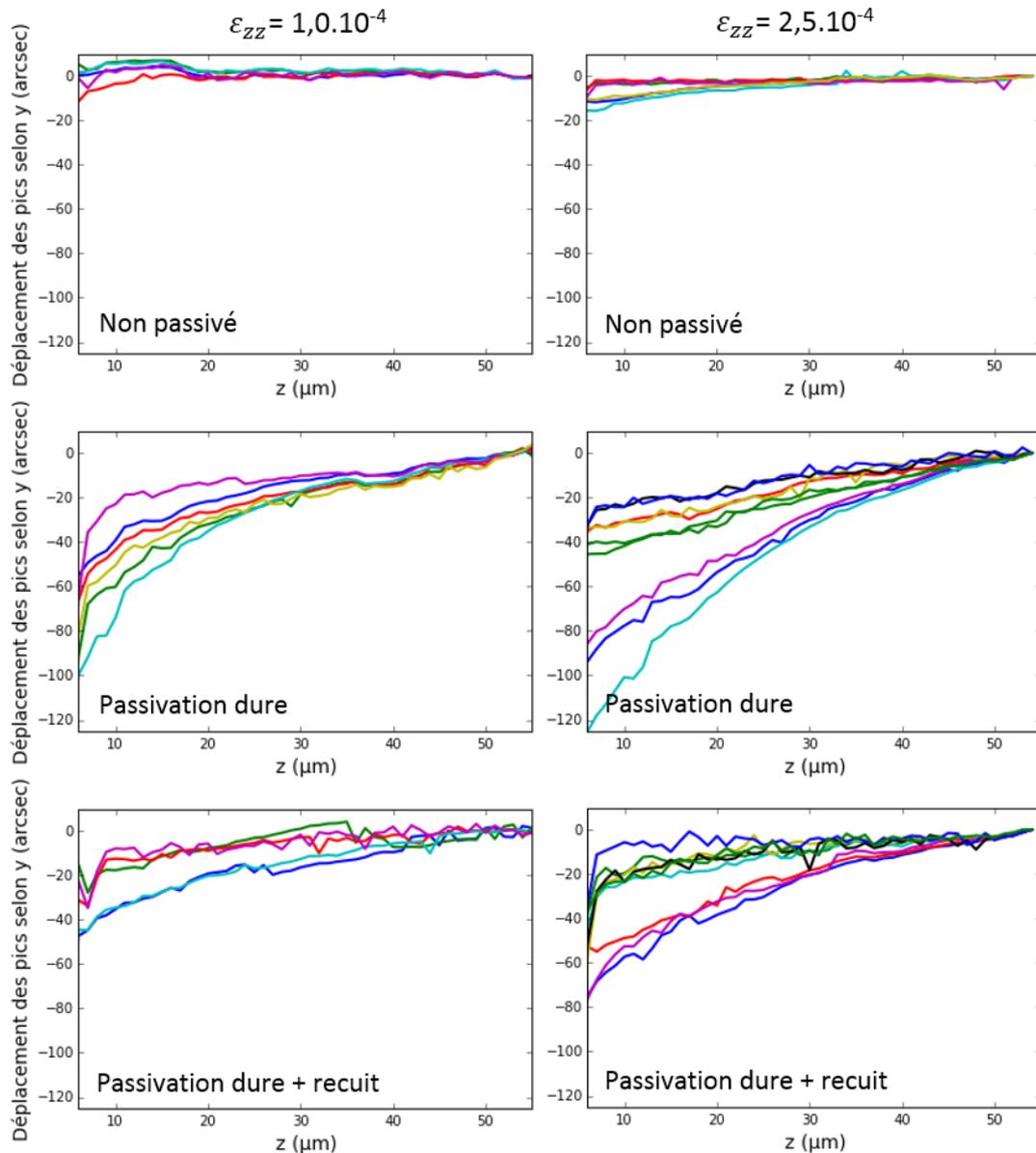


Figure 5.9 – Déplacement individuel des pics directs dans le substrat pour les échantillons de ε_{zz} égal à $1,0$ et $2,5 \cdot 10^{-4}$ après les étapes technologiques de passivation dure puis de recuit.

n'est présente dans le substrat, même pour un fort désaccord paramétrique avec la couche. Après le dépôt de la passivation dure, on voit clairement que la rotation est présente dans le substrat jusqu'à presque $50 \mu\text{m}$ de profondeur avec une très forte scission en énergie. Le recuit effectué après cette passivation a tendance à diminuer à la fois le déplacement moyen mais aussi la scission des pics. Pour comparer précisément ces échantillons, on mesure sur chacun d'eux le déplacement du pic de plus forte énergie (environ 20 keV) à $3 \mu\text{m}$ sous l'interface, qui montre la courbure à longue distance des plans, et la pente du déplacement des pics selon leur énergie, également à $3 \mu\text{m}$ sous l'interface, qui illustre l'effet à courte distance de pénétration de la surface de clivage. Ces valeurs sont reportées sur le tableau 5.2.

Les rotations à longue et à courte distance ne semblent pas corrélées puisque la valeur

ε_{zz} (10^{-4})	1	1	1	2,5	2,5	2,5
Étape technologique	NP	P	P+R	NP	P	P+R
Rotation à 20 keV (arcsec)	1	-25	-15	0	-24	-11
Pente (-1.10^{-2} arcsec/keV)	2	12	7	3	18	13

Table 5.2 – Comparaison de la rotation du pic à 20 keV et de la pente déplacement en fonction de l'énergie à 3 μm sous l'interface pour deux échantillons de ε_{zz} différent et pour différentes étapes technologiques. NP : non passivé, P : passivation dure et P+R : passivation dure et recuit.

de pente est plus importante pour l'échantillon 2 que pour l'échantillon 1 alors que les valeurs de rotation du pic à 20 keV sont similaires. L'écart de paramètre de maille donnant lieu à une contrainte bi-axiale joue donc un rôle sur la rotation des plans dans une zone d'influence de faible longueur de pénétration. Les pics à grandes longueurs de pénétrations ne sont quant à eux pas sensibles à cette différence de déformation bi-axiale.

L'effet de la passivation est évident puisqu'on observe une augmentation de la rotation à longue portée d'environ 25 arcsec après cette étape pour les deux échantillons et un facteur 6 sur l'augmentation de la pente déplacement / énergie du pic, donc sur la rotation à courte portée. Après le recuit, la rotation du pic à 20 keV chute de moitié tandis que la pente diminue de 5 arcsec/keV dans les deux cas. Ces observations vont donc dans le même sens que celles réalisées lors de l'étude des déplacements selon x, à savoir que la passivation introduit un très fort état de contrainte dans le matériau et que le recuit limite ce dernier.

D'une manière similaire au précédent chapitre, on peut s'intéresser à la forme des pics de diffraction pour compléter l'analyse de leur déplacement. La forme du pic 9 5 -1, d'une énergie de 14,5 keV, de l'échantillon à accord de maille quasi parfait et avec la variante de passivation dure sans recuit est montrée sur la figure 5.10(a). On voit clairement un allongement des pics selon y dans la couche, en accord avec les déplacements mesurés, qui confirme bien que l'on a une rotation des plans due à la surface de clivage. Dans le substrat, cet allongement est encore légèrement présent sur les premiers microns mais on retrouve un pic parfaitement rond à partir de 4 μm de profondeur montrant que même si l'on mesure encore une rotation jusqu'à plusieurs dizaines de microns de profondeur dans le substrat, elle est extrêmement faible.

Le pic de la figure 5.10(b) est quant à lui extrait d'un échantillon avec une méthode de dépôt de passivation alternative à celle utilisée pour les passivations dure et douce. On observe ici une déformation totalement plastique du pic dans la couche qui est éclaté en plusieurs pics, mais uniquement selon l'axe y. On suppose donc que juste sous la surface de clivage, la rotation est extrême donnant lieu à un pic de diffraction très déplacé et plastifiant cette zone, puis plus l'on pénètre dans le matériau, moins la rotation est importante donnant lieu à des pics de diffraction de moins en moins déviés, mais toujours dans des zones plastifiées. Au passage dans le substrat on conserve la très forte déformation du pic sur quelques microns et il faut environ 20 μm pour ne plus observer aucun allongement

de ce pic. Cette passivation alternative impose donc une très forte contrainte au matériau, qu'il relâche au niveau de la surface de clivage par une rotation de ces plans cristallins, assez intense pour plastifier le matériau aux abords de cette surface, et ce sur plusieurs microns dans le substrat avant de retrouver un matériau sans plastification.

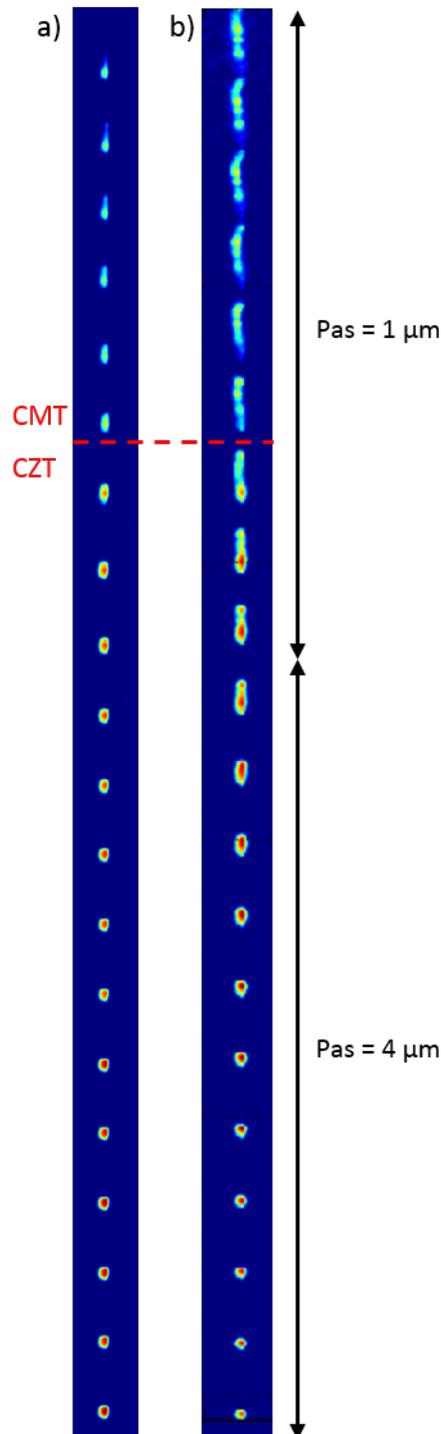


Figure 5.10 – Forme d'un pic d'une énergie de 14,5 keV dans le cas d'un l'échantillon avec la passivation dure sans recuit (a) et une passivation alternative (b). Le pas de mesure est augmenté après 3 µm de profondeur dans le substrat pour observer la forme du pic jusqu'à 50 µm de profondeur.

Ces différentes observations confirment donc le rôle prédominant de la passivation dans

l'introduction de contraintes et de rotations dans l'échantillon et l'importance de contrôler le procédé de dépôt pour réaliser une couche de passivation qui introduit le moins de perturbation dans la couche.

Pour une étude approfondie de cet effet de surface de clivage, on peut tirer profit de la dépendance en énergie de la variation du déplacement des pics pour en déduire la zone d'influence de cet effet et l'angle de rotation des plans selon la distance à cette surface de clivage.

5.3 Visualisation de l'effet de surface de clivage

Pour mieux se rendre compte de l'effet de surface de clivage, notamment de sa zone d'influence selon la longueur de pénétration, on s'intéresse aux effets dans la couche et le substrat séparément. Le fait de pouvoir observer l'influence de cet effet sur les pics individuellement, en fonction de leur énergie et donc de leur longueur de pénétration, va nous permettre de visualiser la rotation des plans selon la pénétration et la profondeur dans le matériau. En revanche, il va falloir réaliser une mesure supplémentaire pour étudier cette zone d'influence dans la couche.

En effet, la variation de déplacement des pics selon leur énergie est une méthode pratique pour se rendre compte de l'effet de surface de clivage mais ne peut pas être appliquée dans la couche : l'écart de longueur d'atténuation dans le substrat entre deux pic à 12 et 20 keV est de $62 \mu\text{m}$ alors qu'il n'est que de $12 \mu\text{m}$ dans la couche. On ne voit donc quasiment aucune pente déplacement / énergie du pic dans la couche et on est obligé d'avoir recours à une autre méthode de mesure pour se rendre compte de la zone d'influence de la surface de clivage dans la couche.

5.3.1 Dans le substrat

Comme on vient de le voir, l'effet de la surface de clivage est d'autant plus important que la pénétration dans le matériau est faible. Le but maintenant est de quantifier cet effet selon la distance à la surface pour en étudier la zone d'influence. Pour ce faire, on va modéliser la rotation des plans dans le substrat en fittant la position des pics de différentes énergies.

On reprend ici l'échantillon avec la passivation dure après recuit (figure 5.7) et on s'attend donc à avoir une rotation décroissante avec la profondeur dans le substrat et avec la distance à la surface de clivage. Pour simuler l'évolution de la position des pics, on utilise une exponentielle décroissante définie par :

$$I e^{-\ln(2)y/a} \quad (5.1)$$

où I est l'intensité de la rotation des plans, y la distance à la surface de clivage et a la demi-distance, qui correspond à la distance à partir de laquelle il ne reste plus que 50% de

la rotation initiale au niveau de la surface de clivage. À partir de cette formule, on ajuste les paramètres I et a par rapport aux valeurs mesurées du déplacement de chaque pic et on trouve un écart résiduel entre la position expérimentale et théorique de moins de 3 arcsec, du même ordre de grandeur que la précision de mesure, le fit est donc satisfaisant. Les valeurs optimales de ces deux paramètres sont montrées sur la figure 5.11.

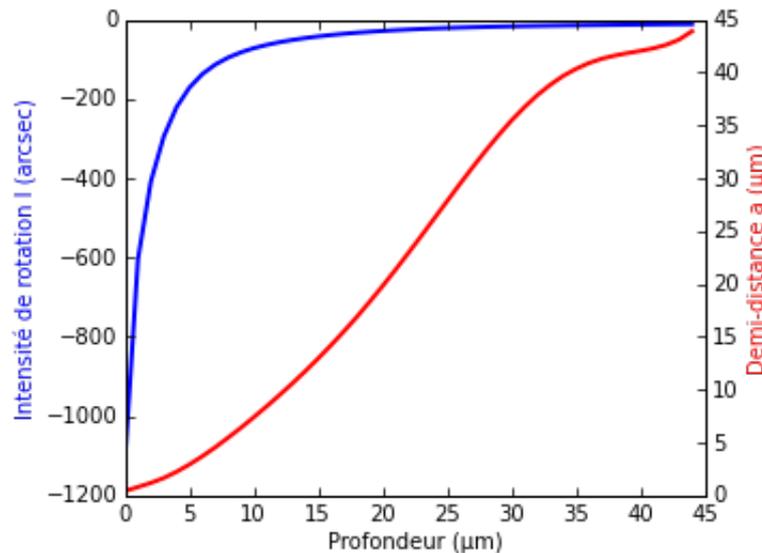


Figure 5.11 – Fit optimal des paramètres I et a nous permettant de modéliser l'effet de rotation des plans aux abords de la surface de clivage. Le 0 de profondeur est calé sur l'interface avec la couche.

On observe bien que la rotation maximale des plans se produit juste sous l'interface avec la couche et que celle-ci décroît exponentiellement plus on sonde une profondeur élevée. La demi-distance est quant à elle très faible, de moins d'1 μm , sous l'interface et augmente avec la profondeur : plus la rotation est intense, moins il faut d'épaisseur au matériau pour faire diminuer cette rotation de moitié.

Suite à cette modélisation théorique, on peut donc visualiser la rotation des plans cristallins en 2D dans le substrat, en fonction de la profondeur sondée et de la distance à la surface de clivage. Celle-ci est représentée sur la figure 5.12 où l'on observe parfaitement l'effet de la surface de clivage : pour une faible profondeur et aux abords de la surface clivée, les plans sont très courbés et la rotation s'atténue à la fois selon les axes y et z . Il est à noter que l'on observe bien une courbure vers l'extérieur de la surface de clivage.

