

50376  
1993  
242

50376  
1993  
242

N° d'ordre : 1163

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Electronique

par

Nathalie MATRULLO



"CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE MATERIAUX  
III-V : APPLICATIONS A L'ETUDE DE STRUCTURES CONTRAINTEES  
GaInAs/GaAs ET DE HEMT AlInAs/GaInAs/InP"

Soutenue le 13 Septembre 1993 devant la Commission d'Examen :

Membres du jury :

M.	E. CONSTANT	Président
Mme	M. CONSTANT	Directrice de thèse
MM.	R. FAUQUEMBERGUE	Codirecteur de thèse
	L. NUYEN	Rapporteur
	M. LANNOO	Rapporteur
	J. DI PERSIO	Examineur
Mme	A. LORRIAUX	Examineur

## **SOMMAIRE**

# CHAPITRE I

## DIFFUSION RAMAN DANS LES MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS III-V INSTRUMENTATION

<b>INTRODUCTION</b>	7
<b>I. PRINCIPE DE LA DIFFUSION RAMAN</b>	9
<b>I.1. Modèle ondulatoire de l'effet Raman</b>	9
<i>I.1.1. Description du rayonnement incident et des vibrations de la molécule</i>	9
<i>I.1.2. Diffusion Raman</i>	11
<b>I.2. Symétrie de vibration</b>	14
<b>I.3. Diffusion Raman dans des solides cristallins</b>	15
<i>I.3.1. Phonons</i>	15
<i>I.3.2. Couplage de la lumière avec les phonons optiques</i>	16
<i>I.3.3. Règles de sélection</i>	18
<i>I.3.4. Section efficace de diffusion</i>	19
<i>I.3.5. Semi-conducteurs de structure Zinc-Blende</i>	21
<i>I.3.6. Semi-conducteurs dopés</i>	26
<b>II. INSTRUMENTATION</b>	31
<b>II.1. Description du spectromètre Raman monocanal</b>	31
<b>II.2. Description du spectromètre Raman multicanal</b>	34

## CHAPITRE II

### ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DES ALLIAGES GaInAs et AlInAs

<b>INTRODUCTION</b>	41
<b>I. PROPRIETES PHYSIQUES INTRINSEQUES</b>	43
<b>II. REPOSE RAMAN DES ALLIAGES GaAs, InP, GaInAs et AlInAs</b>	47
<b>II.1. Configuration de diffusion</b>	48
<b>II.2. Spectres des alliages binaires GaAs, InP et InAs</b>	52
<i>II.2.1. Etude de GaAs non intentionnellement dopé</i>	52
<i>II.2.2. Etude de couches d'InP</i>	55
<i>II.2.3. Etude d'épitaxies d'InAs</i>	56
<b>II.3. Spectres des alliages ternaires GaInAs et AlInAs</b>	56
<i>II.3.1. Etude d'épitaxies de GaInAs</i>	58
<i>II.3.2. Etude d'épitaxies d'AlInAs</i>	72
<b>II.4. Spectres des alliages GaInAs et AlInAs dopés type n</b>	75
<i>II.4.1. Alliages binaires GaAs et InAs dopés</i>	75
<i>II.4.2. <math>Ga_{0.47}In_{0.53}As</math> dopé n</i>	78
<i>II.4.3. <math>Al_{0.48}In_{0.52}As</math> dopé n</i>	82

## CHAPITRE III

### MESURES DES CONTRAINTES DANS DES SUPERRESEAUX GaAs/GaInAs PAR SPECTROMETRIE RAMAN ET DOUBLE DIFFRACTION X

<b>INTRODUCTION</b>	91
<b>I. LE MATERIAU GaInAs EPITAXIE SUR GaAs</b>	93
<b>I.1. Désadaptation de maille</b>	93
<b>I.2. Notion d'épaisseur critique</b>	95
<b>I.3. Structure des superréseaux GaAs/GaInAs analysés</b>	100
<b>II. METHODES DE CARACTERISATION DES SUPERRESEAUX</b>	103
<b>II.1. Diffusion Raman dans des superréseaux contraints</b>	103
<i>II.1.1. Effets des contraintes sur le spectre de diffusion</i>	103
<i>II.1.2. Diffusion Raman dans des superréseaux contraints GaAs/GaInAs</i>	107
<b>II.2. Double diffraction des rayons X</b>	110
<i>II.2.1. Mesures sur des superréseaux parfaitement contraints</i>	110
<i>II.2.2. Relaxation cohérente du superréseau</i>	112
<b>III. EXPERIMENTATION</b>	115
<b>III.1. Analyse Raman</b>	115
<b>III.2. Etude par double diffraction des rayons X</b>	125
<b>III.3. Conclusion</b>	135

## CHAPITRE IV

### APPLICATION A L'ANALYSE DES TRANSISTORS EN FONCTIONNEMENT

<b>INTRODUCTION</b>	141
<b>I. PRESENTATION DES HETEROSTRUCTURES HEMT</b>	143
<b>I.1. Présentation du HEMT</b>	143
<b>I.2. Présentation des hétérostructures utilisées</b>	145
<b>II. CARACTERISATION RAMAN DES HETEROSTRUCTURES</b>	
<b>NON PROCESSEES</b>	147
<b>II.1. Spectres Raman des hétérostructures Picogiga</b>	147
<b>II.2. Spectres Raman des hétérostructures ECL</b>	151
<i>II.2.1. Spectres des couches ECL1 et ECL4 adaptées en maille</i>	151
<i>II.2.2. Spectres des couches pseudomorphiques ECL2 et ECL3</i>	153
<b>III. REALISATION TECHNOLOGIQUE</b>	157
<b>III.1. Premiers essais : choix de la procédure expérimentale</b>	157
<b>III.2. Réalisation de composants sur les couches Picogiga2 et ECL4</b>	160
<i>III.2.1. Echelles de résistances</i>	161
<i>III.2.2. Transistors à grille courte</i>	165
<b>IV. CARACTERISATION RAMAN DES COMPOSANTS</b>	168
<b>IV.1. Microanalyse : problèmes particuliers</b>	168
<b>IV.2. Spectres des matériaux en volume</b>	169
<b>IV.3. Caractérisation Raman des échelles de résistances</b>	172
<i>IV.3.1. Influence du dépôt de diélectrique</i>	172
<i>IV.3.2. Analyse du recess</i>	174
<b>IV.4. Caractérisation de transistors en fonctionnement -</b>	
<b>Corrélation avec la modélisation électrique</b>	178
<i>IV.4.1. Grille polarisée en inverse</i>	178
<i>IV.4.2. Transistors en fonctionnement</i>	183

## **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, les laboratoires travaillant dans le domaine des composants analogiques ou digitaux très rapides s'efforcent de rechercher le semi-conducteur permettant d'obtenir les performances les plus élevées. L'objectif est de diminuer au maximum le temps de transit des porteurs sous la grille des transistors et donc de réaliser des vitesses de dérive aussi élevées que possible. Dans ce but, les matériaux présentant des mobilités à champ faible importantes et une structure de bande électronique caractérisée par des vallées latérales d'énergies beaucoup plus élevées que la vallée centrale (afin d'éviter l'apparition à champ électrique élevé d'électrons lourds) sont requis. Dans ce contexte, le binaire InAs constitue une perspective très séduisante puisque sa mobilité est trois fois plus élevée que celle du GaAs et que le "gap intervallée" atteint 0.85 eV au lieu de 0.32 eV dans le GaAs. Malheureusement, les impératifs technologiques liés à la réalisation du contact Shottky de grille du transistor et à l'utilisation de substrats usuels soit en GaAs, soit en InP compliquent considérablement et rendent jusqu'à maintenant pratiquement impossible l'emploi de ce matériau.

Une approche intéressante réside en la fabrication de transistors dont la couche active, c'est-à-dire celle où se déplacent les électrons dans le transistor à effet de champ, est constituée de l'alliage ternaire  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ayant une composition  $x$  en Indium aussi élevée que possible.

Une première solution consiste à utiliser une épitaxie multicouches dans laquelle la croissance de GaInAs est effectuée en désaccord de maille et donc en présence de contrainte sur un substrat de GaAs. Ces contraintes modifient les propriétés de transport du matériau et se traduisent généralement par l'apparition de dislocations dans la couche active de GaInAs lorsque certaines précautions ne sont pas respectées. Celles-ci imposent soit une limitation de l'épaisseur de la couche active contrainte de GaInAs soit l'utilisation d'épitaxies tampons permettant de relaxer graduellement le matériau. De

façon générale, compte tenu du désaccord de maille, il faut utiliser une couche contrainte d'épaisseur plus petite que l'épaisseur critique. Celle-ci est d'autant plus faible que la composition d'alliage est élevée et jusqu'à présent en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires à des températures de croissance "normales" (c'est-à-dire environ 800K) l'épaisseur critique approche 10 nm pour  $x=0.25$ . Il apparaît alors difficile d'augmenter encore  $x$  car l'épaisseur de la couche GaInAs deviendrait trop faible pour constituer la couche active du transistor.

L'utilisation d'hétéroépitaxies multicouches contraintes a permis d'obtenir une amélioration significative des performances du transistor. Celles-ci restent toutefois moins importantes que prévues par les premières estimations théoriques. En effet, il a été montré [1] que la contrainte inhérente à l'utilisation d'une couche pseudomorphique modifie fortement les propriétés de transport, la dégradation de mobilité liée à la contrainte compensant l'amélioration de mobilité due à l'augmentation de la composition en Indium. L'effet le plus intéressant lié à l'utilisation de ce type de couches semi-conductrices résulte finalement non de l'amélioration des propriétés de transport mais plutôt d'un meilleur confinement des électrons dans le puits de potentiel localisé dans la couche de GaInAs et du meilleur pincement du transistor à effet de champ qui en résulte.

Si l'on veut profiter pleinement de l'augmentation de vitesse dans le GaInAs, une autre solution est de supprimer la contrainte en utilisant des couches semi-conductrices en accord de maille. Il faut alors travailler avec des substrats InP et utiliser les compositions d'Indium ( $x=0.53$ ) pour le GaInAs correspondant à l'accord de maille avec l'InP. Dans cette solution, le contact Shottky est réalisé sur un matériau de gap élevé, le ternaire AlInAs. C'est ainsi qu'en utilisant des hétéroépitaxies de type AlInAs/GaInAs/InP adaptées en maille, des performances "record" ont pu être obtenues [2,3,4] non seulement par l'augmentation des propriétés de transport liée à l'utilisation de GaInAs avec un  $x$  élevé mais aussi par un confinement très important des électrons dans le GaInAs. Néanmoins, le problème de ce type de transistors est la compatibilité

technologique avec les autres dispositifs logiques ou microondes, puisque le substrat utilisé et les processus de réalisation des contacts ohmiques et de grille sont différents de ceux employés dans les circuits intégrés classiques sur semi-conducteurs III-V. L'utilisation de ces nouvelles technologies ne s'avère réellement possible que dans la mesure où l'augmentation des performances est suffisamment significative et dans cette perspective, on peut se demander si l'utilisation d'une composition en Indium encore plus élevée avec des couches contraintes sur InP ne constitue pas une solution encore plus favorable.

L'examen des solutions proposées pour améliorer les performances du transistor à effet de champ montre que l'utilisation d'hétéroépitaxies complexes multicouches permet incontestablement une augmentation de plus en plus significative des performances du composant. Néanmoins, chaque solution proposée n'est pas sans inconvénient et la recherche de la solution optimale peut être effectuée par une corrélation entre les caractéristiques physiques et électriques des matériaux et des composants réalisés. C'est l'objectif de notre travail et la spectrométrie Raman sera largement utilisée pour la caractérisation physique et structurale des épitaxies non processées, des épitaxies ayant subi des processus technologiques et enfin des transistors réalisés.

L'examen du spectre Raman des phonons pour différents états de polarisation du laser d'excitation permet d'obtenir les caractéristiques principales des hétéroépitaxies multicouches. En effet, on peut généralement déterminer non seulement la composition d'alliage, le dopage mais aussi la concentration en impuretés et l'orientation de la surface ou de l'interface de la couche semi-conductrice étudiée. Par ailleurs, la spectrométrie Raman combinée avec d'autres techniques de caractérisation, telle que la double diffraction des rayons X, permet aussi de calculer la contrainte locale dans un matériau. Si la spectrométrie Raman a déjà été assez largement utilisée pour caractériser globalement les matériaux de la filière GaAs, elle l'a été beaucoup moins pour l'étude des matériaux de la filière InP. Parmi les travaux effectués dans cette filière, on peut

citer ceux qui ont permis de déterminer des concentrations d'Indium dans des matériaux de type GaInAs et d'évaluer des contraintes dans des matériaux GaInAs en désaccord de maille sur InP. Quelques exemples sont donnés dans les références [5-9]. Très peu de caractérisations ont été réalisées sur le matériau AlInAs. On peut nommer toutefois des résultats obtenus par S. Emura [10]. Par ailleurs, il n'existe pas de travaux utilisant la spectrométrie Raman pour la caractérisation d'hétérostructures de type AlInAs/GaInAs/InP. Tout ceci montre l'intérêt de notre étude. Par ailleurs, l'utilisation de la microsonde Raman augmente considérablement l'intérêt et l'originalité des caractérisations effectuées en permettant des microanalyses avec une résolution spatiale du micron et donc d'obtenir des informations précises sur les qualités structurales des matériaux épitaxiés et sur le bon fonctionnement des transistors.

Le premier chapitre rappelle les éléments théoriques adaptés à l'étude par spectrométrie Raman des solides cristallins de structure Zinc-Blende dans laquelle cristallise la plupart des semi-conducteurs III-V. Une modélisation théorique des variations des propriétés de vibration liées au dopage de type n dans les matériaux binaires est ensuite exposée afin d'aider à la compréhension des spectres de matériaux ternaires dopés. Enfin, l'instrumentation utilisée par la suite est rapidement présentée.

Le deuxième chapitre est entièrement consacré à l'étude et l'interprétation des spectres Raman des matériaux semi-conducteurs GaAs, InP, GaInAs et AlInAs en couches épaisses de façon à obtenir des spectres de références nécessaires lors des analyses de structures multicouches. Une étude approfondie des effets de la composition  $x$  en Indium sur les spectres Raman est réalisée pour l'alliage ternaire  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ . En effet, ce matériau est présent dans les hétérostructures pour différents taux d'Indium et il est nécessaire de connaître l'évolution de son signal Raman en fonction de  $x$  pour des mesures quantitatives de composition et de contraintes. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des effets du dopage de type n sur les deux alliages ternaires.

Le troisième chapitre concerne l'analyse quantitative des contraintes présentes dans des superréseaux GaAs/GaInAs de composition d'Indium inférieure à 25%. La spectrométrie Raman et la double diffraction des rayons X utilisées conjointement permettent de caractériser les superréseaux en termes de qualité structurale et de taux de déformation.

Le quatrième chapitre présente, dans un premier temps, l'analyse Raman de couches destinées à la réalisation de transistors à effet de champ AlInAs/GaInAs/InP adaptées en maille ou pseudomorphiques. Dans un deuxième temps, nous abordons l'aspect technologique en explicitant les principaux problèmes rencontrés lors de la réalisation des composants sur ces couches. Enfin, nous présentons à partir des spectres Raman obtenus en microanalyse l'étude détaillée de l'influence des opérations technologiques effectuées sur les composants. Certains résultats de caractérisation par spectrométrie Raman sur un transistor en fonctionnement sont aussi corrélés aux caractérisations électriques de ce dernier.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J.L. THOBEL, L. BAUDRY, A. CAPPY, P. BOUREL,  
R. FAUQUEMBERGUE  
App. Phys. Lett. 56(4), 346 (1990)
- [2] P.C. CHAO, A.J. TESSMER, K.G. DUH, PIN HO, M.Y. KAO, P.M. SMITH,  
J.M. BALLINGALL, S.M.J. LIU, A.A. JABRA  
IEEE Elect. Dev. Lett. 11, 59 (1990)
- [3] T. HUNT, J. THOMPSON, R.A. DAVIES, R.H. WALLIS  
Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Jersey, 423 (1990)
- [4] P. RIGLET, P. DASTE, J.J. VINGRIEF, C. MOREL, J.F. ROCHETTE,  
J. CASTAGNE  
Colloquim on InP based materials, devices and integrated circuits, London  
(1990), invited paper
- [5] K. KAKIMOTO, T. KATODA  
Appl. Phys. Lett. 40(9), 826 (1982)
- [6] S. EMURA, S. GONDA  
Phys. Rev. B 38(5), 3280 (1987)
- [7] S. YAMAZAKI, A. USHIROKAWA, T. KATODA  
J. Appl. Phys. 51(7), 3722 (1980)
- [8] M.H. BRODSKY, G. LUCOVSKY  
Phys. Rev. Lett. 21(14), 990 (1968)
- [9] T.P. PEARSALL, R. CARLES, J.C. PORTAL  
Appl. Phys. Lett. 42(5), 436 (1983)
- [10] S. EMURA, T. NAKAGAWA, S. GONDA  
J. Appl. Phys. 62(11), 4632 (1987)

## **CHAPITRE I**

# **DIFFUSION RAMAN DANS LES MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS III-V INSTRUMENTATION**

## INTRODUCTION

Ce chapitre présente les principes de la spectroscopie Raman, méthode basée sur la diffusion inélastique de la lumière par des excitations collectives du matériau analysé.

Nous rappelons d'abord le mécanisme de diffusion Raman en termes de variation de polarisabilité dans le cas général des molécules isolées. Nous abordons ensuite le cas particulier des solides cristallins en explicitant l'interaction lumière-matière en termes d'interaction du type photon-phonon et en insistant sur les alliages de structure Zinc-Blende, dans laquelle cristallise la majorité des composés semi-conducteurs III-V.

La spectrométrie Raman permet par ailleurs de mesurer les variations des propriétés de vibration des matériaux liées au dopage et d'estimer la concentration des porteurs libres et leur durée de vie. La théorie développée pour les matériaux Zinc-Blende binaires afin d'obtenir des résultats quantitatifs est exposée pour aider à la compréhension des spectres de matériaux ternaires dopés présentés au chapitre suivant.

Dans un deuxième paragraphe, l'instrumentation nécessaire à l'obtention de ces informations est rapidement présentée. Les spectromètres utilisés sont un triple monochromateur à détection monocanal pour les macroanalyses et un spectromètre multicanal pour les microanalyses. Leurs principales caractéristiques sont données dans ce paragraphe.

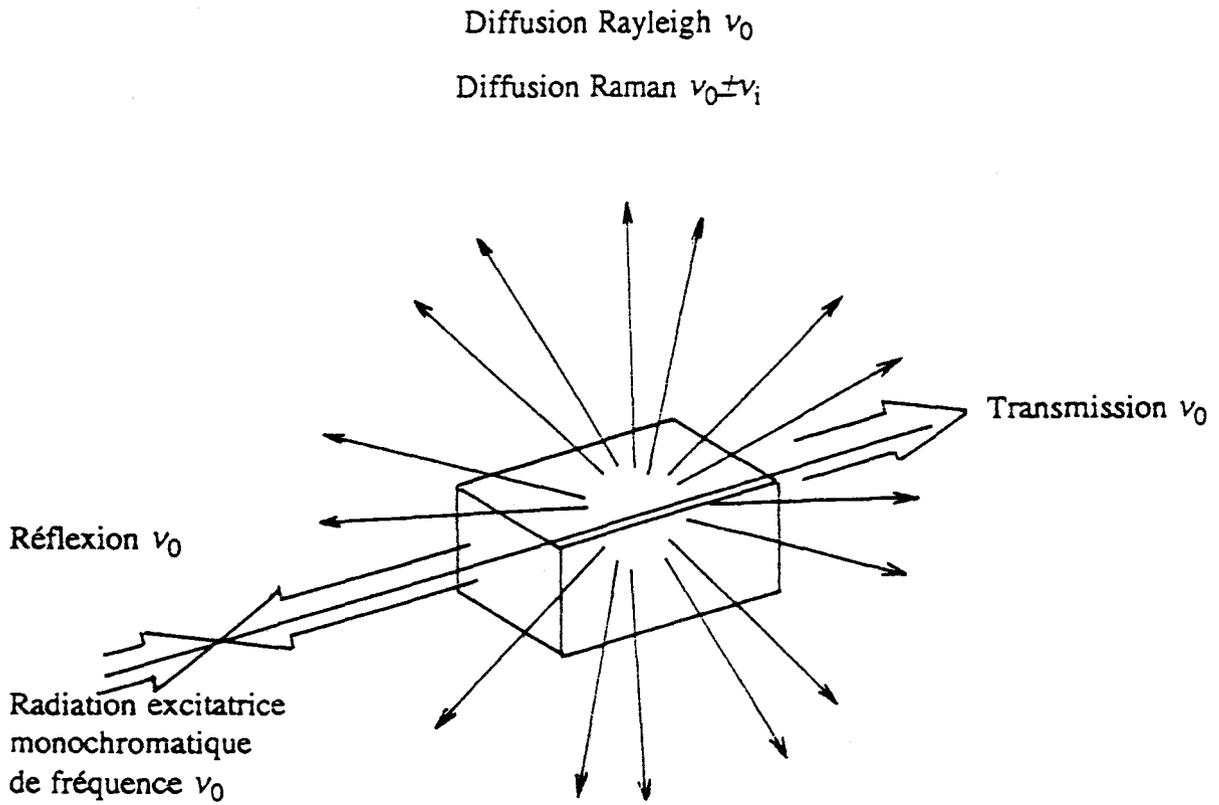


Figure I.1 : Transmission, réflexion et diffusion de la lumière par un milieu matériel.

## I. PRINCIPE DE LA DIFFUSION RAMAN

Lorsqu'un milieu matériel est illuminé par une radiation monochromatique de fréquence  $\nu_0$  (fréquence excitatrice), le faisceau incident peut être réfléchi, absorbé, transmis ou diffusé (figure I.1).

L'analyse spectrale de la lumière diffusée montre d'une part une composante intense de même fréquence  $\nu_0$ , appelée raie de diffusion Rayleigh et, d'autre part, des radiations de fréquences différentes  $\nu_0 + \nu_i$  et  $\nu_0 - \nu_i$  qui constituent la diffusion Raman.

Les fréquences  $\nu_i$  sont caractéristiques des espèces moléculaires présentes dans la substance diffusante. On peut relier de façon précise ce changement de fréquence aux rotations et aux vibrations des molécules de la matière.

### I.1. Modèle ondulatoire de l'effet Raman

#### *I.1.1. Description du rayonnement incident et des vibrations de la molécule*

Les interactions avec la matière qui nous intéressent sont les interactions du champ électrique du rayonnement incident avec les charges contenues dans la matière. Les interactions liées au champ magnétique existent mais sont de très faible intensité [1]. L'onde électromagnétique peut donc être réduite à son champ électrique que nous exprimons comme une fonction sinusoïdale du temps, de fréquence  $\nu_0$  :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (\text{I.1})$$

où  $\omega_0$  est la pulsation.

Une molécule isolée comportant  $N$  atomes, dans son état électronique fondamental, peut être décrite par  $3N$  coordonnées. En éliminant les mouvements d'ensemble de la molécule, soit trois translations et trois rotations (dans l'hypothèse d'une molécule non linéaire), on en déduit que le nombre de degrés de liberté internes de

la molécule est de  $(3N-6)$  ( $(3N-5)$  pour les molécules linéaires). On peut démontrer que ces degrés de liberté internes correspondent à autant de vibrations internes fondamentales qui, dans la plupart des cas, à cause des symétries locales, se réduisent à un nombre plus restreint de vibrations indépendantes ou modes normaux de vibration [2].

Au cours de chaque mode normal de vibration, tous les atomes de la molécule vibrent avec la même fréquence et passent simultanément par leur position d'équilibre. Les amplitudes de vibration des différents atomes varient en grandeur et en direction et on suppose que la molécule n'effectue ni translation ni rotation.

Les modes normaux de vibration peuvent être décrits par les coordonnées cartésiennes de déplacement des atomes ou par les coordonnées internes qui reflètent le changement de forme de la molécule au cours de la vibration. Mais il est plus pratique d'associer à chaque mode normal une seule coordonnée, appelée coordonnée normale  $Q$  [2]. Si les forces qui unissent la molécule sont des fonctions linéaires du déplacement des atomes, alors les vibrations moléculaires seront harmoniques et les déplacements des atomes seront décrits par des sinusoïdes lorsque la molécule vibre selon un mode normal. Dans cette approximation harmonique, les coordonnées normales varient périodiquement :

$$\dot{Q} = \dot{Q}_0 \cos 2\pi\nu_v t \quad (I.2)$$

où  $\nu_v$  est la fréquence de la coordonnée normale de vibration.

Les fréquences de vibration sont déterminées par les masses des particules correspondantes et par le comportement dynamique ou l'élasticité de la liaison chimique.

On a :

$$\nu_v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M_r}} \quad (I.3)$$

avec  $k$  = constante de force entre les atomes considérés

$M_r$  = masse réduite des atomes impliqués dans la vibration

### 1.1.2. Diffusion Raman

L'interaction rayonnement électromagnétique-matière peut se comprendre comme un transfert d'énergie, à partir du champ oscillant, qui se fait par l'intermédiaire de son action sur les charges de la matière.

La vibration déforme le nuage électronique de la molécule. Par conséquent, la susceptibilité va varier avec les oscillations de la vibration. Selon la théorie électromagnétique, le dipôle oscillant ainsi créé va émettre un rayonnement électromagnétique dans tout l'espace de même fréquence que son oscillation. Le moment dipolaire induit  $\vec{\mu}$  est lié au tenseur de polarisabilité  $\vec{\alpha}$  de la molécule par la relation :

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (\text{I.4})$$

où  $\vec{\alpha}$  est représentatif du pouvoir de déformation du nuage électronique. Il dépend de la géométrie de la molécule, des distances internucléaires et peut ainsi varier avec les vibrations internes. Pour de petits déplacements la polarisabilité peut se développer en série de Taylor en fonction de la coordonnée normale de vibration :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (\text{I.5})$$

où  $\alpha_0$  est la polarisabilité à l'équilibre

La dérivée première correspond au Raman premier ordre, la seconde au second ordre et ainsi de suite. Les termes d'ordre supérieur à 1 peuvent être négligés dans l'approximation harmonique.

Suivant l'hypothèse d'une vibration moléculaire de fréquence  $\nu_v$ ,  $\bar{Q} = \bar{Q}_0 \cos 2\pi\nu_v t$ , soumise au champ électrique  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$  du rayonnement incident, la relation (I.4) s'écrit :

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \bar{Q}_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_v t \cos 2\pi\nu_0 t \quad (\text{I.6})$$

qui devient :

$$\bar{\mu} = \bar{\alpha}_0 \bar{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left( \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 \frac{Q_0 \bar{E}_0}{2} (\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \quad (I.7)$$

Le moment dipolaire induit  $\bar{\mu}$  varie selon trois composantes fréquentielles  $\nu_0$ ,  $\nu_0 - \nu_v$ ,  $\nu_0 + \nu_v$  qui donnent naissance respectivement aux diffusions Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes (figure I.2). Il apparaît que la diffusion Rayleigh est indépendante de la vibration moléculaire et qu'une vibration moléculaire n'est active en Raman que si elle entraîne une variation de la polarisabilité, c'est-à-dire si l'une au moins des composantes du tenseur donne un  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$  (i et j = x, y ou z) non nul.

La diffusion Rayleigh est la plus probable, alors que la diffusion Raman est très peu favorisée.

Le traitement classique de la diffusion Raman reproduit bien l'expérience en ce qui concerne l'existence ou non des raies. Par contre il ne reproduit pas les intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes que seul le traitement quantique permet d'obtenir. En effet, à une température donnée, la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble de molécules obéit à une distribution de Boltzmann. Ainsi la probabilité pour qu'une molécule se trouve à son niveau fondamental vibrationnel est très élevée. La transition anti-Stokes provient du passage d'une molécule d'un état excité à son état fondamental, cela explique le fait expérimentalement observé que les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes. Le rapport de leur intensité est déterminé par [3] :

$$\frac{I_{\text{antiStokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp - \left( \frac{h\nu_v}{k_B T} \right) \quad (I.8)$$

avec  $k_B$  = constante de Boltzmann (J.K<sup>-1</sup>)

T = température absolue (K)

L'intensité anti-Stokes décroît rapidement quand la fréquence de vibration s'élève. C'est pourquoi, en pratique, seule la diffusion Raman Stokes est étudiée.

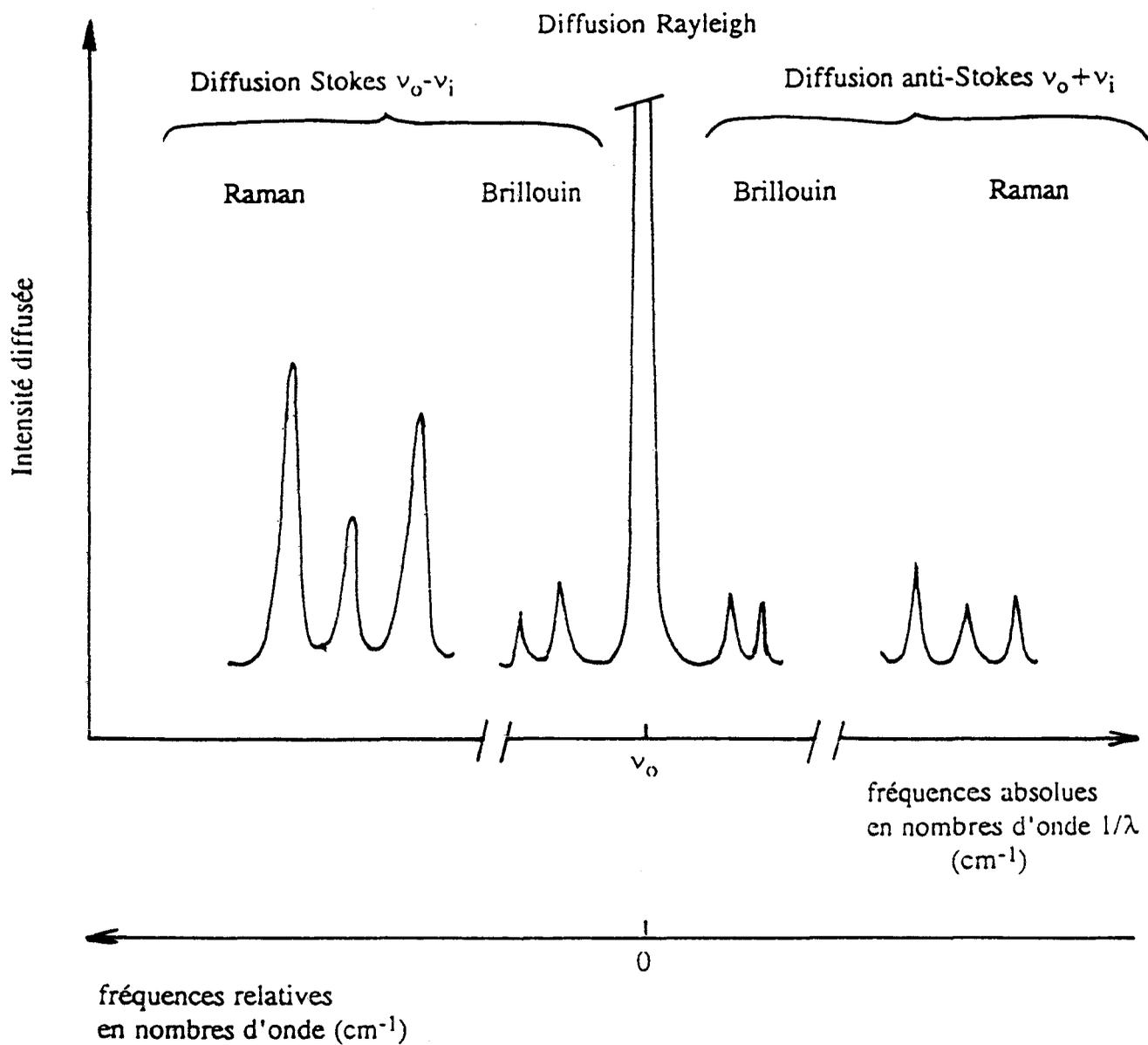


Figure I.2 : Représentation schématique fréquentielle de la diffusion de la lumière.

Toutefois, la connaissance de  $I_{Stokes}$  et  $I_{antiStokes}$  pour une vibration donnée peut être une bonne mesure de la température de l'échantillon.

## I.2. Symétrie de vibration

Comme nous l'avons vu, un mode de vibration de coordonnée normale  $Q$  est actif en spectrométrie Raman si l'une au moins des composantes  $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_o$  ( $i$  et  $j = x, y$  ou  $z$ ) est non nulle [3].

Ces conditions se visualisent aisément pour les molécules diatomiques mais deviennent très vite impossibles à estimer pour les molécules polyatomiques. Des considérations de symétrie permettent alors de simplifier la recherche des modes actifs.

Toute molécule possède une symétrie donnée et se classe parmi l'un des 32 groupes ponctuels de symétrie. Pour chacun de ces groupes on définit des représentations, c'est-à-dire des matrices de transformation des coordonnées des atomes par les opérations de symétrie du groupe. Le choix du système de référence peut simplifier les représentations. Elles sont, quelle que soit la base adoptée, déterminées par les traces des matrices (ou caractères) qui les composent. Les représentations les plus simples sont appelées irréductibles. Chaque vibration est alors symétrique (+1) ou antisymétrique (-1) par rapport aux opérations de symétrie du groupe. Les nombres supérieurs à 1 qui peuvent apparaître correspondent à la dégénérescence des modes.

On peut attribuer à chaque mode normal une représentation irréductible appartenant au groupe de la molécule qui le caractérise complètement du point de vue des symétries des mouvements atomiques.

Or, on montre que n'importe quelle dérivée  $\left(\frac{\partial f(Q)}{\partial Q}\right)_o$  est nulle si et seulement si  $f(Q)$  et  $Q$  n'appartiennent pas à la même représentation, c'est-à-dire ne se transforment pas de la même manière vis-à-vis de tous les éléments de symétrie de la molécule. Un mode est donc actif en Raman si sa coordonnée normale  $Q$  se transforme comme l'un au moins des éléments  $\alpha_{ij}$  de la matrice de polarisabilité [3].

La plupart des tables de caractères indiquent à quelle espèce appartiennent ces éléments. Il est donc aisé de déterminer l'activité Raman d'un mode donné.

### I.3. Diffusion Raman dans les solides cristallins

#### I.3.1. Phonons

Dans un réseau cristallin, l'état vibrationnel est décrit en termes d'ondes progressives indépendantes appelées vibrations du réseau. Chacune d'elles est caractérisée par un vecteur d'onde et une fréquence. Ces modes sont les modes normaux de vibration du cristal. L'énergie de chaque mode normal est quantifiée de la même manière qu'un oscillateur harmonique à une dimension de même fréquence. Les quanta d'énergie des modes normaux sont appelés phonons.

Grâce à la dynamique de réseau, on montre que les ondes de déplacement des atomes de vecteur d'onde  $k_v$  qui peuvent se propager dans la chaîne ont une pulsation  $\omega_v$  bien définie. Dans le cas d'un cristal réel à trois dimensions et  $s$  atomes par maille primitive, les courbes de dispersion  $\omega_v = f(k_v)$ , suivant une direction donnée du vecteur de propagation se décomposent en  $3s$  branches. Les trois branches acoustiques sont celles dont la fréquence tend vers zéro en même temps que  $k_v$ . Il existe une branche longitudinale acoustique (LA) et deux branches transverses acoustiques équivalentes (TA). Les  $3s-3$  vibrations restantes constituent les branches optiques. En  $k_v = 0$ , ces fréquences ont des valeurs bien définies qui sont les fréquences principales du cristal. Ce sont des ondes élastiques stationnaires [4]. Dans ces vibrations, tous les atomes congruents constituant les  $s$  réseaux simples dont l'enchevêtrement forme le cristal vibrent harmoniquement en bloc, les uns par rapport aux autres [5]. Elles se décomposent également en longitudinale optique (LO) et transverses optiques (TO). Une onde longitudinale est une onde pour laquelle la polarisation est parallèle au vecteur d'onde  $k_v$ . Une onde transverse est celle pour laquelle la polarisation est perpendiculaire à  $k_v$ .

Les phonons acoustiques sont de faible fréquence ( $< 10 \text{ cm}^{-1}$ ). Leur interaction avec la lumière donne lieu à la diffusion Brillouin.

Les fréquences des phonons optiques sont entre  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Ce sont eux qui participent à l'effet Raman.

### 1.3.2. Couplage de la lumière avec les phonons optiques

L'interaction lumière - vibration de la matière est donc du type photon - phonon dans un cristal. La lumière incidente de fréquence  $\nu_0$  interagit avec le cristal pour créer ou détruire un phonon et l'énergie  $h\nu_\nu$  gagnée ou perdue par le réseau est compensée par la diminution ou l'augmentation de la fréquence  $\nu_d$  du photon diffusé, diffusion Raman Stokes  $\nu_d = \nu_0 - \nu_\nu$ , et anti-Stokes  $\nu_d = \nu_0 + \nu_\nu$  [6].

Lors de ce mécanisme les relations de conservation peuvent s'écrire :

$$\omega_d = \omega_i \pm \omega_\nu \quad (\text{I.9})$$

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{k}_\nu \quad (\text{I.10})$$

où,  $\omega_{d,i}$  sont les pulsations des photons diffusé et incident, et

$\omega_\nu$ , la pulsation du phonon.

et,  $k_{d,i} = \frac{2\pi n}{\lambda_{d,i}} = \frac{n\omega_{d,i}}{c}$ , les vecteurs d'onde des photons dans le cristal.

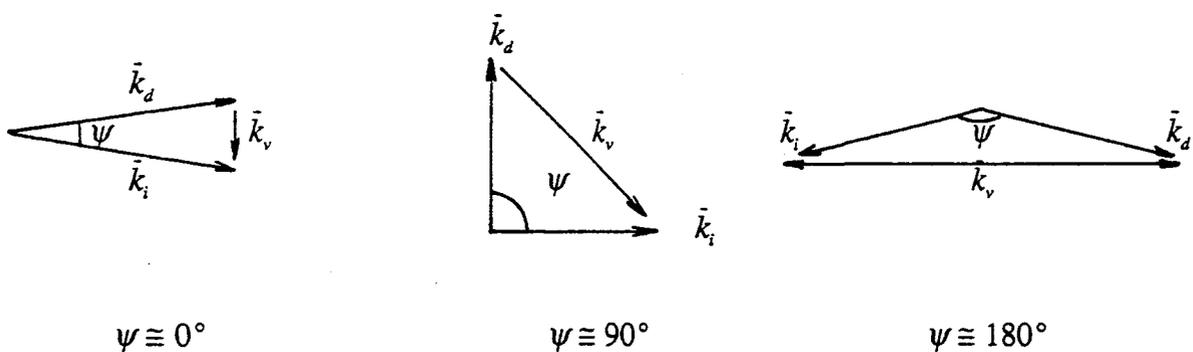
$n$  est l'indice de réfraction du matériau et

$c$ , la vitesse de la lumière dans le vide.

Le signe + a trait à la création d'un phonon (processus Stokes) et le signe - à l'annihilation d'un phonon (processus anti-Stokes).

Les longueurs d'onde des sources de lumière les plus souvent utilisées lors d'expériences de spectrométrie Raman sont dans la gamme du visible. La fréquence du rayonnement incident est ainsi de l'ordre de  $20000 \text{ cm}^{-1}$ , bien supérieure aux fréquences des phonons dans le cristal. Ainsi  $\omega_\nu$  est négligeable et on a  $\omega_d \approx \omega_i$ . On en déduit que les modules des vecteurs d'onde des rayonnements incident et diffusé sont peu différents.

La figure I.3 donne les représentations vectorielles de trois configurations expérimentales usuelles de diffusion Raman. Elles sont caractérisées par  $\psi$ , l'angle entre le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  du photon incident, et le vecteur d'onde  $\vec{k}_d$  du photon diffusé. La configuration  $\psi \equiv 0^\circ$  est utilisée pour l'étude des polaritons,  $\psi \equiv 90^\circ$  pour celle des cristaux transparents et  $\psi \equiv 180^\circ$  (rétrodiffusion) pour celle des cristaux opaques. On remarque que si  $|\vec{k}_d| \neq |\vec{k}_i|$  alors  $k_v \neq 2k_i \sin \psi / 2$  et la valeur de  $k_v$  est donc au maximum de l'ordre de  $2k_i$ . Dans le cas de l'alliage GaInAs à 53% d'Indium, pour un faisceau incident de 514.5 nm,  $n = 4.343$  et le vecteur d'onde  $|\vec{k}_i| = \frac{n \omega_i}{c}$  est alors égal à  $5,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est petit face à la dimension maximale de la zone de Brillouin  $\pi/a \approx 5,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  ( $a =$  paramètre de maille  $= 5.867 \text{ \AA}$ ) [7]. De façon générale, le vecteur d'onde du phonon impliqué dans le mécanisme de diffusion Raman étant au maximum de  $2k_i$ , on en déduit que les phonons qui interagissent avec la lumière sont situés au voisinage du centre de la zone de Brillouin (c'est-à-dire  $k_v \approx 0$ ). Dans cette région, les branches optiques de la courbe de dispersion accusent de très faibles variations (elles sont peu dispersives) et les fréquences des modes observés par diffusion de la lumière ne dépendent pratiquement pas de la valeur de  $k_v$ .



**Figure I.3 :** Représentation vectorielle de trois géométries de diffusion usuelles caractérisées par l'angle de diffusion  $\psi$ .

### *1.3.3. Règles de sélection*

On désigne par règles de sélection des relations théoriques qui limitent le nombre de modes de vibration actifs et qui déterminent la polarisation des radiations absorbées ou diffusées. Nous avons déjà établi deux sortes de conditions restrictives, l'une fondée sur la conservation de l'énergie, l'autre qui se rapporte aux relations entre vecteurs d'onde.

Une troisième catégorie de conditions restrictives est celle relative aux règles de sélection. Elle est déterminée par la symétrie du milieu cristallin pour les vibrations principales.

Comme dans le cas des molécules isolées, des notions de symétrie permettent de déduire les conditions de couplage des vibrations avec la lumière incidente. Les opérations de symétrie dans les cristaux sont décrites en termes de groupe d'espace qui tient compte de la triple périodicité cristalline, des plans de glissement et des axes hélicoïdaux [5]. Cependant, les coordonnées normales des modes principaux sont invariantes sous l'effet des opérations de translation du réseau et, de même, les composantes du tenseur de polarisabilité ne sont pas affectées par une translation du réseau. Il s'ensuit qu'il suffit de considérer le groupe ponctuel correspondant aux différentes symétries de vibration des atomes dans une maille primitive qui sont caractérisées par les représentations irréductibles du groupe du cristal [8].

Nous avons vu qu'une vibration du réseau est active en diffusion Raman si et seulement si sa représentation irréductible est la même que l'une des représentations irréductibles qui apparaissent dans la réduction de la représentation du tenseur de polarisabilité. Les différentes représentations irréductibles ont été établies et des tables donnent les tenseurs Raman associés aux modes actifs.

Les règles de sélection déterminent l'intensité de la lumière diffusée par un cristal. Elles dépendent des directions des faisceaux incident et diffusé et de leur polarisation respective, par rapport aux axes principaux du cristal. Les tenseurs Raman sont exprimés par rapport à ces axes et dépendent de la structure cristalline.

Le tenseur Raman est symétrique loin des énergies de résonance, c'est-à-dire lorsque l'énergie du photon est loin des énergies d'absorption électronique. Dans le cas contraire, des composantes antisymétriques peuvent apparaître. Hors des conditions de résonance, les raies liées à ces composantes sont très faibles et le tenseur sera considéré comme symétrique.

On définit le facteur d'anisotropie par la relation :

$$S \propto |\bar{e}_d \bar{R} \bar{e}_i|^2 \quad (\text{I.11})$$

dans lequel  $\bar{e}_i$  et  $\bar{e}_d$  sont les polarisations des faisceaux incident et diffusé, et  $\bar{R}$ , le tenseur Raman associé à la vibration.

Ce facteur permettra de prédire l'activité d'un mode de vibration donné en fonction de la configuration expérimentale choisie.

#### 1.3.4. Section efficace de diffusion

Le facteur d'anisotropie  $S$  permet de connaître les modes actifs en diffusion Raman selon les configurations expérimentales. La section efficace de diffusion  $\sigma$ , elle, régit l'échange d'énergie entre les photons et les phonons. Elle correspond à l'intensité des modes observés. On utilise plutôt la section efficace différentielle définie par  $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)$ , où  $d\Omega$  est l'angle solide de collection et,  $\omega$ , la pulsation absolue de la lumière diffusée.

Dans un processus de diffusion Stokes, la section efficace différentielle s'écrit [9] :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right) = \frac{\omega_i \omega_d^3 V}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{n_d}{n_i} |\bar{e}_d \epsilon_0 \frac{\partial \bar{\chi}}{\partial Q} \bar{e}_i|^2 \langle Q(\bar{k}) \cdot Q^*(\bar{k}) \rangle g_v(\omega) \quad (\text{I.12})$$

où,  $V$  est le volume total diffusant,

$\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide,

$\chi$  est la susceptibilité du matériau diffusant.

$g_v(\omega)$  représente la forme de la raie de diffusion Raman.

Si la raie est supposée infiniment fine, la fonction  $g_v(\omega)$  sera une fonction de Dirac. Si on tient compte de l'amortissement  $\gamma_v$  de la vibration, une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $\gamma_v$  et centrée sur la fréquence du mode représente de façon réaliste la diffusion de la lumière [9].

La quantité  $\langle Q(\vec{k}) \cdot Q^*(\vec{k}) \rangle$  est appelée puissance spectrale de la vibration de coordonnée normale  $Q(\vec{r}, t)$ .

L'utilisation du théorème de fluctuation-dissipation [10] ou théorème de Nyquist permet une évaluation de la puissance spectrale. Le théorème s'écrit :

$$\langle Q^*Q + QQ^* \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_v} (2n + 1) \quad (\text{I.13})$$

avec  $n$ , facteur de population de Bose-Einstein égal à  $\left( \exp\left(\frac{\hbar\omega_v}{kT}\right) - 1 \right)^{-1}$

Cette expression comprend les contributions des diffusions Stokes et anti-Stokes. En ayant recours à des opérateurs de mécanique quantique [11], on peut transformer, dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique, la section efficace différentielle sous la forme :

en diffusion Stokes,

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{Stokes}} = \frac{\omega_i \omega^3}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{V n_d}{n_i} |\vec{e}_d \epsilon_0 \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q} \vec{e}_i|^2 \frac{\hbar}{2\omega_v} (n(\omega, T) + 1) g_v(\omega) \quad (\text{I.14})$$

en diffusion anti-Stokes,

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{anti-Stokes}} = \frac{\omega_i \omega^3}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{V n_d}{n_i} |\vec{e}_d \epsilon_0 \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q} \vec{e}_i|^2 \frac{\hbar}{2\omega_v} n(\omega, T) g_v(\omega) \quad (\text{I.15})$$

De l'évolution en température des coefficients de population pour les diffusions anti-Stokes et Stokes, il ressort que cette dernière sera toujours la plus intense, même à température ordinaire.

### 1.3.5. Semi-conducteurs de structure Zinc-Blende

De nombreux composés semi-conducteurs III-V, comme GaAs, InP, GaInAs et AlInAs, cristallisent dans la structure sphalérite dite Zinc-Blende (figure I.4) et il en est de même pour les alliages basés sur ces éléments. Cette structure est constituée par l'assemblage de deux sous-réseaux cristallins cubiques à faces centrées, l'un d'atomes de la colonne III, l'autre d'éléments V. Pour établir les liaisons, l'élément V cède un électron à l'élément III de sorte que le cristal se construit avec des ions positifs et négatifs. Chaque ion est entouré d'ions de signe opposé situés au sommet d'un tétraèdre dont il est le centre. Ainsi le groupe de symétrie du cristal est le groupe  $T_d$  correspondant à la symétrie du tétraèdre. Les éléments générateurs sont les axes de rotation impropre d'ordre 4 et de rotation propre d'ordre 3 et il ne possède pas de centre d'inversion. La maille primitive contient un motif constitué d'un anion et d'un cation reliés par une liaison de valence. On aura alors  $3s-3=3$  branches optiques de vibration dans le cristal. Ce sont les modes de représentation  $F_2$  en notation de Mullikan ou  $\Gamma_{15}$  en notation de Bethe du groupe  $T_d$  dégénérés trois fois en  $k_v \approx 0$ .

Les tenseurs Raman décrivant tous les modes du groupe  $T_d$  sont exprimés dans le tableau I.1 et ceux correspondant aux modes de représentation  $F_2$  sont donnés ci-dessous [3] :

$$R_{ij}^x = \begin{pmatrix} 000 \\ 00d \\ 0d0 \end{pmatrix} \quad R_{ij}^y = \begin{pmatrix} 00d \\ 000 \\ d00 \end{pmatrix} \quad R_{ij}^z = \begin{pmatrix} 0d0 \\ d00 \\ 000 \end{pmatrix} \quad (I.16)$$

$x$ ,  $y$  et  $z$  sont les directions cristallographiques principales,  $i$  et  $j$  symbolisent les directions de polarisation des faisceaux incident et diffusé.

L'élément (d) du tenseur tient compte de la modulation de la polarisabilité par cellule primitive, cette modulation peut être reliée à celle de la susceptibilité électronique

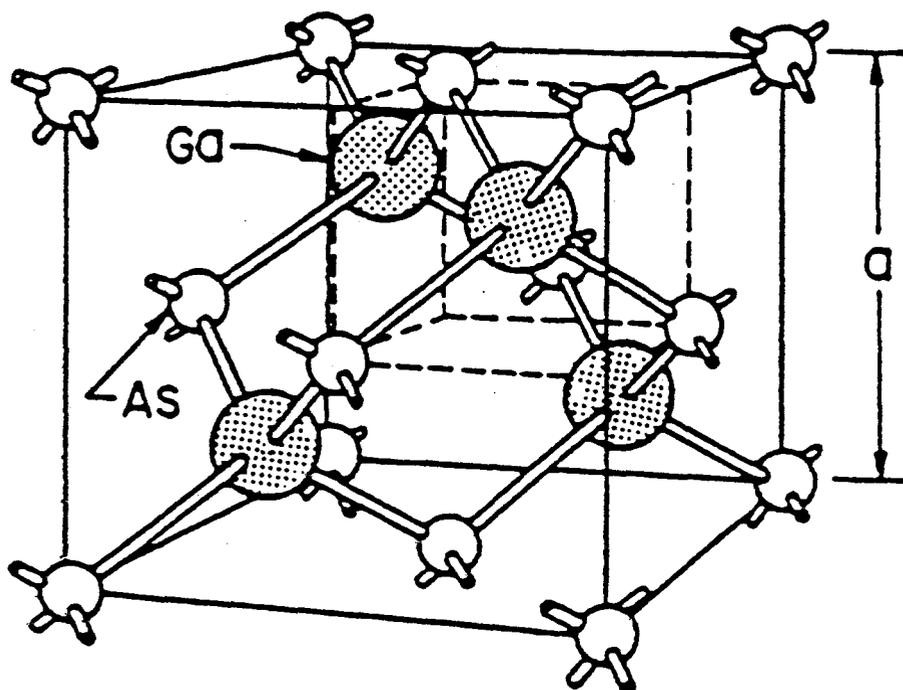


Figure I.4 : Structure cristalline sphalérite de GaAs.

Tableau I.1 : Tenseurs Raman du groupe ponctuel  $T_d$ .

$$\left[ \begin{array}{c} a \\ a \\ a \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} b \\ b \\ -2b \end{array} \right] \left[ \begin{array}{cc} -3^{1/2}b & \\ & 3^{1/2}b \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} c \\ -c \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} c \\ -c \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} d \\ d \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} d \\ d \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} d \\ d \end{array} \right]$$

$A_1$                        $E$                                        $F_1$                                        $F_2$                       (notation de Mullikan)

$T_d$                        $\Gamma_1$                                        $\Gamma_{12}$                                        $\Gamma_{25}$                                        $\Gamma_{15}$                       (notation de Bethe)

due aux déplacements des atomes.

Cependant, certains modes de vibrations optiques provoquent, dans les cristaux sans centre d'inversion comme les semi-conducteurs Zinc-Blende, l'apparition d'une polarisation électrique  $P$ . Ces ondes sont appelées ondes de polarisation. La polarisation  $P$  et le champ électrique  $E$  qu'elles créent varient périodiquement en fonction du temps et de l'espace suivant la même loi que les déplacements. Il apparaît donc dans le cristal un champ électromagnétique local lié aux ondes élastiques. Si cette vibration se propage par ondes de polarisation longitudinales, le champ moyen produit des forces à grand rayon d'action qui s'ajouteront aux actions à courte distance (représentables, en première approximation, par une force de rappel entre premiers voisins). On a donc dans les matériaux polaires, deux mécanismes distincts qui contribuent à l'intensité des raies Raman du premier ordre.

Le premier d'origine purement mécanique correspond aux perturbations des nuages électroniques engendrées par les vibrations atomiques. Ce mécanisme, appelé potentiel de déformation, participe à l'intensité des modes LO et TO.

Le deuxième est dû à l'interaction entre les électrons et le champ électrique local induit par une vibration polaire longitudinale. Cet effet électro-optique, encore appelé interaction de Frölich, contribue de manière additive à l'intensité du mode LO.

De plus, les modes dégénérés des matériaux Zinc-Blende sont séparés par cette interaction à longue distance [12]. On a une levée de dégénérescence complète entre LO et TO produite par ce champ local. Le spectre Raman sera donc constitué de deux modes distincts, un mode LO simple et un mode TO doublement dégénéré selon les configurations expérimentales de diffusion.

Les modes de vibrations optiques qui créent la polarisation à l'origine de la levée de dégénérescence du mode  $F_2$  sont des modes actifs à la fois en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Une telle simultanéité n'est possible que dans des cristaux ne possédant pas de centre d'inversion, c'est-à-dire des cristaux piézo-électriques auxquels appartiennent les semi-conducteurs Zinc-Blende.

*Tableau I.2 : Règles de sélection de la diffusion Raman par les phonons  $F_2$  ( $\Gamma_{15}$ ) dans les matériaux Zinc-Blende pour les trois surfaces principales en configuration de rétrodiffusion.*

Surface	polarisation incidente $\hat{e}_i$	polarisation diffusée $\hat{e}_d$	modes actifs
$(1\bar{1}0)$	$[110]$	$[110]$	TO
	$[001]$	$[001]$	-
	$[001]$	$[110]$	TO
	$[111]$	$[111]$	TO
$(100)$	$[01\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$	LO
	$[011]$	$[01\bar{1}]$	-
	$[010]$	$[001]$	LO
	$[010]$	$[010]$	-
$(111)$	$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	LO + TO
	$[1\bar{1}0]$	$[11\bar{2}]$	TO
	$[11\bar{2}]$	$[11\bar{2}]$	LO + TO

Le rapport de l'intensité de diffusion du mode LO à celle du mode TO est donné par [9] :

$$\frac{I_{LO}}{I_{TO}} = \frac{(\omega_i + \omega_L)^4}{(\omega_i + \omega_T)^4} \frac{\omega_T}{\omega_L} \left( 1 + \frac{\omega_T^2 - \omega_L^2}{C\omega_T^2} \right)^2 \quad (I.17)$$

où,  $\omega_i$  est la pulsation du photon incident,

$\omega_L$  et  $\omega_T$ , celles des phonons optiques longitudinal et transverse.

C est le coefficient de Faust-Henry. Il est défini par [13] :

$$C = \frac{e^*}{M_r \omega_T^2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial u} \right)_E \left( \frac{\partial \chi}{\partial E} \right)_u^{-1} \quad (I.18)$$

$e^*$  est la charge effective associée à la vibration,

$M_r$ , la masse réduite de cette dernière,

$\left( \frac{\partial \chi}{\partial u} \right)_E$  et  $\left( \frac{\partial \chi}{\partial E} \right)_u$  expriment les susceptibilités dérivées dues respectivement aux

déplacements atomiques et au champ électrique induit.

Le coefficient de Faust-Henry, C, exprime le rapport de la contribution du réseau cristallin (mécanisme de potentiel de déformation) à la contribution électronique (mécanisme électro-optique). C'est un paramètre important dans la théorie de la diffusion de la lumière car il permet d'analyser les spectres en terme d'intensité.

Les trois matrices de la représentation du mode  $F_2$  sont associées respectivement à chaque composante du vecteur de polarisation du phonon diffusant exprimé selon les trois axes principaux du cristal. Il est alors nécessaire d'introduire dans l'expression du facteur d'anisotropie Raman un vecteur  $\xi$  représentant la direction de polarisation du phonon. On a alors [6] :

$$S \propto |\bar{e}_a \tilde{R} \xi \bar{e}_i|^2 \quad (I.19)$$

Différentes mesures en lumière polarisée permettent d'isoler certains types de symétrie suivant les orientations des vecteurs champs électriques incident et diffusé

relativement aux axes de symétrie du cristal. Ainsi, les règles de sélection de diffusion par les phonons  $F_2$  des matériaux de type Zinc-Blende pour les trois principales surfaces sont données dans le tableau I.2 pour une configuration de rétrodiffusion.

### 1.3.6. Semi-conducteurs dopés

Le dopage substitutionnel dans les matériaux semi-conducteurs par des atomes donneurs ou accepteurs crée deux types d'effets sur les phonons actifs en Raman. Le premier est celui entraîné par le changement de masse atomique, le deuxième par les porteurs de charge additionnels.

Le premier effet apparaît sous forme de modes locaux de fréquence nettement supérieure à celle des phonons Raman [14]. Le second effet, lié aux porteurs de charge libres, est plus considérable et c'est celui essentiellement utilisé pour la détermination de la concentration des porteurs.

Les porteurs libres peuvent osciller collectivement dans les semi-conducteurs formant ainsi un plasma. Les excitations de ce plasma, appelés plasmons, peuvent être observés par spectrométrie Raman. Leur fréquence permet de déterminer la concentration des porteurs.

Pour des faibles valeurs du vecteur d'onde, les effets de plasma dominant et Pines [15] a établi la relation de dispersion des plasmons dans un matériau :

$$\omega_p^2(\vec{k}) = \omega_p^2(0) + \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m_e^*} k^2 \quad (I.20)$$

$\vec{k}_F$  est le vecteur d'onde de Fermi de norme  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$

$m_e^*$  est la masse effective des électrons

$$\omega_p^2(0) = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m_e^*}$$

$\epsilon_\infty$  est la constante diélectrique du matériau aux fréquences optiques.

$n$  est la densité de porteurs libres.

Ces oscillations, comme les phonons LO des matériaux Zinc-Blende, donnent naissance à des champs électriques. Lorsque les fréquences des modes plasmon et LO deviennent voisines, un couplage peut se produire via leur champ électrique macroscopique. Ce couplage entraîne la création de deux modes notés  $L^+$  et  $L^-$  d'énergie respective  $\hbar\omega_+$  et  $\hbar\omega_-$ . La mesure expérimentale des fréquences de ces modes donne accès au niveau de dopage.

Les pulsations de ces modes couplés sont essentiellement données par les racines de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  [16]. Cette fonction est composée de la contribution des électrons de valence soit  $\varepsilon_\infty$ , de celle des phonons et de celle des plasmons.

La contribution des phonons à la susceptibilité électrique s'écrit :

$$\chi_v = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_v} \quad (\text{I.21})$$

où,  $\omega_L$  et  $\omega_T$  sont les pulsations des modes optiques,

$\gamma_v$  est la constante d'amortissement de la vibration.

La contribution des plasmons s'écrit dans le formalisme de Drude :

$$\chi_e = \varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2(0)}{-\omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (\text{I.22})$$

où  $\Gamma$  est la constante d'amortissement du plasma.

La fonction diélectrique totale du système est alors :

$$\varepsilon(\omega, k \rightarrow 0) = \varepsilon_\infty \left( 1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_v} + \frac{\omega_p^2(0)}{-\omega^2 - i\omega\Gamma} \right) \quad (\text{I.23})$$

Les pulsations  $\omega_+$  et  $\omega_-$  des modes  $L^+$  et  $L^-$  sont données par les racines de la fonction diélectrique. En négligeant les effets d'amortissement, on obtient :

$$\omega_\pm^2 = \frac{\omega_L^2 + \omega_p^2(0)}{2} \pm \left( \frac{\omega_L^2 + \omega_p^2(0)}{4} - \omega_p^2(0)\omega_T^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.24})$$

Dans ce raisonnement, nous avons considéré la pulsation des plasmons invariable. Pour tenir compte de la dispersion des pulsations selon le vecteur d'onde,  $\omega_p^2(0)$  est remplacé par  $\omega_p^2(k)$  dans l'expression des pulsations des modes couplés  $L^+$  et  $L^-$ .  $\omega_+$  est supérieure aux pulsations des modes LO et plasmons, alors que  $\omega_-$  est inférieure à celle des modes TO et plasmon.

La figure I.5 représente la variation des énergies des modes couplés en fonction du niveau de dopage pour GaAs. Il apparaît que le mode couplé  $L^+$  possède d'abord un caractère phonon LO pour les faibles concentrations de porteurs puis un caractère plasmon alors que l'inverse se produit pour le mode  $L^-$ . Généralement le mode de type phonon va correspondre à un pic fin et, à l'opposé, le mode de type plasmon se traduit par une raie large de faible intensité.

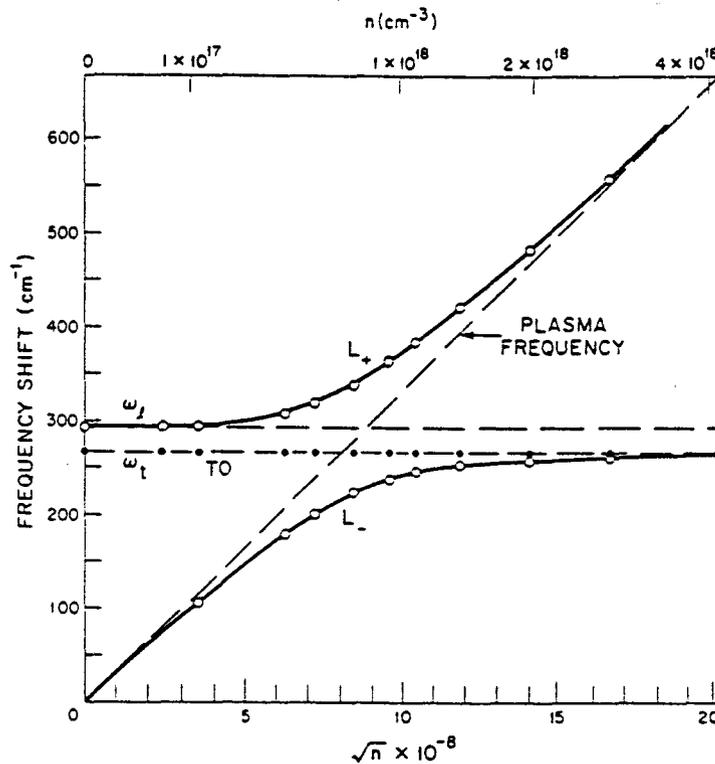


Figure I.5 : Fréquences des modes couplés  $L^+$  et  $L^-$  dans GaAs.

Dans le calcul de cette courbe la variation de la masse effective de l'électron en fonction de  $n$  n'a pas été prise en compte, alors que dans un semi-conducteur dégénéré, on sait que l'effet de courbure des bandes devient important.

L'étude des effets du dopage sur les propriétés de vibration des alliages semi-conducteurs binaires fait l'objet de nombreuses publications : Mooradian [17], Abstreiter [18] sur GaAs, Myers [19], Nakamura [20] sur InP, Irmer [21] sur GaP, Buchner [22] pour InAs.

Mais les effets du dopage sur le spectre de diffusion d'alliages semi-conducteurs ternaires n'ont jamais été abordés ni de façon théorique ni de façon expérimentale. Dans le chapitre suivant, quelques résultats expérimentaux de diffusion Raman sur des alliages GaInAs et AlInAs de différents niveaux de dopage sont présentés.