Sur cette figure, les courbes d'iso-rotation sont tracées pour des valeurs allant de 10 à 100 arcsec. On remarque tout d'abord que plus on s'éloigne de la surface de clivage, plus la rotation est faible. La zone d'influence peut donc être définie en fonction de la valeur de rotation, et on voit qu'elle est de moins de 10 μm sous l'interface (de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche). Cependant, la distance maximale pour une valeur de rotation fixée ne se trouve pas proche de l'interface comme l'on pourrait s'y attendre, au vu de la très forte rotation dans cette zone, mais plus en profondeur. Ceci voudrait dire que, passé les valeurs extrêmes de la rotation sous l'interface, les plans sont plus courbés à une

profondeur qui augmente avec la diminution de la rotation en fonction de la distance à la surface de clivage. L'explication la plus probable est qu'il subsiste une légère contrainte dans le substrat sous l'interface, que l'on n'a pas pris en compte dans cette simulation qui se concentre uniquement sur la rotation des plans. Il faudrait donc introduire une valeur de contrainte dans la simulation pour découpler les deux phénomènes et se rendre compte du réel effet de courbure des plans.

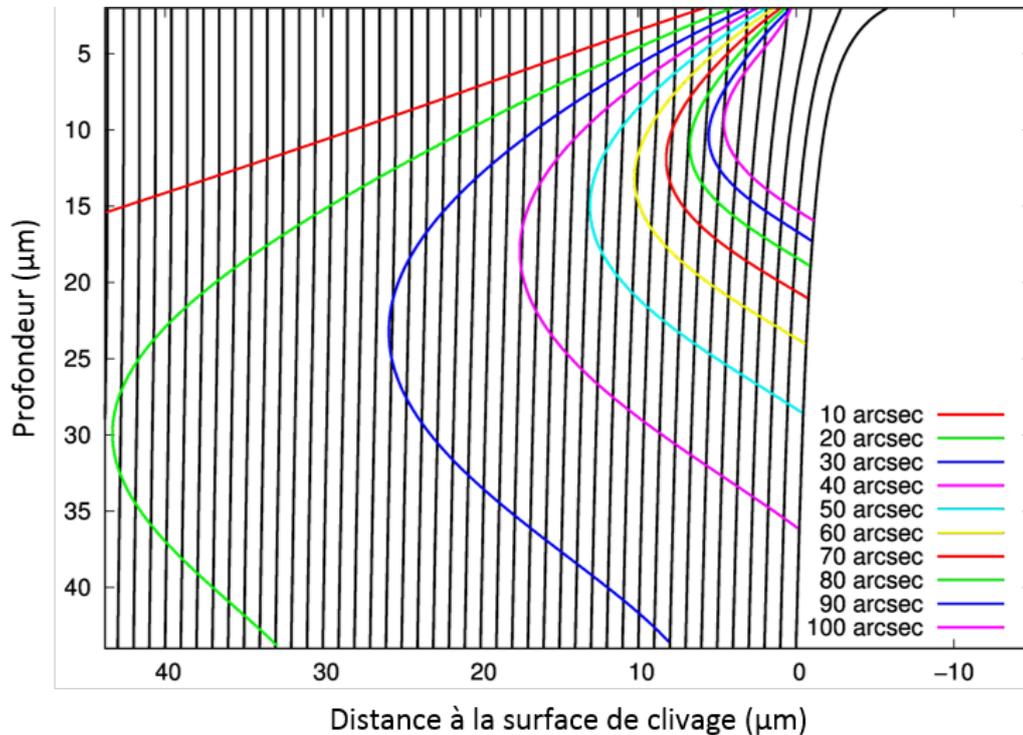


Figure 5.12 – Modélisation de la courbure des plans aux abords de la surface de clivage (a) et simulation des courbes d'iso-déviations des plans à l'intérieur du substrat (b).

5.3.2 Dans la couche

À cause du faible écart des longueurs de pénétrations des pics selon leur énergie dans la couche, on ne peut pas estimer la taille de la zone d'influence de l'effet de la rotation des plans cristallins aux abords de la surface de clivage. Pour ce faire, on tire profit de la caractéristique des pics rétrodiffractés : leur partie ressortant par la surface de clivage n'est sensible qu'aux premiers microns dans la couche. On peut donc faire en sorte de bloquer la contribution qui traverse le matériau et de ne s'intéresser qu'à la partie ressortant par la surface de clivage des pics rétrodiffractés.

5.3.2.1 Méthode de mesure

Pour réaliser cette mesure, on place la surface clivée face vers le bas de telle sorte que le faisceau arrive sur la surface de l'échantillon, comme illustré sur la figure 5.13. Ainsi, les

contributions traversant le matériau, n'ont plus à traverser une épaisseur correspondant à la profondeur de mesure mais à l'ensemble de la largeur de l'échantillon, donc plusieurs millimètres. Les pics directs et la partie directe des pics rétrodiffractés sont donc totalement atténués et il ne nous reste plus que la partie ressortant par la surface des pics rétrodiffractés. On calcule la longueur d'atténuation de ces pics en fonction de leur angle de diffraction et leur énergie, et on trouve que celle-ci varie entre 0,5 et 2,5 μm . Dans cette géométrie de mesure, on moyenne donc une zone non homogène de la couche mais dans le pire des cas sur quelques microns. L'avantage principal étant qu'en variant la position en z , on effectue des mesures à une distance variable de la surface de clivage, ce qui nous est utile pour pouvoir déterminer la distance de sa zone d'influence.

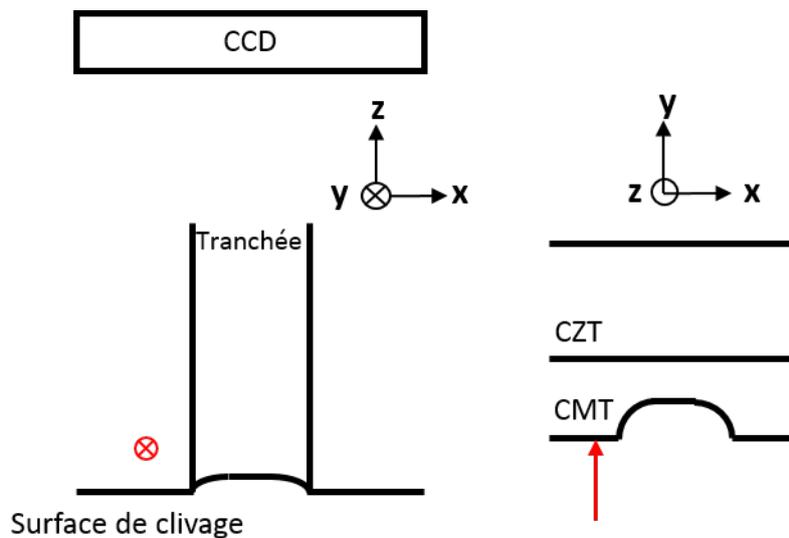


Figure 5.13 – Schéma de la géométrie de mesure utilisée pour étudier la zone d'influence de l'effet de surface. Seul le signal sortant par la surface n'est pas absorbé par les plusieurs millimètres de matériau entre le point de mesure et la caméra CCD.

On utilise ici un échantillon gravé et passivé avec la variante douce, et on trace des lignes horizontales, en partant du bord de la surface de clivage et en s'éloignant au fur et à mesure. On obtient donc une cartographie autour du flanc de gravure, non pas selon la profondeur dans le matériau comme reporté en section 4.2, mais selon la distance à la surface de clivage. Chaque ligne horizontale commence donc dans la zone non gravée de l'échantillon et finit au milieu de la tranchée. On peut voir la valeur de fluorescence du mercure sur une de ces lignes sur la figure 5.14.

Les deux niveaux de plateaux viennent du fait que l'épaisseur de la couche n'est pas la même, la quantité de mercure détectée est donc différente entre les zones gravées et non gravées, à cause de la géométrie de mesure adoptée. La sous-intensité entre ces deux zones vient de l'ombrage du détecteur (sur la gauche de l'échantillon) par le flanc de gravure. Ce phénomène d'ombrage va également se retrouver sur l'image obtenue sur la caméra CCD. En effet, dans la zone gravée, si les pics ont un angle de diffraction trop important selon x , leur signal va être absorbé par le matériau sur l'épaisseur non gravée, de la même manière

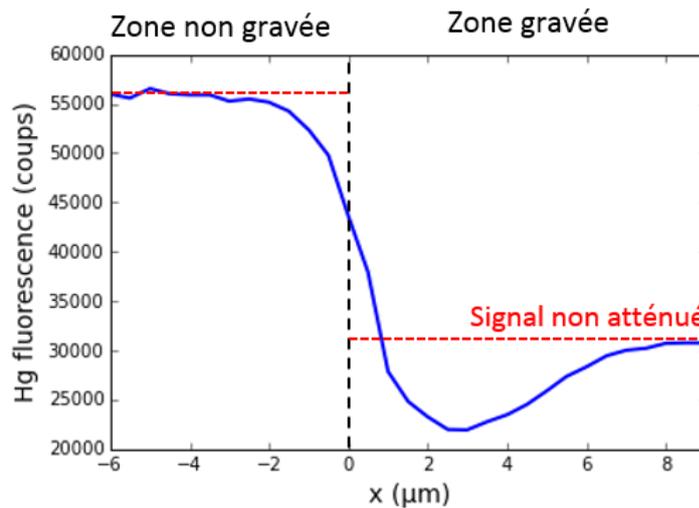


Figure 5.14 – Fluorescence du mercure sur une ligne horizontale. On distingue les zones gravées et non gravées avec les deux plateaux en pointillés rouges. La sous-intensité dans la zone gravée étant due à l'ombrage du détecteur par le flanc de gravure.

que le pics directs. On peut observer cet effet sur la figure 5.15.

Ces 4 images de la CCD (seulement la partie des pics rétrodiffractés est montrée) sont prises à des positions en x différentes : dans la zone non gravée (a) puis 1 (b), 3 (c) et 8 μm (d) dans la zone gravée. On voit clairement l'ombrage évoluer plus on s'éloigne du flanc de gravure, jusqu'à être symétrique au milieu de la tranchée de 16 μm . Ceci va donc limiter les pics pouvant être étudiés, ceux-ci devant être présents dans les 4 quadrants et étant les pics

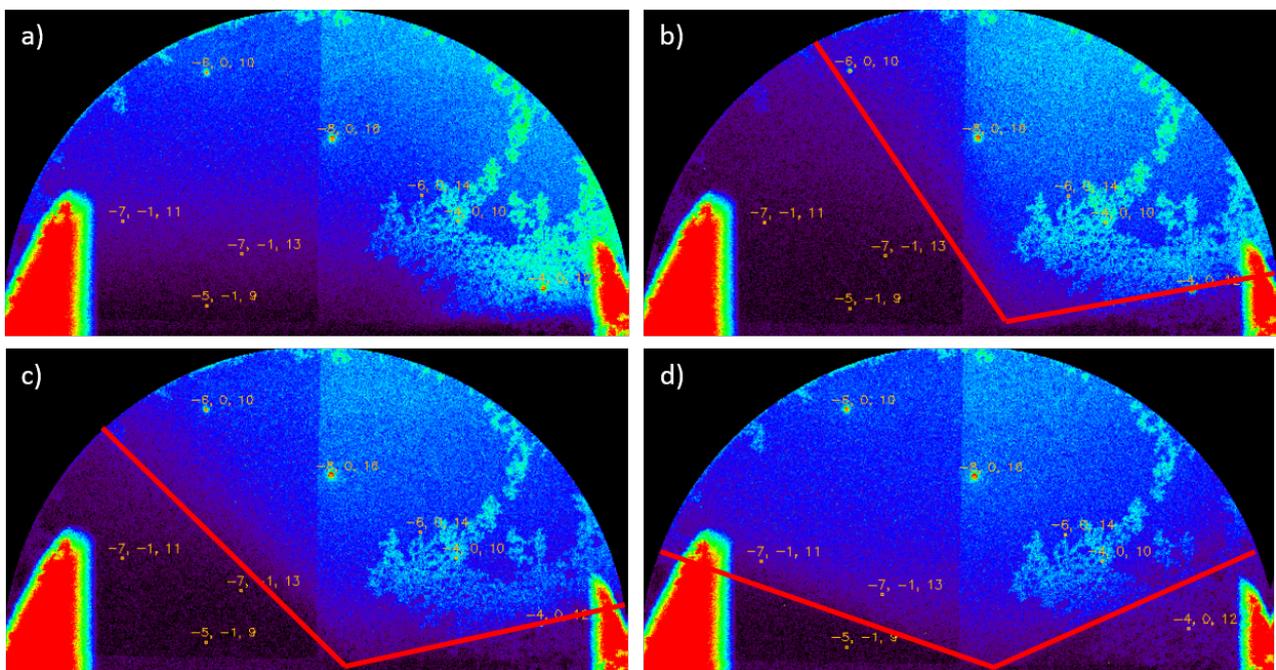


Figure 5.15 – Image de diffraction à 4 positions par rapport au flanc de gravure : dans la zone non gravée (a) puis 1 (b), 3 (c) et 8 μm (d) dans la zone gravée. L'ombrage dû à cette gravure est schématisé par les traits rouges.

-6 0 10, -4 0 8, -6 0 14, -4 0 10, -4 0 12. Les pics -4 0 8 et -4 0 12 ayant une énergie inférieure à 11,5 keV, ils comportent au moins une harmonique et ne seront donc pas conservés.

On peut, pour les 3 pics restants, calculer leur longueur d'atténuation qui va dépendre de leur énergie et leur angle de diffraction. On trouve des longueurs de 2,3 , 2,5 et 1,15 μm respectivement pour les pics -6 0 10, -6 0 14 et -4 0 10. Les deux premiers vont donc moyenner l'information sur une grande partie de la couche, voire la totalité dans la zone gravée, alors que le troisième se concentrera sur la surface de la couche.

5.3.2.2 Influence de l'effet de surface de clivage

Pour étudier l'effet de la surface de clivage, on s'intéresse à l'évolution de la forme des pics par rapport à leur distance à cette surface de clivage. On réalise ses cartographies pour les deux longueurs d'atténuation de 1,15 et 2,3 μm , respectivement présentées sur la figure 5.16 (a) et (b).

En plus de la simple étape de passivation douce, cet échantillon a subi l'application d'une force externe entraînant une plastification très forte au niveau du coin supérieur de gravure, voir section 6.2.2 dans le prochain chapitre. On voit très nettement cette plastification sur la figure 5.16(a) pour $x=-0,5 \mu\text{m}$, qui correspond au bord de la gravure. Celle-ci est présente proche de la surface de clivage mais s'atténue pour retrouver un pic rond et intense à partir d'une distance de 4 μm de la surface de clivage. Loin de de la gravure, à $x=-5 \mu\text{m}$, moins de 2 μm sont nécessaires pour obtenir un pic tout à fait non déformé. On voit donc que selon la distance à laquelle on se trouve de la surface de clivage, le matériau n'est pas du tout déformé de la même manière.

Ceci est d'autant plus vrai dans la zone gravée de la couche : on observe un net dédoublement du pic sur les premiers microns en bord de surface de clivage, puis ils se fusionnent pour retrouver leur forme ronde d'un pic non déformé à 4,5 μm . Le dédoublement du pic en y dans cette zone indique la présence de deux orientations différentes des plans cristallins sur les 1,15 μm moyennés. En regardant la figure 5.16(b), qui représente un pic moyennant l'information sur 2,3 μm , on remarque que dans cette même zone, le dédoublement du pic est beaucoup moins net, même si l'on observe une dissymétrie selon y. Le fait de moyenner sur une profondeur plus importante prend moins en compte la déformation de l'extrême surface mais plus de la profondeur du matériau. On peut donc penser que la couche présente une rotation d'ensemble proche de la surface de clivage, et une seconde légèrement différente au niveau de l'extrême surface (sur moins d'1 μm) induite par la passivation.

Ces deux figures montrent donc bien que la surface de clivage joue un rôle majeur dans la forme et la position du pic selon y. Plus on s'éloigne de cette surface, moins les pics semblent sensibles à cet effet et à partir de 5 μm , on peut considérer être totalement en dehors de la zone d'influence de l'effet de courbure des plans.