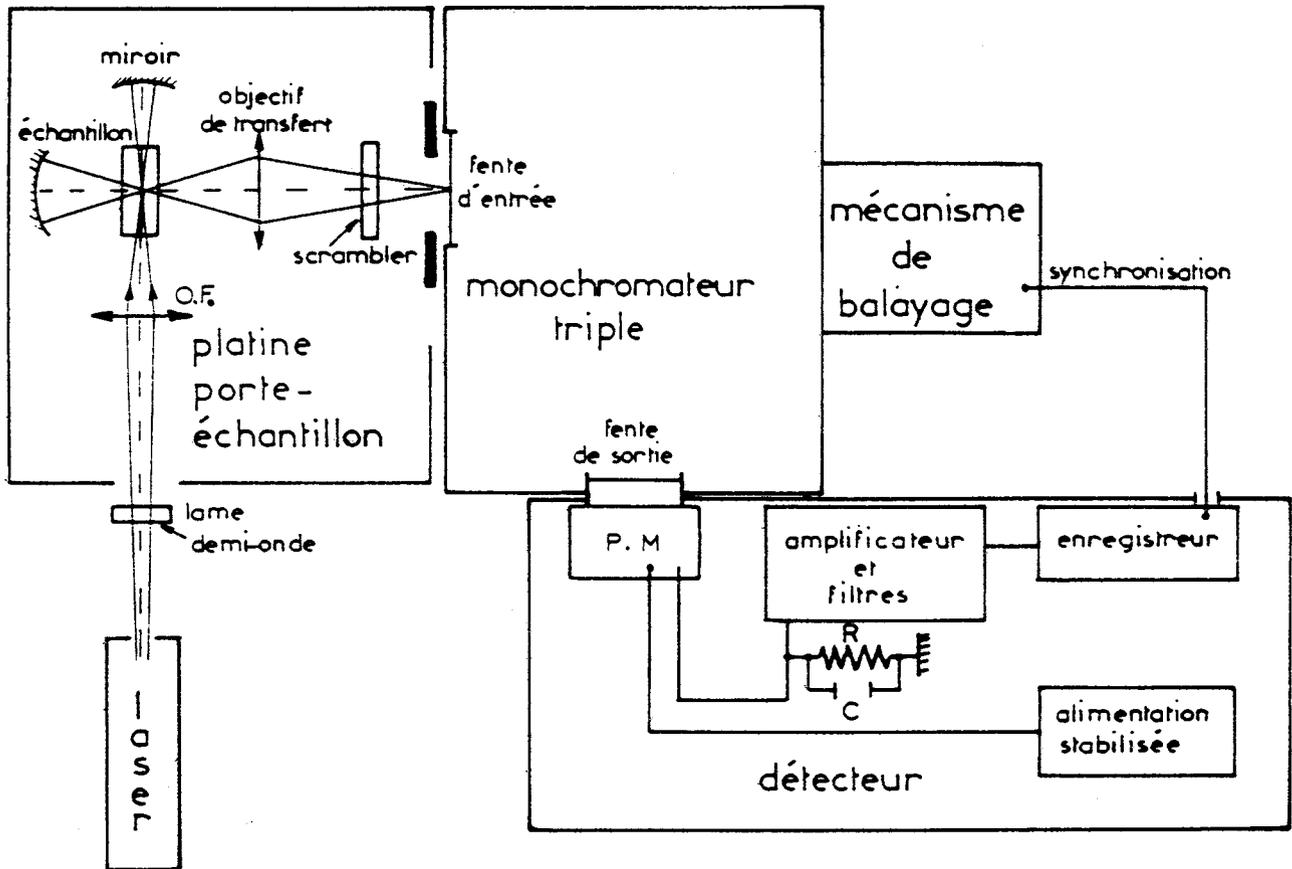


Figure I.6 : Schéma de principe du spectromètre Raman monocanal RT 30 DILOR.

## II. INSTRUMENTATION

Le LASIR propose différents types d'appareillage pour l'enregistrement des spectres de diffusion Raman. L'une des techniques est un spectromètre qui procède à un balayage en fréquence du spectre associé à une détection monocanale. Un autre dispositif permet un enregistrement beaucoup plus rapide des raies grâce à une détection multicanale par barrettes de photodiodes qui voit en permanence la totalité du spectre de diffusion.

Malgré son inconvénient de lenteur, le spectromètre à détection monocanale reste très apprécié car il permet d'enregistrer de façon quantitative les spectres de diffusion. C'est dans cette optique que cette méthode d'enregistrement a été largement utilisée pour ce travail.

Cependant, l'utilisation du spectromètre multicanal est indispensable pour l'analyse de structures processées car il est associé à un objectif de microscope permettant l'étude de motifs de quelques micromètres.

### II.1. Description du spectromètre Raman monocanal

Le schéma de principe de l'installation monocanale RT 30 DILOR est donné figure I.6.

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon disposé sur la platine de transfert. La lumière diffusée est collectée perpendiculairement à la direction du faisceau exciteur par un objectif de transfert qui envoie le signal lumineux sur la fente d'entrée du spectromètre. Le spectromètre est un triple monochromateur qui isole une bande étroite de longueur d'onde et qui est muni d'un système de balayage permettant d'explorer successivement les divers éléments du spectre de diffusion isolés par la fente de sortie. Le flux lumineux sortant est transformé en signal électrique par un photomultiplicateur et est enregistré soit sous forme de graphe soit sous forme de fichier informatique.

### Source laser

Les matériaux semi-conducteurs sont très absorbants. Afin de réaliser des mesures les meilleures possibles, il est nécessaire de choisir un laser qui émet une radiation monochromatique suffisamment intense, l'intensité de la lumière diffusée étant proportionnelle à la densité d'énergie dans l'échantillon. Le choix du laser à argon ionisé Spectra-Physics associé au spectromètre offre une raie verte à 514.5 nm parfaitement adaptée à l'étude des semi-conducteurs. Ce laser émet aussi d'autres longueurs d'onde moins intenses mais suffisamment puissantes pour obtenir un spectre de bonne qualité sur ces matériaux. Il sera dès lors possible de réaliser des analyses en profondeur dans les matériaux ou d'atteindre les points de résonance Raman.

### Platine de transfert

La platine de transfert permet de maintenir la focalisation optimale du faisceau laser dans l'axe du porte-échantillon. Le transfert de la lumière diffusée sur la fente d'entrée du monochromateur par un objectif de transfert est aussi assuré par cette platine. Le porte-échantillon permet l'adaptation de différents accessoires selon que l'on veut réaliser des spectres en température ou sous atmosphère inerte.

### Spectromètre

Le spectromètre est doté d'un triple monochromateur dont le schéma optique est donné figure I.7. Le signal Raman à analyser est collecté par l'objectif de transfert qui le focalise sur la fente d'entrée. Il est ensuite diffracté successivement par les trois réseaux puis diaphragmé sur la fente de sortie. Le montage des trois monochromateurs est additif ce qui lui confère un excellent taux de réjection de la lumière parasite et une dispersion triple par rapport à un monochromateur simple. Les réseaux possèdent 1800 traits/mm et sont blazés à 500 nm. Ils sont donc parfaitement adaptés pour la détection de raies Raman diffusées par des échantillons excités à 514.5 nm. Les fentes d'entrée et de sortie ainsi que les fentes intermédiaires entre les différents étages de dispersion sont réglables de façon continue, ce qui permet d'optimiser la résolution spectrale de l'appareil. Par

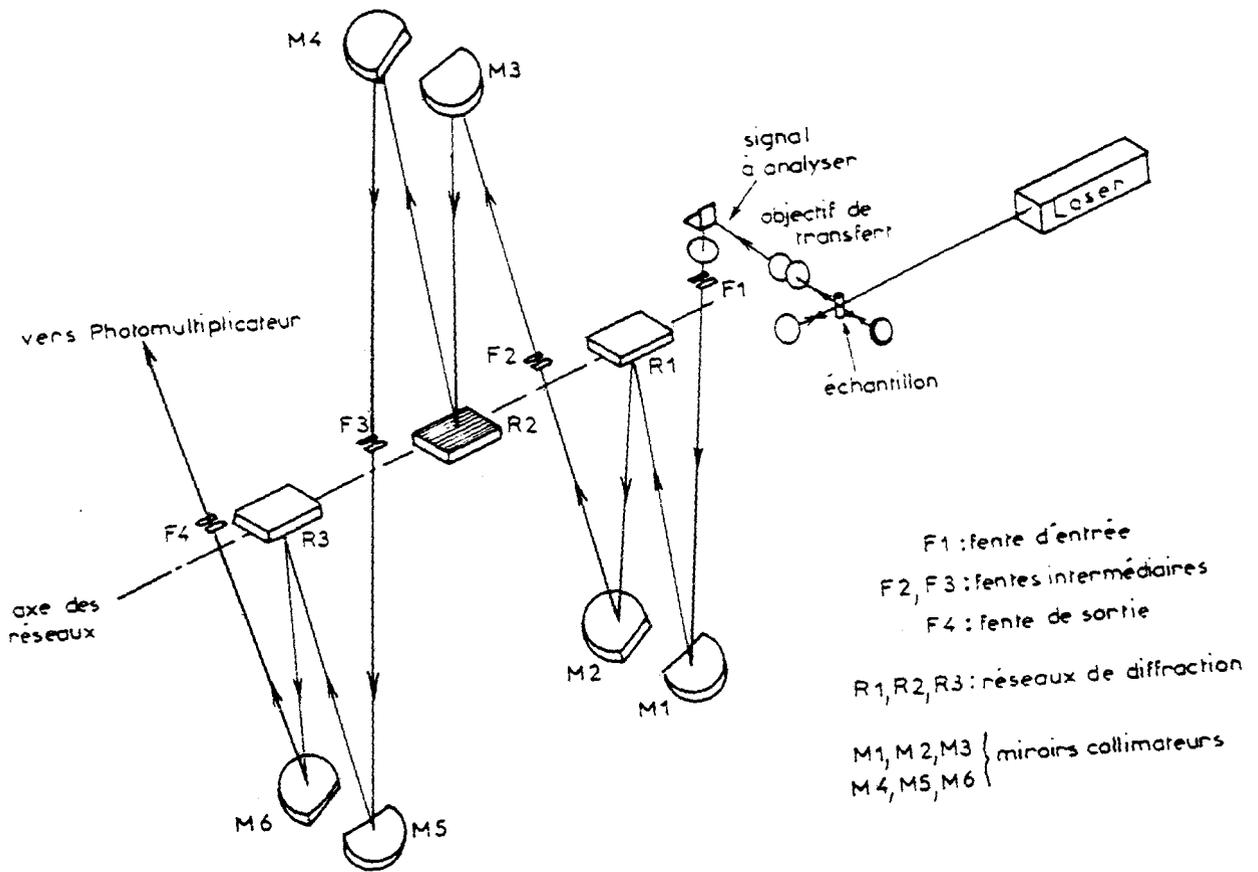


Figure I.7 : Schéma optique du triple monochromateur.

ailleurs, le positionnement des raies est mesuré avec une précision de  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  à  $514.5 \text{ nm}$ .

### Détection

La lumière ainsi analysée est envoyée sur un photomultiplicateur. Il est constitué d'une photocathode (système émissif), d'un système de multiplication électronique constitué de dynodes et d'une anode qui collecte le photocourant généré par toute la surface de la photocathode et amplifié par les dynodes. Sa sensibilité s'étend dans le domaine du visible avec un maximum vers  $420 \text{ nm}$ . Afin de diminuer le bruit thermique de la photocathode et des dynodes, l'ensemble du photomultiplicateur est placé dans une enceinte refroidie par effet Peltier.

Le spectromètre est couplé à un micro-ordinateur qui permet l'acquisition des données Raman sous forme de fichiers informatiques et l'accumulation des informations d'un même spectre répété plusieurs fois afin d'augmenter sensiblement le rapport signal/bruit. Si on met en mémoire le spectre relevé au cours d'un balayage et en accumulant  $n$  balayages en fréquence successifs, le rapport signal/bruit est amélioré proportionnellement à  $\sqrt{n}$ .

## **II.2. Description du spectromètre Raman multicanal**

Le schéma de principe du spectromètre multicanal XY DILOR est présenté figure I.8.

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscope de grande ouverture numérique (e.g. O.N. de 0.90 pour un grossissement  $\times 100$ ). La lumière diffusée est recueillie par ce même objectif à  $180^\circ$  du faisceau incident, configuration de rétrodiffusion. Elle est envoyée dans le spectromètre au travers de la fente d'entrée. Le spectromètre disperse le signal lumineux et l'envoie sur le détecteur multicanal qui reçoit en permanence la totalité de la lumière diffusée dispersée. Le détecteur transforme le signal lumineux en signal électrique. Toute l'installation est couplée à un micro-ordinateur qui commande les différents paramètres réglables par

l'utilisateur. Les spectres sont enregistrés sous forme de fichiers informatiques et peuvent être analysés grâce au programme de traitement de spectre que possède le micro-ordinateur : pointage des sommets de raies, lissage, sélection d'une zone spectrale, comparaison de spectres, sortie sur traceur de courbe.

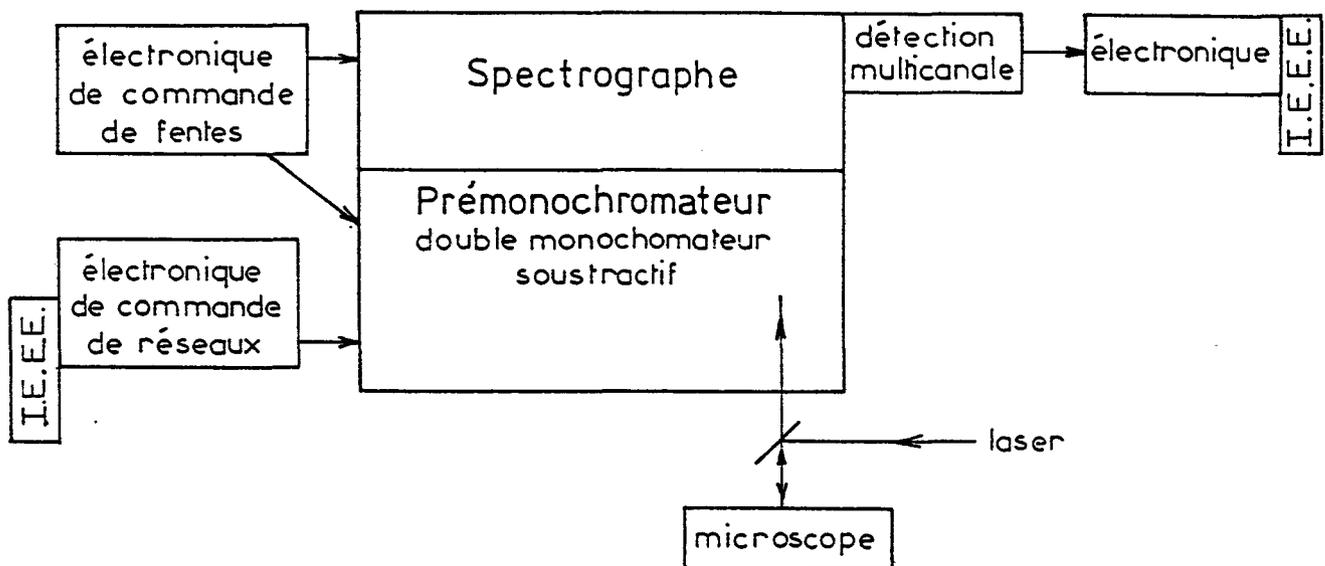


Figure I.8 : Schéma de principe du spectromètre Raman XY DILOR.

Source laser

Comme dans le cas du spectromètre Raman monocanal, le spectromètre XY est associé à un laser à argon ionisé. Cependant, la puissance lumineuse nécessaire à l'obtention de spectres Raman est inférieure puisque le faisceau est focalisé par l'objectif de microscope. La densité d'énergie au niveau de l'échantillon est, pour une même puissance en sortie de laser, bien supérieure dans le cas du XY que pour le RT 30.

Platine de transfert

La platine de transfert est dotée d'un système de déplacements micrométriques en x et en y et d'un microscope. Ce dernier est équipé d'objectifs possédant des grossissements allant de x10 à x100. Certains d'entre eux possèdent de longues distances

frontales indispensables pour l'observation d'échantillons placés à l'intérieur de cellules d'analyse. Ils sont également utilisés pour l'étude d'échantillons présentant des reliefs importants.

Le microscope est aussi équipé d'un éclairage en lumière blanche permettant l'observation d'échantillons par visée binoculaire. Un réticule permet de connaître le point de focalisation du faisceau laser. L'échantillon peut également être visualisé sur un moniteur grâce à une caméra couleur située au sommet du microscope. Le waist du laser focalisé pour un objectif de microscope présente un diamètre voisin du micromètre.

La figure I.9 représente le schéma optique du spectromètre. Les différents éléments qui le composent sont décrits ci-après.

#### Prémonochromateur

Il s'agit d'un double monochromateur à dispersion soustractive dont le rôle est d'éliminer la radiation excitatrice. Il est équipé de deux réseaux holographiques plans à 1800 traits/mm montés sur un même axe dont la rotation est commandée par une barre cosécante.

Les fentes d'entrée ( $F_1$ ) et de sortie ( $F_2$ ) sont horizontales et leur hauteur peut être réglée continûment de 0 à 2 mm. La fente intermédiaire ( $F_i$ ) qui détermine la bande passante du système possède une ouverture de 18 mm ajustable autour de cette valeur.

Chaque étage du prémonochromateur possède une focale de 500 mm ce qui confère au système une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  pour une ouverture de fentes de  $50 \mu\text{m}$  et un taux de réjection de la lumière parasite égal à  $10^{-12}$  à  $50 \text{ cm}^{-1}$  de la radiation excitatrice.

#### Spectrographe

Il s'agit d'un montage Czerny-Turner asymétrique optimisé qui présente à sa sortie un champ spectral plan et une bonne correction des aberrations optiques.

C'est la fente de sortie ( $F_2$ ) du prémonochromateur qui constitue la fente d'entrée de cet étage dispersif. Comme le filtre précédemment décrit, il est équipé de miroirs de 500 mm de distance focale et d'un réseau holographique plan à 1800 traits/mm dont la

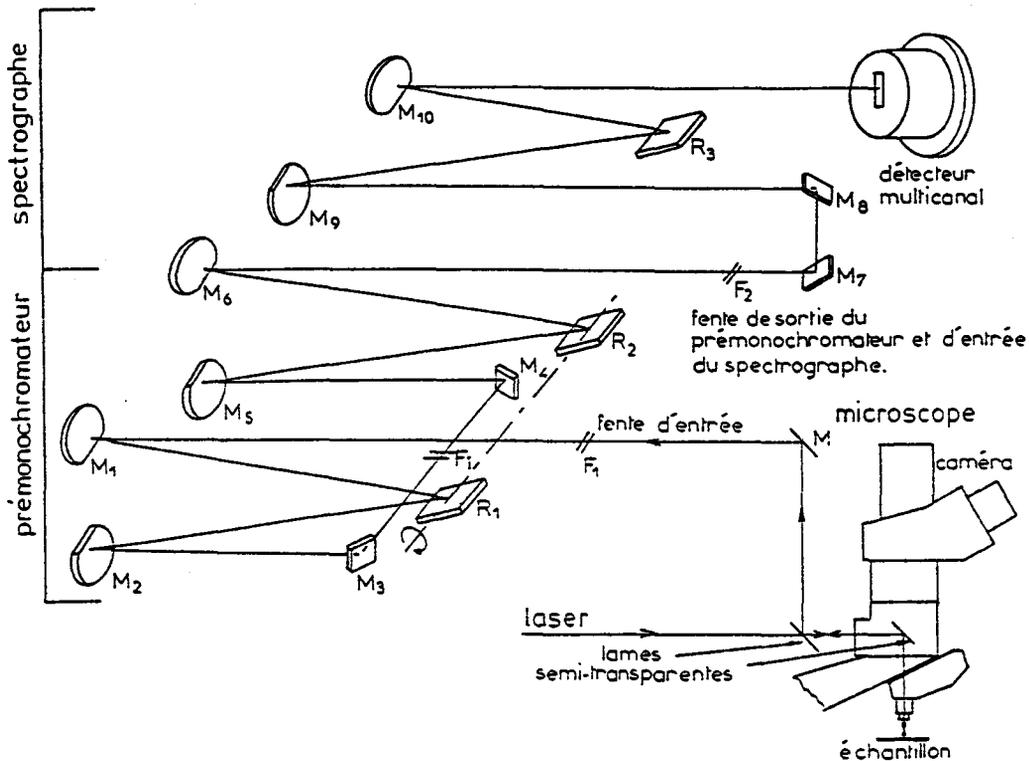


Figure I.9 : Schéma optique du spectromètre multicanal.

rotation est commandée par une barre cosécante. Il présente une dispersion égale à  $39.2 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  à  $514.5 \text{ nm}$ .

### Détection

Elle est assurée par une matrice de CCD (Coupled Charge Device) refroidie à l'azote liquide. Il s'agit d'un circuit intégré en Silicium constitué de puits de potentiel, d'un système de lecture des charges piégées dans les puits, d'un amplificateur et d'une interface avec le micro-ordinateur. Les puits de potentiel sont déchargés de façon séquentielle par des variations de potentiel commandées par des horloges. Les charges, accumulées dans les puits et transférées vers l'amplificateur puis le micro-ordinateur, sont créées par la lumière diffusée par l'échantillon. Le courant d'obscurité est négligeable grâce au refroidissement à l'azote liquide. Dans ce montage, le détecteur n'est pas utilisé pour faire de l'imagerie mais fonctionne comme une barrette de

photodétecteurs. On optimise la détection par rapport à l'expérience en variant le nombre de lignes et de colonnes illuminées.

### Caractéristiques du spectromètre XY

Les principales caractéristiques du spectromètre sont les suivantes :

- domaine spectral	32000 - 12500 $\text{cm}^{-1}$
	312.5 - 800 nm
- Champ spectral à 514.5 nm	980 $\text{cm}^{-1}$
- résolution	0.7 $\text{cm}^{-1}$ /diode

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M. CARDONA, Light Scattering in Solids I, chap. 1, Springer-Verlag, Berlin (1983)
- [2] N. COLTHUP, L. DALY, S. WIBERLEY, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press (1975)
- [3] M. DELHAYE  
Techniques de l'ingénieur, P. 2865-66 (1986)
- [4] J. SAPRIEL  
L'écho des recherches 115, 55 (1984)
- [5] M. POULET, J.P. MATHIEU, Spectres de vibration et symétries des cristaux, Gordon & Breach, Paris-Londres-New York (1970)
- [6] R. LOUDON  
Adv. Phys. 13, 423 (1964)
- [7] M. CARDONA, G. GUNTHERODT, Light Scattering in Solids II, chap.1, Springer-Verlag, Berlin (1982)
- [8] B. JUSSERAND, M. CARDONA, Light Scattering in Solids V, chap.3, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [9] M. CARDONA, Light Scattering in Solids II, chap.2, Springer-Verlag, Berlin (1982)
- [10] W. HAYES, R. LOUDON, Scattering of Light by Crystals, Wiley and Sons, New-York (1978)
- [11] B. BOUDART  
Thèse de doctorat, Strasbourg (1992)
- [12] F. CERDEIRA, C.J. BUCHENAUER, F.H. POLLAK, M. CARDONA  
Phys. Rev. B 5(2), 580 (1972)

- [13] W.L. FAUST, C.R. HENRY  
Phys. Rev. Lett. 17, 1265 (1966)
- [14] M. CARDONA  
SPIE , vol 822, 2 (1987)
- [15] D. PINES, Elementary Excitations in Solids,  
Benjamin, New-York (1963)
- [16] M.V. KLEIN, Light Scattering in Solids I, chap.4,  
Springer-Verlag, Berlin (1983)
- [17] A. MOORADIAN, G. WRIGHT  
Phys. Rev. Lett. 16, 999 (1966)
- [18] G. ABSTREITER, E. BAUSER, A. FISHER, K. PLOOG  
Appl. Phys. 16, 345 (1978)
- [19] D.R. MYERS, P.L. GOURLEY, K.V. VAIDYANATHAN, H.L. DUNLAP  
Inst. of Phys. Conf. Ser. 65, 635 (1982)
- [20] T. NAKAMURA, T. KATODA  
J. Appl. Phys. 55, 3064 (1984)
- [21] G. IRMER, V.V. TOPOROV, B.H. BAIRAMOV, J. MONECKE  
Phys. Stat. Sol. (b) 119, 595 (1983)
- [22] S. BUCHNER, E. BURNSTEIN  
Phys. Rev. Lett. 33(15), 908 (1974)

## **CHAPITRE II**

### **ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DES ALLIAGES**

**GaInAs et AlInAs**

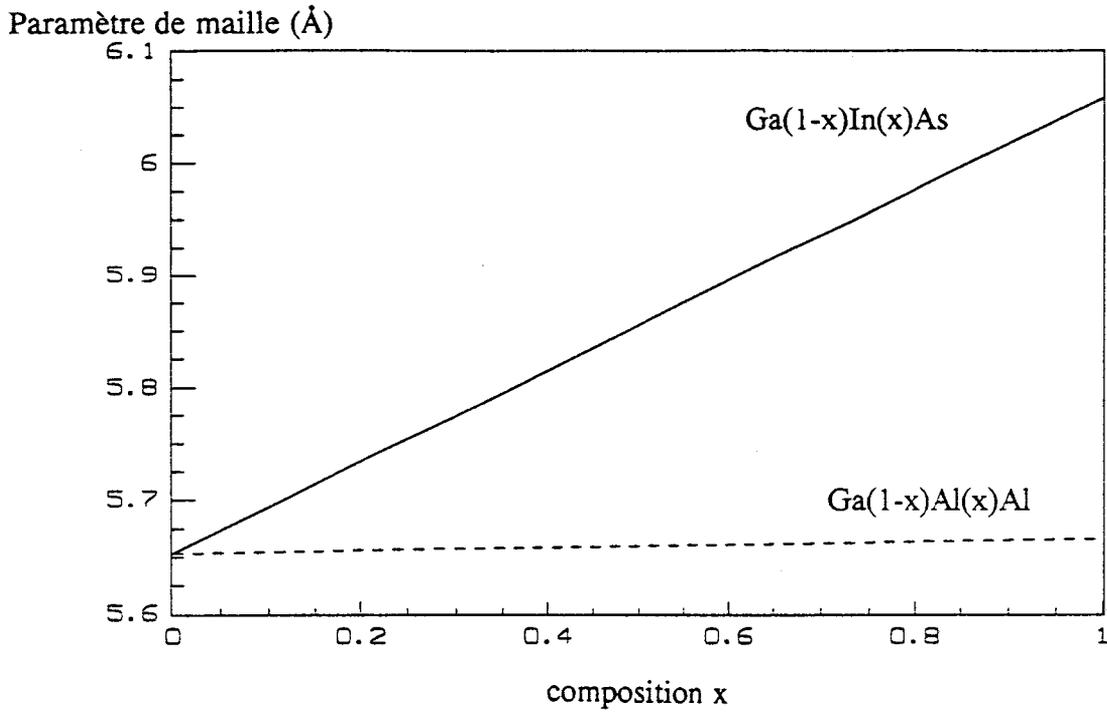
## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons quelques propriétés physiques intrinsèques et les spectres de diffusion Raman des matériaux GaAs, GaInAs et AlInAs en volume. Cette étude permet d'établir des spectres qui serviront de références lors des analyses de structures hétéroépitaxiées.

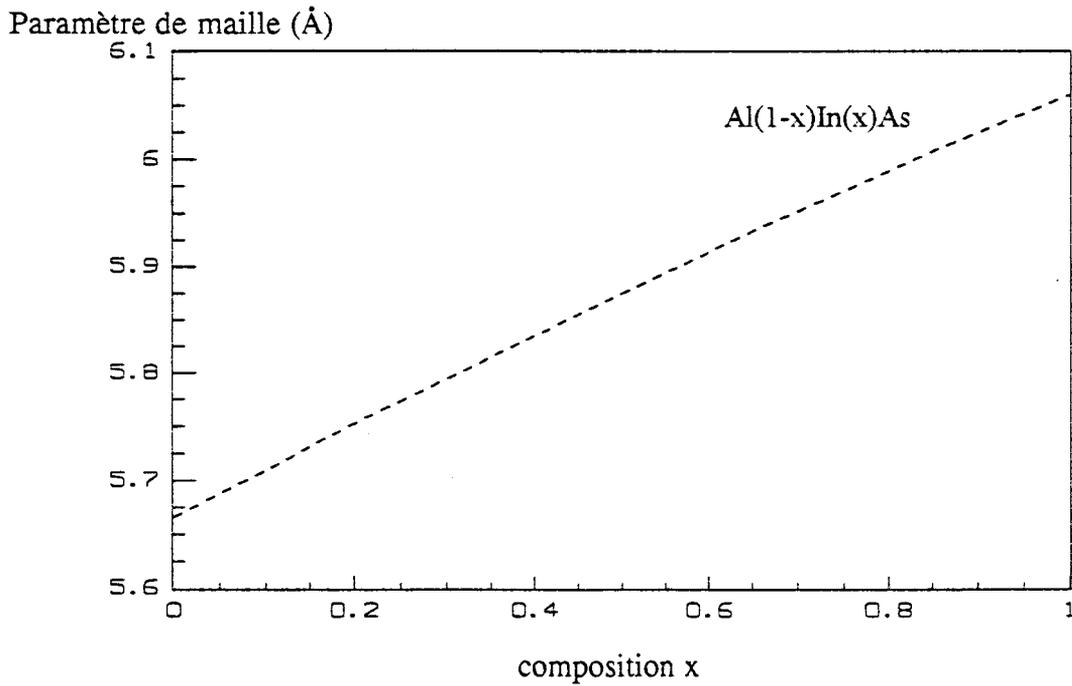
L'alliage ternaire GaInAs est étudié sur deux domaines de composition ce qui permet d'observer les effets de la teneur en Indium sur le signal Raman. Cet étalonnage permettra la caractérisation du pourcentage d'Indium de couches épitaxiées et d'accéder au niveau de déformation dans des couches contraintes.

Les deux alliages ternaires sont aussi analysés pour différents niveaux de dopage de type n pour leur composition adaptée en maille sur InP. La diffusion Raman par les modes couplés phonon-plasmon est bien connue dans le cas de matériaux simples ou binaires [1] mais la théorie n'est pas développée pour les matériaux ternaires. Ces quelques résultats expérimentaux n'ont pas la prétention d'explicitier les phénomènes physiques à l'origine de la diffusion mais permettent une reconnaissance des spectres Raman des matériaux selon leur niveau de dopage.

Ces étalonnages en composition et en niveau de dopage sur des matériaux en volume conduiront à une meilleure compréhension des spectres d'hétérostructures.



(a)



(b)

Figure II.1 : Paramètre de maille de  $Ga_{1-x}In_xAs$  et  $Ga_{1-x}Al_xAs$  (a) et  $Al_{1-x}In_xAs$  (b).

## I. PROPRIETES PHYSIQUES INTRINSEQUES

Les alliages semi-conducteurs qui entrent dans la composition des structures hétéroépitaxiées analysées par la suite sont GaAs, GaInAs et AlInAs. Les croissances sont effectuées sur substrat semi-isolant GaAs ou InP d'orientation (001).

Tous ces matériaux cristallisent dans la structure sphalérite (dite Zinc-Blende) quelle que soit leur composition (figure I.4). Par contre le pas de réseau des alliages ternaires va varier avec leur teneur en Indium. Dans le cas de ces alliages, les liaisons sont partiellement ioniques (tableau II.1) et pour l'Indium le rayon atomique est bien supérieur à celui du Gallium et de l'Aluminium. Le paramètre de maille des composés AlInAs et GaInAs est ainsi nettement plus grand que ceux des alliages GaAs, AlAs et GaAlAs qui, eux, demeurent très proches.

*Tableau II.1 : Propriétés de quelques matériaux III-V (d: gap direct; i: gap indirect).*

cristal	paramètre de maille a (Å) à 300 K	ionocité	gap (eV)	densité (g/cm <sup>3</sup> )
AlAs	5.6661	0.274	2.16 (i)	3.7
GaAs	5.6533	0.310	1.42 (d)	5.31
InP	5.8687	0.421	1.35 (d)	4.81
InAs	6.0584	0.357	0.36 (d)	5.71

La variation du paramètre de maille de Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As est quasi-linéaire avec la composition x en Indium (loi de Veggard). Le pas du réseau est calculé par une interpolation linéaire entre les paramètres de GaAs et InAs [2] (figure II.1) :

$$a_{\text{GaInAs}} (\text{Å}) = 5.6533 + 0.405x \quad (\text{II.1})$$

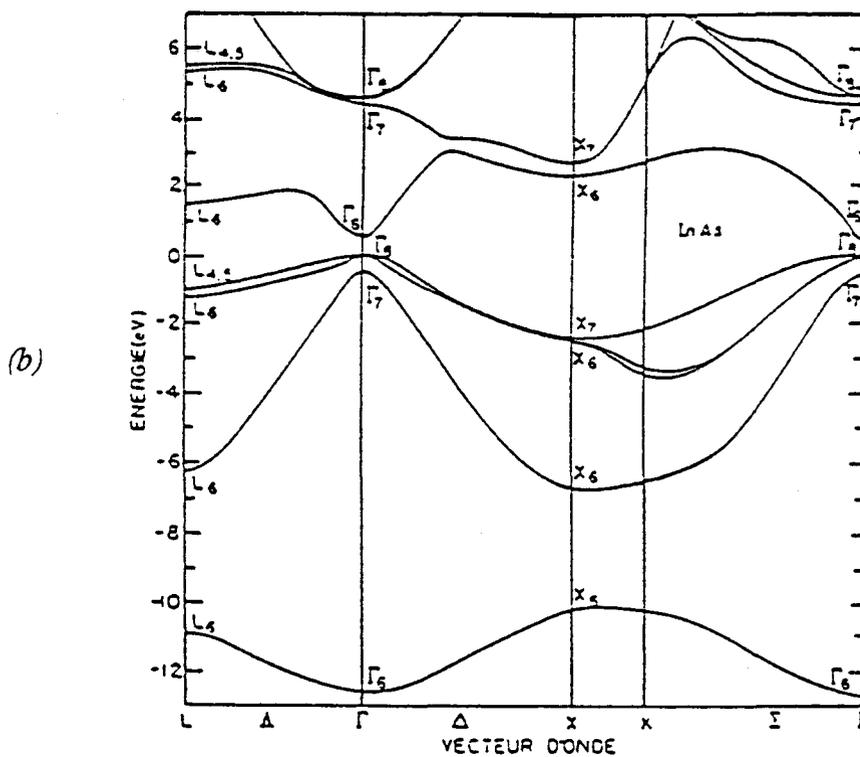
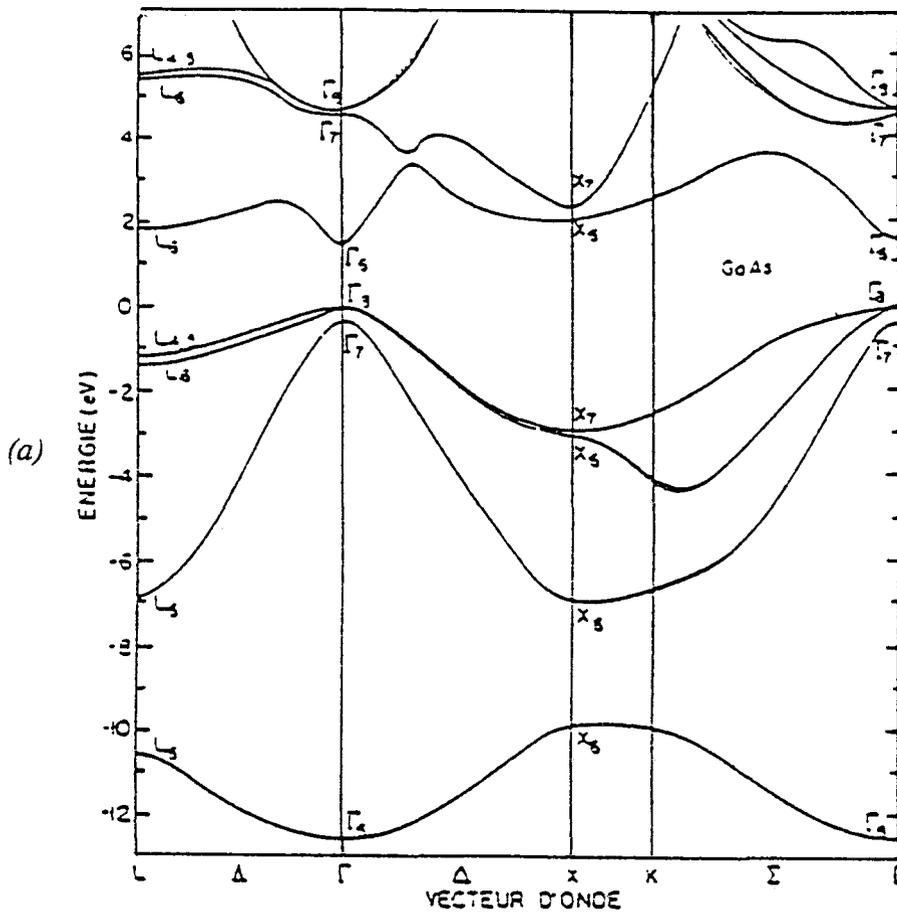


Figure II.2 : Structure de bande de GaAs (a) et d'InAs (b).

Dans le cas de  $Al_{1-y}In_yAs$ , la variation n'est pas linéaire et dépend d'un terme en  $y^2$  [3,4] (figure II.1) :

$$a_{AlInAs} (\text{Å}) = 5.6661 + 0.443y - 0.049y^2 \quad (\text{II.2})$$

Ces deux alliages ternaires sont adaptés en maille sur InP pour une valeur de composition  $x = 53\%$  pour GaInAs et  $y = 52\%$  pour AlInAs. Il est ainsi possible d'assurer une croissance de bonne qualité en associant ces trois matériaux et de profiter de leurs propriétés électriques avantageuses [5].

Les matériaux GaAs et InAs présentent des gaps directs. Le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, nommée vallée  $\Gamma$  (figure II.2). Les deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite  $E_g$ . Les valeurs de gap à 300 K de GaAs et InAs sont respectivement 1.424 eV et 0.35 eV [6,7,8].

L'alliage GaInAs présente un diagramme de bande proche de la moyenne des énergies de GaAs et InAs pondérée par la composition [9]. Les valeurs du gap dans l'alliage sont données par les relations [10,11] :

$$\text{à } 300 \text{ K} \quad E_g \text{ (eV)} = 1.424 - 1.615x + 0.555x^2 \quad (\text{II.3})$$

$$\text{à } 77 \text{ K} \quad E_g \text{ (eV)} = 1.508 - 1.47x + 0.375x^2 \quad (\text{II.4})$$

Le gap de AlAs est indirect. Le matériau AlInAs conserve le gap direct  $\Gamma$  d'InAs jusqu'à  $y=0.68$  puis devient indirect selon la vallée X d'AlAs. La valeur du gap direct est donnée par la formule suivante [12,13] :

$$E_g \text{ (eV)} = 2.964 - 3.161y + 0.562y^2 \quad (\text{II.5})$$

La connaissance des diagrammes de bande permet, entre autres, de déterminer les compositions par photoluminescence et les positions des bandes d'absorption

électronique. La connaissance de ces dernières donne les conditions de résonance Raman, importantes pour la mise en oeuvre expérimentale.

Avant d'aborder les propriétés de vibration de ces composés, il est utile d'indiquer leurs propriétés optiques macroscopiques, à savoir indice de réfraction et coefficient d'absorption. Elles ont été déterminées par ellipsométrie spectroscopique par Apnes et Studna [14] pour des photons d'énergie comprise entre 1.5 eV et 6.0 eV (827 et 210 nm) pour plusieurs matériaux semi-conducteurs dont les alliages GaAs, InAs et InP.

L'atténuation du faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  est donnée dans un matériau absorbant en fonction de la profondeur  $x$  par la loi :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{II.6})$$

où,  $I_0$  est l'intensité en  $x = 0$  et  $\alpha$ , le coefficient d'absorption du milieu.

La profondeur de pénétration optique est alors définie par  $\delta = \alpha^{-1}$ , c'est-à-dire la distance sur laquelle la lumière est atténuée de  $1/e$ .

Cette valeur donne ainsi un ordre de grandeur du volume diffusant et, pour le cas des hétérostructures, permet de savoir quelles sont les couches sondées.

Le tableau II.2 donne les profondeurs de pénétration dans les matériaux GaAs et GaInAs pour les principales raies d'émission des lasers Argon et Krypton. Les valeurs pour l'alliage GaInAs ont été obtenues par interpolation linéaire entre InAs et GaAs. La profondeur de pénétration pour AlInAs 52% est estimée égale à celle de GaAs car le gap de l'AlInAs à 52% d'Indium, 1.45 eV, est d'une valeur très proche de celle du gap de l'alliage GaAs.

On remarque sur ce tableau que l'absorption est grande pour ces matériaux, liée à leur fort indice optique. Cette faible profondeur de pénétration de la lumière visible convient à l'analyse des couches minces épitaxiées pour les composants électroniques. De plus, les variations relativement importantes de la pénétration avec la longueur d'onde incidente permettent une analyse en profondeur des échantillons [15].

**Tableau II.2 : Profondeur de pénétration optique  $\delta$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .**

$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (eV)	$\delta$ (nm) GaAs	$\delta$ (nm) InAs	$\delta$ (nm) Ga <sub>0.47</sub> In <sub>0.53</sub> As
457.9	2.7	52	18	26
476.0	2.6	70	20	30
488.0	2.54	89	22	34
514.5	2.4	110	32	48
647.1	1.9	290	90	134

## II. REPONSE RAMAN DES ALLIAGES GaAs, InP, GaInAs et AlInAs

L'analyse Raman des différents matériaux en volume permet de déterminer les conditions d'enregistrement les mieux adaptées mais permet surtout d'établir des spectres de référence selon quelques paramètres en vue de l'analyse de couches composées de plusieurs matériaux différents superposés. Pour cela, les raies Raman de ces cristaux supposés parfaits sont caractérisées par leur position en fréquence, leur largeur à mi-hauteur et leur intensité.

De façon générale, le nombre et la position des différentes raies, c'est-à-dire les énergies des modes de vibration correspondants, varient en fonction de la composition de l'alliage, de son niveau de dopage p ou n, de son état de contrainte interne, et aussi, dans une moindre mesure, de sa température. Un étalonnage en fréquence des compositions et niveaux de dopage est ainsi possible.

La largeur à mi-hauteur des pics Raman reflète la qualité de l'édifice cristallin : largeur plus faible, cristal de meilleure qualité. En effet, les perturbations de type contrainte, amorphisation, température, aussi bien que défauts macroscopiques et microscopiques ont pour conséquence directe de diminuer la durée de vie des vibrations, donc d'augmenter la largeur des raies.

Les intensités absolues des raies sont difficilement comparables. Aussi utilise-t-on les intensités relatives, c'est-à-dire les rapports d'intensité entre raies comme critère de comparaison. Cela suppose cependant une très bonne reproductibilité des conditions expérimentales et reste donc un paramètre délicat de comparaison.

Les spectres sélectionnés comme référence sont décomposés à l'aide d'un logiciel. La décomposition s'effectue par itérations par la méthode des moindres carrés. L'approche du résultat est visualisée par un résidu de décomposition (spectre réel moins spectre décomposé). Chaque bande est définie par quatre paramètres : la fréquence, la largeur à mi-hauteur, l'intensité et le rapport lorentzien-gaussien qui correspond à la forme de la raie.

## II.1. Configuration de diffusion

Les spectres Raman des alliages GaAs, InP, AlInAs et GaInAs ont été enregistrés sur un spectromètre RT 30 Dilor, présenté au chapitre I. La détection monocanale de cet appareil permet une analyse quantitative de part sa grande résolution et est donc parfaitement adaptée à l'établissement de spectres de référence et à un étalonnage.

La configuration de diffusion à  $90^\circ$ , où la lumière diffusée est recueillie dans une direction perpendiculaire au faisceau incident, a été choisie afin de réduire le taux de lumière parasite et d'améliorer le rapport signal/bruit par rapport à la configuration de rétrodiffusion. La figure II.3 représente pour les deux configurations les raies obtenues pour un échantillon de GaAs et justifie notre choix si on se réfère au seul critère du rapport signal/bruit.

L'indice optique élevé de ces matériaux fait en sorte que la configuration de diffusion à  $90^\circ$  est équivalente à la rétrodiffusion en ce qui concerne les règles de sélection. Les règles énoncées dans le tableau I.2 restent donc valables [16].

Par ailleurs, l'efficacité des réseaux du spectromètre est fonction de la polarisation de la lumière. La figure II.4 montre que l'état de polarisation  $\vec{e}_s$  de la

Intensité diffusée (unités arbitraires)

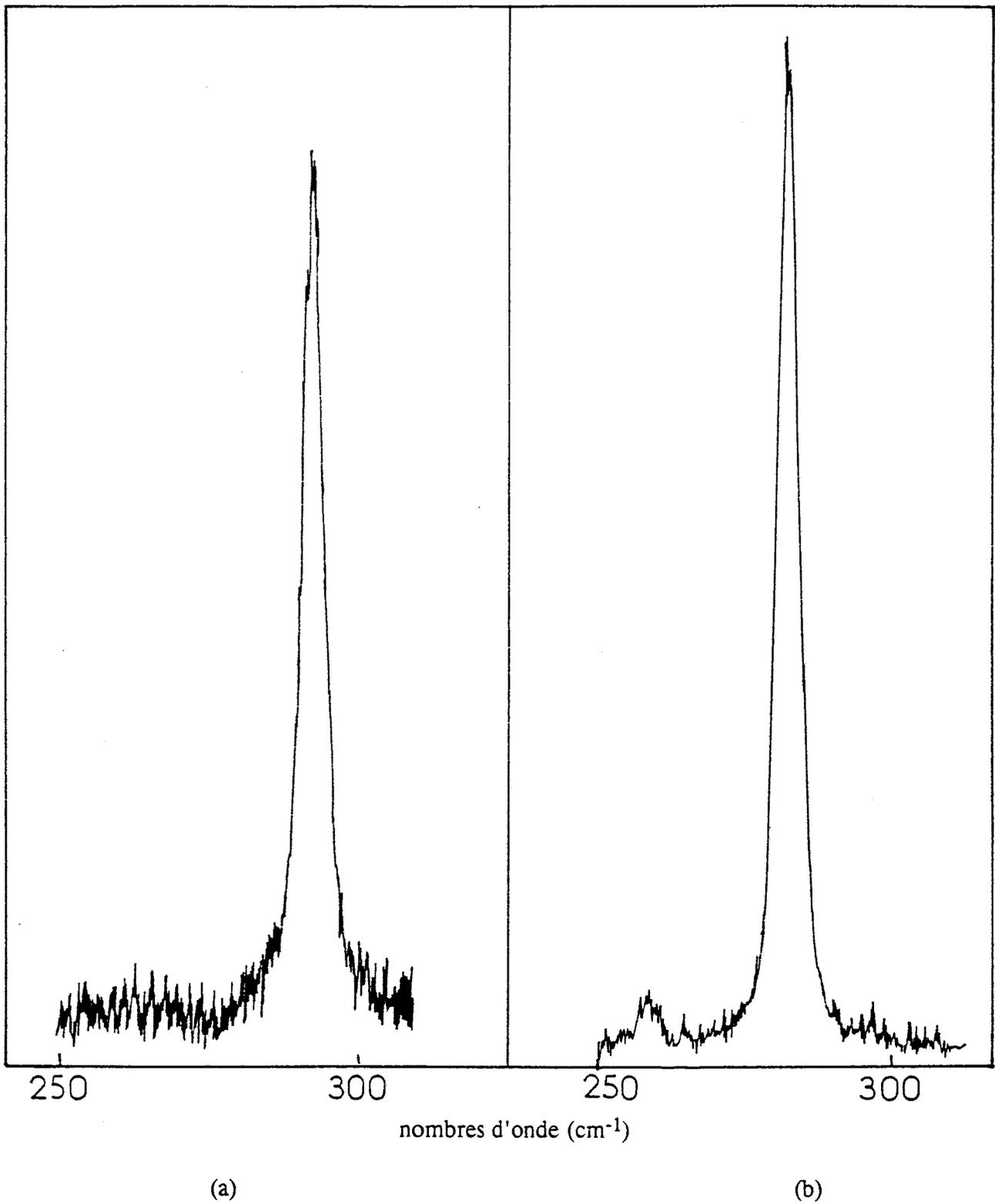


Figure II.3 : Spectres Raman obtenus sur une face (001) de GaAs en configuration de rétrodiffusion (a) et de diffusion à 90° (b).

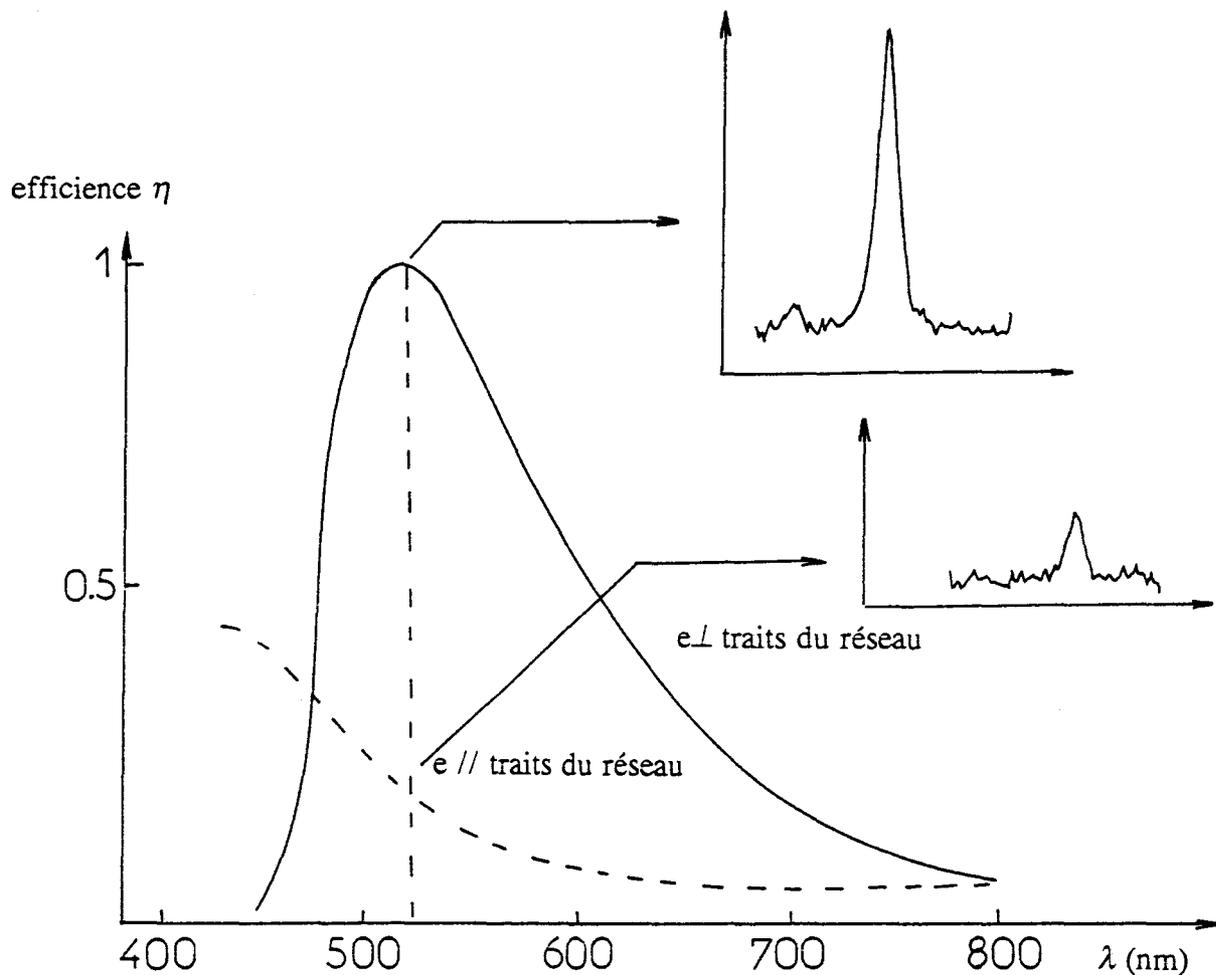


Figure II.4 : Courbe d'efficacité des réseaux du spectromètre en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation de la lumière analysée.

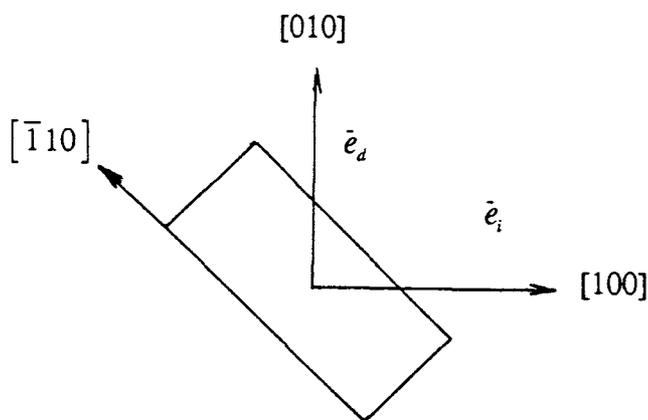


Figure II.5 : Configuration expérimentale des polarisations des faisceaux incident et diffusé par rapport aux axes du cristal.

lumière diffusée doit être perpendiculaire aux traits des réseaux des monochromateurs afin de bénéficier du maximum de leur efficacité. Sur le spectromètre RT, les traits des réseaux sont parallèles à la fente d'entrée qui est horizontale.

En fonction des règles de sélection, la polarisation incidente  $\vec{e}_i$  est choisie de façon à obtenir une polarisation diffusée  $\vec{e}_d$  perpendiculaire aux traits des réseaux. Lors d'une diffusion sur une face de cristal orientée (001), si la polarisation incidente est selon la direction [100] du cristal, le faisceau diffusé voit sa polarisation tournée de  $90^\circ$  par rapport à celle de l'incident. Elle est alors dirigée selon la direction [010]. La configuration expérimentale établie pour répondre à ce critère est présentée sur la figure II.5. Les plans de clivage des semi-conducteurs Zinc-Blende sont selon des directions de type [110]. Les directions de type [100] sont donc à  $45^\circ$  par rapport aux bords de l'échantillon. La polarisation incidente est horizontale selon un axe [100]. La lumière diffusée est alors verticale selon [010] ce qui correspond à une direction perpendiculaire aux traits des réseaux dispersifs. Le réglage de la polarisation incidente est réalisé sur une raie de diffusion du  $\text{CCl}_4$  parfaitement symétrique, l'extinction de cette raie correspondant à l'orientation attendue de la polarisation incidente. Selon les règles de sélection, seul le LO doit être activé dans cette configuration de diffusion [17].

La raie la plus intense du laser à gaz Argon, la raie verte 514.5 nm, est utilisée comme lumière incidente. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par une lentille qui éclaire une surface d'environ  $10 \mu\text{m}^2$  afin d'éviter un échauffement éventuel de la surface. Tous les enregistrements ont été effectués à température ambiante.

Les conditions d'enregistrement des spectres doivent être très semblables afin de pouvoir comparer leurs résultats. Aussi, la procédure expérimentale est autant que possible la même :

- pointage précis de la raie excitatrice pour une bonne reproductibilité en fréquence,
- réglage de la polarisation du faisceau incident en utilisant la raie  $\nu_1$  du  $\text{CCl}_4$  parfaitement symétrique,

- choix de la puissance laser et de l'ouverture des fentes proches d'un enregistrement à l'autre.

## II.2. Spectres des alliages binaires GaAs, InP et InAs

### II.2.1. Etude d'épitaxies de GaAs non intentionnellement dopé

L'arséniure de Gallium est utilisé comme substrat semi-isolant et entre aussi dans la composition d'hétérostructures analysées par la suite. Il est donc intéressant d'en avoir la signature Raman.

Les couches étudiées ont été réalisées au D.H.S. (IEMN) par épitaxie par jets moléculaires (EJM) sur un substrat semi-isolant (001) et sont non intentionnellement dopées.

Le spectre du premier ordre Raman enregistré est présenté sur la figure II.6. Comme attendu selon les prévisions théoriques, le mode LO est observé et positionné à  $291.7 \text{ cm}^{-1}$  [18,19]. Dans les conditions expérimentales d'enregistrement, la précision du pointage en fréquence est de  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ .

En faisant varier la polarisation du faisceau incident, la nature du mode observé est confirmée. La symétrie et la finesse du pic attestent d'une bonne qualité cristalline de la couche analysée. La largeur à mi-hauteur intrinsèque du mode est obtenue en corrigeant la largeur de la raie observée de celle de la fonction d'appareil. La largeur à mi-hauteur de l'échantillon GaAs analysé est de  $3 \text{ cm}^{-1}$ , valeur en parfait accord avec celles que donne la littérature pour une épitaxie de bonne qualité.

Cependant un faible écart aux règles de sélection apparaît par la présence d'un faible TO à  $267 \text{ cm}^{-1}$ . Cet écart s'explique par le fait que la lumière incidente n'est pas parfaitement orthogonale à la surface et qu'il existe donc une faible composante transverse qui donne naissance à une diffusion par les modes optiques transversaux (figure II.7) [20]. Une intensité moins forte du mode TO a été observée dans une configuration de rétrodiffusion pour le même échantillon et confirme l'origine du mode TO dans la configuration de diffusion à  $90^\circ$  (figure II.3).

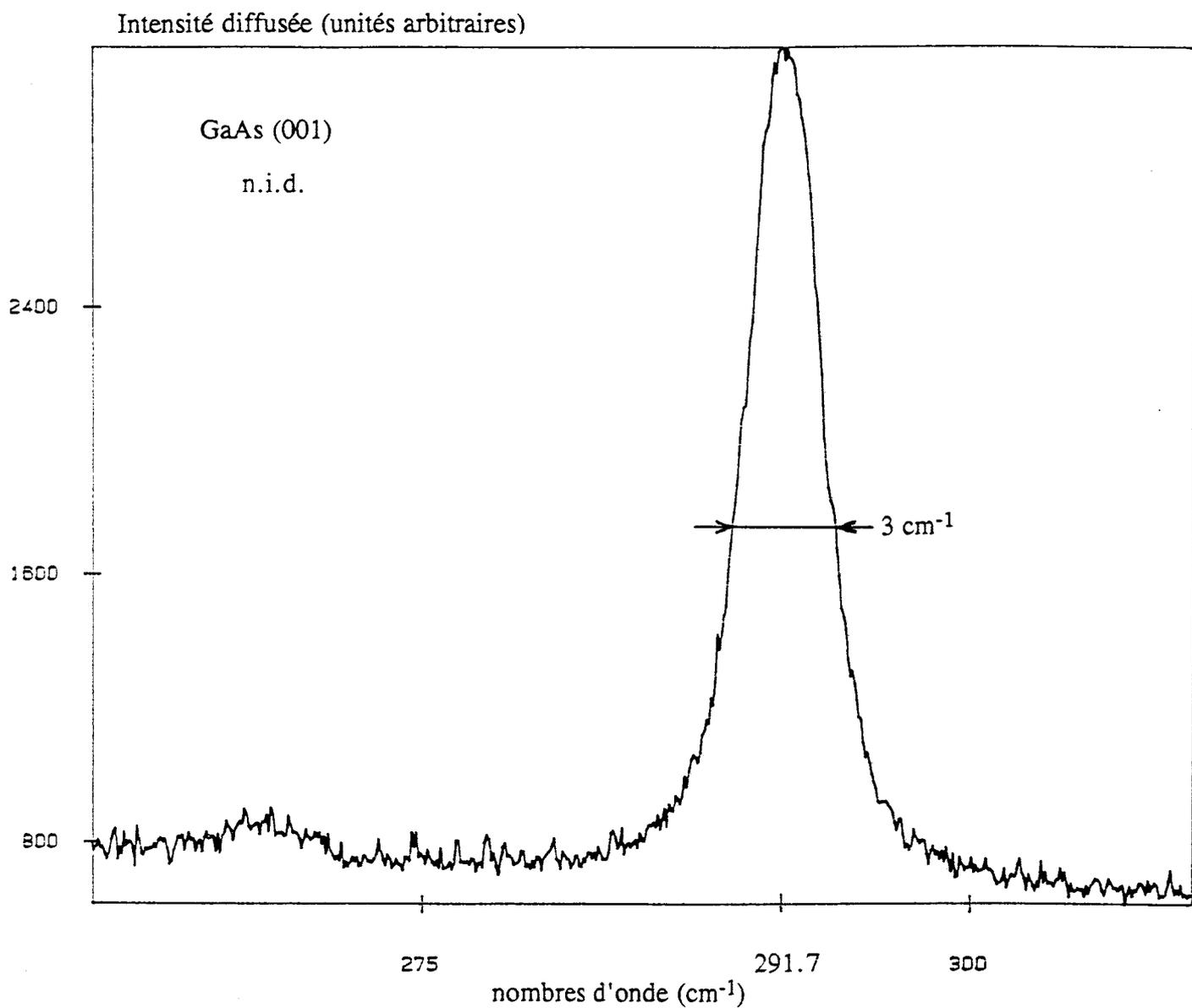


Figure II.6 : Spectre Raman de GaAs (001) en diffusion à 90°.

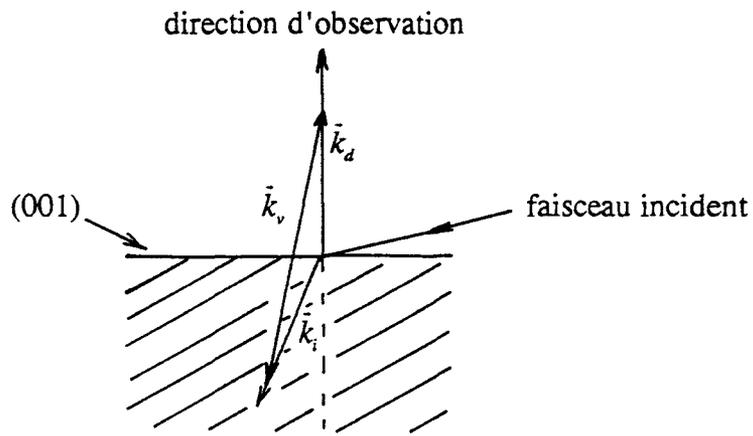


Figure II.7 : Géométrie de diffusion à 90°.