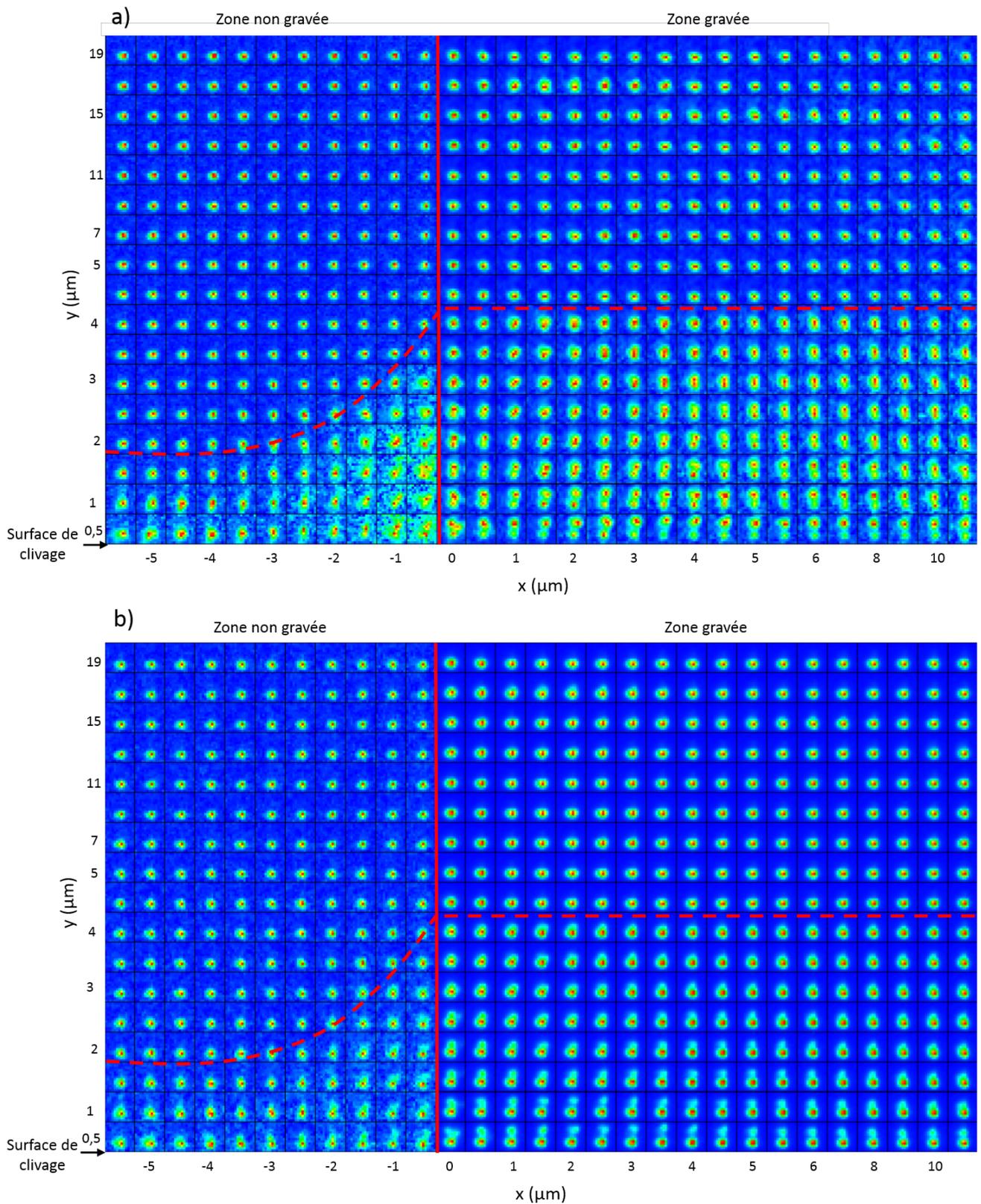


Figure 5.16 – Cartographie de la forme des pic $-4 \ 0 \ 10$ (a) et $-6 \ 0 \ 10$ (b) autour du flanc de gravure, à des distances variables de la surface de clivage de clivage. Ces pics ont une longueur d'atténuation respective de $1,15$ et $2,3 \ \mu\text{m}$ dans notre géométrie de mesure.

5.4 Conclusion

L'analyse du déplacement des pics selon l'axe y nous a donc permis de mettre en évidence l'influence du clivage de l'échantillon nécessaire pour une observation en coupe pour la microdiffraction. Ce clivage crée une surface de clivage selon y et qui permet aux plans cristallins de se courber pour relâcher la contrainte subie par la couche, voire le substrat.

Dans le chapitre précédent, on a montré que l'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat donne lieu à une contrainte bi-axiale dans la couche. La présence de la surface de clivage autorise une rotation aux plans cristallins et la couche peut ainsi adapter son paramètre de maille en courbant ses plans vers l'intérieur ou l'extérieur de la surface de clivage, selon si elle subie une contrainte en tension ou en compression. L'angle de rotation de cette courbure de plans selon y suit parfaitement le profil de la contrainte mesurée selon x et montre donc bien la relation entre ces deux paramètres.

L'application d'une couche de passivation va également avoir tendance à introduire une rotation des plans selon y plutôt qu'à introduire une contrainte dans la couche de CMT, l'intensité de rotation étant directement liée à la variante de passivation et à la présence ou non d'un recuit. Dans le cas d'une trop grande contrainte, pour la passivation dure, la rotation des plans se propage également dans le substrat sur plusieurs dizaines de microns. L'analyse individuelle du déplacement des pics montre la très forte dépendance de la rotation à l'énergie de chaque pic : plus l'énergie est faible, plus le déplacement est important. Cet effet de surface de clivage est donc concentré sur une certaine longueur de pénétration avant que les plans retrouvent leur orientation sans influence de cette surface. Une mesure supplémentaire, en changeant la géométrie expérimentale, a permis d'extraire la distance d'influence de cet effet de surface de clivage, qui est d'environ $5 \mu\text{m}$ dans la couche.

Flexion 3 points

Les chapitres précédents ont permis de mettre en évidence les effets des différentes étapes technologiques (gravure, passivation, implantation et recuit) sur la couche de CMT. Ces étapes ont l'avantage de pouvoir être étudiées directement sur des échantillons clivables sans influencer les contraintes induites. Par contre, la contrainte liée à l'étape d'hybridation, provient quant à elle de la mise en froid du détecteur pour son fonctionnement (environ 100 K) qui imposerait de réaliser les mesures sous azote liquide, ce qui complexifierait grandement notre méthode de mesure. Comme mentionné en section 2.1.5, la différence de CTE entre le CdTe et le silicium est de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 300 et 100 K, températures respectives de l'étape d'hybridation et de fonctionnement du détecteur. Cette différence induit donc lors de la mise en froid une contrainte dans la couche donnée par :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \Delta T \cdot \Delta \alpha \quad (6.1)$$

Elle est donc de 21 MPa, supérieure à la limite plastique d'environ 15 MPa [4, 31].

Pour étudier cette étape, on utilise donc une machine de flexion 3 points capable d'appliquer une force extérieure sur notre couche de CMT. Le but de cette méthode de mesure est donc d'étudier le comportement de la couche de CMT au niveau de la transition élastique / plastique.

6.1 Installation expérimentale

6.1.1 Mise en place de l'échantillon

L'échantillon est clivé en bande et positionné dans la machine de flexion de telle sorte que la couche soit en tension, un scan vertical peut donc être réalisé dans le matériau à l'endroit de contrainte maximale, en face du mors central, comme schématisé sur la figure 6.1. Le fait de mesurer la contrainte en face du mors central permet aussi de s'affranchir de la courbure des plans cristallins due à la flexion, qui se traduit par un déplacement des pics sur la caméra. Pour avoir accès à une couche en compression, il faudrait la placer du

côté du mors central et le contact de ce dernier endommagerait la zone de mesure de la couche suite à l'application de la force.

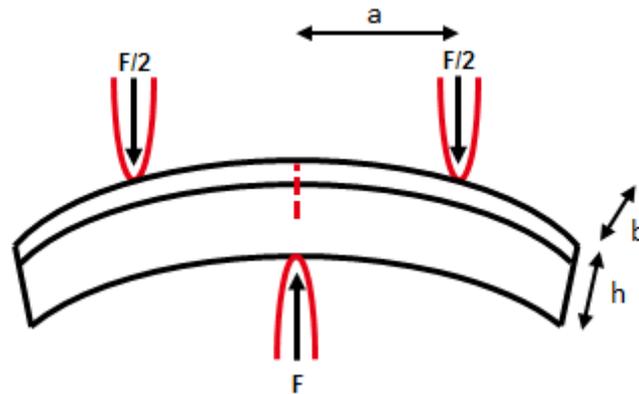


Figure 6.1 – Schéma de l'expérience de flexion 3 points avec la couche de HgCdTe en tension. Le déplacement des 2 mors extérieurs est imposé et la force résultante est mesurée sur le mors central.

La contrainte introduite dans le matériau se calcule grâce à l'équation suivante dans le cas d'une flexion pure :

$$\sigma = \frac{M}{I} y \quad (6.2)$$

où M est le moment fléchissant, I le moment quadratique et y la distance entre le point de mesure et la fibre neutre de l'échantillon. Ces paramètres sont définis par :

$$M = a \frac{F}{2}; I = \frac{bh^3}{12} \text{ et } y = \frac{h}{2} \quad (6.3)$$

avec a la distance entre le mors extérieur et le point de mesure, b la largeur de l'échantillon et h son épaisseur. On fait l'hypothèse que la fibre neutre se situe au centre de l'échantillon. Ces 2 équations se simplifient et donnent l'expression de la contrainte appliquée en fonction des paramètres géométriques et de la force extérieure :

$$\sigma = \frac{3aF}{bh^2} \quad (6.4)$$

Cette contrainte s'exprime en MPa avec la force en N et les longueurs en mm. La limite de contrainte plastique dans le CMT en tension est entre 12 et 15 MPa [4, 31], ce qui correspond ici à une force appliquée inférieure à 4 N (dans notre cas a=3 mm, h=750 μ m et b=4 mm). À la différence de la contrainte bi-axiale étudiée précédemment, on sera ici dans un cas de contrainte uni-axiale puisque l'on vient fléchir l'échantillon selon une seule direction.

6.1.2 Méthode de mesure

La flexion de l'échantillon est réalisée grâce au déplacement des 2 mors extérieurs, le mors central étant fixe et le capteur de force monté sur ce dernier. La machine comporte 2 modes de fonctionnement : en force cible, la valeur de la force voulue est fixée et le déplacement des mors est ajusté pour conserver cette valeur de force constante, ou en flèche cible, le déplacement des mors est fixé et la force peut évoluer selon la relaxation dans le matériau. Nous utiliserons uniquement le mode de flèche cible puisque les relaxations et les changements de forces subies par l'échantillon peuvent être une indication de relaxation plastique. La machine est donc calibrée préalablement pour régler le 0 du déplacement juste au contact de l'échantillon, quand la force commence à augmenter. Différents cycles d'allers et retours à très faible force sont effectués pour s'assurer que l'échantillon est bien calé contre les mors et que la force mesurée correspond à une contrainte subie par le matériau et non pas les mors appuyant sur l'échantillon pour le mettre en place parfaitement.

La méthode de mesure consistera à fonctionner par palier de déplacement, illustré sur la figure 6.3. À chaque palier, la force associée et les images de diffraction sont mesurées. Dans le cas d'un échantillon pleine plaque, une seule ligne est mesurée en face du mors central. Dans les cas d'un échantillon gravé, une cartographie sera réalisée par palier de déplacement.

6.1.3 Adaptation à notre expérience

La mise en place de la machine de flexion sur la ligne de lumière impose un changement de géométrie de mesure. En mettant l'échantillon dans la configuration précédente (surface selon l'axe z), l'encombrement de la machine bloque le parcours du signal de diffraction entre l'échantillon et la caméra. Il faut donc tourner l'ensemble de telle sorte que la surface de l'échantillon soit selon l'axe x comme illustré sur la figure 6.2. Dans ce cas, les échantillons doivent être divisés en deux catégories : ceux pleine plaque et ceux gravés. Pour les échantillons pleine plaque, on peut avec cette géométrie de mesure conserver l'angle de 40° entre la surface de l'échantillon monté sur la machine de flexion et le faisceau incident. L'absence de gravure permet à l'échantillon d'être homogène sur plusieurs microns à une profondeur donnée et tous les pics de diffraction seront accessibles. En revanche, pour les échantillons gravés, il faut obligatoirement positionner l'échantillon à 90° du faisceau puisque la zone autour de la gravure n'est pas homogène. Dans cette géométrie, une partie des pics est bloquée dû à cette mise en place de la machine de flexion.

Premièrement, en positionnant la surface de l'échantillon selon l'axe x , les pics directs sont totalement atténués par le matériau avant de pouvoir sortir de l'échantillon. En effet, l'épaisseur h de matériau à traverser, voir section 3.2.4, n'est ici plus de quelques microns mais de de l'ordre du millimètre, la distance entre le point de mesure et le bord de l'échantillon. Les pics directs sont donc totalement bloqués et cela donne lieu à une zone d'ombre sur la caméra, comme montré sur la figure 6.2(c). De plus, la machine de flexion ne permet

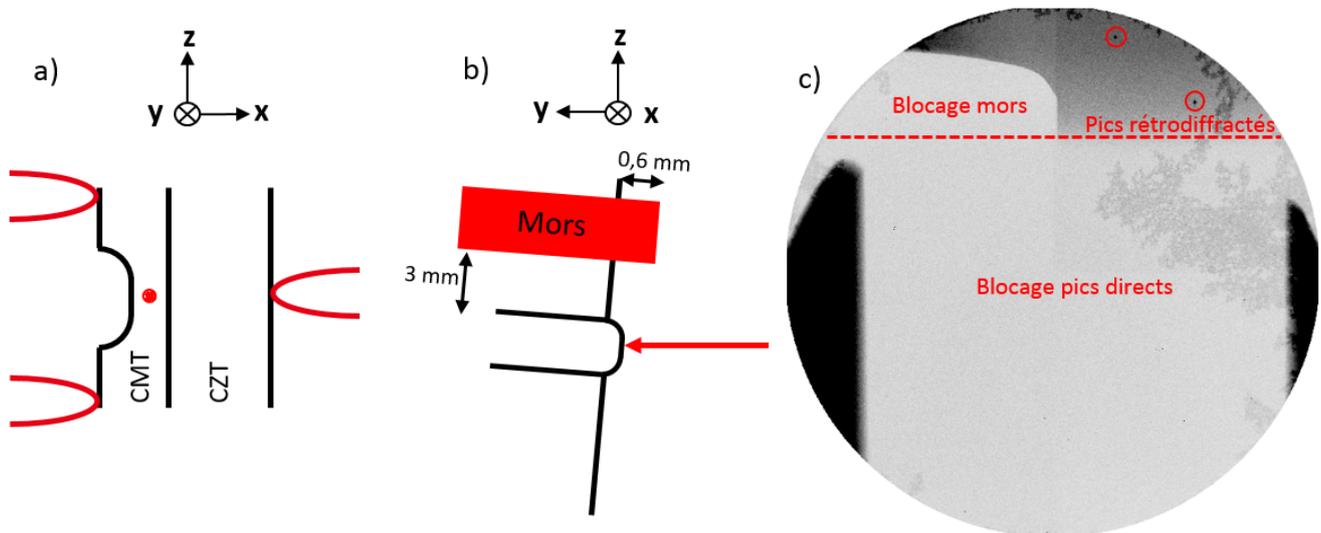


Figure 6.2 – Géométrie de mesure pour les échantillons gravés.

plus l'utilisation de la platine de réglage et l'inclinaison entre l'échantillon et le faisceau est réglée manuellement : on obtient une inclinaison autour de l'axe x d'entre 4 et 7° selon les échantillons. C'est pour cela que la zone d'ombre sur la caméra s'étend plus loin que le centre de cette dernière. Il est à noter que pour les pics rétrodiffractés, uniquement leur contribution ressortant par la surface est non nulle.

Le second effet de blocage vient du positionnement des mors. En orientant l'échantillon comme décrit au-dessus, un des mors extérieurs se trouve entre le point de mesure et la caméra. Celui-ci dépassant légèrement de l'échantillon pour s'assurer d'avoir un contact et une force appliquée sur toute l'épaisseur de l'échantillon, il bloque une partie des pics rétrodiffractés. On peut voir cet effet sur la figure 6.2(c). On ne récupère finalement que 2 pics sur la caméra, ce qui sera insuffisant pour étudier les valeurs quantitatives de contrainte. On se contentera donc d'analyser la forme de ces pics et leur évolution en fonction de la force appliquée.

6.2 Effet de la force externe appliquée

Pour étudier l'effet de la force externe appliquée, qui représente la contrainte due à l'étape d'hybridation, 3 types d'échantillons sont utilisés. Tout d'abord on s'intéresse à un échantillon pleine plaque sans aucune étape technologique pour analyser uniquement l'effet de la force appliquée. Puis un échantillon gravé et passivé est étudié dans le but de voir en quoi cette force modifie le champ de contrainte déjà présent dans le matériau. Enfin, la structure bi-spectrale va nous permettre d'analyser le comportement d'un échantillon multi-couches soumis à cette force externe.