Intensité diffusée (unités arbitraires)

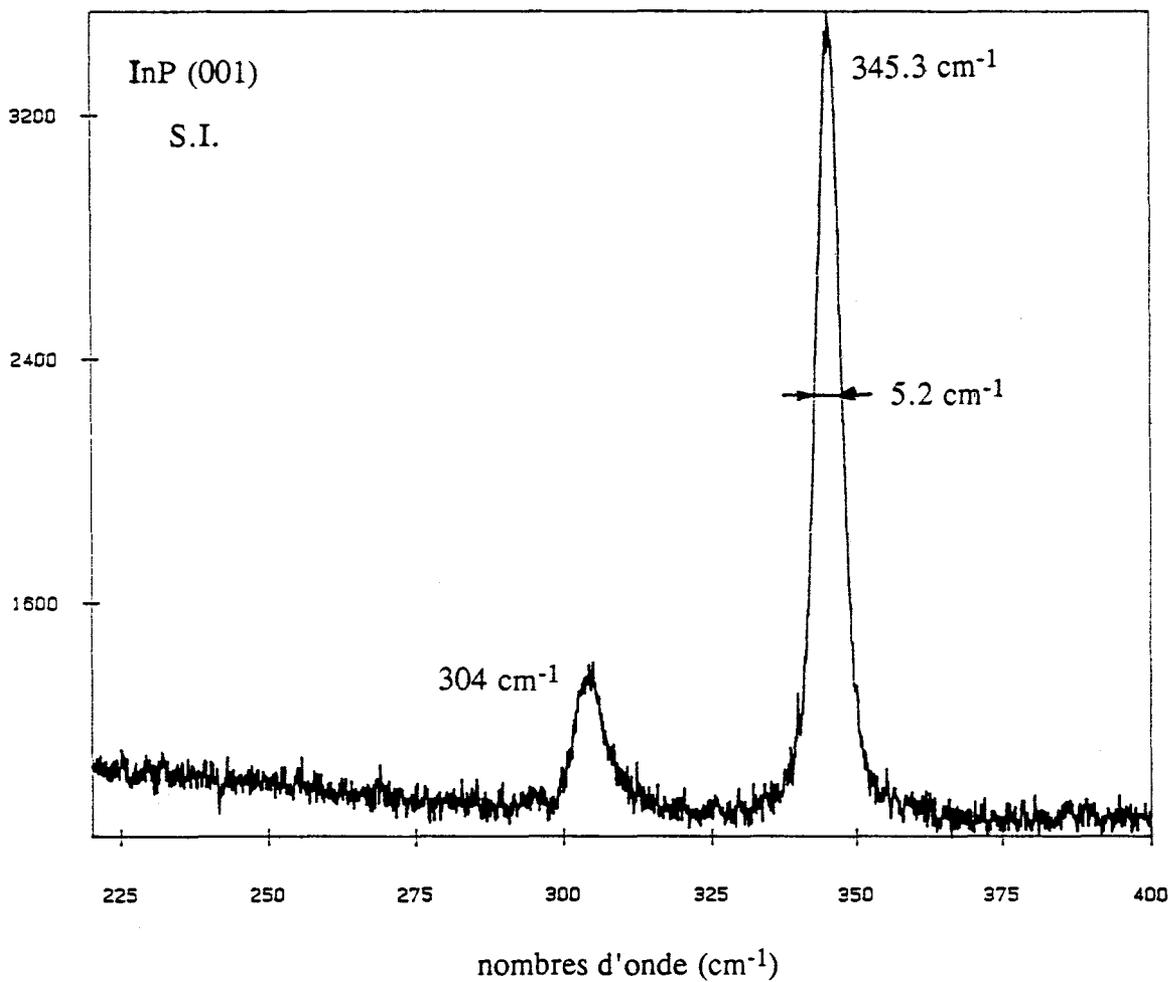


Figure II.8 : Spectre Raman de InP (001) en diffusion à 90°.

Une diffusion sur une face de clivage orientée (110), où le mode TO est autorisé et le mode LO interdit, identifie le pic TO à la même fréquence  $267 \text{ cm}^{-1}$ .

La structure simple du spectre de GaAs, la gamme de fréquences où se trouve son signal Raman et sa facilité d'obtention en font un matériau bien adapté pour jouer le rôle d'étalon lors de chaque série d'enregistrement.

### *II.2.2. Etude de couches d'InP*

Le phosphore d'Indium n'est présent dans les hétérostructures analysées que comme substrat semi-isolant. Cependant il est toujours intéressant de connaître sa réponse Raman qui peut apparaître sur certains spectres selon les longueurs d'onde employées ou les processus technologiques réalisés sur la couche.

Le spectre du premier ordre Raman obtenu sur une face (001) d'un cristal semi-isolant est présenté figure II.8.

Le mode le plus intense correspond au phonon longitudinal optique. Sa fréquence de  $345.3 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$  se situe dans la moyenne des valeurs publiées [21] ainsi que celle du mode TO à  $304 \text{ cm}^{-1}$ .

Les largeurs à mi-hauteur incluent la fonction d'appareil. On obtient une valeur de  $5.2 \text{ cm}^{-1}$  pour la raie LO, en excellent accord avec la littérature [22].

La forte intensité du mode TO est à relier au fait que la couche est semi-isolante, c'est-à-dire dopé Fe et qu'il s'agit d'une face arrière d'épitaxie ayant été polie [21]. Le cristal est perturbé par les atomes de Fer en substitution dans son réseau. De plus, les polissages mécaniques puis chimiques nécessaires à l'obtention d'un poli-miroir détériorent en surface la qualité du cristal.

Le respect des règles de sélection a été vérifié comme pour GaAs par des changements de polarisation et par des diffusions sur une face (110) de clivage.

### II.2.3. Etude d'épitaxies d'InAs

Aucun échantillon d'arséniure d'Indium n'a été analysé mais son spectre est donné dans la littérature [23,24]. Son signal Raman est constitué de deux phonons, LO et TO, qui répondent aux mêmes règles de sélection que ceux de GaAs et InP. Leurs fréquences respectives sont 240 et 219  $\text{cm}^{-1}$  (figure II.9).

## II.3. Spectres des alliages ternaires GaInAs et AlInAs

Les spectres de phonons d'alliages ternaires  $A_{1-x}B_xC$  peuvent présenter trois types de variation des fréquences des modes optiques transversaux et longitudinaux suivant leur composition (figure II.10) [25].

Pour certains alliages, deux ensembles de fréquences de modes LO et TO sont observés sur le domaine de composition AC-BC (figure II.10(a)). Chaque ensemble de modes se rapporte à l'un des composés extrêmes de l'alliage. L'intensité de chaque mode est à peu près proportionnelle à la fraction molaire de chaque composant. Ce comportement à deux modes est observé pour les alliages GaAlAs, GaInP, InAsSb et GaInSb.

Dans d'autres systèmes ternaires un seul couple LO et TO existe. Leurs fréquences varient continûment et dans la plupart des cas linéairement avec la concentration depuis les fréquences du composé extrême le plus léger vers celles du plus lourd. Les modes ont approximativement la même intensité sur le domaine de composition. Le réseau cristallin de ces alliages ne serait pas un mélange de deux sous-réseaux mais un réseau à part entière bien qu'il obéisse à la loi de Veggard pour son paramètre de maille (figure II.10(c)).

En addition à ces deux comportements, il existe certains alliages ternaires pour lesquels deux ensembles de modes LO et TO ne sont observés que sur une partie du domaine de composition, et un seul couple est présent pour les compositions restantes. Ce comportement intermédiaire est généralement appelé comportement partiellement à

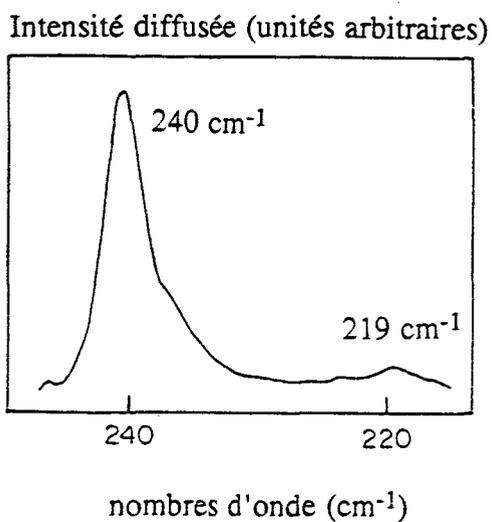


Figure II.9 : Spectre Raman de InAs (001) en diffusion à  $90^\circ$ .

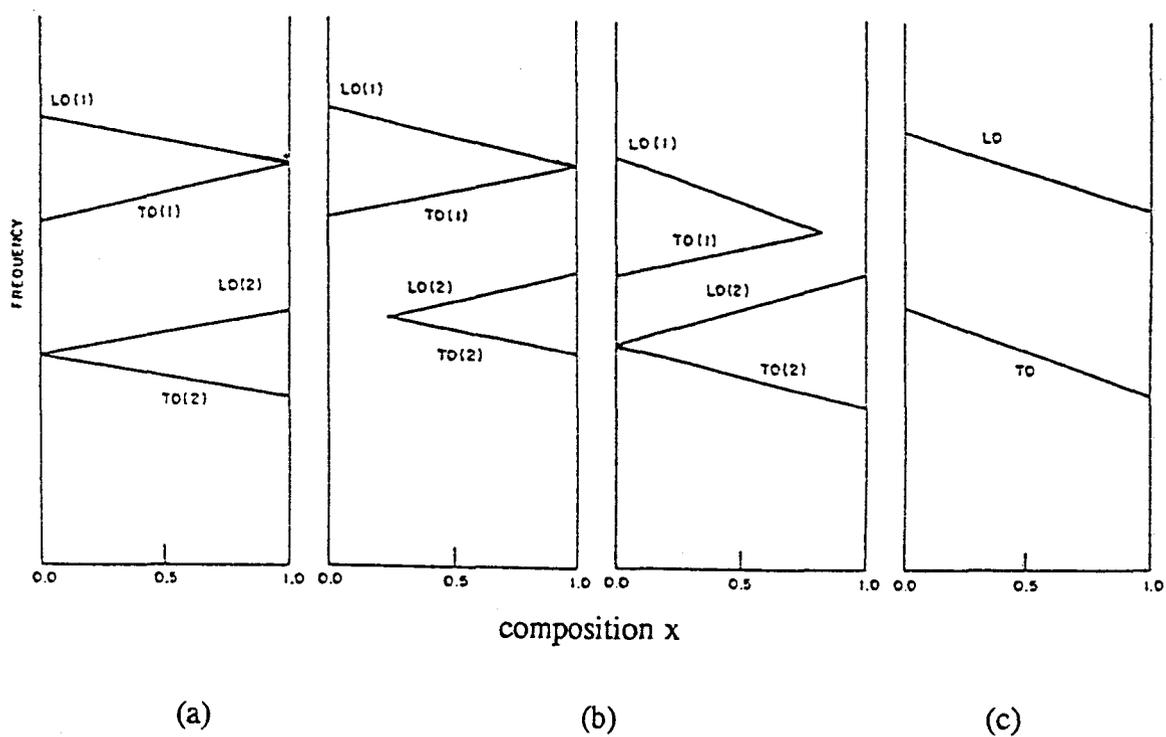


Figure II.10 : Principaux types de comportement des alliages ternaires.

(a) : à deux modes, (b) : mixte, (c) : à un mode.

deux modes ou comportement mixte (figure II.10(b)). Il est typiquement observé pour des composés III-V comme GaInAs et GaAsSb.

Les alliages ternaires semi-conducteurs sont généralement considérés comme des solutions solides de deux composés en différentes proportions. Leur structure est identique à celle des composés extrêmes avec un pas de réseau qui varie approximativement linéairement avec la concentration. Les modes dédoublés sont soumis aux mêmes règles de sélection que les alliages binaires, les configurations expérimentales restent les mêmes [26].

L'alliage GaInAs est classé parmi les alliages à comportement mixte [25,27] et AlInAs parmi les alliages à deux modes [28].

### *II.3.1. Etude d'épitaxies de GaInAs*

Les hétérostructures analysées par la suite sont essentiellement des superréseaux GaAs/GaInAs dont la composition de l'alliage ternaire varie de 4 à 21 %, et des couches pour transistors à effet de champ GaInAs/AlInAs adaptés en maille sur InP, où l'alliage GaInAs a donc la composition de 53 % d'Indium. Il est donc nécessaire, afin d'interpréter les spectres de ces hétérostructures, de connaître les lois de variation des modes du matériau  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  sur deux gammes de composition essentiellement.

Le premier domaine correspond à la croissance de l'alliage ternaire dans une hétérostructure basée sur un substrat GaAs. La différence de pas de réseau existant entre les deux matériaux limite la croissance de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  sur GaAs à un pourcentage d'Indium d'à peu près 25%. La première série d'échantillons sera limitée à de faibles teneurs en Indium. Les épaisseurs critiques, épaisseurs au-dessus desquelles le matériau relaxe les contraintes liées au désaccord de maille, sont d'environ une dizaine de nanomètres pour ces compositions [29]. Les épaisseurs des couches, dont les valeurs sont déterminées par les conditions de croissance, vont de 500 à quelques milliers de nm. Elles sont donc telles que les contraintes provenant de la désadaptation des mailles

crystallines sont relaxées et que le matériau, en surface, n'est plus déformé par le substrat GaAs. De plus le faisceau laser incident, 514.5 nm, ne pénètre que de 100 nm environ pour ces compositions. Dans ces conditions, on peut supposer que l'analyse Raman réalisée sur ces couches correspond à une étude en fonction de  $x$  sur des matériaux non contraints.

Le deuxième domaine de composition de l'alliage est celui de l'adaptation en maille sur InP, c'est-à-dire aux alentours de 53%. Certains échantillons ont des compositions supérieures à 53% qui ne sont plus accordés en maille sur InP, mais l'augmentation des performances électriques avec le taux d'Indium les rend intéressantes [30,31] malgré les risques de dégradation de la qualité cristalline. De même que pour les couches à faible taux d'Indium, les épaisseurs de croissance sont suffisantes pour que l'on puisse estimer avoir un matériau non contraint en surface.

Les couches sont obtenues par croissance EJM sur substrat semi-isolant (001) et sont non intentionnellement dopées.

Les compositions exactes des échantillons ont été établies par différentes méthodes selon leur provenance et leur composition prévue. Les couches d'un pourcentage en Indium inférieur à 20% proviennent de la société Picogiga et leur composition a été déterminée par microsonde de Castaing. Celles jusqu'à 47% ont été analysées par photoluminescence à température ambiante avec un laser YAG au LASIR. Les dernières, enfin, dont les compositions varient entre 50 et 60% ont été caractérisées par double diffraction X.

Connaissant les teneurs en Indium de chaque échantillon avec une précision de 3%, nous allons pouvoir réaliser la courbe de variation des fréquences des différents modes Raman de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  en fonction de  $x$  sur une grande gamme de composition.

Les conditions d'enregistrement des spectres restent les mêmes que pour l'analyse des alliages binaires. Les règles de sélection imposent que seuls les modes LO soient

activés. Les échantillons ne nécessitent aucune préparation particulière avant leur analyse.

Les spectres Raman du premier ordre sont présentés sur la figure II.11. Il apparaît sur chaque spectre, quelle que soit la composition de la couche, un pic intense,  $LO_1$ , fin et symétrique qui se décale en fréquence lorsque la teneur en Indium augmente. Une deuxième raie,  $R^*$ , est présente sur l'ensemble du domaine de composition et son intensité semble croître avec  $x$ . Pour un  $x$  supérieur à 20%, un troisième pic,  $LO_2$ , apparaît et voit son intensité s'accroître avec le taux d'Indium.

Le pic le plus intense,  $LO_1$ , est associé à un mode de vibration optique de type GaAs. Son extinction lors d'une diffusion sur une face (110) établit sa nature longitudinale [32]. Sa fréquence est décalée par rapport à celle observée sur un spectre de GaAs pur par les effets d'alliage.

Le mode LO-InAs correspond au pic  $LO_2$  et est pointé aux alentours de  $232 \text{ cm}^{-1}$ . Sa fréquence ne varie quasiment pas avec la composition. Par contre son intensité est nulle pour des compositions inférieures à 20%, attestant du comportement partiellement à deux modes de l'alliage [25].

Le mode TO-InAs n'est pas attendu sur ces spectres compte tenu de la configuration expérimentale et surtout de la faible intensité des modes de type InAs. Toutefois, ce dernier est observé pour des concentrations en Indium élevées, supérieures à 40%. Son apparition s'explique, comme dans le cas des alliages binaires, par une composante perpendiculaire de la radiation excitatrice mais aussi par les désordres d'alliage. Des réflexions sur des faces (110) et (111) [34] le positionnent à  $226 \text{ cm}^{-1}$ . Comme pour le mode LO-InAs, sa variation en fréquence en fonction de la composition est très faible.

Enfin, le pic  $R^*$ , présent sur tout le domaine de composition analysé, n'est pas encore clairement attribué à un mode de vibration particulier.

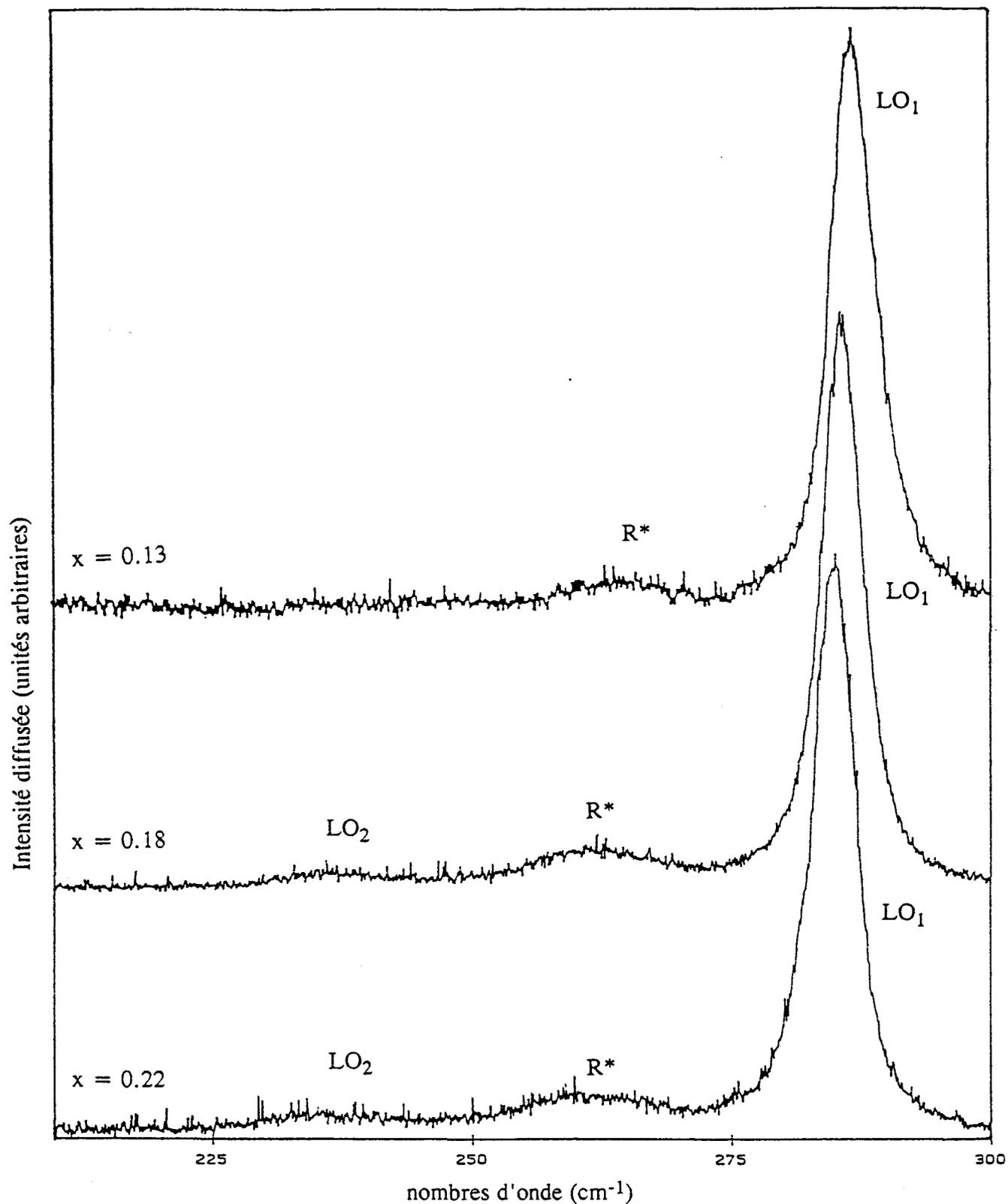
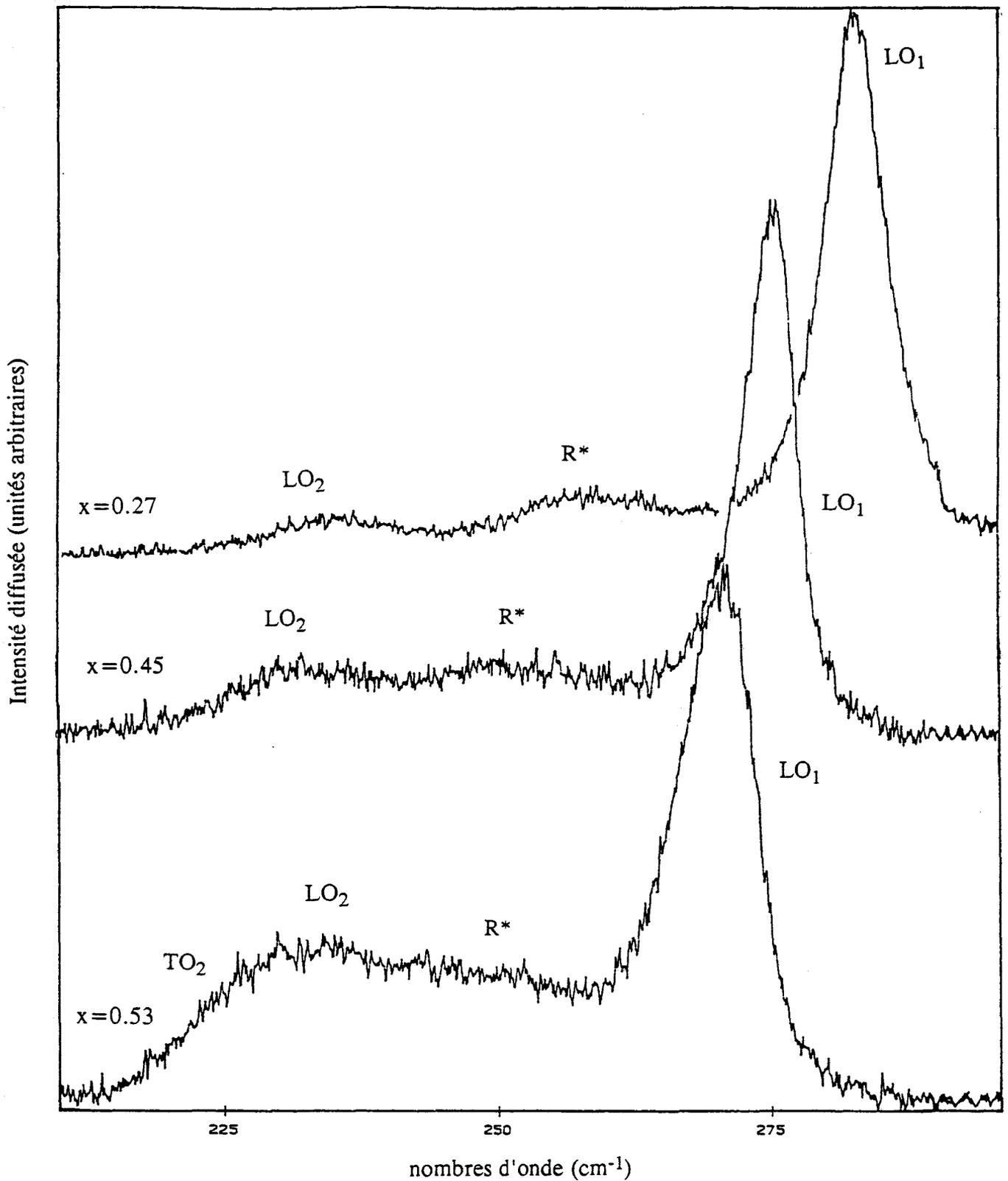


Figure II.11 : Spectres Raman de  $Ga_{1-x}In_xAs$  (001) en diffusion à  $90^\circ$   
pour différentes valeurs de la composition  $x$ .

$LO_1$  : LO-GaAs,  $LO_2$  : LO-InAs,  $TO_2$  : TO-InAs.



*Figure II.11 : Spectres Raman de Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As (001) en diffusion à 90° pour différentes valeurs de la composition x.*

*LO<sub>1</sub> : LO-GaAs, LO<sub>2</sub> : LO-InAs, TO<sub>2</sub> : TO-InAs.*

Une publication d'Emura et al. [27] regroupe les résultats expérimentaux d'absorption infrarouge et de spectrométrie Raman obtenus par plusieurs équipes de chercheurs sur les propriétés de vibrations de l'alliage  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  en fonction de la composition. Cette équipe a recensé deux pics pour une composition inférieure à 20% et quatre pics pour  $x$  supérieur à 20% pour une diffusion sur une face (001) et a établi des équations de variation des fréquences des modes avec le taux d'Indium. Par analogie avec les variations de l'énergie du gap de ce matériau, un terme de second degré intervient dans les formules des fréquences des modes de réseau. Les équations suivantes sont celles qui donnent le meilleur lissage des résultats expérimentaux rassemblés par la méthode des moindres carrés et les courbes correspondantes sont tracées figure II.12 :

$$\omega_1 (\text{cm}^{-1}) = -32.4x^2 - 18.6x + 290.0$$

$$\omega_2 (\text{cm}^{-1}) = -29.0x^2 - 5.3x + 265.1$$

$$\omega_3 (\text{cm}^{-1}) = 8.92x^2 - 7.7x + 234.9$$

$$\omega_4 (\text{cm}^{-1}) = -16.5x + 233.7$$

Dans le but de comparer nos résultats à ceux d'Emura nous avons reporté sur cette même figure nos points expérimentaux obtenus après traitement des spectres à l'aide d'un logiciel de décomposition des raies (logiciel trav). A titre d'exemple sont représentés figure II.13 des exemples de décomposition réalisées pour  $x = 0.18, 0.27$  et  $0.53$ .

Les fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_3$  sont rattachées aux modes longitudinaux GaAs et InAs respectivement. Nos résultats expérimentaux sont en très bon accord avec ceux obtenus précédemment par d'autres équipes en ce qui concerne le mode optique longitudinal de type GaAs. L'écart moyen avec la courbe est de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui, compte tenu de l'erreur expérimentale de  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  est une bonne précision. Toutefois, l'écart pour le mode LO-InAs est plus grand car son pointage, même par décomposition est plus délicat en raison de la faible intensité du signal. L'écart moyen de  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  reste cependant proche des erreurs expérimentales.

Nombres d'onde (cm<sup>-1</sup>)

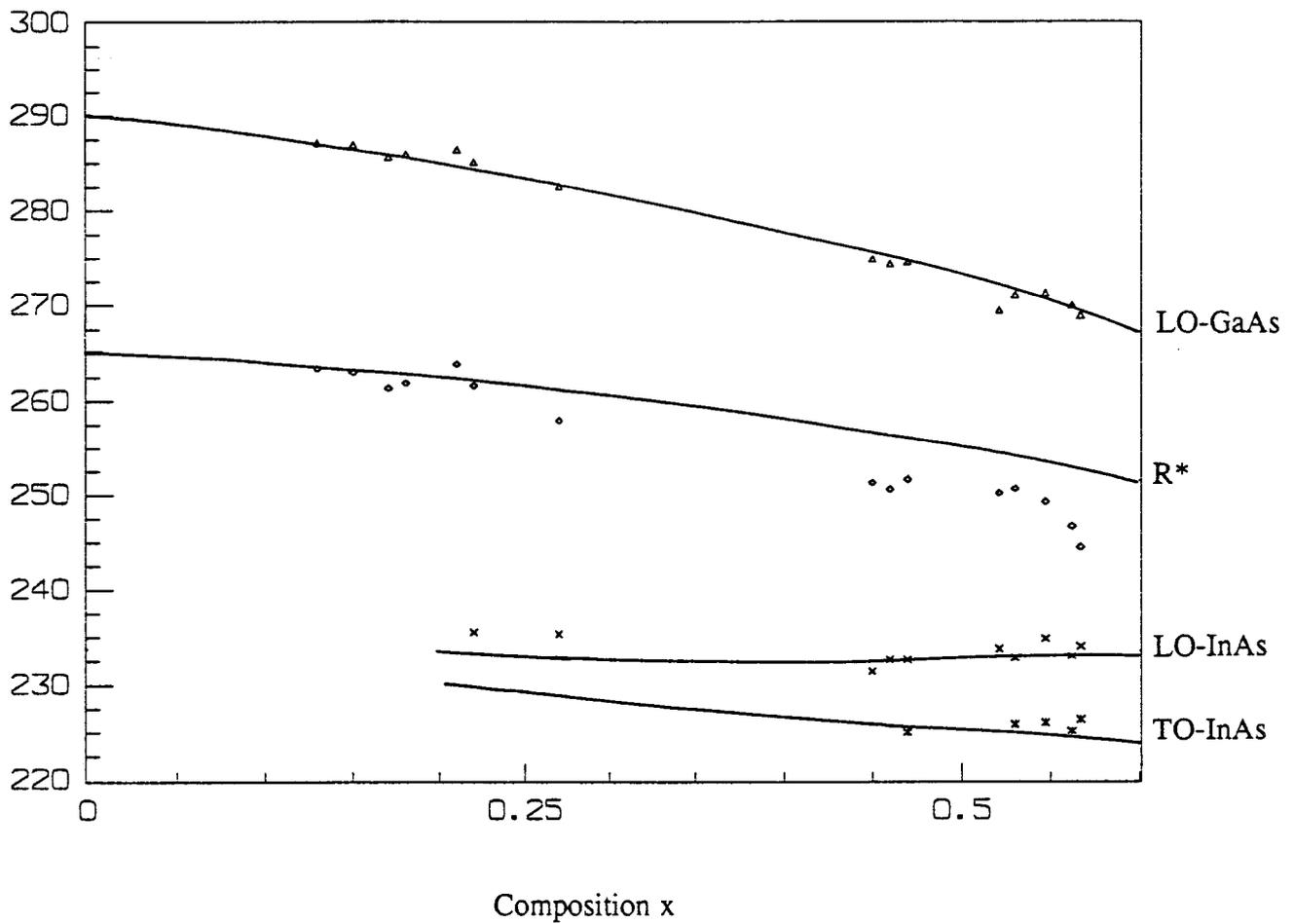


Figure II.12 : Courbes de variation des fréquences des modes de  $Ga_{1-x}In_xAs$  en fonction de la composition.

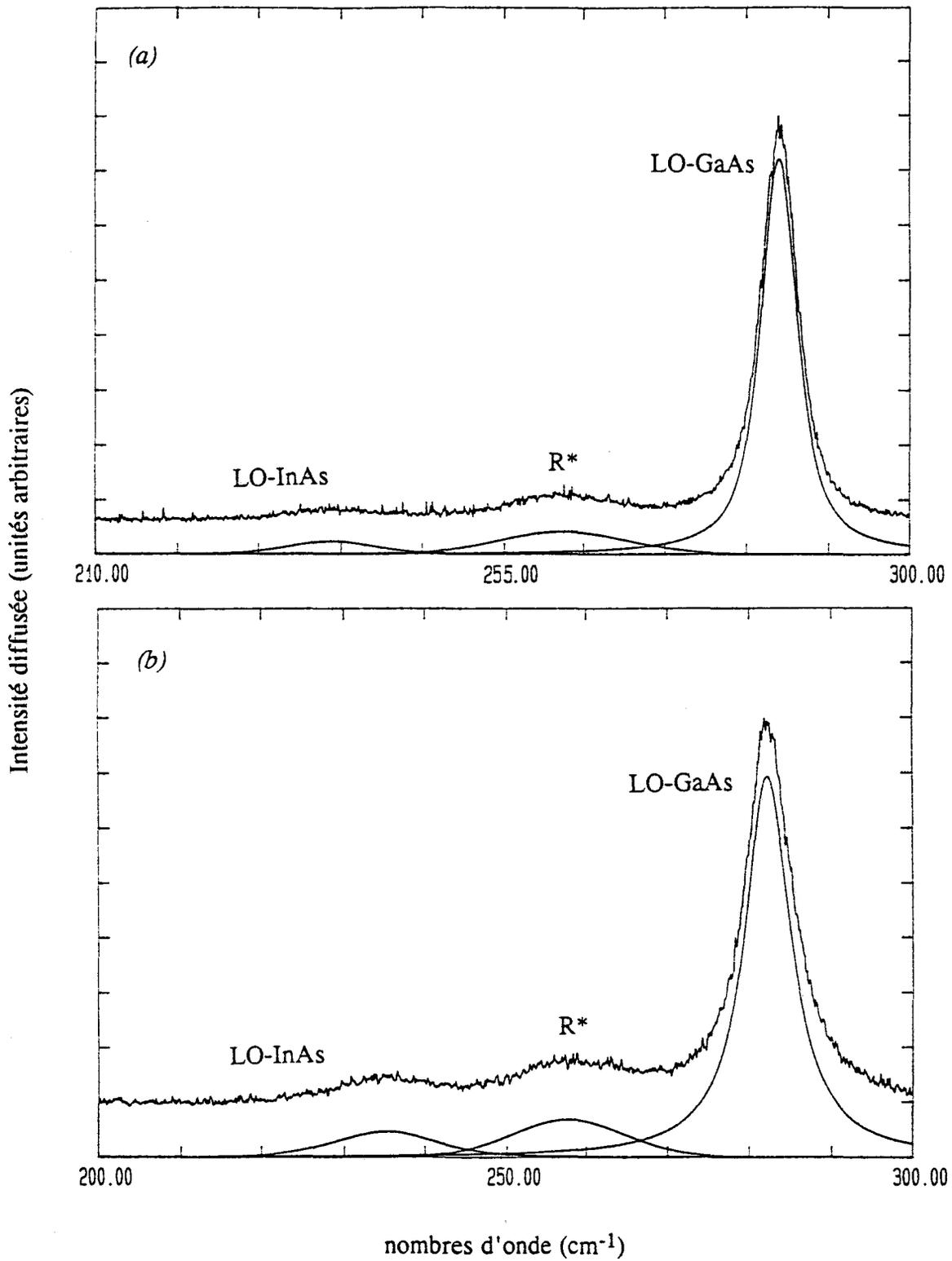


Figure II.13 : (a) Spectre de Ga<sub>0.82</sub>In<sub>0.18</sub>As décomposé

(b) Spectre de Ga<sub>0.73</sub>In<sub>0.27</sub>As décomposé

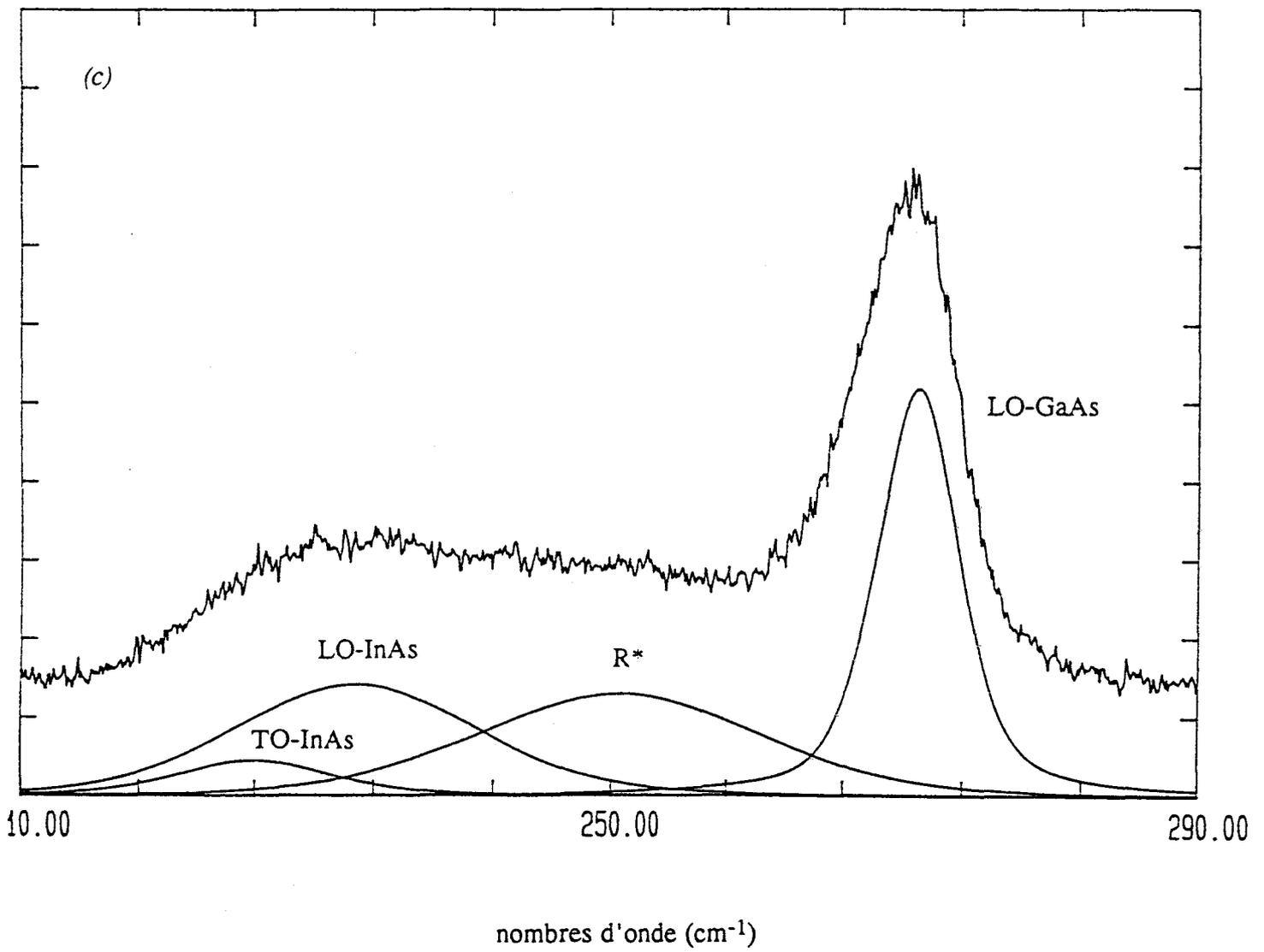


Figure II.13 : (c) Spectre de  $Ga_{0.47}In_{0.53}As$  décomposé.

En ce qui concerne le mode  $R^*$ , que l'on associe a priori à la courbe d'équation  $\omega_2$ , l'accord reste correct entre nos points expérimentaux et la courbe d'Emura et al. pour les couches élaborées sur substrat GaAs, c'est-à-dire pour de faibles teneurs en Indium. Pour des compositions supérieures, proches de 53%, les fréquences pointées pour ce pic s'écartent de la courbe  $\omega_2$ . Ce mode est décomposé par Estreda [32] et Pearsall [33] en deux raies distinctes sur le spectre d'un échantillon de 53% d'Indium. Les fréquences de ces deux modes sont 255 et 244  $\text{cm}^{-1}$ . Estreda, s'appuyant sur des expériences de diffusion sur des couches orientées (100) et (110), affirme qu'il s'agit du mode TO-GaAs pour le premier et d'un mode de diffusion lié au désordre d'alliage [34] pour le second. Il explique la présence du TO sur des spectres de diffusion (100) par les désordres d'alliage et l'orientation non parfaitement orthogonale du faisceau incident par rapport à la surface de l'échantillon. Cependant, Pearsall a réalisé des diffusions sur une face (111). Les règles de sélection autorisent pour cette configuration les modes longitudinaux et transversaux. Pearsall, en changeant la polarisation incidente et en analysant le faisceau diffusé, n'observe pas de comportement TO pour l'un ou l'autre des pics et les attribue tous deux à des modes localisés, des modes de vibration activés par le désordre d'alliage. Toutefois, sur nos spectres, les pics référencés à 255 et 244  $\text{cm}^{-1}$  par ces deux auteurs ne sont pas observés comme des raies séparées mais le mode observé à la place semble correspondre à un pic moyen entre 255 et 244  $\text{cm}^{-1}$ .

Les essais avec le logiciel de décomposition de raies n'ont pas permis de départager avec certitude la bande notée  $R^*$  en deux raies distinctes même en imposant les deux fréquences 255 et 244  $\text{cm}^{-1}$ . Il est à noter que ces deux modes observés par Pearsall et par Estreda ne sont pas indiqués dans les autres publications se rapportant aux propriétés de vibration de GaInAs. Le mode observé au cours de nos expériences englobe certainement ces deux raies sans que l'on puisse déterminer leur nature. Cependant, le fait de ne pas résoudre ces deux pics indique sans doute qu'ils sont très larges et donc plutôt liés au désordre d'alliage, qui, comme nous le verrons peu après, est maximum pour les compositions proches de 50%.

Pour des teneurs en Indium supérieures à 40%, on remarque, en plus des trois modes décrits auparavant, la présence d'un faible pic vers les basses fréquences. Il s'agit du mode TO-InAs. Son existence sur les spectres des échantillons de fort taux en Indium n'apparaît clairement que lors de la décomposition des raies (figure II.13). L'introduction de ce mode, normalement interdit par les règles de sélection, s'avère nécessaire pour conserver aux autres raies des largeurs à mi-hauteur correctes et des fréquences en accord avec les précédents résultats expérimentaux. Les quelques points relevés sur nos spectres sont reportés sur la figure II.12 et sont en accord avec la courbe  $\omega_4$  d'Emura.

Selon la figure II.10 et Brodsky [24], le comportement à deux modes des alliages ternaires se traduit par une augmentation des fréquences des modes LO et une diminution de celles des TO alors que le comportement à un mode voit les fréquences des deux modes optiques diminuer de celle d'un composé extrême à l'autre. Par ailleurs, Chang et Mitra [34] ont tenté d'établir des critères afin de prévoir le type de comportement des alliages. Ils assimilent les alliages à l'introduction d'une impureté dans un réseau parfait. Cette impureté est considérée comme un défaut ponctuel en substitution dans le réseau hôte. Elle introduit des modes particuliers qui sont caractéristiques de son environnement. Selon les rapports de masse des différents atomes, Chang et Mitra parviennent à classer les alliages et à prédire l'existence d'un ou de deux groupes de modes de vibrations. Cependant, les alliages mixtes ne sont pas identifiés par cette méthode. Toutefois, une des caractéristiques des alliages à deux modes est l'existence d'un gap de fréquences entre les modes de vibrations acoustiques et optiques du composé le plus léger, et une des caractéristiques des matériaux à un mode est le chevauchement des domaines de fréquences bornés par les modes LO et TO des composés extrêmes. Ces deux propriétés peuvent permettre, si le critère des rapports de masse ne suffit pas, de classer les alliages selon leur comportement. Dans le cas de GaInAs, le composé le plus léger GaAs ne présente pas de gap entre modes acoustiques et optiques [24] et les modes

GaAs et InAs ne se chevauchent pas en fréquence. L'alliage ne peut être ni à deux modes ni à un mode, alors que les critères de masse le classaient parmi les alliages à deux modes. Nos résultats expérimentaux reportés figure II.12 montrent que les fréquences des modes associés au GaAs diminuent quand la composition en Indium augmente, laissant supposer un comportement à un mode.

Toutefois, cette interprétation simple n'est pas suffisante et une étude plus précise du comportement du GaInAs peut être effectuée à partir des mesures des intensités et des largeurs des modes observés. Le logiciel de décomposition trav permet d'accéder aux valeurs des intensités (surfaces sous les raies) et aux largeurs extrinsèques des raies.

C'est ainsi qu'une évidence du comportement mixte du matériau GaInAs est visualisée sur la courbe de la figure II.14 qui reporte le rapport des intensités des modes LO-InAs et LO-GaAs en fonction de la composition. Le rapport reste nul pour  $x < 20\%$  d'Indium. Ce domaine correspond au comportement à un mode. Pour  $x > 20\%$ , l'alliage a deux modes qui varient continûment jusqu'à  $x = 1$ .

On remarque aussi sur cette figure la faiblesse du mode InAs en intensité même pour les forts taux d'Indium. Ce résultat est en accord avec ceux de Yamazaki [25] qui a établi grâce à un modèle théorique la variation de l'intensité des modes LO en fonction de  $x$  (figure II.15). Pour ce modèle théorique, l'alliage est décrit par cinq cellules de base différentes. Chaque atome Arsenic possède quatre premiers voisins de type Gallium ou Indium. Il existe cinq arrangements possibles pour former les tétraèdres de base. On associe à chaque cellule une probabilité de présence, probabilité qui dépend de la composition de l'alliage mais aussi d'un facteur d'agrégation  $\beta$  qui tient compte de la tendance plus ou moins forte des atomes de même espèce à s'agréger. Les équations du mouvement sont établies dans un modèle unidimensionnel pour chaque type d'atome en fonction des probabilités d'existence de chaque cellule. Le système est résolu en diagonalisant la matrice des constantes de force. On obtient ainsi la fréquence des modes et leur intensité en fonction de la composition  $x$  et du paramètre  $\beta$  pour des constantes de force des liaisons et des charges effectives des ions données. Le paramètre  $\beta$  est ajusté

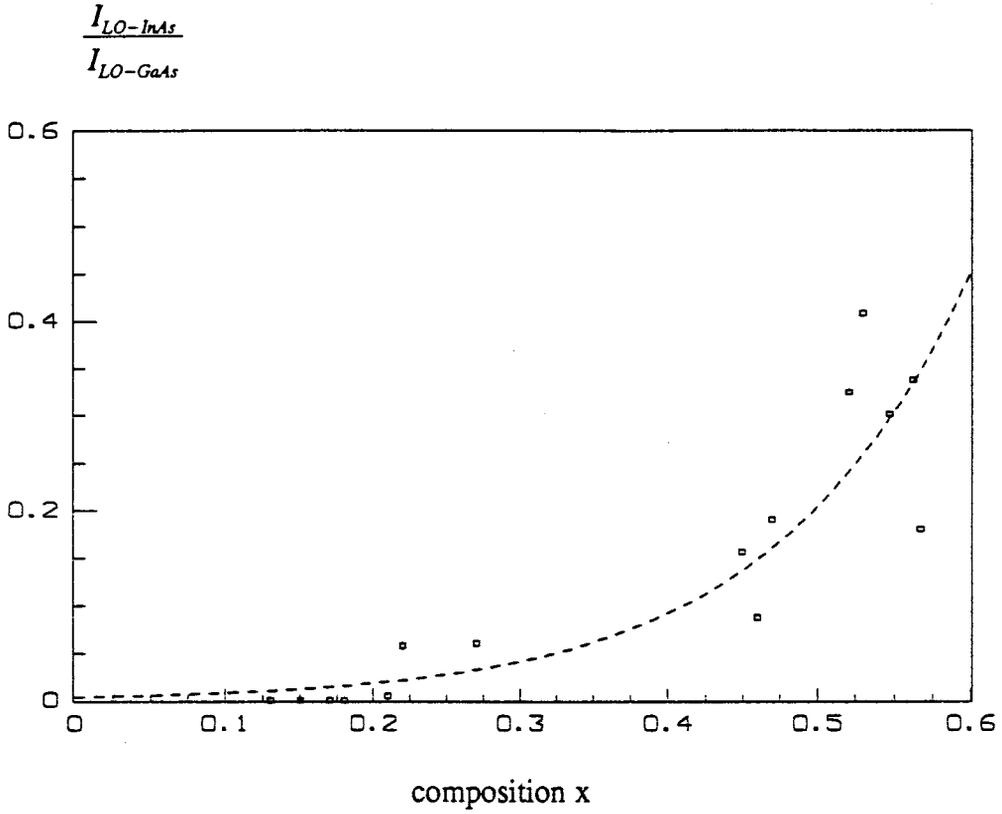


Figure II.14 : Evolution du rapport de l'intensité du mode LO-InAs sur celle du mode LO-GaAs en fonction de la composition  $x$  dans  $Ga_{1-x}In_xAs$ .

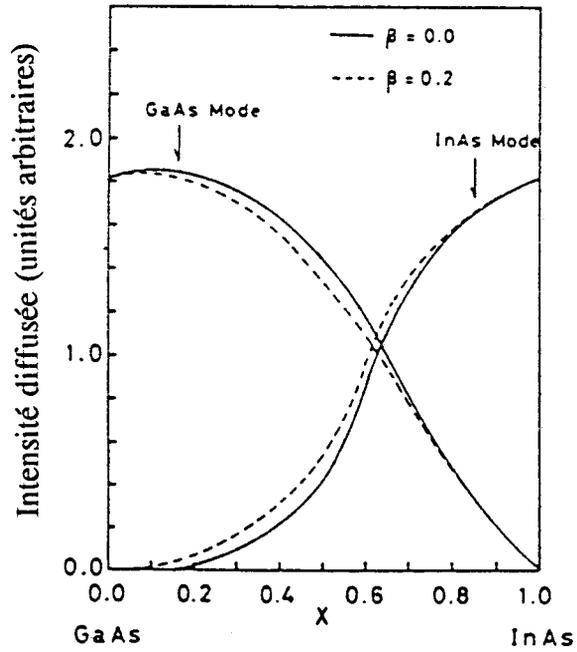
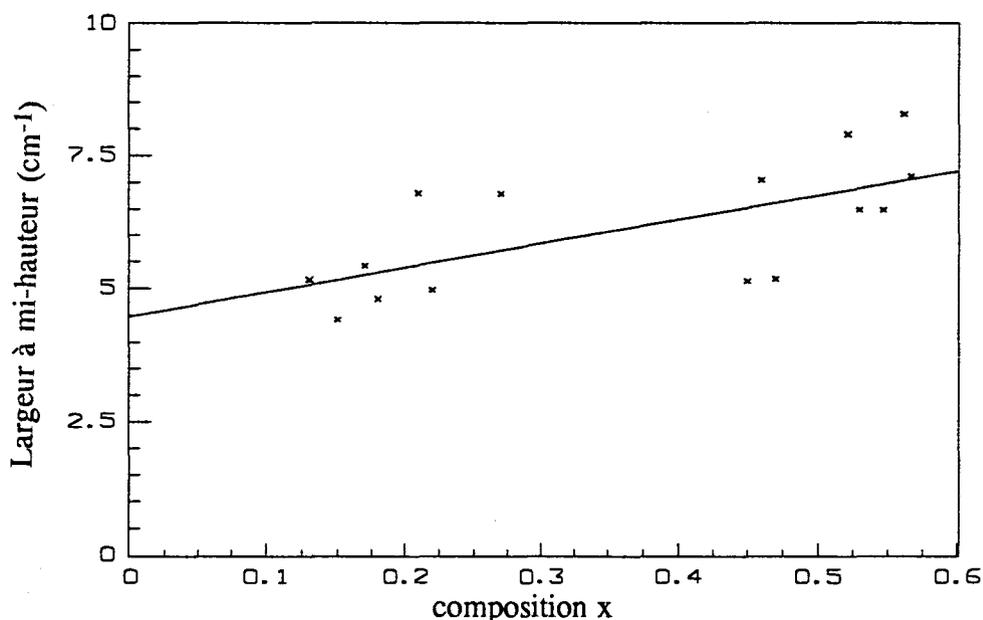


Figure II.15 : Variation de l'intensité des modes LO-GaAs et LO-InAs dans  $Ga_{1-x}In_xAs$  en fonction de la composition  $x$  [25].

pour coller à l'expérience. De façon évidente, l'effet d'agrégation sur les phonons optiques est maximal dans la zone de composition 50% ( $\beta \equiv 0.2$ ) et décroît quand  $x$  approche zéro ou l'unité.

Si on reporte la largeur à mi-hauteur du pic LO-GaAs en fonction de  $x$  (figure II.16), on remarque une nette augmentation de sa valeur continûment avec  $x$ . Cette variation est liée à l'augmentation des perturbations de l'édifice cristallin GaAs associées à la proportion croissante d'impuretés Indium, plus lourd et de plus grand rayon [34]. L'introduction d'atomes étrangers dans un réseau crée des variations dans le champ du cristal. Ces fluctuations rompent la symétrie de translation du cristal parfait. Elles conduisent à une relaxation de la règle de sélection principale de la diffusion Raman, la diffusion par des phonons de centre de zone de Brillouin. Cette relaxation induit un élargissement du signal du matériau que nous observons figure II.16. De plus certains auteurs ont noté des variations de largeur de pics pour des alliages de même composition mais synthétisés par différentes méthodes d'épitaxies ou par la même méthode mais avec des conditions de croissance différentes [35].



*Figure II.16 : variation de la largeur à mi-hauteur du pic LO-GaAs dans  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  en fonction de la composition  $x$ .*

Les perturbations liées au désordre d'alliage peuvent aussi entraîner l'activation de certains modes qu'interdit la configuration expérimentale choisie. Cela intervient pour les modes optiques [36] mais aussi pour des modes acoustiques du premier ou second ordre. Le mode  $R^*$  est un exemple de raie activée par le désordre d'alliage. Kakimoto et Katoda [37] ont observé des modes activés par le désordre d'alliage dans des échantillons GaInAs de compositions voisines de 53% d'Indium. Ces modes sont localisés à de basses fréquences entre 100 et 180  $\text{cm}^{-1}$  et sont identifiés à des phonons acoustiques longitudinaux et transversaux.

L'analyse Raman de l'alliage GaInAs sur une grande gamme de composition confirme son comportement partiellement à deux modes. Cette étude a surtout permis d'établir une connaissance de l'évolution des fréquences des modes observés en fonction de la composition afin de réaliser des analyses quantitatives de détermination d'une composition ou de mesure d'une déformation comme nous le verrons au chapitre suivant.

Le mode LO de type GaAs est le mieux approprié pour établir des mesures quantitatives précises. Son intensité, sa finesse, sa variation en fréquence importante avec la composition sont autant d'atouts dans la détermination d'une composition d'alliage ou l'estimation d'un taux de déformation dans une couche épitaxiée contrainte.

### *II.3.2. Etude d'épitaxies d'AlInAs*

L'alliage arséniure d'Aluminium et d'Indium entre dans la structure des transistors HEMT adaptés en maille sur InP car son association avec l'alliage GaInAs permet d'obtenir des transistors ayant des performances électriques intéressantes.

L'analyse Raman est effectuée sur un échantillon de composition 52% d'Indium non intentionnellement dopé et adapté en maille sur InP, obtenu par croissance EJM. Aucune préparation préalable de la surface n'est nécessaire. La configuration expérimentale reste la même que pour les alliages GaAs, InP et GaInAs.

Le spectre est présenté figure II.17 ainsi que les raies décomposées par le logiciel Trav. Comme prévu théoriquement, deux raies principales sont observées [38].

Intensité diffusée (unités arbitraires)

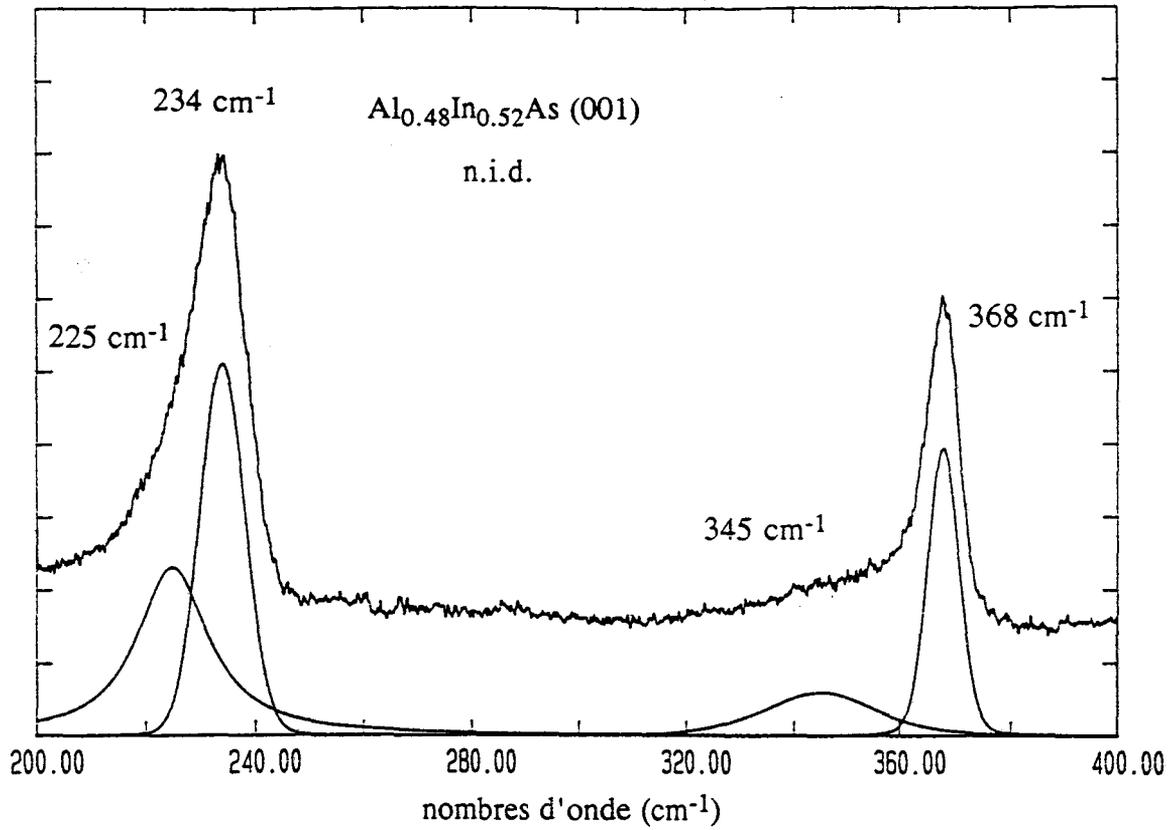


Figure II.17 : Spectre Raman de  $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$  (001) en diffusion à  $90^\circ$ .

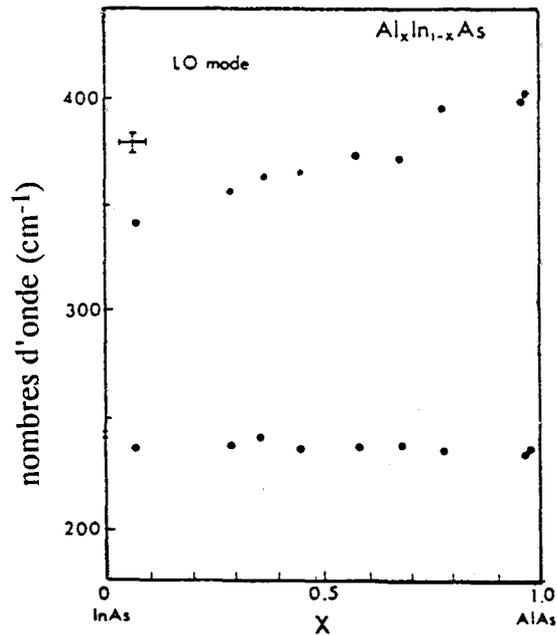


Figure II.18 : Courbes de variation des fréquences des modes de  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  en fonction de la composition  $x$ .

Elles sont reliées aux modes LO de type InAs et AlAs, de fréquence respective 234 et  $368 \text{ cm}^{-1} \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, ces deux raies présentent un élargissement de leur base vers les basses fréquences. Cet élargissement est causé par l'existence de deux raies de faible intensité correspondant aux modes transverses optiques de chaque type InAs et AlAs [39]. Comme dans le cas de GaInAs, leur présence s'explique par la faible composante transverse du faisceau incident et par un désordre d'alliage. Ces quatre raies sont attribuées sans ambiguïté aux modes LO et TO de type InAs et AlAs [28].

Emura et al. [28] ont effectué une analyse de cet alliage sur le domaine complet de la composition. Les modes AlAs et InAs varient continûment de  $x = 0$  à 1 (figure II.18). Le comportement de cet alliage est de type deux modes. La fréquence du mode InAs dans AlInAs dépend très peu de la composition  $x$ , contrairement à celle du mode AlAs. Cette équipe a aussi vérifié la loi établie par Barker et Sievers, indiquant que l'intensité des modes LO de chaque type est proportionnelle à leur concentration respective [40].

## II.4. Spectres des alliages GaInAs et AlInAs dopés type n

Afin de faciliter le dépouillement des spectres des alliages ternaires dopés, il est utile de présenter les effets du dopage sur les propriétés de vibration des alliages binaires qui les composent.

### II.4.1. Alliages binaires GaAs et InAs dopés

La figure II.19 montre des spectres Raman d'épitaxies GaAs dopées de type n à différents niveaux obtenus par Abstreiter [26]. Les modes de couplage phonon-plasmon n'apparaissent, dans le cas du GaAs, que pour une concentration en porteurs libres de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [26]. Les modes couplés  $L^-$  et  $L^+$  voient leur intensité, leur fréquence et leur forme changer avec le dopage. La variation en fréquence du mode  $L^+$  est importante. Elle est très bien reproduite par les formules théoriques décrites au chapitre I. Cette variation importante permet une détermination du niveau de dopage de la couche. L'évolution des modes couplés dépend des configurations expérimentales et de la longueur d'onde incidente choisies. Les calculs nécessaires à l'obtention des courbes de variation de  $\omega_+$  en fonction de n doivent en tenir compte [26].

Dans un matériau dopé, le mode LO interagit avec le mode de plasmon créant ainsi les modes couplés  $L^+$  et  $L^-$ . Or, le mode LO reste toujours présent sur les spectres d'échantillons dopés. Ce signal inchangé par rapport au matériau non intentionnellement dopé provient de la zone de surface désertée par les porteurs libres à cause du potentiel de surface, spécialement élevé pour le GaAs. En effet, à la surface d'un semi-conducteur, il existe toujours une densité d'états de surface. Ils peuvent être dus aux liaisons pendantes de surface, mais aussi aux ions et molécules adsorbés ainsi qu'à la nature de la couche d'oxyde natif qui se forme sur elle.

Dans le cas de semi-conducteurs dopés, ces états modifient la position d'équilibre du niveau de Fermi de surface  $E_F^*$  par rapport à sa valeur en volume  $E_F$  déterminée par la concentration en porteurs libres. Cette modification entraîne l'apparition d'un potentiel

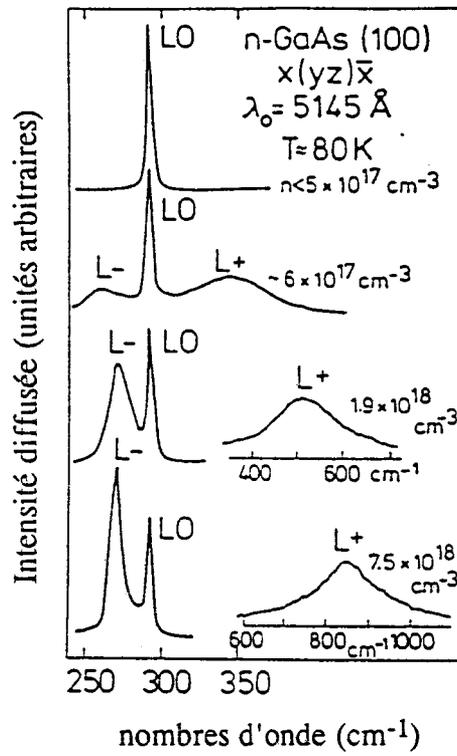


Figure II.19 : Spectres de GaAs dopés de type n.

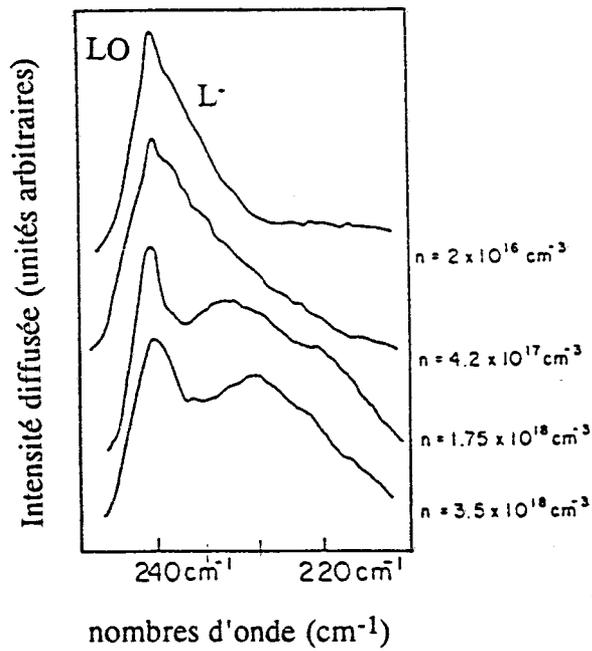


Figure II.20 : Spectres d'InAs dopés de type n.

de surface  $V_B$  défini par :

$$V_B = E_F^* - E_F \quad (\text{II.7})$$

Du fait de ce potentiel apparaît une zone dépourvue de porteurs dont la largeur  $W$  est inversement proportionnelle à la racine carrée de  $n$  suivant la relation :

$$W = \left( \frac{\epsilon_s V_B}{2 \pi e n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

avec  $e$ , la charge élémentaire de l'électron,

$\epsilon_s$ , la constante diélectrique statique du milieu.