6.2.1 Échantillon pleine plaque

On utilise ici un échantillon réalisé par EJM avec un écart de paramètre de maille couche / substrat de 0,02%, qui est directement clivé en une bande de 15x4 mm² et mesuré sans étape technologique supplémentaire. Les 15 mm de long assurent de trouver une zone sans défaut de clivage à positionner en face du mors intérieur, tout en ayant une marge dépassant des mors extérieurs espacés de 6 mm. La hauteur des mors de 5 mm fixe la largeur à 4 mm pour être sûr que l'ensemble de l'échantillon soit en contact de ceux-ci.

L'échantillon est mesuré avec la méthode de flèche cible : on règle la flèche afin d'obtenir différents palier de force et on enregistre des images de microdiffraction tous les 0,5 μm sur une ligne partant de la surface jusque dans le substrat. D'après nos paramètres expérimentaux (a=3 mm, b=4 mm et h=750 μm) et l'équation 6.4, on peut en déduire numériquement la relation entre la force appliquée et la contrainte subie par le matériau :

$$\sigma = 4F \quad (6.5)$$

avec σ en MPa et F en N. La limite plastique pour une couche de CMT en tension étant d'environ 12 MPa [4], elle devrait être donc atteinte à partir de 3 N. Avec 4% de zinc dans le substrat, sa limite d'élasticité augmente d'un facteur 4, qui passe donc à environ 60 MPa [31], équivalent à une force de 15 N.

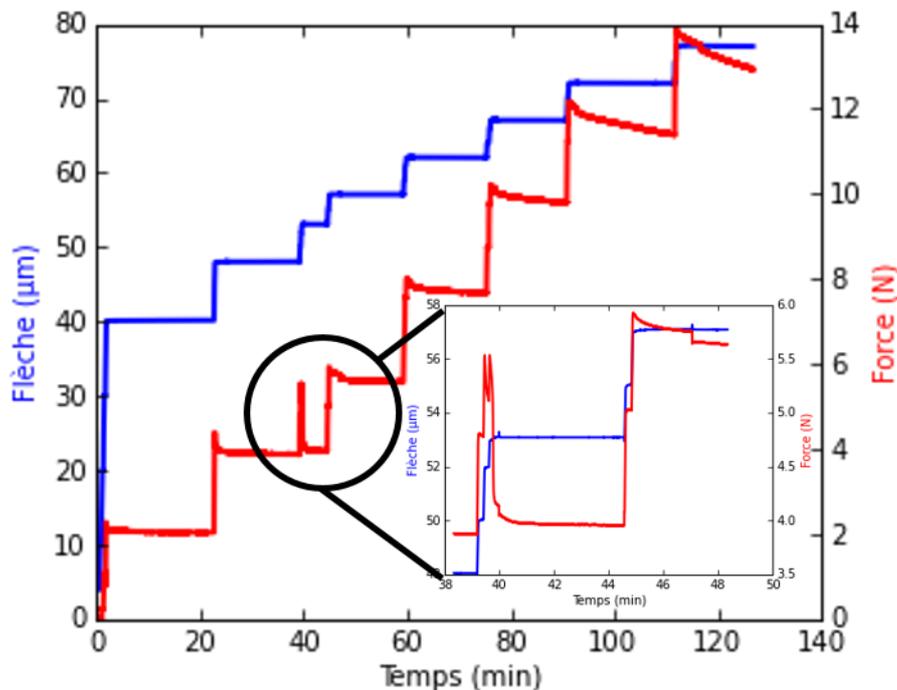


Figure 6.3 – Mesure en flèche cible en fonction du temps. La force mesurée comporte également des paliers qui suivent la flèche excepté vers $t=40$ min où une relaxation spontanée se produit.

La figure 6.3 permet d'étudier dans un premier temps l'effet de la flèche imposée au matériau sur un échantillon de test. On peut remarquer sur ce graphique l'évolution de la

force avec les paliers de flèche. Chaque palier impose une valeur théorique de force sur l'échantillon qui relaxe pour atteindre une valeur stable. On voit que pour les 2 premiers paliers, une légère relaxation a lieu très rapidement et la force est ensuite constante. Au 3^{ème} palier, zoomé en insert, une très forte relaxation spontanée se produit et fait chuter la force de 5,5 à 4 N : c'est le passage du domaine élastique au domaine plastique qui est responsable de cette relaxation. On note qu'après cette transition, la constante de temps des relaxations augmente de façon significative plus on augmente la flèche. Le caractère plastique du matériau permet à celui-ci de relâcher les contraintes au cours du temps, notamment avec l'apparition de dislocations qui expliquent ces valeurs de force mesurée décroissantes. Ainsi on voit clairement l'effet de la force externe sur notre matériau et l'apparition de la transition élastique / plastique.

Pour étudier cet effet plus précisément, on s'intéresse à la forme des pics de diffraction en fonction de la profondeur, à chacun des paliers de force. ¹ On obtient ainsi la figure 6.4 qui représente la forme du pic direct 7 7 -1 en fonction de la force mesurée. On commence à 0,5 N et on augmente jusqu'à 13,7 N tous les 0,5 N environ. L'intensité des pics est normalisée à chaque palier puisqu'à cause de la plastification du matériau, l'intensité de diffraction chute de façon non négligeable.

On observe sur la figure 6.4 que jusqu'à 3,5 N on ne voit aucune variation sur la forme du pic. En augmentant ensuite la force à 4 N, on remarque une relaxation spontanée qui fait chuter la force mesurée à 2,3 N. Suite à cette relaxation, on remarque la déformation du pic juste sous la surface, ce qui confirme la relation entre la relaxation spontanée de la force et la transition plastique dans la couche. En continuant d'augmenter la force appliquée, on voit les pics se déformer en profondeur. On a donc un front de plastification de la couche qui se propage depuis la surface vers le substrat et à 5,8 N toute la couche se retrouve plastifiée. Il faut donc 1,8 N, soit 7,2 MPa de contrainte, pour rendre plastique les 4 μm de CMT, la transition élastique / plastique de surface se produisant à 4 N, soit 16 MPa sur cet échantillon.

Une fois la couche plastifiée sur toute son épaisseur, le front de plastification continue de se propager dans le substrat et on voit le pic juste sous l'interface se déformer à partir de 5,8 N. De la même façon que dans la couche, le domaine plastique se propage en profondeur dans le substrat avec l'augmentation de la force appliquée. Cependant, cette transition plastique à 5,8 N, donc 23,2 MPa, n'est pas comparable aux 60 MPa mesurés antérieurement [31]. Cette différence peut être due à la couche épitaxiée sur le substrat puisque l'on remarque une continuité de la plastification des pics à l'interface entre ces 2 matériaux. En effet, les dislocations introduites dans la couche suite au dépassement de la limite plastique se propagent avec le front de plastification jusqu'à l'interface avec le substrat. Ces dislocations peuvent donc ensuite se déplacer dans le substrat avec la force appliquée et le plastifier sans dépasser le seuil mesuré sur un matériau massif. On note une

1. Le fait d'imposer une flexion à l'échantillon aura tendance à courber ses plans et donc à allonger les pics. Cependant une flèche de 20 μm correspond à un rayon de courbure de 0,6 m sur notre échantillon, d'où une variation d'angle sur les 0,5 μm de la taille du faisceau d'environ 0,2 arcsec, donc totalement négligeable.

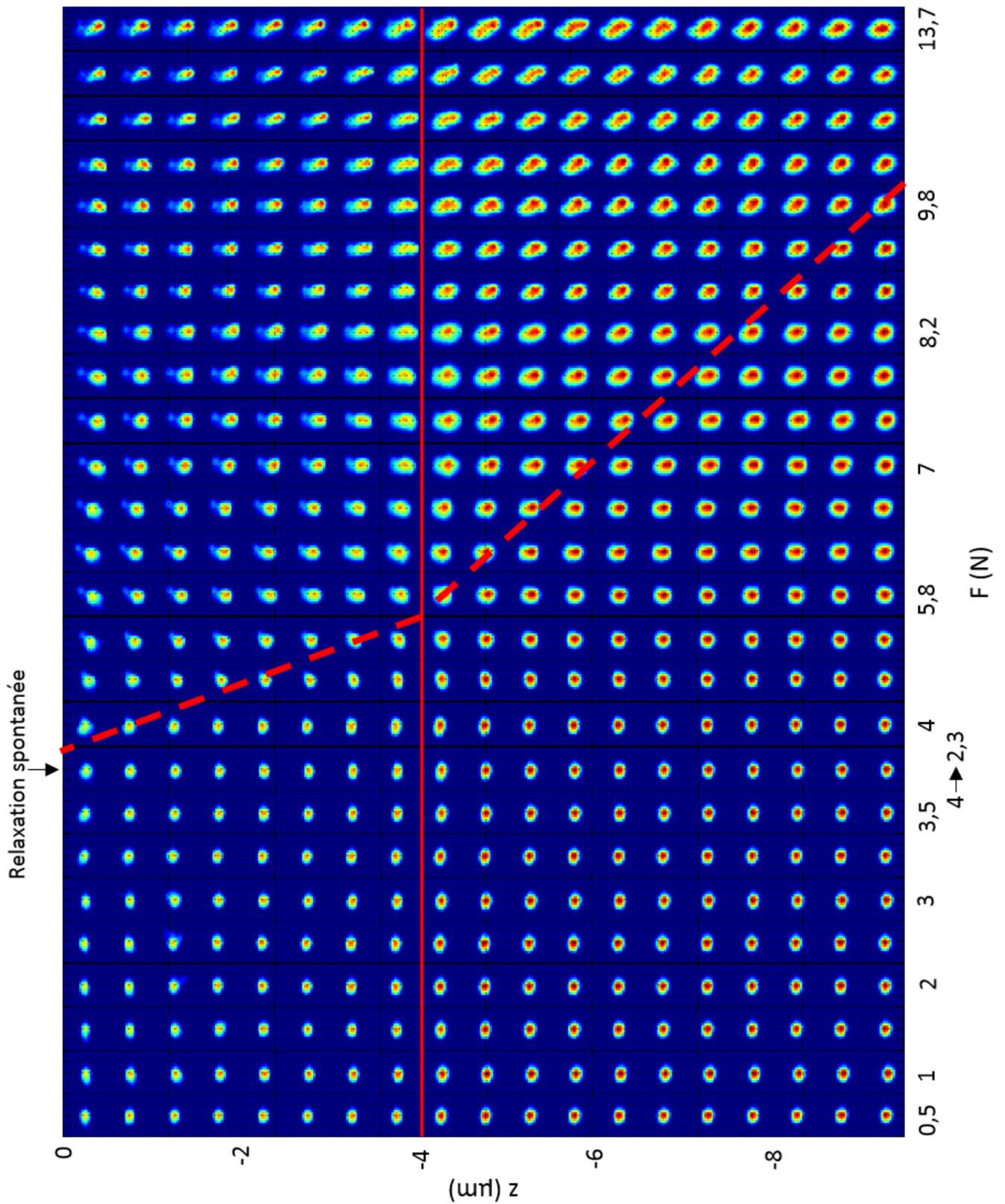


Figure 6.4 – Forme du pic direct $77-1$ pour chacun des paliers de force mesuré tous les $0,5$ N environ. Une relaxation spontanée de la force est observée entre $3,5$ et 4 N. Le front de plastification du matériau est schématisé en pointillé.

rupture de pente de ce front de plastification au passage entre la couche et le substrat, la pente devenant plus faible dans le substrat, ce qui montre bien la plus grande dureté du substrat par rapport à la couche.

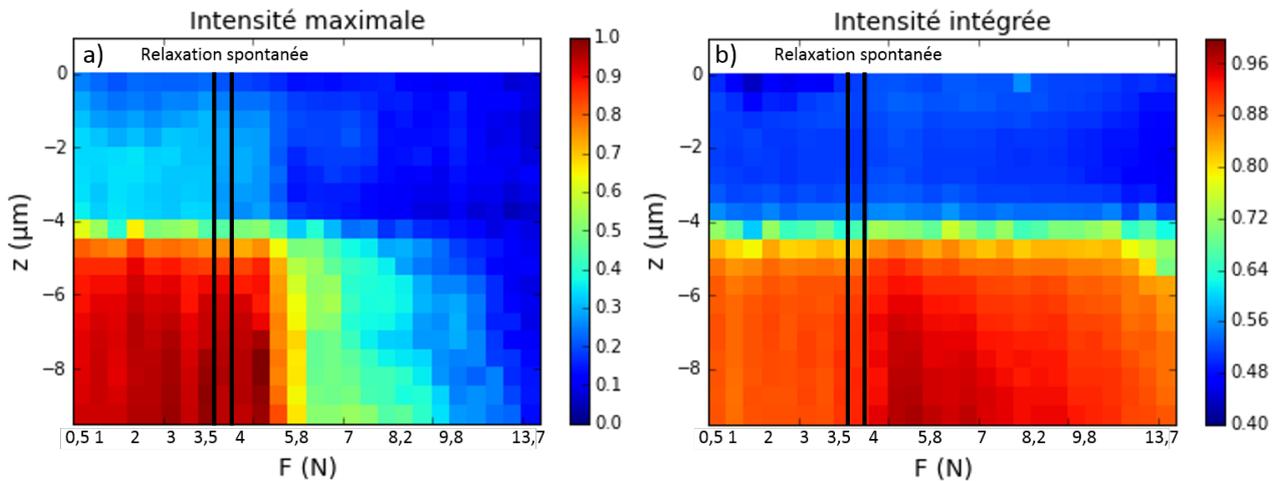


Figure 6.5 – Intensité de diffraction maximale (a) et surfacique (b) de la moyenne des 4 pics les plus intenses de l’image de diffraction enregistrée. La relaxation spontanée est indiquée en noir.

La forme du pic étudiée, on s’intéresse maintenant à son intensité de diffraction, maximale et surfacique, montrée sur la figure 6.5. On a représenté ici la moyenne de l’intensité des 4 pics les plus intenses de l’image de diffraction pour améliorer le rapport signal sur bruit. On remarque très clairement le changement d’intensité au passage du substrat à la couche lié à la présence de mercure dans cette dernière qui baisse le rendement de diffraction. On observe tout d’abord sur le graphe (a) une très forte corrélation entre l’intensité maximale des pics et leur forme, vue sur la figure 6.4. Après la relaxation spontanée, l’intensité commence à diminuer juste sous la surface puis à 5,8 N, toute l’épaisseur de la couche semble avoir atteint la même valeur d’intensité qui n’évolue quasiment plus lorsque la force appliquée augmente. On confirme donc que la couche est entièrement plastifiée, sur toute son épaisseur, à 5,8 N.

Comme on l’a vu précédemment le substrat ne commence à se plastifier qu’une fois la couche elle-même totalement plastifiée. On peut clairement remarquer le front de plastification en voyant l’évolution de la chute d’intensité en profondeur selon la force appliquée et au dernier point de mesure, à 13,7 N, l’intensité dans l’ensemble du substrat a diminué jusqu’à une valeur identique à celle de la couche. La profondeur de substrat mesurée est donc entièrement plastifiée à cette valeur de force appliquée.

Pour plastifier 4 μm de CZT, il faut donc une augmentation de 6,9 N de la force appliquée : de 5,8 N pour commencer à voir la plastification proche de l’interface, à 12,7 N pour que l’on trouve une intensité constante à 8 μm de profondeur. En comparant cette valeur aux 1,8 N nécessaires pour plastifier la couche de 4 μm de CMT (de 4 à 5,8 N), on voit une augmentation d’un facteur 3,8 qui correspond de manière cohérente à l’augmentation de la contrainte de cisaillement critique résolue (CRSS) d’un facteur 4 entre le CMT et le CZT

[31].

Comme observé sur la figure 6.4, la chute de l'intensité maximale de diffraction des pics s'accompagne d'un élargissement de ceux-ci. Or si l'on regarde l'intensité intégrée des pics, présentée sur le graphe (b) de la figure 6.5, on observe que cette intensité est constante avec la force appliquée. Ceci signifie que même si l'intensité maximale diminue, le signal global de diffraction des pics est inchangé. Bien que le matériau soit totalement plastifié et sa maille déformée, aucun défaut supplémentaire ne vient modifier son rendement de diffraction. Ce qui n'était pas le cas suite à l'étape d'implantation, où l'on voyait une chute de l'intensité maximale sans étalement du pic.