Pour GaAs,  $\epsilon_s = 12.91$  et le potentiel de surface est estimé à  $-0.7$  V.  $W$  varie de 28 nm pour  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à 2.8 nm pour un fort dopage de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La profondeur de pénétration de la lumière est de 100 nm environ pour 514.5 nm. Elle est supérieure à la largeur de la zone désertée pour des densités de porteurs susceptibles de provoquer un couplage phonon-plasmon. Le signal longitudinal optique inchangé provient de cette couche désertée par les porteurs de charge et son intensité reflète la largeur de cette zone. L'étude comparative des intensités du mode LO résiduel et du mode couplé  $L^-$  permet d'estimer la largeur de la zone de surface et par là même de suivre la qualité de l'état de surface d'un matériau dopé après différents traitements physico-chimiques [41].

A l'inverse du mode LO, le mode transversal ne se couple pas avec les plasmons. Son signal provient de toute l'épaisseur explorée par la sonde laser. Mais son apparition est souvent masquée par le mode couplé  $L^-$  de fréquence proche.

Contrairement aux autres semi-conducteurs III-V, la surface de l'alliage InAs dopé  $n$  est accumulée [42]. Le potentiel de surface de InAs est estimé à 0.1 V. La zone d'accumulation en surface est alors très étroite, de l'ordre de 5 nm.

La figure II.20 présente des spectres d'InAs de différents niveaux de dopage, obtenus par Buchner et Burstein [23]. Les enregistrements ont été effectués dans des conditions de résonance à 488 nm (gap  $E_1$  d'InAs = 2.54 eV) en rétrodiffusion et seul le mode LO est autorisé.

Sur ces spectres, on remarque, outre le mode LO à  $240 \text{ cm}^{-1}$ , une bande large qui varie avec le niveau de dopage. Elle provient du couplage phonon LO-plasmon dans la fine couche accumulée et est identifiée au mode couplé de type  $L^-$ . Elle varie en fréquence en fonction du dopage entre celles des modes LO et TO. Le mode  $L^+$  n'apparaît sur aucun des spectres présentés.

L'alliage AlAs est peu utilisé en couche simple et dopée. Aucune information sur les variations de son spectre de vibration liées au plasmon de porteurs libres n'a pu être trouvée.

#### II.4.2. $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ dopé $n$

Le dopage du matériau GaInAs n'est étudié que pour une composition de 53% d'Indium. Les échantillons analysés viennent du D.H.S.. Ils ont été épitaxiés sur des substrats InP (001) et sont dopés à différents niveaux au Silicium. Le tableau II.3 regroupe leurs principales caractéristiques. Le niveau de dopage a été déterminé par effet Hall et leur composition par double diffraction X. Les variations de fréquence du mode le plus intense, LO-GaAs, dues aux écarts de composition sont aussi données dans le tableau II.3.

Les spectres Raman du premier ordre sont enregistrés en configuration de diffusion à  $90^\circ$ , à température ambiante, avec la raie 514.5 nm d'un laser à argon ionisé, conditions similaires à celles choisies pour les matériaux non intentionnellement dopés. Les profils spectraux obtenus sont rassemblés figure II.21.

**Tableau II.3 : Caractéristiques des couches de GaInAs dopé  $n$ .**

$n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$x \text{ (\%)}$	$\omega_{\text{LO-GaAs}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$3.710^{17}$	0.9	52.8	271.1
$1.2510^{18}$	0.77	56.7	269
$3.410^{18}$	0.65	54	270.5

Les transformations liées au dopage sont nettement visibles sur les trois spectres. On remarque tout d'abord un déplacement du maximum et une nette augmentation de l'intensité de la raie de plus basse fréquence, liés à l'apparition du couplage entre le mode LO de type InAs et les plasmons. Cette raie est composée d'un mode  $L^-$  et des deux modes LO et TO de type InAs comme dans le cas de l'alliage InAs. Les fréquences de ces trois modes étant très voisines, ils sont indiscernables. Il apparaît toutefois un déplacement du maximum de la raie vers les basses fréquences quand le dopage augmente.

Par ailleurs, l'intensité de cette raie basse fréquence augmente par rapport à celle du mode résiduel LO-GaAs provenant de la zone désertée. En effet, l'alliage GaInAs dopé est déserté en surface [12] contrairement à InAs. La valeur du potentiel de surface est obtenue par interpolation linéaire entre celles des alliages GaAs et d'InAs. Elle est estimée à -0.3 V pour une composition de 53% en Indium [5].

La diminution en intensité du mode LO-GaAs, liée à la diminution de la zone désertée, permet de voir apparaître un pic vers  $255 \text{ cm}^{-1}$  sur l'échantillon le plus dopé. De plus, le spectre de GaInAs dopé  $3.410^{18} \text{ cm}^{-3}$  présente une raie large à une fréquence élevée. Ces deux modes correspondent sans doute aux modes  $L^-$  et  $L^+$  relatifs au couplage du mode LO de type GaAs avec les plasmons. Le mode à  $255 \text{ cm}^{-1}$  est alors associé au mode couplé  $L^-$  dont la fréquence est proche de celle du TO. La raie  $L^+$  est pointée en fréquence à  $780 \text{ cm}^{-1}$ . Le calcul du niveau de dopage à partir de cette valeur en utilisant l'équation I.20 ne donne pas la même valeur que celle obtenue par effet Hall.

Malgré son niveau de dopage élevé, l'échantillon dopé à  $1.2510^{18} \text{ cm}^{-3}$  ne présente pas de mode de couplage de type  $L^+$  de façon évidente. Une légère augmentation du bruit de fond vers  $600 \text{ cm}^{-1}$  laisserait soupçonner un faible mode couplé. De même, le mode  $L^-$  ne ressort pas clairement du bruit de fond à  $255 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres du GaInAs dopés à  $1.2510^{18}$  et  $3.410^{18} \text{ cm}^{-3}$  présentent de faibles raies vers  $380$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Ces raies sont attribuées à des modes de vibration de la

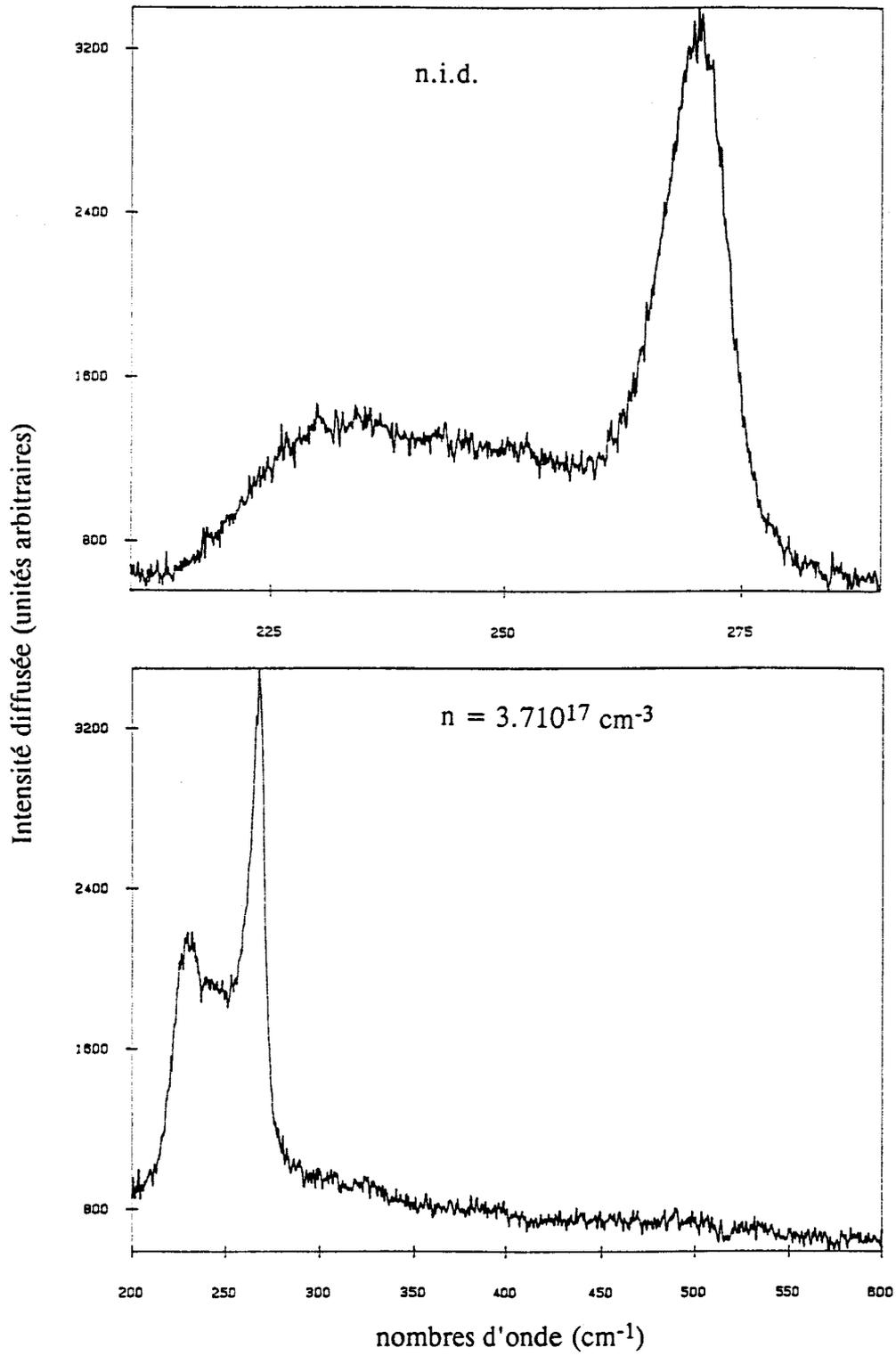


Figure II.21 : Spectres de  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  dopés de type n.

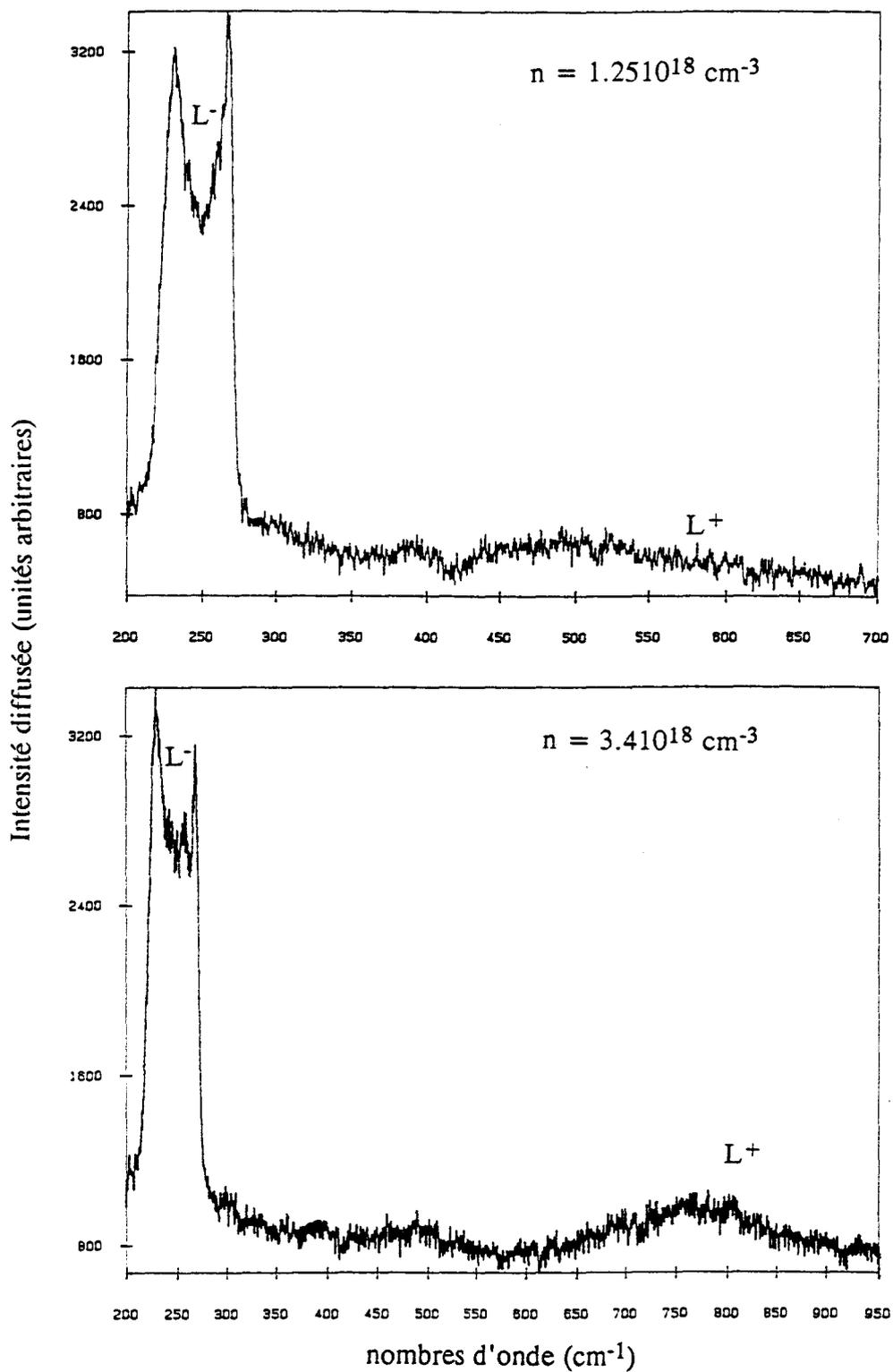


Figure II.21 : Spectres de Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As dopés de type n.

silice. Ce signal proviendrait de l'objectif de transfert. Il est visualisé sur les spectres des échantillons dopés car leur obtention très délicate oblige à utiliser le spectromètre à des sensibilités élevées.

En résumé, l'alliage dopé n GaInAs à 53% d'Indium semble posséder les caractéristiques de dopage de ses deux composés extrêmes. Le dopage de type GaAs est beaucoup moins intense et le couplage des modes phonon et plasmon semble intervenir pour une densité de porteurs libres supérieure à celle nécessaire dans GaAs pur. Bien que sa surface soit désertée, le semi-conducteur GaInAs présente des variations dans ses propriétés de vibration qui rappellent celles de l'alliage InAs.

Le manque d'échantillons de niveau de dopage très élevé ( $> 510^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) ne permet pas d'approfondir plus avant cette étude qui autorise simplement une description globale des effets du dopage dans ce matériau ternaire. L'absence de cadre théorique interdit une quantification des effets observés.

#### II.4.3. $Al_{0.48}In_{0.52}As$ dopé n

Les échantillons analysés ont été épitaxiés au D.H.S. par épitaxie à jets moléculaires. Le tableau II.4 rassemble les différentes caractéristiques de ces couches.

Les spectres Raman, obtenus dans les mêmes conditions que ceux du GaInAs dopé, sont présentés figures II.22 et II.23. Un spectre de AlInAs 52% non dopé est donné en référence. Les fréquences des raies sont déterminées par décomposition.

**Tableau II.4** : Densité de porteurs, épaisseur et composition des couches AlInAs dopé n.

n ( $\text{cm}^{-3}$ )	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	y (%)
$4.610^{17}$	0.9	53.2
$3.310^{18}$	0.46	53.2
* $7.810^{18}$	0.6	55.2

\* couche de surface : 7 nm de GaInAs 53%.

La réponse Raman du matériau est perturbée même pour l'échantillon au plus bas niveau de dopage,  $4.610^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Les deux raies de type InAs et AlAs sont déformées. Le mode LO résiduel de type InAs présente un élargissement vers les basses fréquences et semble plus intense par rapport au mode AlAs que sur le spectre du matériau non dopé. Cet élargissement est lié à l'apparition d'un mode de type  $L^-$  proche du TO qui résulte du couplage des phonons LO de InAs avec les plasmons. Les modes de type AlAs présentent un faible épaulement à  $345 \text{ cm}^{-1}$  et une raie plus intense à  $375 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux raies sont associées aux modes de couplage entre le LO-AlAs et les plasmons. Le mode du côté des basses fréquences du LO résiduel AlAs correspond au  $L^-$  et le mode côté hautes fréquences au  $L^+$ .

L'échantillon de densité de porteurs  $3.310^{18} \text{ cm}^{-3}$  présente les mêmes divergences pour les modes InAs accentuées par l'augmentation du nombre de porteurs libres. Le sommet de la raie de plus basse fréquence est décalé vers les basses fréquences par rapport au LO-InAs par l'augmentation en intensité de la raie  $L^-$  proche en fréquence. Le signal du mode LO-InAs résiduel diminue et n'apparaît plus sous forme de raie fine mais est noyé dans le flanc haute fréquence du mode couplé. Le pic résiduel LO-AlAs se décale vers les basses fréquences. Le déplacement en fréquence des modes LO résiduels de quelques  $\text{cm}^{-1}$  a déjà été observé dans d'autres matériaux [23] sans avoir pu être expliqué. Le mode à  $345 \text{ cm}^{-1}$  ne varie pas en fréquence mais son intensité s'accroît par rapport au LO résiduel. L'enregistrement de la réponse Raman vers les hautes fréquences montre une large raie correspondant au mode  $L^+$  à  $680 \text{ cm}^{-1}$ .

L'échantillon le plus dopé est protégé par une couche épitaxiée de surface de 7 nm de GaInAs 53% non intentionnellement dopé. Le signal Raman de cette couche se superpose à celui de l'AlInAs dopé mais ne gêne pas trop l'étude car le mode le plus intense du GaInAs ne correspond à aucun des modes de AlInAs. Les changements du profil spectral sont faibles entre les niveaux de dopage  $3.3$  et  $7.810^{18} \text{ cm}^{-3}$ , mis à part ceux inhérents à la présence du cap layer. L'intensité des modes résiduels devient très

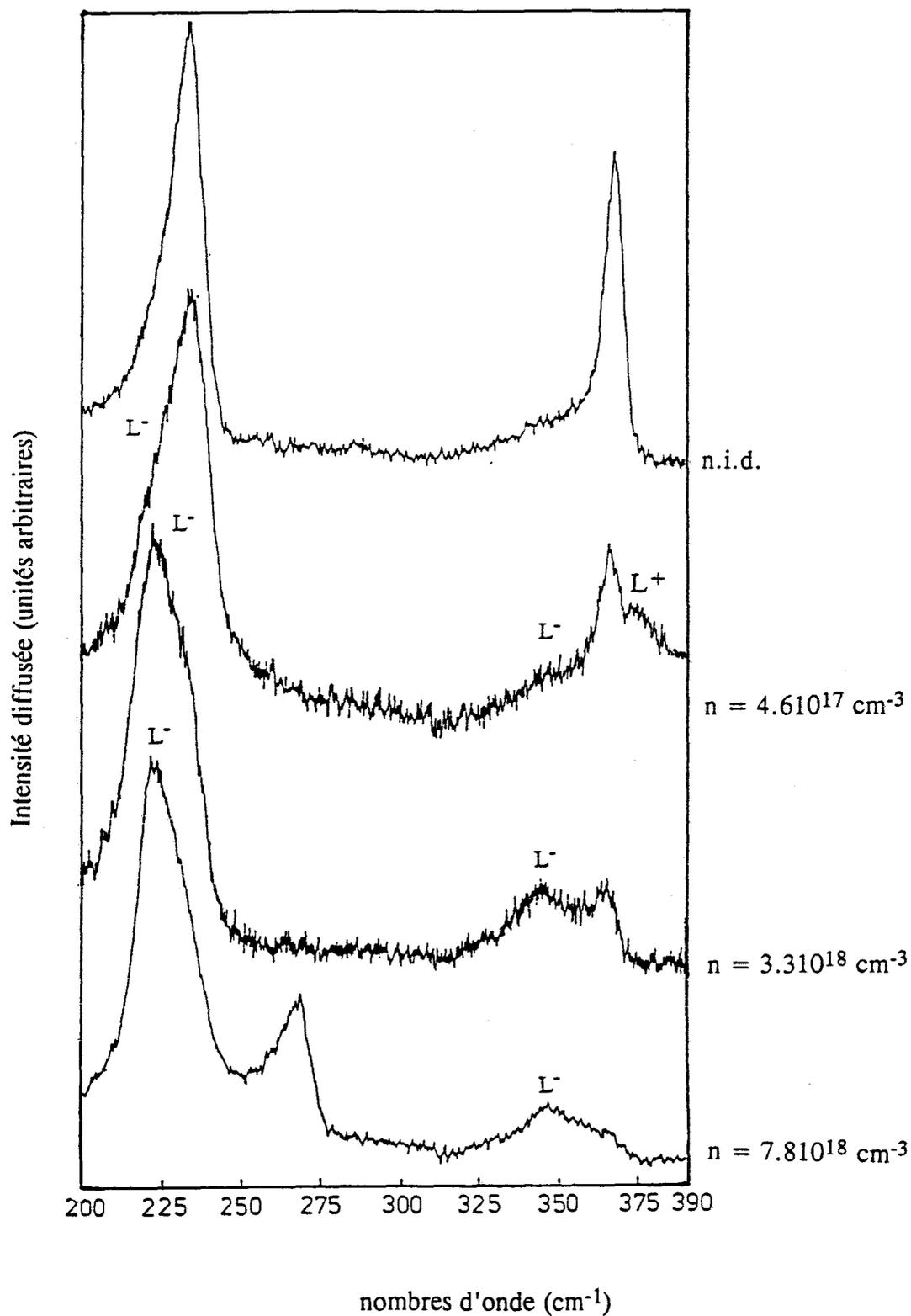


Figure II.22 : Spectres de  $Al_{0.48}In_{0.52}As$  dopés de type  $n$ .

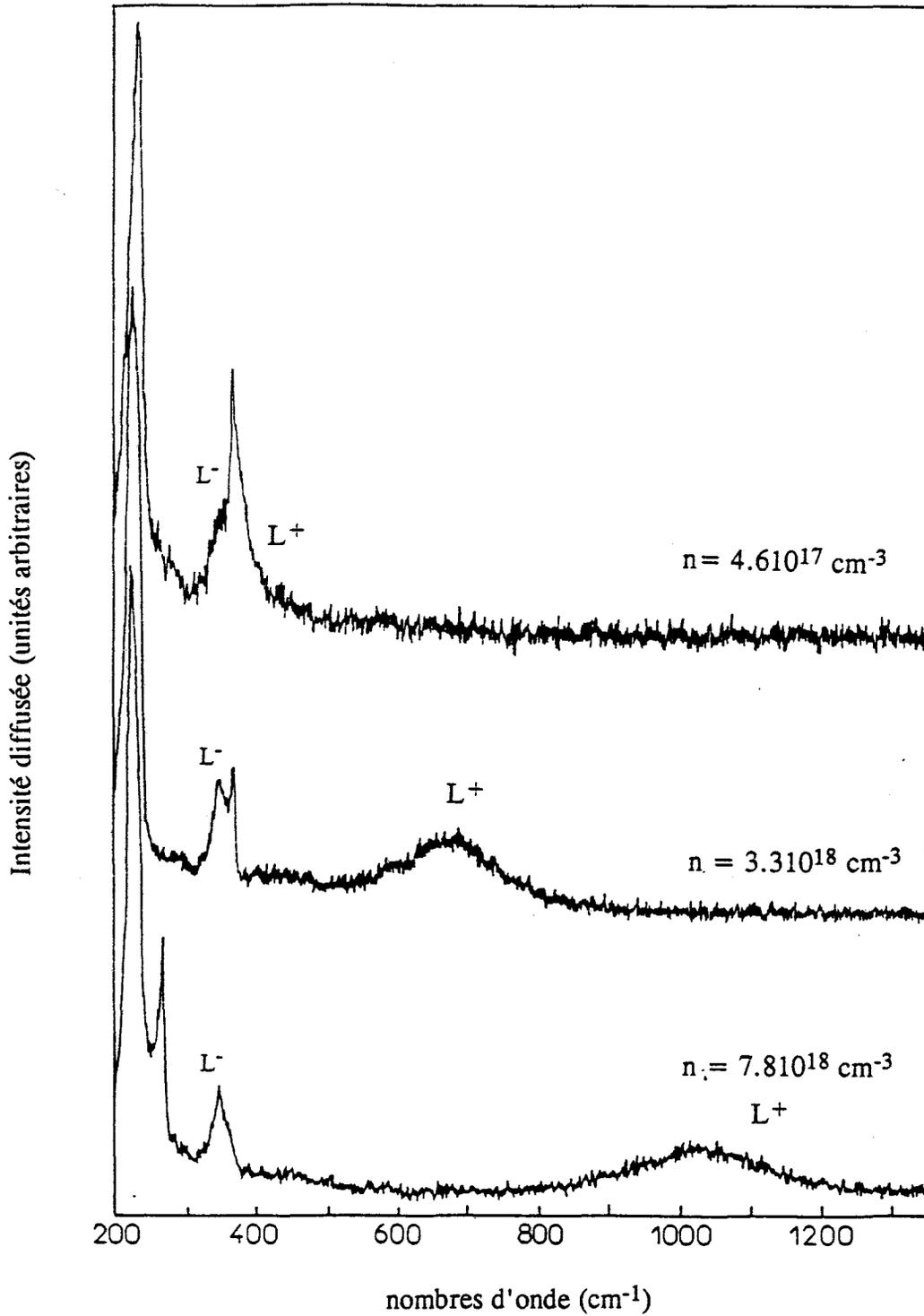


Figure II.23 : Spectres de  $Al_{0.48}In_{0.52}As$  dopés de type  $n$ .

faible et ils ne sont pratiquement plus visibles. La raie  $L^-$  de couplage entre le LO-InAs et les plasmons ne se décale que très faiblement en fréquence. Son comportement s'apparente bien avec à celui du mode  $L^-$  dans InAs dont la fréquence varie uniquement entre celle du LO et du TO [23]. Enfin, le mode LO-AlAs résiduel devient très faible en intensité par rapport au mode  $L^-$  qui ne varie pratiquement pas en fréquence avec le niveau de dopage. Par ailleurs, le mode  $L^+$  est positionné à  $1020 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour conclure ce chapitre, nous avons essayé d'établir une comparaison entre les valeurs de densité de porteurs libres obtenues par effet Hall et celles déterminées à partir des fréquences des modes  $L^+$  observés sur les spectres Raman. Le calcul de ces dernières est effectué à partir de la formule théorique I.20 développée pour les alliages des semi-conducteurs binaires. Cette relation n'est qu'approximative pour les semi-conducteurs ternaires. Toutefois, les valeurs de dopage obtenues sont en bon accord avec celles déterminées par Effet Hall (tableau II.5).

*Tableau II.5 : Comparaison des valeurs de densité de porteurs obtenues par mesure Hall ou spectrométrie Raman.*

$n_{\text{Hall}} (10^{18} \text{ cm}^{-3})$	$n_{\text{Raman}} (10^{18} \text{ cm}^{-3})$
0.47	$0.28 \pm 0.2$
3.3	$2.6 \pm 0.4$
7.8	$5.9 \pm 0.6$

Encore une fois le manque de données expérimentales et surtout de cadre théorique ne permet que de reconnaître qualitativement les effets du dopage sur le spectre de diffusion des phonons. Cependant, il est désormais possible de reconnaître le spectre d'un matériau dopé et d'estimer son niveau de dopage.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M.V. KLEIN, Light Scattering in Solids I, chap. 4, Springer-Verlag, Berlin (1983)
- [2] S.R. AHMED, B.R. NAG, N. DEBROY  
Solid State Comm, 28(12), 1193 (1985)
- [3] A. BHATTACHARYYA, D. CHATTOPADHYAY, A. GOSSAL  
Phys. Rev. B 31(4), 2524 (1985)
- [4] K. BRENNAN  
I.E.E.E. Trans. Elect. Dev. ED 33(10), 1502 (1986)
- [5] P. BOUREL  
Thèse de doctorat, Lille (1991)
- [6] S.M. SZE, Physics of Semiconductor Devices,  
John Wiley & Sons, New York (1981)
- [7] W.J. TURNER, W.E. REESE, G.D. PETTIT  
Phys. Rev. 136, A1467 (1964)
- [8] A. VAPAILLE, R. CASTAGNE  
"Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs", Dunod (1987)
- [9] A. STAMPFL and al.  
J. Vac. Sci. Technol. A7(4), 2525 (1989)
- [10] S. ADACHI  
J. Appl. Phys. 53(12), 8775 (1982)
- [11] Y.T. LEU and al.  
Phys. Rev. B 31(12), 8298 (1985)
- [12] "Indium Phosphide and Related Materials : Processing, Technology and Devices"  
A. KATZ, Artech House, inc. (1992)

- [13] C.K. PENG, A. KETTERSON, H. MORCOC  
J. Appl. Phys. 60(5), 1707 (1986)
- [14] D.E. APNES, A.A. STUDNA  
Phys. Rev. B 27(2), 985 (1983)
- [15] H. SHEN, F.H. POLLAK  
Appl. Phys. Lett. 45(6), 692 (1984)
- [16] A. PINCZUK, E. BURNSTEIN, Light Scattering in solids I, chap 2,  
Springer-Verlag, Berlin (1982)
- [17] M. CARDONA, Light Scattering in solids I, chap 1,  
Springer-Verlag, Berlin (1982)
- [18] P. WICKBOLDT, E. ANASTASSAKIS, R. SAUER, M. CARDONA  
Phys. Rev. B 35(3), 1362 (1987)
- [19] H. HOLTZ, R. ZALLEN, O. BRAFMAN  
Phys. Rev. B 37(9), 4609 (1988)
- [20] G. LANDA, R. CARLES, J.B. RENUCCI, C. FONTAINE, E. BEDEL,  
A. MUNOZ-YAGUE  
J. Appl. Phys. 60(3), 1025 (1986)
- [21] B. BOUDART  
Thèse de doctorat, Strasbourg (1992)
- [22] C. HILSUM, S. FRAY, C. SMITH  
Solid State Comm. 7, 1057 (1969)
- [23] S. BUCHNER, E. BURSTEIN  
Phys. Rev. Lett. 33(15), 908 (1974)
- [24] M.H. BRODSKY, G. LUCOVSKY  
Phys. Rev. Lett. 21(14), 990 (1968)

- [25] S. YAMAZAKI, A. USHIROKAWA, T. KATODA  
J. Appl. Phys. 51(7), 3722 (1980)
- [26] A. ABSTREITER, E. BAUSER, A. FISCHER, K. PLOOG  
Appl. Phys. 16, 345 (1978)
- [27] S. EMURA, S. GONDA  
Phys. Rev. B 38(5), 3280 (1987)
- [28] S. EMURA, T. NAKAGAWA, S. GONDA  
J. Appl. Phys. 62(11), 4632 (1987)
- [29] Y. CORDIER  
Thèse de docteur ingénieur, Lille (1992)
- [30] J.L. THOBEL, L. BAUDRY, A. CAPPY, P. BOUREL,  
R. FAUQUEMBERGUE  
Appl. Phys. Lett. 56(4), 346 (1990)
- [31] T. AKAZAKI, K. ARAI, T. ENOKI, Y. ISHII  
IEEE Electron device Lett. 13(6), 325 (1992)
- [32] J.P. ESTREDA, W.M. DUNCAN, Y.C. KAO, H.Y. LIU  
SPIE, vol 1678, 120 (1992)
- [33] T.P. PEARSALL, R. CARLES, J.C. PORTAL  
Appl. Phys. Lett. 42(5), 436 (1983)
- [34] I.F. CHANG, S.S. MITRA  
Adv. Phys. 20, 359 (1971)
- [35] P. PARAYANTHAL, F.H. POLLAK  
Phys. Rev. Lett. 52(20), 1822 (1983)
- [36] R. CARLES, N. SAINT-CRICQ, J.B. RENUCCI, A. ZWICK, M.A. RENUCCI  
Phys. Rev. B 22, 6120 (1980)

- [37] K. KAKIMOTO, T. KATODA  
Appl. Phys. Lett. 40(9), 826 (1982)
  
- [38] D.F. WELCH, G.W. WICKS, L.F. EASTMAN  
Appl. Phys. Lett. 46, 169 (1985)
  
- [39] R. BOROFF, R. MERLIN, A. CHIN, P.K. BHATTACHARYA  
Appl. Phys. Lett. 53(17), 1652 (1988)
  
- [40] A.S. BARKER Jr, A.J. SIEVERS  
Rev. Mod. Phys. 47, 51 (1975)
  
- [41] B. ROUGHANI, H.E. JACKSON, J.J. JBARA, T.D MANTEI, G. HICKMAN,  
C.E. STUTZ, K.R. EVANS, R.L. JONES  
IEEE J. of Quantum Elect. 25(5), 1003 (1989)
  
- [42] D.C. TSUI  
Phys. Rev. Lett. 24, 303 (1970)

## **CHAPITRE III**

# **MESURES DES CONTRAINTES DANS DES SUPERRESEAUX GaAs/GaInAs PAR SPECTROMETRIE RAMAN ET DOUBLE DIFFRACTION X**

## INTRODUCTION

La possibilité d'exploiter des épitaxies de semi-conducteurs désadaptés en maille a significativement élargi le choix des associations de matériaux disponibles pour la conception de composants microélectroniques. Ces croissances n'ont pu être réalisées que grâce au développement de techniques d'épitaxies telles que l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) et la croissance en phase vapeur par la méthode des organométalliques (MOCVD).