6.2.2 Échantillon gravé

Le comportement du matériau soumis à une force externe et sa transition élastique / plastique étudiés, on s'intéresse maintenant à l'effet de cette même force sur un échantillon ayant subi les étapes technologiques de gravure et passivation. On utilise ici l'échantillon avec passivation douce non-recuit de la section 4.2.1. On réalise des cartographies de forme de pic pour 3 valeurs de force appliquée : 0,5 , 2,8 et 5,5 N. Une relaxation spontanée se produit à 4,2 N, entre la montée de 2,8 à 5,5 N, ce qui nous assure d'être dans le domaine plastique à 5,5 N. Les cartographies correspondantes à ces 3 forces sont représentées sur les figures 6.6 et 6.7, représentant respectivement la forme et l'intensité d'un pic dans la couche, le substrat n'étant pas représenté.²

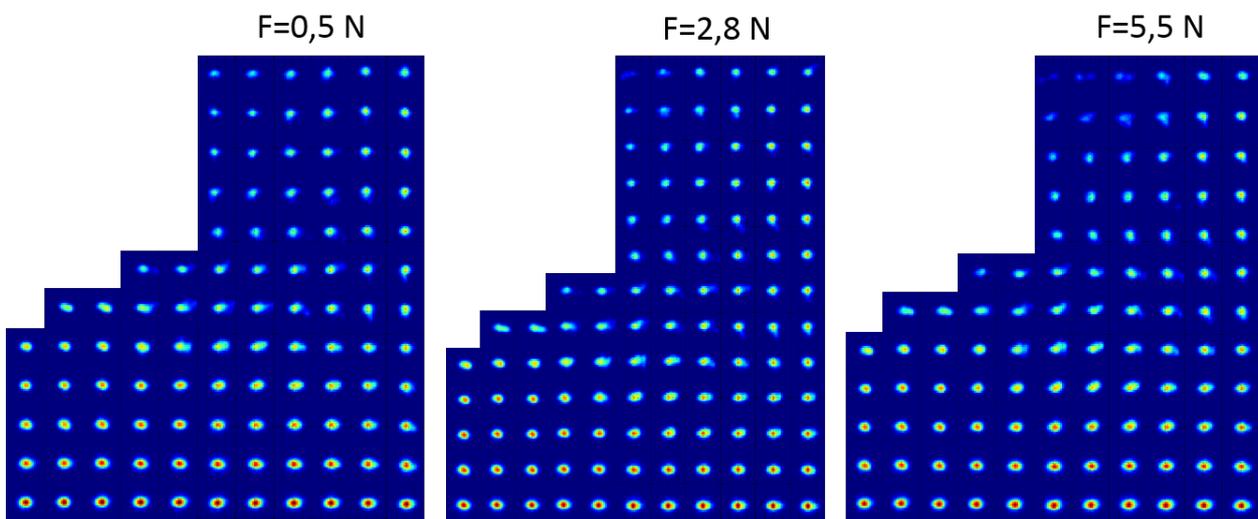


Figure 6.6 – Cartographies de la forme du pic de diffraction de l'échantillon gravé puis passivé avec la variante douce pour des forces externes de 0,5 , 2,8 et 5,5 N. La transition élastique / plastique se produit entre 2,8 et 5,5 N.

Sur la cartographie à 0,5 N, on ne voit de déformation et de perte d'intensité du pic qu'aux abords du coin de gravure, comme montré précédemment dans la section 4.2.1.

2. L'image de diffraction ne comportant que 2 pics dans ce cas, voir section 6.1.3, on ne peut pas indexer ceux-ci.

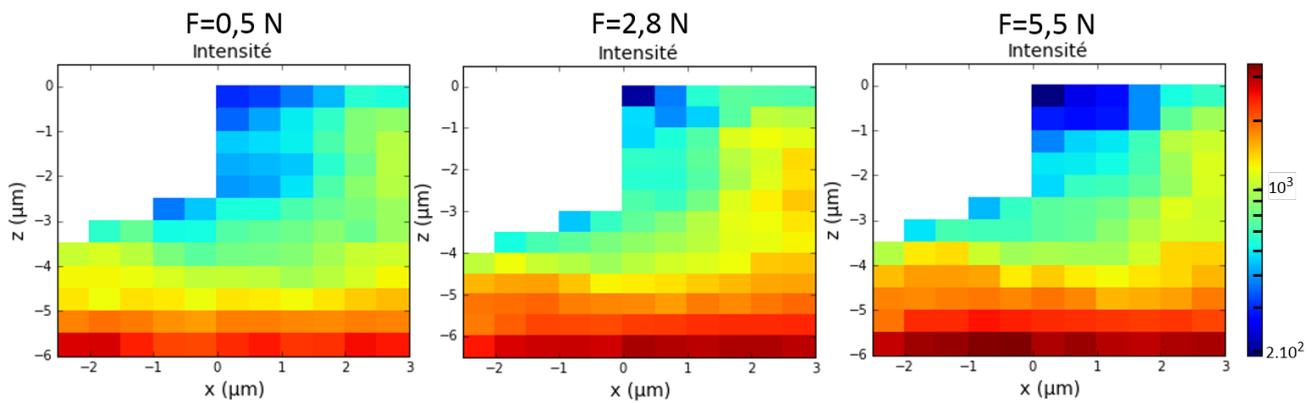


Figure 6.7 – Intensité maximale de diffraction du pic de l'échantillon gravé puis passivé avec la variante douce pour des forces externes de 0,5 , 2,8 et 5,5 N. La variation d'intensité proche de l'interface est liée au gradient de concentration créé par EPL.

À 2,8 N, on est toujours dans le domaine élastique et l'on remarque une déformation plus importante dans ce coin de gravure accompagnée d'une diminution de l'intensité de diffraction correspondante, alors que l'on ne voyait aucune variation pour cette valeur de force sur l'échantillon non gravé. Après avoir dépassé la limite de plasticité de 1,3 N avec la force de 5,5 N (relaxation spontanée à 4,2 N), on observe une déformation et une chute d'intensité encore plus forte dans le coin supérieur. Cependant, le reste de la couche ne semble pas affecté et on note que pour la zone située à plus de $2\mu\text{m}$ à droite du flanc de gravure, forme et intensité restent similaires à celles observées à 0,5 N. Or, en l'absence de gravure, on a vu que la couche est totalement plastifiée sous la surface dès que l'on dépasse la limite de plasticité, voir figure 6.4. On pourrait donc légitimement s'attendre à ce que la zone loin de la gravure soit totalement plastifiée, avec un gradient de plastification partant de la surface et s'étendant en profondeur.

Ces cartographies montrent donc que le coin supérieur de gravure a tendance à concentrer les déformations subies par la couche et que les zones éloignées d'environ $2\mu\text{m}$ de ce coin s'en trouvent totalement libérées. Ceci s'ajoute à la contrainte déjà présente sur cet échantillon proche du flanc de gravure créée après la passivation et vient donc renforcer encore plus la déformation plastique dans ce coin tout en conservant le reste de la couche hors du domaine plastique. Dans ce cas, la gravure agit donc comme une protection de l'ensemble de la couche, hors coin supérieur, à la plastification. Cette concentration de contrainte dans le coin de la gravure laisse donc le reste de la couche, et même juste sous la surface, sans déformation. Ceci est très bénéfique puisque même suite à une force externe subie importante, la majorité de la couche ne ressent pas cette dernière. Néanmoins, la tendance à la réduction du pas de pixel diminue la proportion de matériau loin de ses effets de bords, ceux-ci devenant donc de plus en plus critique.

6.2.3 Échantillon bi-spectral

Pour finaliser cette étude, on réalise une mesure de flexion sur la structure bi-spectrale présentée en section 4.1.2. Cet échantillon est mesuré de la même façon que celui pleine plaque (section 6.2.1) et on s'intéresse également aux cartographies de l'intensité et de la forme du pic 77-1 en fonction de la force appliquée, visibles respectivement sur les figures 6.8 et 6.10.

La figure 6.8 montre l'intensité maximale de diffraction de la moyenne des 4 pics les plus intenses selon 2 échelles différentes qui permettent de se rendre compte avec précision des variations de répartition d'intensité dans l'ensemble du matériau. On peut clairement voir les différentes zones dans l'échantillon, le rendement de diffraction étant dépendant de la composition de l'échantillon. On voit ainsi les 2 couches à $x=0,3$ et $0,22$ proches de la surface où l'intensité de la dernière est plus faible à cause d'une plus forte concentration en mercure. L'intensité remonte ensuite dans la barrière avant de redescendre dans la couche à $x=0,3$ à la même valeur que celle juste sous la surface. Cette valeur reste constante jusqu'au passage dans le substrat où la très forte augmentation d'intensité est due à l'absence de mercure dans ce dernier. Cependant on peut voir une augmentation progressive de l'intensité en fonction de la profondeur sur la figure 6.8(b). Or l'échantillon est réalisé par EJM et n'a pas subi de recuit : il ne devrait donc pas y avoir de tel gradient dans le substrat. La valeur de cette intensité en fonction de la profondeur est tracé jusqu'à $30 \mu\text{m}$ pour la force de 1 N sur la figure 6.9 et il faut attendre $z=16 \mu\text{m}$ pour arriver à 95% de la valeur de l'intensité en profondeur. Il y a ainsi une zone de $4 \mu\text{m}$ sous l'interface avec la couche où le substrat subit une contrainte. Cette dernière peut également être visualisée sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur moyenne des pics de diffraction selon x qui diminue avec la profondeur dans le substrat. Or, d'après la section 4.1.2, on sait qu'il n'y a aucune contrainte bi-axiale présente plus profondément que $0,75 \mu\text{m}$ dans le substrat. De plus, on remarque une très forte augmentation de la largeur à mi-hauteur dans la couche à $x=0,22$ alors que

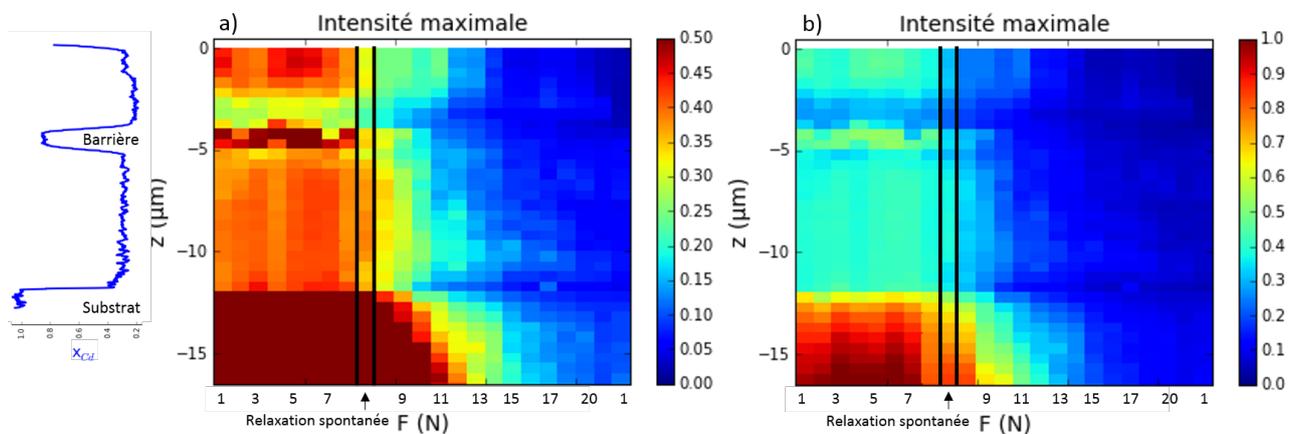


Figure 6.8 – Intensité maximale de diffraction de la moyenne des 4 pics les plus intenses de l'échantillon bi-spectral. Deux échelles sont utilisées pour apprécier correctement les variations d'intensité dans l'ensemble du matériau. La relaxation spontanée se produit à 8N.

celle-ci est parfaitement accordée avec le substrat et contient une contrainte bi-axiale également nulle. On peut donc supposer qu'il y a une contrainte uni-axiale présente dans cette échantillon, surtout au vu de la déformation des pics uniquement selon x . Le pic de la largeur à mi-hauteur à $11 \mu\text{m}$ correspond à la zone du gradient de concentration de $x=0,4$ à $0,3$.

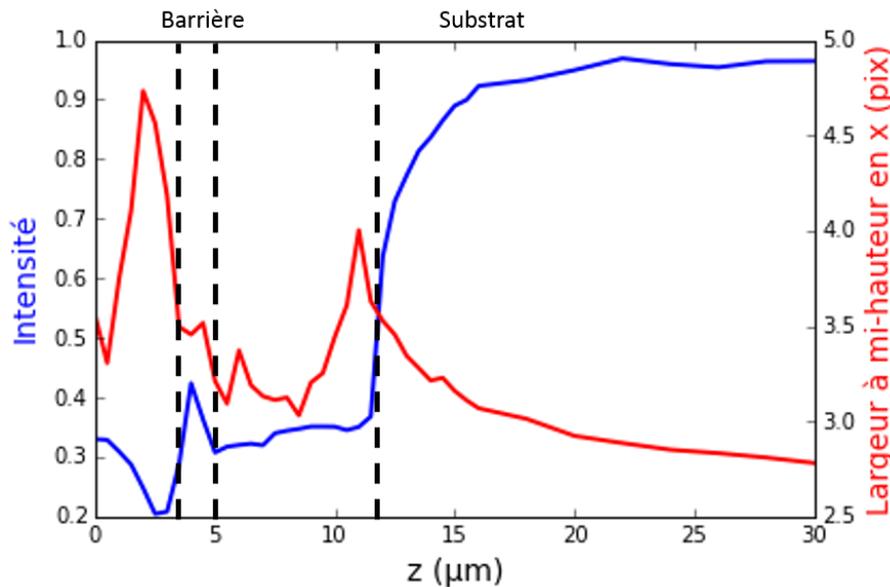


Figure 6.9 – Intensité maximale de diffraction de la moyenne des 4 pics les plus intenses pour une force appliquée de 1 N.

En s'intéressant maintenant à l'effet de la force appliquée, on remarque que la relaxation spontanée se produit plus tard que précédemment, au delà de 8 N, soit à une force 2 fois plus élevée. Avant celle-ci, l'intensité dans les différentes couches et dans le substrat sont constantes, montrant une fois de plus qu'avant la relaxation spontanée la transition plastique n'est pas atteinte. En comparant cette intensité avec la forme du pic 7 7 -1, on ne voit aucune déformation avant la relaxation spontanée. Une fois cette dernière passée, on observe une chute d'intensité dans l'ensemble de l'échantillon, une déformation plastique du pic qui commence à se produire et, à partir de 15 N, l'intensité de ces couches devient stable car elles sont totalement plastifiées.

Cependant, contrairement à précédemment, la déformation ne part pas de la surface de l'échantillon mais de la barrière et va, pour les couches au-dessus de celle-ci, remonter jusqu'à la surface. L'introduction d'une barrière aux propriétés mécaniques différentes modifie donc la dynamique de plastification due à la flexion 3 points. Dans la section 4.1.2, on a observé une très forte contrainte bi-axiale dans cette barrière. L'application d'une force externe commence donc par déformer les zones très contraintes dans l'échantillon, cette déformation se propage ensuite dans le reste du matériau. Dans la zone à $x=0,3$ qui présente une saturation de contrainte, donc une plastification, les pics restent parfaitement ronds alors qu'ils sont allongés dans la zone à $x=0,22$, qui est quant à elle accordée avec le substrat. On remarque donc qu'une contrainte bi-axiale n'a pas d'effet sur la forme des

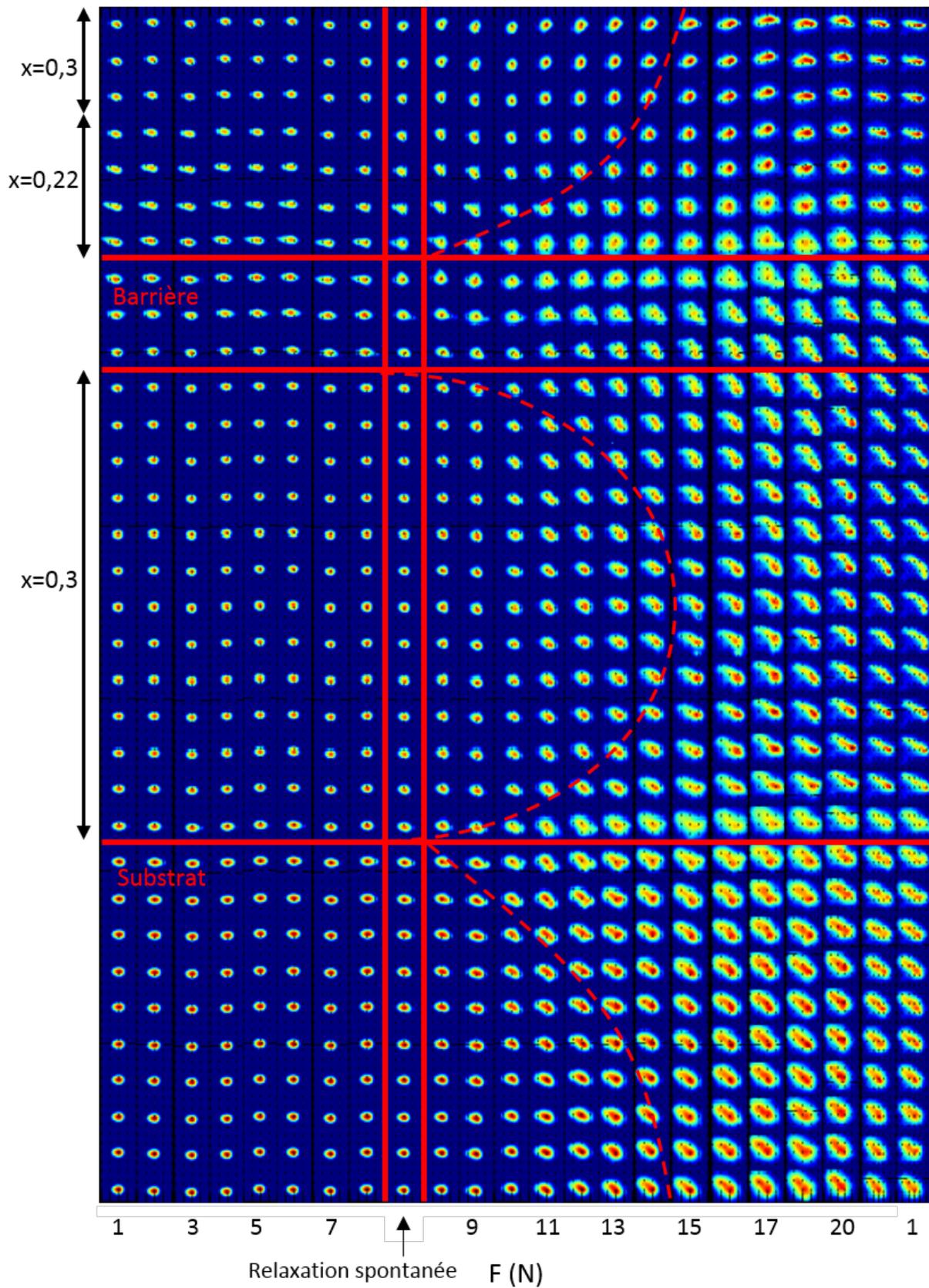


Figure 6.10 – Forme du pic 7 7 -1 à chaque palier de force appliquée sur la structure bi-spectrale. Les fronts de plastification sont représentés en pointillés.

pics après plastification, alors que la force externe, qui applique une contrainte uni-axiale, induit une modification de la forme des pics après plastification.

La déformation plastique après une force de 8 N dans la couche à $x=0,33$, entre la barrière et le substrat, se propage à la fois de la barrière vers le substrat mais aussi inversement. En effet, la transition plastique dans le substrat a lieu cette fois-ci directement après la relaxation spontanée. Le fait d'avoir une contrainte présente dans les 4 premiers microns du substrat peut expliquer cette différence. Cette transition atteinte, le front de plastification est clairement visible dans le substrat mais on ne voit pas de saturation de la chute d'intensité, même à 22 N de force appliquée. Cet échantillon a donc permis de monter jusqu'à plus de 20 N sans atteindre la rupture de celui-ci, les épitaxies standard se cassant entre 15 et 18 N. La plastification se produisant plus tard, moins de dislocations sont présentes dans le matériau ce qui permet de mesurer cette structure à de telles valeurs de force. L'absence de rupture nous a permis d'effectuer un retour à 1 N après la montée à 22 N, où l'on ne voit aucune évolution ni sur la forme ni sur l'intensité des pics. Ceci prouve donc que la chute de l'intensité maximale de diffraction et la très forte déformation des pics résulte bien d'une déformation plastique du matériau.

L'épaisseur plus importante de cette structure pourrait jouer un rôle dans cette modification des seuils et propagation de plastification, mais le substrat faisant $750 \mu\text{m}$, les $6 \mu\text{m}$ supplémentaires semblent négligeables. La barrière, qui présente une forte rigidité du fait de sa teneur en Zn et qui vient encapsuler la 1^{ère} couche, semble donc être le moteur principal du comportement différent de cette structure par rapport à une couche épitaxiée seule.

En regardant maintenant l'intensité intégrée de diffraction sur la figure 6.11, on se rend compte qu'il n'y a absolument aucune variation selon la force appliquée (on remarque

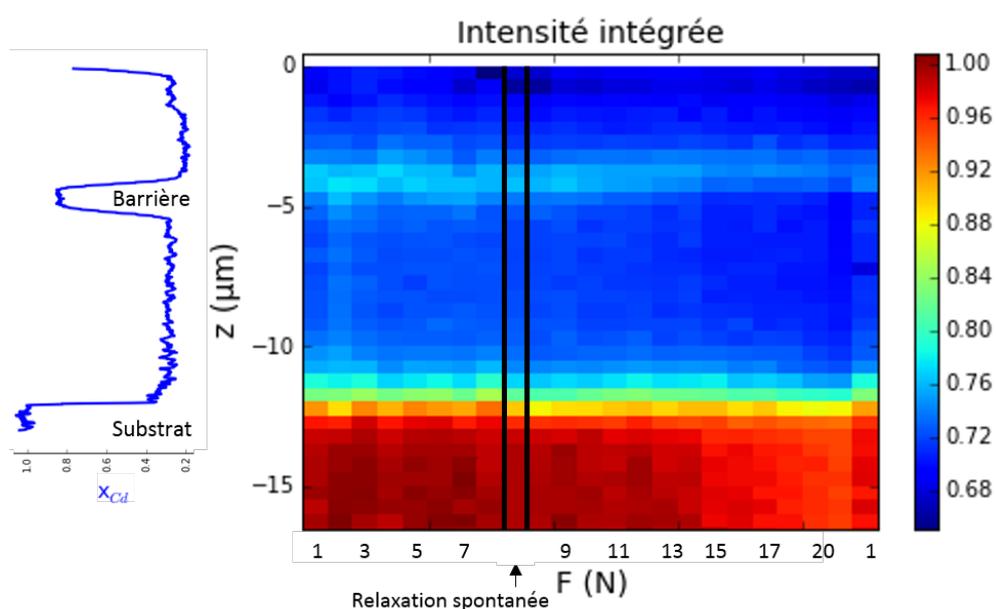


Figure 6.11 – Intensité intégrée de diffraction de la moyenne des 4 pics les plus intenses.

néanmoins une très légère perte inexplicée de 5 % d'intensité entre 14 et 22 N et qui évolue une fois revenu à 1 N). Similairement à la mesure précédente, on montre que malgré la très forte déformation plastique de l'ensemble du matériau, le signal de diffraction total des pics est conservé.

6.3 Conclusion

Ce chapitre a donc mis en avant le comportement de nos échantillons suite à l'application d'une force externe donnant lieu à une contrainte uni-axiale en tension dans le matériau. La transition du domaine élastique au domaine plastique a montré la propagation d'un front de déformation partant de la surface de l'échantillon et cette transition se produit aux alentours de 15 MPa et confirme les précédentes mesures [4, 31]. L'étape d'hybridation vient donc créer une contrainte supérieure au seuil de plastification de la couche de CMT mais la gravure de pixels sur l'échantillon concentre cette plastification dans les coins supérieurs de gravure et permet au reste de la couche d'être libérée de cette contrainte. Enfin, l'étude d'un échantillon bi-spectral, comportant une barrière riche en zinc séparant 2 couches de CMT, montre le changement de comportement de cette structure : le seuil de plasticité est plus élevé et la dynamique de plastification, qui partait de la surface de l'échantillon dans le cas précédent, semble ici se propager à partir du substrat et de la barrière.

Conclusions et perspectives

Dans cette thèse nous nous sommes concentrés sur la technique de microdiffraction des rayons X et son potentiel apport en terme de mesure des contraintes dans des couches de HgCdTe utilisées pour la fabrication de détecteurs infrarouges, par rapport aux techniques de mesure conventionnelles. La taille submicrométrique du faisceau sondant l'échantillon, et la précision de mesure, de quelques 10^{-5} , des déformations dans le matériau sont deux énormes avantages de cette technique, qui sont indispensables pour l'étude d'une photodiode HgCdTe.

Cependant, la méthode standard de microdiffraction ne convient pas et nous l'avons adapté dans notre cas, afin d'améliorer la précision de mesure et la résolution spatiale. La distance entre la caméra CCD, détectant les pics de diffraction, et l'échantillon est augmentée pour obtenir une résolution des pics de diffraction étudiés amplifiée d'un facteur 4 et ainsi avoir une précision de mesure des déformations adaptée à nos couches de HgCdTe. La position de chaque pic doit donc être connue très précisément, pour cela un algorithme spécifique a été développé qui donne la position des pics à 0,05 pixels près sur la caméra, soit un angle de moins de 3 arcsec. Ceci nous a permis d'obtenir une précision de mesure des déformations d'environ 3.10^{-5} .

La résolution spatiale de la technique est liée à la taille du faisceau, de $300 \times 500 \text{ nm}^2$ donc bien suffisante pour étudier des couches et des motifs technologiques de quelques microns, mais également à la longueur de pénétration des rayons X. En effet la longueur d'atténuation des rayons X est de plusieurs dizaines de microns dans notre matériau aux énergies utilisées, le signal de diffraction est donc une moyenne de l'information du matériau sur toute cette longueur. Pour ne pas être gêné par ce phénomène, l'échantillon est clivé pour une mesure en section transverse, à 90° du faisceau incident, avec l'ensemble des motifs technologiques réalisés parallèlement au faisceau : la zone pénétrée est ainsi homogène. Le clivage nécessaire pour cette observation introduit une surface libre dans l'échantillon qui peut permettre à la structure cristalline de se désorienter pour relâcher ses contraintes. Sans correction théorique de cette désorientation, nous n'avons pas pu extraire le tenseur déviatorique des contraintes de l'échantillon et une stratégie de mesure différente a été adoptée. Une référence est prise à $50 \mu\text{m}$ de profondeur dans le substrat, où l'on suppose avoir une contrainte nulle, et la position des pics d'une image mesurée est directement comparée à la référence, c'est donc l'écart par rapport à un point de référence qui est mesuré et non la position absolue des pics de diffraction.

Cette stratégie de mesure nous a ainsi permis de séparer les contributions selon les axes x et y de la position des pics sur la caméra et de ne pas prendre en compte l'effet de surface

libre de clivage, qui n'est présent que selon y . Le déplacement des pics selon x a pu être séparé en deux contributions : un déplacement relatifs des pics, les uns par rapport aux autres, et un déplacement moyen de l'ensemble. Ce premier déplacement, particulièrement visible sur des échantillons sans étapes technologiques, a pu être directement relié à la position de chaque pic sur la caméra, les pics les plus éloignés du centre étant les plus déplacés. Cette observation a permis la mise au point d'un modèle de déformation bi-axiale de la maille de l'échantillon, associée à l'écart de paramètre de maille entre la couche et le substrat. Cette mesure donne des résultats identiques à ceux obtenus par HRXRD, à la différence non négligeable que l'on est résolu en profondeur dans notre cas. Cette caractéristique est fondamentale pour l'étude de nos échantillons et elle a mis en évidence la présence d'une très forte contrainte à l'interface due à l'interdiffusion entre les éléments chimiques du substrat et de la couche. Elle a aussi servi à caractériser une structure bi-spectrale, composée de deux couches de compositions en cadmium différentes séparées d'une barrière riche en zinc, où chaque couche a un accord paramétrique différent. La déformation bi-axiale évolue donc sur toute l'épaisseur de la structure. Dans cet échantillon, nous avons pu montrer une saturation de la déformation à 5.10^{-4} dans les couches de HgCdTe, en cohérence avec des mesures antérieures, montrant la faible valeur de la limite entre les domaines élastiques et plastiques de ce matériau.

Le déplacement moyen de l'ensemble des pics selon x a quant à lui été étudié sur des échantillons après différentes étapes technologiques (gravure, passivation, recuit et implantation). On a tout d'abord montré sa relation avec une rotation locale des plans cristallins puis, que cette rotation n'était pas présente dans un échantillon uniquement gravé malgré la surface libre créée. En revanche, après le dépôt d'une couche de passivation on observe une forte rotation au niveau du flanc de la gravure. Cette rotation est maximale dans le coin supérieur de gravure et courbe les plans vers l'intérieur de la tranchée montrant l'effort induit par la passivation sur la couche à proximité de la surface libre créée par la gravure, sur environ $1,5 \mu\text{m}$. Au niveau du coin inférieur de la gravure, une rotation en sens opposé se produit, d'intensité similaire à la précédente, avec une fibre neutre entre ces deux rotations. L'étude d'une variante de passivation a montré le même champ de rotation introduit dans la couche, mais d'une intensité réduite d'un facteur 2. Ceci illustre donc le rôle crucial de l'étape de passivation sur la désorientation de la couche de HgCdTe. Un recuit a ensuite été effectué sur ces échantillons et, comme attendu, l'intensité de rotation chute d'un facteur 2 prouvant l'effet réparateur du recuit sur un cristal déformé. Ajouté à cela, l'analyse de la forme des pics de diffraction a révélé une très forte corrélation entre la modification de cette dernière et la rotation des plans mesurée, une rotation trop importante induisant une déformation plastique du matériau.

Le calcul de la déformation bi-axiale aux alentours de cette gravure montre une annulation de celle-ci dans le coin supérieur, où une forte rotation vers l'intérieur est présente. La courbure des plans au niveau de la surface libre relaxe donc la contrainte bi-axiale subie par le matériau, malgré une plastification de cette zone. La contrainte subie n'est

donc pas bi-axiale mais probablement uni-axiale puisque la passivation tire principalement perpendiculairement au flanc de gravure. Dans le coin inférieur de gravure, on remarque au contraire une augmentation de la contrainte bi-axiale, dû au fait qu'il n'y a ici pas de surface libre autorisant la rotation des plans cristallins.

Ces champs de déformation, rotation et plastification vont donc avoir un impact sur la création de dislocation, et un potentiel effet piézoélectrique à l'échelle du micron au voisinage d'une zone gravée, qui sont susceptibles de grandement réduire les performances électriques des détecteurs s'ils sont trop proches de la jonction p-n créée pour collecter les charges. Or, l'augmentation de la résolution et la réduction de la taille des détecteurs se traduit par une diminution du pas de pixel, atteignant $12\ \mu\text{m}$ en production et $5\ \mu\text{m}$ en recherche. On remarque que la taille de la zone à forte courbure de plans et plastification du matériau, d'environ $1,5\ \mu\text{m}$ sur un bord de gravure donc le double en prenant en compte les deux côtés, devient de moins en moins négligeable par rapport à la taille totale du pixel. Les effets de bord de gravure mis en évidence par la microdiffraction vont ainsi prendre une importance primordiale dans l'étude des contraintes présentes dans une photodiode infrarouge et renforcer la nécessité d'une résolution spatiale de mesure inférieure au micron.

Finalement, les déplacements selon x et la forme des pics révèlent une zone de rotation des plans et de plastification dans le cas d'un échantillon implanté, sur le bord des lignes d'implantation. Cette zone disparaît après le recuit d'activation effectué et on retrouve une couche sans défaut apparent. Cependant, l'observation de l'intensité de diffraction dans la zone d'implantation montre une chute de celle-ci sous la ligne implantée, qui s'étend en profondeur sur la distance de diffusion des ions implantés mais pas en largeur. Cette chute d'intensité n'est pas liée à la présence des dopants de la couche, mais semble plutôt révéler la diffusion des défauts introduits pendant l'étape d'implantation. Des mesures complémentaires sont à effectuer, notamment en SIMS, pour vérifier le caractère isotrope de la diffusion des dopants et pouvoir attribuer cette chute d'intensité à une zone de défauts dans l'échantillon.

Notre méthode de microdiffraction imposant de cliver les échantillons, on introduit une surface libre selon l'axe y qui n'est pas présente dans le procédé standard de fabrication des détecteurs. Aux abords de cette surface de clivage, le matériau optera pour une relaxation des contraintes subies via une rotation des plans cristallins. Cette rotation est renforcée par la présence d'une passivation et voit son intensité diminuer plus l'on pénètre dans le matériau et plus l'on s'éloigne de la surface de clivage.

Le dernier effet que l'on a étudié avec la technique de microdiffraction est l'impact d'une force externe appliquée sur les échantillons. Ceci est réalisable grâce à une machine de flexion 3 points et permet de modéliser la force appliquée lors de l'étape d'hybridation du circuit de détection sur le circuit de lecture. Cette expérience a mis en évidence la dynamique de plastification du matériau en fonction de la force appliquée et a confirmé la limite élastique / plastique dans le HgCdTe, d'environ 15 MPa. Le fait de graver les échantillons

semble cependant concentrer toute la contrainte subie au niveau du coin supérieur et libérer le reste de la couche de cette contrainte. Encore une fois, cet effet de bord va être de plus en plus problématique au fur et à mesure que l'on réduit le pas de pixel des détecteurs puisque le ratio entre la zone protégée et la zone plastifiée va également diminuer. Pour finir, nous avons montré que la dynamique de plastification est différente pour la structure bi-spectrale, où la présence d'une barrière augmente la limite de transition plastique et modifie l'évolution du front de plastification.

La technique de microdiffraction des rayons X et son adaptation aux photodiodes HgCdTe a donc montré des avantages non négligeables par rapport aux techniques de mesures utilisées de façon standard, grâce à une résolution spatiale combinée à une précision de mesure inatteignables en laboratoire. Les champs de déformation et rotation ont ainsi pu être parfaitement décrits à l'intérieur d'une photodiode et leur analyse a permis d'extraire les effets des différentes étapes technologiques servant à la fabrication des détecteurs. L'ensemble de ces étapes peut donc être décrite grâce à la microdiffraction pour une compréhension totale du procédé de fabrication des détecteurs même si toutes n'ont pas été étudiées durant cette thèse, comme par exemple l'étape de métallisation et de prise de contact, qui pourraient faire l'objet de futures mesures. L'étude d'un composant final, après hybridation sur le circuit de lecture, peut également être menée et, en couplant la mesure de microdiffraction avec un cryostat, permettre d'analyser la dynamique des contraintes thermomécaniques au cours des cyclages thermiques qui sont présents durant les mises en froid liées à l'utilisation des détecteurs. À la place d'un cryostat, un four de recuit peut aussi être installé sur la ligne de lumière pour approfondir les mesures effectuées sur l'étape de recuit en étudiant la dynamique de guérison du cristal.

Cette technique de mesure très pointue semble donc une nécessité pour l'étude des motifs technologiques d'une dimension de l'ordre du micron, surtout au vu de la tendance à la réduction du pas de pixel. Cependant, de part sa mise en œuvre sur une ligne de lumière au synchrotron, la réalisation d'échantillons dédiés et surtout la complexité et la richesse de l'exploitation des mesures, la technique de microdiffraction ne peut pas être utilisée dans un but de contrôle et de caractérisation des détecteurs en production mais plutôt en tant qu'outil de recherche et de développement.

Fit d'un modèle non linéaire

A.1 Principe général

La méthode de fit d'un modèle non linéaire [76] utilisée permet de fitter une fonction dépendant non linéairement de M paramètres :

$$y = y(x; \mathbf{a}) \quad (\text{A.1})$$

où \mathbf{a} représente le vecteur des M paramètres à évaluer. Une fonction d'erreur quadratique moyenne χ^2 est définie et sa minimisation permet d'estimer les M paramètres donnant la meilleure approximation de la fonction y à fitter. On définit cette erreur quadratique moyenne, χ^2 , par :

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(x_i; \mathbf{a})}{\sigma_i} \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

avec N le nombre de points expérimentaux, y_i la valeur expérimentale de la fonction à fitter au point i , et σ_i l'écart-type entre les valeurs expérimentales et la fonction modélisée. On calcule ensuite le gradient de χ^2 par rapport aux paramètres \mathbf{a} :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - y(x_i; \mathbf{a})}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} \quad (\text{A.3})$$

En dérivant une fois de plus, on a :

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left(\frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_l} - (y_i - y(x_i; \mathbf{a})) \frac{\partial^2 y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_l \partial a_k} \right) \quad (\text{A.4})$$

qui est définie comme la matrice hessienne : la dérivée seconde de χ^2 pour chaque a_k , $k \in [1, M]$.

La fonction χ^2 peut être approximée par :

$$\chi^2(\mathbf{a}) \approx \gamma - \mathbf{d} \cdot \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} \quad (\text{A.5})$$

où \mathbf{d} un vecteur de taille M et \mathbf{D} une matrice de taille $M \times M$, qui est la matrice hessienne de χ^2 . Si l'approximation des paramètres actuels, \mathbf{a}_{actuel} , est assez bonne, on peut directement trouver les paramètres minimisant, \mathbf{a}_{min} , en une seule étape :

$$\mathbf{a}_{min} = \mathbf{a}_{actuel} + \mathbf{D}^{-1} \cdot (-\nabla \chi^2(\mathbf{a}_{actuel})) \quad (\text{A.6})$$

Cependant si \mathbf{a}_{actuel} n'est pas un ensemble de paramètres donnant une bonne approximation de la fonction à fitter, on utilise l'algorithme du gradient [76] :

$$\mathbf{a}_{prochain} = \mathbf{a}_{actuel} - C \times \nabla \chi^2(\mathbf{a}_{actuel}) \quad (\text{A.7})$$

où C est une constante faible pour conserver la direction de $-\nabla \chi^2(\mathbf{a}_{actuel})$. La résolution de ce fit se fera donc de manière itérative, en partant d'un ensemble de paramètres initiaux et en se rapprochant par étape des paramètres minimisant la fonction χ^2 .

On définit ainsi :

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \text{ et } \alpha_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \quad (\text{A.8})$$

et obtenant donc $[\alpha] = \frac{1}{2} \mathbf{D}$. On peut donc réécrire l'équation (A.6) par l'ensemble d'équations linéaires suivant :

$$\sum_{l=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{A.9})$$

L'équation (A.7) de l'algorithme du gradient peut s'écrire :

$$\delta a_l = C \times \beta_l \quad (\text{A.10})$$

On peut remarquer que la matrice hessienne $[\alpha]$ (A.4) dépend des dérivées première et seconde de la fonction y par rapport aux paramètres \mathbf{a} . Le terme de dérivée seconde peut très souvent être ignoré car très faible et négligeable par rapport au terme de dérivée première. De plus le terme multiplicateur $(y_i - y(x_i; \mathbf{a}))$ est censé représenter l'erreur de mesure sur chaque point dans le cas d'un modèle réussi. Cette erreur est aléatoire, peut avoir un signe positif ou négatif et n'est pas corrélée au modèle. Si l'on somme sur l'ensemble des points de mesure, i , ce terme tend à s'annuler et rend le terme de dérivée seconde négligeable. On peut donc redéfinir α_{kl} par :

$$\alpha_{kl} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left(\frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_l} \right) \quad (\text{A.11})$$

Cette simplification n'aura dans tous les cas aucun effet sur l'ensemble de paramètre \mathbf{a}

minimisant χ^2 mais seulement sur les étapes d'itération. La condition pour obtenir le χ^2 minimum ($\beta_k = 0, \forall k$) étant indépendante de la définition de la matrice $[\alpha]$.

A.2 Méthode de Levenberg-Marquardt

La méthode mise au point par Levenberg puis Marquardt [62] permet de passer progressivement de la méthode de la matrice hessienne inverse (A.6) à la méthode de l'algorithme du gradient (A.7). On commence le fit par la dernière, les paramètres \mathbf{a} étant loin du minimum, et on passe continument à la première au fur et à mesure que le minimum est approché. Cette méthode se base sur l'évaluation de la constante C des équations (A.7) et (A.10).

χ^2 est une quantité sans dimension, comme on peut le voir dans l'équation (A.2). β_k a donc les dimensions de $1/a_k$. On obtient donc que la constante C a les dimensions de a_k^2 . En prenant en compte toutes les composantes de la matrice $[\alpha]$, on voit clairement que la seule quantité avec ces dimensions est $1/\alpha_{kk}$. Pour pouvoir ajuster l'ordre de grandeur de cette valeur, on la divise par une constante adimensionnelle, λ . En remplaçant dans l'équation (A.10), on a :

$$\delta a_l = \frac{1}{\lambda \alpha_{ll}} \beta_l \quad (\text{A.12})$$

α_{ll} étant garanti d'être positif par la définition de α_{kl} (A.11).

On définit ensuite une nouvelle matrice $[\alpha']$ par :

$$\begin{cases} \alpha'_{jj} \equiv \alpha_{jj}(1 + \lambda) \\ \alpha'_{jk} \equiv \alpha_{jk} \quad \text{si } j \neq k \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

et on remplace les équations (A.12) et (A.9) par :

$$\sum_{l=1}^M \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{A.14})$$

Ainsi si λ est très grand, les termes non diagonaux de $[\alpha']$ deviennent négligeables et on se retrouve dans le cas de l'équation (A.12). Et quand λ devient très proche de 0, on est dans le cas (A.9).

Bibliographie

- [1] M.H. Aguirre, H.R. Cánepa, and N.E. Walsøe de Reca. Transmission electron microscopy of the induced damage by argon implantation in (111) HgCdTe at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 92(10) :5745–5748, 2002.
- [2] A. Authier. *International Tables for Crystallography Volume B : Reciprocal space*, chapter 5.1 : Dynamical theory of X-ray diffraction, page 534. International Union of Crystallography, 2006.
- [3] M. Azoulay, S. Rotter, G. Gafni, R. Tenne, and M. Roth. Zinc segregation in CdZnTe grown under Cd/Zn partial pressure control. *Journal of Crystal Growth*, 117 :276, 1992.
- [4] P. Ballet, X. Baudry, B. Polge, D. Brellier, J. Merlin, and P. Gergaud. Strain determination in quasi-lattice-matched LWIR HgCdTe/CdZnTe layers. *Journal of Electronic Materials*, 42(11) :3133–3137, 2013.
- [5] J.H. Basson and H. Booyens. The introduction of misfit dislocations in HgCdTe epitaxial layers. *Physica status solidi (a)*, 80 :663–668, 1983.
- [6] A. Béch e, J.L. Rouvi ere, L. Cl ement, and J.M. Hartmann. Improved precision in strain measurement using nanobeam electron diffraction. *Applied Physics Letters*, 95 :123114, 2009.
- [7] J.A. Bearden. X-ray wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, 39(1) :78–124, 1967.
- [8] E. Belas, P. H oschl, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, K. Lischka, H. Sitter, and A. Toth. Deep p-n junction in Hg_{1-x}Cd_xTe created by ion milling. *Semiconductor Science and Technology*, 8 :1695, 1993.
- [9] E. Belas, P. H oschl, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, K. Lischka, H. Sitter, and A. Toth. Ultrafast diffusion of Hg in Hg_{1-x}Cd_xTe ($x \approx 0.21$). *Journal of Crystal Growth*, 138 :940, 1994.
- [10] J.D. Benson, R.N. Jacobs, J.K. Markunas, M. Jaime-Vasquez, P.J. Smith, L.A. Almeida, M. Martinka, M.F. Vilela, and U. Lee. Structural analysis of CdTe hetero-epitaxy on (211) Si. *Journal of Electronics Materials*, 37(9) :1231, 2008.
- [11] M.A Berding, W.D. nix, D.R. Rhiger, S. Sen, and A. Sher. Critical thickness in the HgCdTe/CdZnTe system. *Journal of Electronic Materials*, 29(6) :676–679, 2000.
-

-
- [12] H. Booyens and J.H. Basson. Piezoelectrically induced charge distributions around dislocations in CdTe and HgCdTe. *Physica status solidi (a)*, 85 :243–248, 1984.
- [13] G. Borrmann. Über extinktionsdiagramme der röntgenstrahlen von quarz. *Physikalische Zeitschrift*, 42 :157, 1941.
- [14] S. Brückner. Estimation of the background in powder diffraction patterns through a robust smoothing procedure. *Journal of Applied Crystallography*, 33 :977–979, 2000.
- [15] D. Brellier, E. Gout, G. Gaude, D. Pelenc, P. Ballet, T. Miguet, and M.C. Manzato. Bulk growth of CdZnTe : Quality improvement and size increase. *Journal of Electronic Materials*, 43(8) :2901, 2014.
- [16] L.O. Bubulac, W.E. Tennant, J. Bajaj, J. Sheng, R. Brigham, A.H.B Vanderwyck, M. Zandian, and W.V. Mc Levige. Characterization of CdTe for HgCdTe surface passivation. *Journal of Electronic Materials*, 24(9) :1175–1182, 1995.
- [17] L.O. Bubulac and C.R. Viswanathan. Diffusion of As and Sb in HgCdTe. *Journal of Crystal Growth*, 123 :555–566, 1992.
- [18] A.S. Budiman. *Probing Crystal Plasticity at the Nanoscales : Synchrotron X-ray Microdiffraction*. Springer Briefs in Applied Sciences and Technology, 2015.
- [19] P. Capper. *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*. INSPEC, 1994.
- [20] X. Chen, N. Tamura, A. MacDowell, and R.D. James. In-situ characterization of highly reversible phase transformation by synchrotron X-ray Laue microdiffraction. *Applied Physics Letters*, 108(211902) :1–5, 2016.
- [21] J.S. Chung and G.E. Ice. Automated indexing for texture and strain measurement with broad-bandpass x-ray microbeams. *Journal of Applied Physics*, 86(9) :5249–5255, 1999.
- [22] C.G. Darwin. The reflexion of X-rays from imperfect crystals. *Philosophical Magazine*, 43 :800, 1922.
- [23] G. Destefanis, J. Baylet, P. Ballet, P. Castelein, F. Rothan, O. Gravrand, J. Rothman, J.P. Chamonal, and A. Million. Status of HgCdTe bicolor and dual-band infrared focal arrays at LETI. *Journal of Electronic Materials*, 36(8) :1031–1044, 2007.
- [24] G. Destefanis and J.P. Chamonal. Large improvement in HgCdTe photovoltaic detector performances at LETI. *Journal of Electronic Materials*, 22(8) :1027, 1993.
- [25] G.L. Destefanis. Electrical doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment. *Journal of Crystal Growth*, 86 :700–722, 1988.
-

- [26] P. Ferret, J.P. Zanatta, R. Hamelin, S. Cremer, A. Million, M. Wolny, and G. Destefanis. Status of the MBE technology at Leti LIR for the manufacturing of HgCdTe focal plane arrays. *Journal of Electronic Materials*, 29(6) :641, 2000.
- [27] H. Figgemeier, M. Bruder, K-M. Mahlein, R. Wollrab, and J Ziegler. Impact of critical processes on HgCdTe diode performance and yield. *Journal of Electronic Materials*, 32(7) :588–591, 2003.
- [28] P. Gergaud, A. Jonchère, B. Amstatt, X. Baudry, D. Brellier, and P. Ballet. X-ray diffraction investigation of thermoelastic properties of HgCdTe/CdZnTe structures. *Journal of Electronic Materials*, 41(10) :2694–2699, 2012.
- [29] A. Graf, M. Arndt, M. Sauer, and G. Gerlach. Review of micromachined thermopiles for infrared detection. *Measurement Science and Technology*, 18 :R59, 2007.
- [30] O. Gravrand, L. Mollard, C. LARGERON, N. Baier, E. Deborniol, and P. Chorier. Study of LWIR and VLWIR focal plane array developments : Comparison between p-on-n and different n-on-p technologies on LPE HgCdTe. *Journal of Electronic Materials*, 38(8) :1733–1740, 2009.
- [31] K. Guergouri, R. Triboulet, A. Tromson-Carli, and Y. Marfaing. Solution hardening and dislocation density reduction in CdTe crystals by Zn addition. *Journal of Crystal Growth*, 86 :61–65, 1988.
- [32] T. Hammerschmidt, P. Kratzer, and M. Scheffler. Elastic response of cubic crystals to biaxial strain : Analytic results and comparison to density functional theory for InAs. *Physical Review B*, 75 :235328, 2007.
- [33] G.L. Hansen, J.L. Schmit, and T.N. Casselman. Energy gap versus alloy composition and temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. *Journal of Applied Physics*, 53 :7099, 1982.
- [34] O. Hignette, P. Cloetens, G. Rostaing, P. Bernard, and C. Morawe. Efficient sub 100 nm focusing of hard x rays. *Review of Scientific Instruments*, 76 :063709, 2005.
- [35] J.M. Hinckley and J. Singh. Influence of substrate composition and crystallographic orientation on the band structure of pseudomorphic Si-Ge alloy films. *Physical Review B*, 42(6) :3546–3566, 1990.
- [36] J.P. Hirth and J. Lothe. *Theory of Dislocations*. Krieger Publishing Company, 1982.
- [37] M.J. Hÿtch and A.M. Minor. Observing and measuring strain in nanostructures and devices with transmission electron microscopy. *Materials Research Society*, 39 :138, 2014.
- [38] W.D. Hu, X.S. Chen, F. Yin, Z.J. Quan, Z.H. Ye, X.N. Hu, Z.F. Li, and W. Lu. Analysis of temperature dependence of dark current mechanisms for long-wavelength HgCdTe photovoltaic infrared detectors. *Journal of Applied Physics*, 105 :104502, 2009.
-

- [39] M.L. Huber, A. Laesecke, and D.G. Friend. Correlation for the vapor pressure of mercury. *Industrial engineering chemistry research*, 45(21) :7351–7361, 2006.
- [40] D.J. Hull, D. and Bacon. *Introduction to Dislocations*. Elsevier, 2011.
- [41] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-State Physics. An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer, 2009.
- [42] G.E. Ice and J.W.L. Pang. Tutorial on x-ray microLaue diffraction. *Materials Characterization*, 60 :1191–1201, 2009.
- [43] T. Jiang, C. Wu, P. Su, X. Liu, P. Chia, L. Li, H.Y. Son, J.S. Oh, K.Y. Byun, N.S. Kim, J. Im, R. Huang, and P.S. Ho. Characterization of plasticity and stresses in TSV structures in stacked dies using synchrotron X-ray microdiffraction. In *Electronic Components and Technology Conference*, pages 641–647, 2013.
- [44] S.M. Johnson, D.R. Rhiger, J.P. Rosbeck, J.M. Peterson, S.M. Taylor, and M.E. Boyd. Effect of dislocations on the electrical and optical properties of long-wavelength infrared HgCdTe photovoltaic detectors. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 10 :1499–1506, 1992.
- [45] S. Johnston, E.R. Blazejewski, J.S. Bajaj, J. ad Chen, L. Bubulac, and G. Williams. Low-temperature growth of midwavelength infrared liquid phase epitaxy HgCdTe on sapphire. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 9 :1661, 1991.
- [46] K. Jówickowski and A. Rogalski. Effect of dislocations on performance of LWIR HgCdTe photodiodes. *Journal of Electronic Materials*, 29(6) :736–741, 2000.
- [47] J.J. Kim, R.N. Jacobs, L.A. Almeida, M. Jaime-Vasquez, C. Nozaki, and D.J. Smith. TEM characterization of HgCdTe/CdTe grown on GaAs(211)B substrates. *Journal of Electronic Materials*, 42(11) :3142, 2013.
- [48] M.A. Kinch, F. Aqariden, D. Chandra, P-K. Liao, H.F. Schaaque, and H.D. Shih. Minority carrier lifetime in p-HgCdTe. *Journal of Electronic Materials*, 34(6) :880, 2005.
- [49] P. Kirkpatrick and A.V. Baez. Formation of optical images by X-rays. *Journal of the Optical Society of America*, 38(9) :766–774, 1948.
- [50] M. Kopytko, A. Keblowski, P. Madejczyk, P. Martyniuk, J. Piotrowski, W. Gawron, K. Grodecki, K. Jozwikiwski, and J. Rutkowski. Optimization of a HOT LWIR HgCdTe photodiode for fast response and high detectivity in zero-bias operation mode. *Journal of Electronic Materials*, 46(10) :6045, 2017.
- [51] W. Kpobie. *Modélisation 3D d'assemblages flip chip pour la fiabilisation des composants électroniques à haute valeur ajoutée de la famille « More than Moore »*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.
-

- [52] M. Kunz, K. Chen, N. Tamura, and H.R. Wenk. Evidence for residual elastic strain in deformed natural quartz. *American Mineralogist*, 94 :1059–1062, 2009.
- [53] S.B. Lang. Pyroelectricity : From ancient curiosity to modern imaging tool. *Physics Today*, 58(8) :31, 2005.
- [54] B.F. Levine. Quantum-well infrared photodetectors. *Journal of Applied Physics*, 74(8) :R1, 1993.
- [55] D. Levy, S.E. Schacham, and I. Kidron. Three-dimensional analytical simulation of self- and cross-responsivities of photovoltaic detector array. *Transactions on Electron Devices*, 34(10) :2059, 1987.
- [56] C.T. Lin, Y.K. Su, S.J. Chang, H.T. Huang, S.M. Chang, and T.P. Sun. Effects of passivation and extraction surface trap density on the 1/f noise of HgCdTe photoconductive detector. *IEEE Photonics Technology Letters*, 9(2) :232, 1997.
- [57] R.S. List. Formation and electrical effects of process induced dislocations in HgCdTe. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 10 :1651–1657, 1992.
- [58] A.F. Liu. *Mechanics and Mechanism of Fracture : an introduction*. ASM International, 2005.
- [59] C. Lobre. *Compréhension des mécanismes de dopage arsenic de CdHgTe par implantation ionique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014.
- [60] A.A. MacDowell, R.S. Celestre, N. Tamura, R. Spolenak, B. Valek, W.L. Brown, J.C. Bravman, H.A. Padmore, B.W. Batterman, and J.R. Patel. Submicron X-ray diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 467-468 :936–943, 2001.
- [61] M.J. Malachowski, J. Piotrowski, and A. Rogalski. Influence of dislocations on the performance of 3 to 5 μm $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ graded gap photoresistors. *physica status solidi (a)*, 13 :467, 1989.
- [62] D.W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2) :431–441, 1963.
- [63] J.W. Matthews. *Epitaxial Growth, Part B*. Academic Press, 1975.
- [64] T. Metzger, R. Höppler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, and H.P. Strunk. Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry. *Philosophical Magazine*, 77(4) :1013, 1998.
- [65] J.S. Micha. <https://sourceforge.net/p/lauetools/lauetoolswiki/home/>.
-

- [66] W.F.H Micklethwaite and A.J. Johnson. *Infrared Detectors and Emitters : Materials and Device*, chapter 7 : InSb : Materials and Devices, page 177. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [67] C.A. Musca, J.M. Dell, L. Faraone, J. Bajaj, T. Pepper, K. Spariosu, J. Blackwell, and C. Bruce. Analysis of crosstalk in HgC Te p-on-n heterojunction photovoltaic infrared sensing arrays. *Journal of Electronic Materials*, 28(6) :617, 1999.
- [68] T. Nguyen, C.A. Musca, J.M. Dell, J. Antoszewski, and L. Faraone. Modelling of dark currents in LWIR HgCdTe photodiodes. *2002 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices*, page 157, 2002.
- [69] P.W. Norton and A.P. Erwin. Etch pit study of dislocation formation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ during array hybridization and its effect on device performance. *Journal of Vacuum Science Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 7 :503, 1989.
- [70] Y. Okada and Y. Tokumaru. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *Journal of Applied Physics*, 56 :314, 1984.
- [71] C. Okoro, L.E. Levine, R. Xu, K. Hummler, and Y. Obeng. Synchrotron-based measurement of the impact of thermal cycling on the evolution of stresses in Cu through-silicon vias. *Journal of Applied Physics*, 115(243509) :1–7, 2014.
- [72] B. Ortner. Simultaneous determination of the lattice constant and elastic strain in cubic single crystal. *Advances in X-Ray Analysis*, 29 :387, 1986.
- [73] R. Pal, P.K. Chaudhury, B.L. Sharma, V. Kumar, C. Musca, J.M. Dell, and L. Faraone. Uniformity in HgCdTe diode arrays fabricated by reactive ion etching. *Journal of Electronic Materials*, 33(2) :141–145, 2004.
- [74] A.T. Paxton, A. Sher, M. Berding, M. Van Schilfgaarde, and M.W. Muller. How dislocations affect transport. *Journal of Electronic Materials*, 24 :525, 1995.
- [75] N. Péré-Laperne, R. Taalat, J. Berthoz, L. Rubaldo, E. Carrère, L. Dargent, and A. Kerlain. Improvements of long wave p on n HgCdTe infrared technology. In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, volume 9933, 2016.
- [76] W.H. Press, S.A. Teukolski, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical recipes in C : the art of scientific computing*. Cambridge University Press, 1992.
- [77] P.L. Richards. Bolometers for infrared and millimeter waves. *Journal of Applied Physics*, 76(2) :1, 1994.
- [78] A. Rogalski. Quantum well photoconductors in infrared detector technology. *Journal of Applied Physics*, 93(8) :4355, 2003.
-

- [79] A Rogalski. HgCdTe infrared detector material : history, status and outlook. *Reports on Progress in Physics*, 68 :2267–2336, 2005.
- [80] J.L. Rouvière, A. Béché, Y. Martin, T. Denneulin, and D. Cooper. Improved strain precision with high spatial resolution using nanobeam precession electron diffraction. *Applied Physics Letters*, 103 :241913, 2013.
- [81] G. Sarusi, G. Cinader, A. Zemel, and D. Eger. Application of CdTe epitaxial layers for passivation of p-type $\text{Hg}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$. *Journal of Applied Physics*, 71(10) :5070, 1992.
- [82] T. Sasaki and N. Oda. Dislocation reduction in HgCdTe on GaAs by thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 78(5) :3121, 1995.
- [83] N. Schäfer, G.A. Chahine, A.J. Wilkinson, T. Schmid, T. Rissom, T.U. Schüllli, and D. Abou-Ras. Microstrain distributions in polycrystalline thin films measured by X-ray microdiffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 49 :632–635, 2016.
- [84] N. Sclar. Properties of doped silicon and germanium infrared detectors. *Progress in Quantum Electronics*, 9 :149, 1984.
- [85] R.S. Sethu, H.U Ha, and K.H. Soon. Influence of intermetallic thickness and elastic modulus on passivation thermal stress. In *Microelectronics Symposium (Pan Pacific)*, 2017.
- [86] T. Skauli and T. Colin. Accurate determination of the lattice constant of molecular beam epitaxial CdHgTe. *Journal of Crystal Growth*, 222 :719–725, 2001.
- [87] D.L. Smith and C. Mailhot. Proposal for strained type ii superlattice infrared detectors. *Journal of Applied Physics*, 62(6) :2545, 1987.
- [88] R. Spolenak, W.L. Brown, N. Tamura, A.A. MacDowell, R.S. Celestre, H.A. Padmore, B. Valek, J.C. Bravman, T. Marieb, H. Fujimoto, B.W Batterman, and J.R. Patel. Local plasticity of Al thin films as revealed by X-ray microdiffraction. *Physical Review Letters*, 90(9) :096102, 2003.
- [89] V. Srivastav, R. Pal, and H.P. Vyas. Overview of etching technologies used for HgCdTe. *Opto-Electronics Review*, 13(3) :197, 2005.
- [90] G.G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A*, 82 :172, 1909.
- [91] A.J. Strauss. The physical properties of cadmium telluride. *Revue de Physique Appliquée*, 12(2) :167, 1977.
- [92] A.J. Syllaios and L. Colombo. The influence of microstructure on the impedance characteristics of (Hg,Cd)Te MIS devices. *Proc. IEDM*, page 137, 1982.
-

- [93] N. Tamura, R.S. Celestre, A.A MacDowell, H.A. Padmore, R. Spolenak, B.C. Vanek, N. Meier Chang, A. Manceau, and J.R. Patel. Submicron x-ray diffraction and its applications to problems in materials and environmental science. *Review of Scientific Instruments*, 73(3) :1369–1372, 2002.
- [94] N. Tamura, H.A. Padmore, and J.R. Patel. High spatial resolution stress measurements using synchrotron based scanning X-ray microdiffraction with white or monochromatic beam. *Materials Science and Engineering A*, 399 :92–98, 2005.
- [95] O. Ulrich, X. Biquard, P. Bleuet, O. Geaymond, P. Gergaud, J.S. Micha, O. Robach, and F. Rieutord. A new white beam x-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility. *Review of Scientific Instruments*, 82(3) :033908, 2011.
- [96] C.F. Wan, J.D. Luttmmer, R.S List, and R.L. Strong. Piezoelectric effects in HgCdTe devices. *Journal of Electronic Materials*, 24(9) :1293–1297, 1995.
- [97] E. Weiss and N. Mainzer. Strain effects in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.2$) photovoltaic arrays. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 7 :391–395, 1989.
- [98] M. Yoshikawa. Dislocations in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ epilayers grown by liquid-phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 63(5) :1533, 1988.
- [99] J.P. Zanatta, G. Badano, P. Ballet, C. Llargeron, J. Baylet, J. Gravrand, O. nd Rothman, P. Castelein, J.P. Chamonal, A. Million, G. Destefanis, S. Mibord, E. Brochier, and P. Costa. Molecular beam epitaxy growth of HgCdTe on Ge for third-generation infrared detectors. *Journal of Electronics Materials*, 35(6) :1231, 2006.
- [100] J.P. Zanatta, P. Ferret, P. Duvaut, S. Isselin, G. Theret, G. Rolland, and A. Million. Heteroepitaxy of CdTe on Ge(2 1 1) substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 184 :1297, 1998.
-

Résumé

Dans le but d'atteindre une température de fonctionnement élevée tout en conservant de fortes exigences sur les performances des photodétecteurs infrarouges, la pression sur la qualité du matériau HgCdTe augmente de plus en plus. En particulier, une attention spéciale est maintenant portée aux contraintes et à leur relaxation des les photodiodes HgCdTe. Bien que de récentes études se soient concentrées sur la déformation induite par un désaccord paramétrique sur des surfaces de la taille d'un plaque, aucune étude expérimentale n'a été capable de résoudre la déformation au niveau micrométrique.

La limite de résolution spatiale millimétrique typique de la diffraction standard peut être dépassée en utilisant un faisceau synchrotron de rayons X focalisés. En effet, en effectuant des mesures de microdiffraction Laue, nous pouvons cartographier, avec une résolution submicronique, à la fois la contrainte locale et l'orientation de la maille. Cette thèse se concentre sur l'analyse de tranchées gravées à l'intérieur des couches de HgCdTe avec des variations sur les étapes de passivation et de recuit. Nous sommes en mesure d'étudier une cartographie précise autour de la gravure et d'apprécier les effets locaux des étapes de traitement. La cartographie de déplacement des pics de diffraction montre une courbure des plans cristallins autour des tranchées gravées, avec une forte dépendance aux étapes technologiques. L'introduction d'une surface libre de clivage a également montré une forte courbure des plans permettant de relaxer les contrainte subies.

Ensuite, nous nous concentrons sur la position relative de tous les pics, qui sont mesurés simultanément. En supposant une contrainte bi-axiale entre la couche et le substrat, la pente du déplacement relatif du pic en fonction de leur position fournit directement la valeur de contrainte subie par le matériau. Ainsi, nous mesurons la déformation à travers l'ensemble de l'échantillon avec une précision de $3 \cdot 10^{-5}$ et la cartographions avec une précision de position submicronique.

Enfin, nous montrons comment l'utilisation d'un système de flexion 3 points conduit à la détermination expérimentale du seuil de plasticité dans les structures épitaxiées HgCdTe / CdZnTe ainsi qu'à la distribution spatiale de la contrainte appliquée. La dynamique du régime élastique au régime plastique, le comportement de la couche une fois le seuil plastique atteint ainsi que l'effet de bords gravés abrupts sur la concentration de la contrainte sont étudiés

Abstract

Within the general goal of reaching high operating temperature while maintaining strong requirements on infrared photodetector performances, the pressure on HgCdTe material quality is increasingly growing. In particular, careful attention is now being paid to stress and stress relaxation within HgCdTe photodiodes. While recent studies have focused on the lattice mismatch induced strain over areas in the order of the wafer, no experimental investigation has been able to resolve the strain at the micrometer level.

The typical millimetric spatial resolution limit of standard diffraction can be overtaken using a focused synchrotron X-ray white beam. Indeed, by performing Laue microdiffraction measurements, we can map with a sub-micrometer resolution both the local deviatoric strain and lattice orientation. This thesis focuses on the analysis of etched trenches inside HgCdTe layers with variations on passivation and annealing steps. We are able to investigate a precise mapping around the etching and appreciate the local effects of the processing steps. Diffraction peak displacement mapping evidences bending of the crystal planes around etched trenches, with strong dependence upon the processing steps.

Then, we focus on the relative position of all the peaks which are measured simultaneously. Assuming a bi-axial strain between layer and substrate, the slope of the peak relative displacement as a function of their position directly provides the strain value undergone by the material. Thus, we measure the strain through the entire sample with a precision of $3 \cdot 10^{-5}$ and map it with a sub-micronic position precision.

Finally, we show how the use of a three point calibrated bending set-up leads to the experimental determination of the plasticity threshold in HgCdTe/CdZnTe epitaxial structures together with the spatial distribution of the applied strain. The dynamics from elastic to plastic regime and the layer behavior once the plastic threshold is reached are investigated. Furthermore, the etching step creates abrupt edges inside the layer, leading to a modification of the strain field by concentrating it on the angles of the trench.