L'association des matériaux  $Ga_{1-x}In_xAs$  et GaAs est particulièrement intéressante pour la réalisation de transistors de type HEMT (High Electronic Mobility Transistor) sur substrat GaAs. D'une part l'alliage GaInAs non contraint possède des propriétés de transport supérieures à celles du GaAs. D'autre part, l'hétéroépitaxie GaInAs/GaAs présente une grande discontinuité de bande, permettant un transfert plus efficace des porteurs dans GaInAs et un meilleur confinement de ces derniers dans un puits quantique et ce, d'autant plus que la teneur en Indium est importante.

Cependant, la croissance épitaxiale de telles structures est limitée à une concentration en Indium  $x$  de 25-30%, composition au-dessus de laquelle la qualité structurale des couches se dégrade. Etant donné que tout défaut de structure représente une diminution sensible des performances électriques des composants réalisés, il est important d'évaluer la qualité de ces matériaux, et en particulier de déterminer les contraintes et déformations de chaque couche. Plusieurs méthodes de caractérisation sont disponibles telles que la microscopie électronique, la diffraction des rayons X et aussi la spectroscopie Raman. Des travaux antérieurs ont démontré que la spectroscopie Raman est une technique non destructive, sensible et adaptée à la mesure des déformations biaxiales dans de fines structures multicouches [1].

Les structures qui sont analysées par diffusion Raman sont exposées dans un premier paragraphe. Ce sont des superréseaux  $GaAs/Ga_{1-x}In_xAs$  de même période mais

de composition d'alliage ternaire différente. L'adaptation en maille de GaInAs sur GaAs y est décrite en termes de déformations et contraintes biaxiales. De plus, la notion d'épaisseurs critiques, épaisseurs de matériaux contraints épitaxiés au-delà desquelles apparaissent des dislocations de misfit est précisée. Cette notion s'avère être une des limitations de la filière GaAs/GaInAs.

Dans un deuxième paragraphe, sont présentées les informations apportées par la diffusion Raman dans le cas particulier de l'analyse de superréseaux contraints. Par ailleurs, afin de confirmer les résultats Raman et de clarifier ou d'expliquer certaines dispersions dans les mesures de déformation, des expériences de double diffraction des rayons X ont été effectuées. Cette seconde méthode est en effet bien adaptée à la détermination quantitative des paramètres de maille et du degré de relaxation dans des superstructures. Ces deux techniques sont donc complémentaires et sont souvent utilisées ensemble pour la caractérisation des superréseaux.

Le troisième paragraphe regroupe les résultats expérimentaux des deux méthodes ainsi que les conclusions tirées de leur confrontation quant à la qualité des échantillons analysés et à la sensibilité des techniques utilisées.

## I. LE MATERIAU GaInAs EPITAXIE SUR GaAs

### I.1. Désadaptation de maille

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les paramètres de maille de GaInAs et GaAs deviennent très différents au fur et à mesure que la composition en Indium s'accroît. Afin d'assurer une croissance de bonne qualité, l'épitaxie doit rester cohérente, c'est-à-dire que GaInAs doit, par déformation élastique de sa maille, adopter le paramètre de GaAs dans le plan de la croissance afin d'assurer la continuité cristalline. C'est la définition du pseudomorphisme. La maille ainsi déformée devient tétragonale à faces centrées (figure III.1).

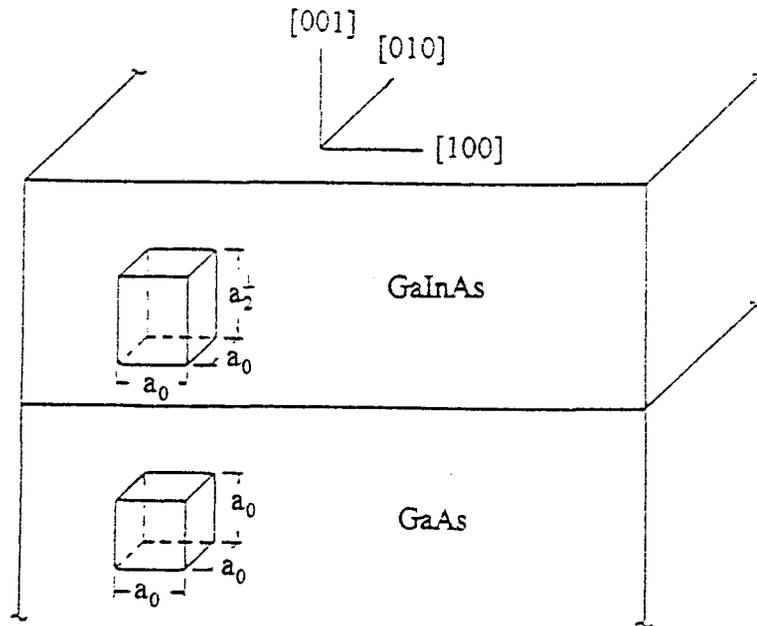


Figure III.1 : Déformation de la maille GaInAs.

La désadaptation de réseau cristallin entre les deux matériaux, communément dénommée misfit, est chiffrée dans ce cas par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{a_0 - a_2}{a_2} \quad (\text{III.1})$$

Ce terme traduit la différence relative des paramètres de maille  $a_2$  de GaInAs et  $a_0$  de GaAs. Il rend compte de la déformation élastique que subit GaInAs avec l'apparition d'une contrainte biaxiale  $\sigma_{//}$  dans le plan de la croissance.

La relation tensorielle entre la contrainte  $\sigma_{ij}$  et la déformation  $\varepsilon_{kl}$  dans le matériau s'écrit, selon les lois de l'élasticité linéaire :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.2})$$

où  $C_{ijkl}$  sont les composantes du tenseur des compliances d'ordre 4 qui, dans la symétrie cubique, ne comporte que trois éléments indépendants notés  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Les caractéristiques cristallographiques d'une épitaxie de GaInAs sur GaAs peuvent être considérées comme celles d'un cristal orienté (001) soumis à une contrainte biaxiale dans le plan (001). Les composantes  $\varepsilon_{kl}$  de la déformation s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{//} \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} \\ \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = 0 \end{cases}$$

où  $\varepsilon_{//}$  et  $\varepsilon_{\perp}$  sont les déformations de la couche respectivement dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon et dans la direction perpendiculaire à ce plan.

L'équation III.2 permet de déduire aisément les contraintes :

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{//} \\ \sigma_{zz} = 0 \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = \sigma_{zx} = \sigma_{xz} = 0 \end{cases}$$

$$\text{où } \sigma_{//} = \left[ C_{11} + C_{12} \left( 1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon_{//} \quad (\text{III.3})$$

Elle permet aussi de prévoir la déformation dans la direction  $z$  de la croissance :

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//} \quad (\text{III.4})$$

On peut alors calculer la valeur  $a_1$  du paramètre de maille contrainte dans la

direction de croissance :

$$a_1 = a_2(1 + \varepsilon_z) \quad (\text{III.5})$$

ainsi que la variation volumique de la maille :

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = 2 \left( 1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{//} \quad (\text{III.6})$$

## I.2. Notion d'épaisseur critique

L'équation III.1 appliquée à la structure  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  épitaxiée sur GaAs donne des déformations considérables, par exemple pour  $x = 0.15$ ,  $\varepsilon = 1\%$ . Cette valeur est déjà 10 fois le maximum acceptable pour l'épitaxie de couches épaisses de bonne qualité.

Le matériau pseudomorphique emmagasine de l'énergie élastique à mesure que l'épaisseur de matériau contraint épitaxié augmente. Cette énergie est exprimée par unité de surface :

$$W_s = \left( C_{11} + C_{12} \left( 1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right) \varepsilon^2 h \quad (\text{III.7})$$

$$W_s = \left( \frac{E}{1 - \nu} \right) \varepsilon^2 h$$

où  $h$  est l'épaisseur du matériau,

$E$  et  $\nu$ , respectivement les modules de Young et de Poisson, relient les contraintes et déformations parallèles au film.

A mesure que l'épaisseur  $h$  de matériau contraint épitaxié augmente, le matériau tend à relaxer la contrainte pour retrouver un état de plus basse énergie, et ce, dès qu'il peut fournir l'énergie nécessaire à la nucléation de défauts diminuant l'énergie totale du système. Ces défauts sont appelés les dislocations de misfit.

On définit alors une épaisseur critique  $h_c$  en deçà de laquelle le matériau GaInAs pseudomorphique peut être épitaxié exempt de défauts et au delà de laquelle des dislocations relaxent la contrainte par nucléation de demi-plans supplémentaires côté substrat GaAs. Ces dislocations qui agissent à la fois comme des défauts électriques

(pièges à recombinaisons non radiatives, lignes chargées), chimiques et structuraux (pièges pour certains atomes, court-circuit de diffusion pour d'autres) apparaissent comme des éléments néfastes pour le fonctionnement des composants électroniques. L'épaisseur critique constitue donc un paramètre essentiel à maîtriser durant la croissance du matériau pseudomorphique.

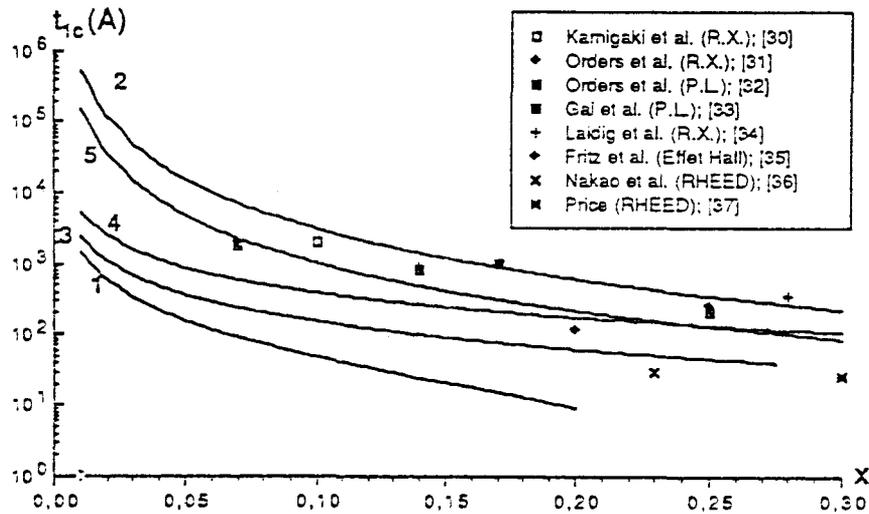
Malgré la complexité des mécanismes de croissance et de relaxation, quelques modèles simples ont été tout d'abord développés afin de prévoir les épaisseurs critiques. Parmi ces modèles figurent les modèles statiques et les modèles dynamiques, tous deux basés sur les lois de l'élasticité linéaire ( $\epsilon$  petit, épaisseurs de couches supérieures à une vingtaine d'Angströms [2]) et appliqués à la croissance de couches contraintes simples à l'équilibre thermodynamique. Les modèles statiques sont ainsi dénommés car ils ne prennent pas en compte le mécanisme de nucléation des dislocations mais se basent sur le constat qu'elles sont présentes à l'interface substrat-couche contrainte. Les modèles dynamiques ont été développés par la suite afin de prendre en compte le mécanisme de nucléation des dislocations de misfit. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature, basés sur les faits expérimentaux [3,4]. Le plus cité est celui de Matthews, historiquement le premier et aussi celui avec lequel s'accordent le mieux la plupart des observations expérimentales publiées depuis lors.

Quelques courbes d'épaisseurs critiques sont représentées figure III.2, déduites de ces modèles. On notera la dispersion entre les modèles mais également entre les épaisseurs critiques mesurées par différentes techniques.

Certains auteurs ont avancé que la dispersion des résultats expérimentaux était liée à la différence de sensibilité des méthodes utilisées [5]. Cependant, de tels arguments ne suffisent pas généralement pour expliquer les désaccords observés et ne permettent pas de juger, parmi les modèles simples proposés, lequel semble le mieux adapté à la croissance de GaInAs sur substrat GaAs. D'autres arguments ont été avancés afin d'expliquer la mesure d'épaisseurs critiques très supérieures aux modèles, par

exemple [5] :

- l'existence d'une déformation en surface dans les films minces.
- l'influence des forces de frottement de réseau qui gênent le glissement des dislocations et donc le mécanisme de relaxation de la contrainte [6],
- l'action de l'environnement de la dislocation (impuretés).



Courbe 1: Modèle de van der Merwe (équation 4)

Courbe 2: Modèle de People et Bean (équation 7)

Courbe 3: Modèle de Matthews (équation 19)

Courbe 4: Modèle de van de Leur et al. (équation 30)

Courbe 5: Modèle de Marie et al. (équation 38)

**Figure III.2 :** Epaisseurs critiques calculées et mesurées dans le cas d'une couche simple GaInAs épitaxiée sur GaAs [7].

Par ailleurs, l'existence d'une cinétique de relaxation peut dans certains cas et selon les conditions de croissance modifier l'épaisseur à partir de laquelle cette relaxation a lieu.

Il est à noter que dans le système GaAs/GaInAs, la différence entre coefficients de dilatation étant faible, les contraintes d'origine thermique ne jouent pas un grand rôle dans le mécanisme de relaxation et sont négligés dans les modèles.

Le débat n'est pas clos dans ce domaine. Il faut considérer que tous ces modèles, qui supposent l'équilibre thermodynamique, fournissent une limite inférieure pour

l'épaisseur critique, limite que la méthode de croissance par jets moléculaires permet de dépasser, d'autant plus que cette croissance est totalement hors équilibre thermodynamique.

Les composants optiques et électroniques nécessitent souvent des structures plus complexes que la couche contrainte simple ou le puits quantique contraint. Ainsi, des couches contraintes graduellement (compositions variables) ou des structures comportant plusieurs couches contraintes sont parfois requises.

L'étude de structures multicouches (superréseaux ou multipuits quantiques contraints) a permis de dégager, selon les épaisseurs des couches, quelques principes simples concernant le comportement de ces structures vis-à-vis de la relaxation.

Les superréseaux sont généralement constitués par la succession de  $n$  périodes de  $h_1$  nm de matériau 1 désadapté de  $\epsilon_{//1}$  par rapport au substrat et de  $h_2$  nm de matériau 2 désadapté de  $\epsilon_{//2}$ . Leur comportement vis-à-vis de la relaxation peut s'interpréter en faisant intervenir deux types d'épaisseur critique.

Le premier type d'épaisseur critique correspond à celui de couche simple décrit par le modèle de Matthews et Blakeslee [6]. Cette limite se rapporte ici aux couches de la structure considérées individuellement. Si l'épaisseur de chaque couche contrainte est supérieure à l'épaisseur critique  $h_{cmb}$ , la contrainte est relaxée de façon incohérente par nucléation de dislocations de misfit à chaque interface (figure III.3(a)).

Le second type proposé par Hull [8] prévoit, si l'épaisseur de chaque couche  $h_1$  et  $h_2$  est inférieure au critère de Matthews  $h_{c1}(\epsilon_{//1})$  et  $h_{c1}(\epsilon_{//2})$ , l'existence d'une deuxième épaisseur critique, notée  $h_{c2}$ , qui considère l'ensemble de la structure comme une couche unique d'épaisseur totale  $h_t = (h_1 + h_2)$  et de désaccord moyen par rapport au substrat  $\epsilon_{//m}$  qui s'écrit en supposant que toutes les couches ont le même taux de déformation :

$$\epsilon_{//m} = \frac{h_1 \epsilon_{//1} + h_2 \epsilon_{//2}}{h_1 + h_2} \quad (\text{III.8})$$

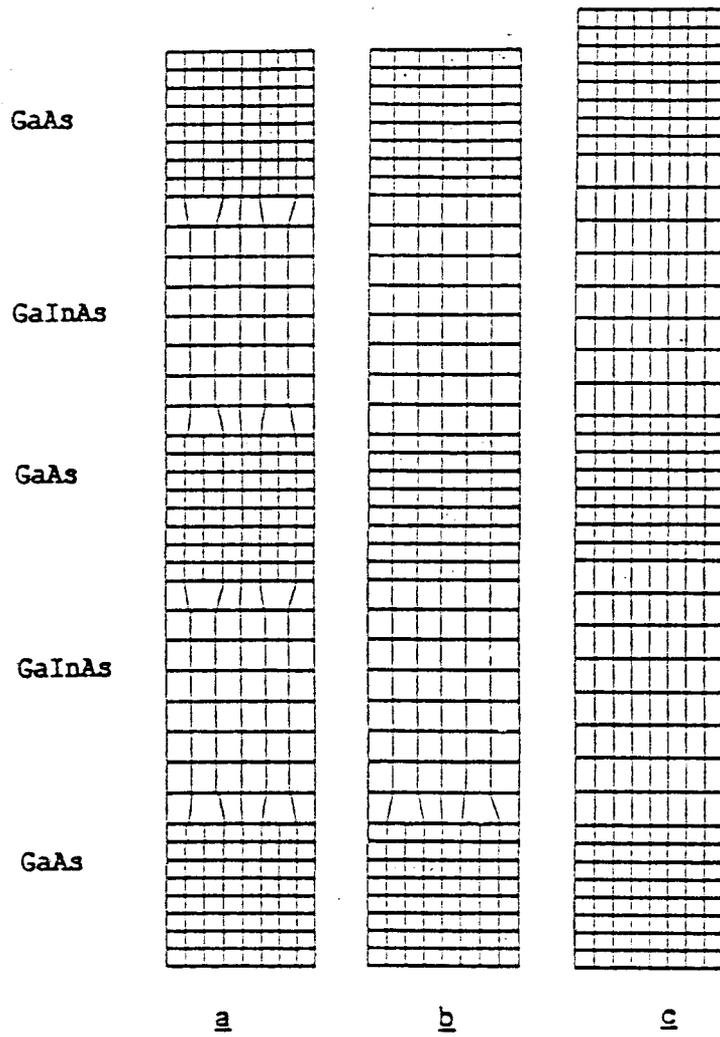


Figure III.3 : a) Relaxation incohérente de la contrainte dans le superréseau,  
 b) Relaxation cohérente de la contrainte,  
 c) Superréseau parfaitement contraint.

La relaxation dans cette structure peut débuter lorsque  $h_t$  atteint l'épaisseur critique  $h_c$  calculée en fonction de  $\varepsilon_{//m}$  à partir, par exemple, du modèle de Matthews. La structure relaxe alors de manière cohérente, c'est-à-dire sans défaut si ce n'est à la base du superréseau contraint, à la première interface contrainte, par nucléation de dislocations de misfit pouvant trouver leur origine dans le substrat (figure III.3(b)).

Si l'épaisseur de chaque couche est inférieure à l'épaisseur critique et si la structure considérée comme un tout a aussi une épaisseur inférieure à son épaisseur critique, la structure est parfaitement contrainte élastiquement, c'est-à-dire pseudomorphique. L'allure schématique de celle-ci est présentée figure III.3(c).

### I.3. Structure des superréseaux GaAs/GaInAs analysés

Les échantillons analysés ont été épitaxiés au D.H.S. (IEMN) dans le cadre des travaux de thèse de Y. Cordier [9]. Ils sont constitués d'une couche tampon GaAs de 500 nm d'épaisseur sur laquelle sont épitaxiées en alternance cinq ou dix couches de GaInAs de 10 nm séparées par cinq ou dix couches de GaAs de 20 nm jouant le rôle de barrière de potentiel dans ces structures à multipuits quantiques. La composition de l'alliage varie pour chaque échantillon et prend les valeurs de 4.3, 7.3, 12, 13, 16 et 21%. Ces structures ont été réalisées afin d'étalonner le bâti d'épitaxie par jets moléculaires en vue de la croissance de HEMT pseudomorphiques GaAs/GaInAs et de déterminer la meilleure structure. Le tableau III.1 rassemble leurs principales caractéristiques déduites des conditions de croissance et de premières analyses réalisées par Y. Cordier au moyen de différentes méthodes afin d'estimer leur qualité.

Tout d'abord une étude RHEED in situ permet d'établir les conditions de croissance des matériaux. La microscopie électronique par transmission révèle des interfaces lisses et des épaisseurs proches des valeurs visées lors de la croissance (figure III.4). Des expériences de microscopie électronique par transmission réalisées sur des échantillons similaires montrent la présence d'un réseau orthogonal de dislocations,

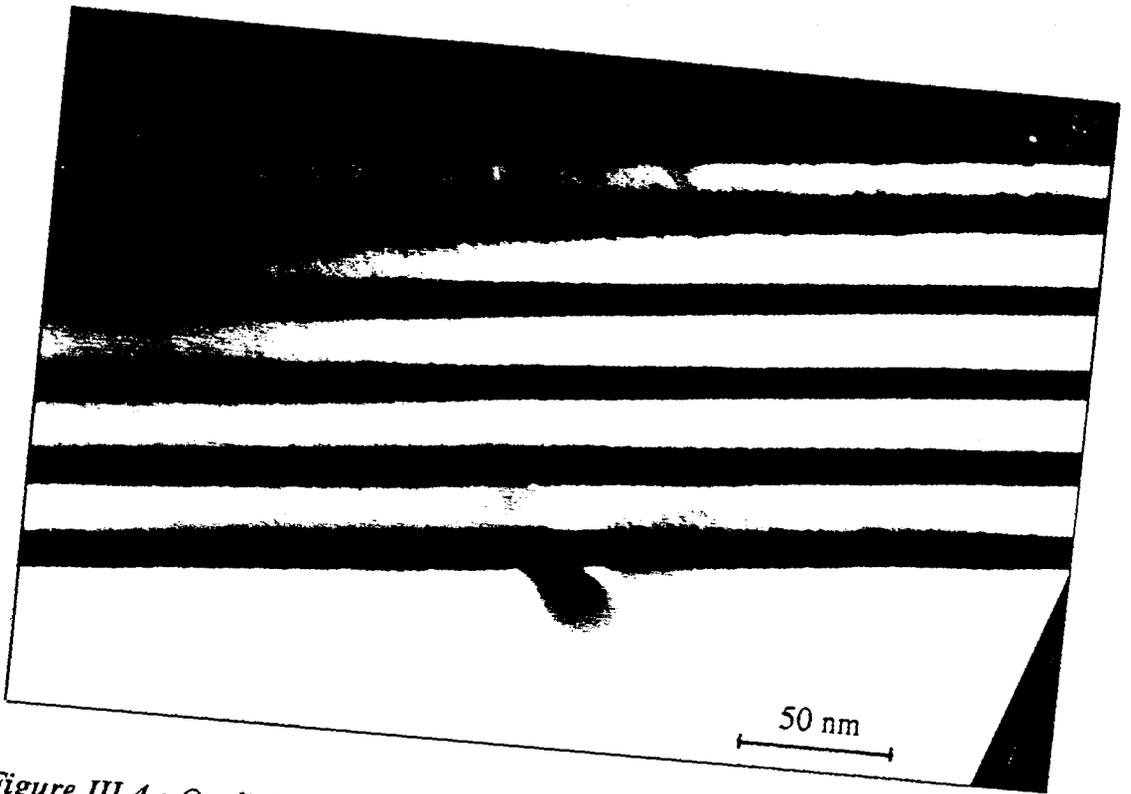


Figure III.4 : Qualité des interfaces du superréseau 21 % observé par la tranche.

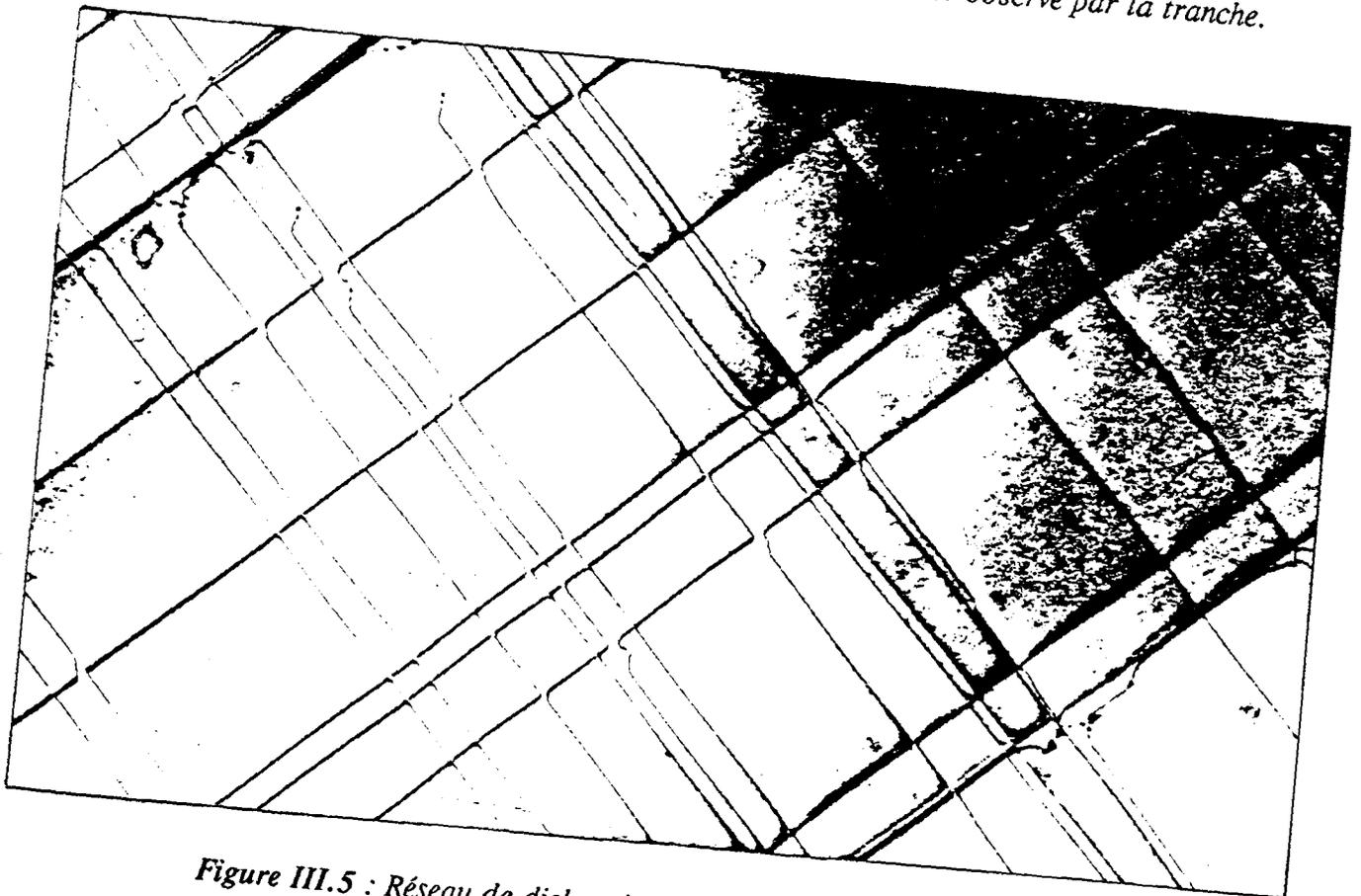


Figure III.5 : Réseau de dislocations de misfit observé en plan view [9].

identifiées à des dislocations de misfit qui permettent la relaxation de la contrainte, à la base du superréseau contraint (figure III.5). La mesure des densités de dislocations fournit un taux de relaxation de la contrainte légèrement inférieur à 10%. Cependant, la relaxation reste cohérente et vérifie le critère de Hull. Par exemple, pour  $x=15\%$ , l'épaisseur critique d'une couche simple est de 12 nm environ, supérieure à l'épaisseur des couches d'alliage ternaire de 10 nm. Par contre, l'épaisseur totale du superréseau contraint (300 nm) dépasse l'épaisseur critique compte tenu du taux moyen d'Indium incorporé dans ses couches.

*Tableau III.1 : Teneur en Indium  $x$ , épaisseurs des couches  $h$  et nombre de périodes  $n$  des superréseaux.*

GaAs	$h_1$ (nm)	20	20	20	20	23	20
	$n$	10	10	10	10	5	5
GaInAs	$x$ (%)	4.3	7.3	12	13	16	21
	$h_2$ (nm)	10	10	10	10	12	10
	$n$	10	10	10	10	5	5

Ces superréseaux contraints ont a priori des structures de bonne qualité cristalline (interfaces lisses, respect des périodes, faible élargissement des pics de photoluminescence, relaxation cohérente) malgré la relaxation partielle des contraintes. Pour ces différentes couches, la simple diffraction X et la photoluminescence basse température (77K) ont globalement confirmé les caractéristiques attendues de ces superréseaux (taux d'Indium et période). Ces méthodes sont cependant insuffisantes. S'il est relativement aisé d'accéder aux valeurs de la période des couches, la composition en Indium est difficile à déterminer car les effets des contraintes décalent les signaux qui permettent d'établir avec précision cette teneur en Indium. Ce point reste délicat et gêne la mesure des taux de déformation des couches contraintes.

## II. METHODES DE CARACTERISATION DES SUPERRESEAUX

### II.1. Diffusion Raman dans des superréseaux contraints

#### *II.1.1. Effets des contraintes sur le spectre de diffusion*

Les effets des contraintes appliquées aux matériaux solides, et en particulier aux semi-conducteurs, ont fait l'objet de nombreuses études Raman d'un point de vue fondamental, mais aussi d'un point de vue appliqué depuis le développement des techniques de croissance de type hétéroépitaxies [10].

Quatre effets principaux peuvent être observés sur le spectre Raman suite à l'application d'une contrainte :

- le décalage en fréquence des signaux,
- la modification du profil des raies,
- le changement global du spectre lors d'une transition de phase,
- et éventuellement, l'observation de phénomènes de résonance accordables avec la pression.

De façon générale, seul l'effet de décalage en fréquence est analysé et, ceci a été fait en particulier dans le cas de GaInAs faiblement désadapté sur GaAs.

L'adaptation de GaInAs à la maille de GaAs crée dans le matériau une contrainte biaxiale dans le plan de la croissance. La contrainte n'est pas isotrope mais dirigée suivant une direction (ou un plan) cristalline. Les effets observés de cette contrainte sur le spectre Raman du matériau sont d'une part une séparation des phonons optiques en deux composantes, et d'autre part, un déplacement en fréquence dû à la composante hydrostatique de la contrainte. Les raies sont décalées vers les hautes énergies en fonction croissante de la pression. Ce décalage provient du durcissement des liaisons atomiques du cristal sous contrainte. Les deux composantes provenant de la séparation d'un phonon optique sont, l'une du type singulet vibrant selon la direction de la contrainte, l'autre du type doublet, vibrant perpendiculairement à celle-ci. Cet effet est lié à l'abaissement de la symétrie cristalline suite à l'application de la contrainte

directionnelle qui déforme la maille élémentaire [11].

Pour les composés semi-conducteurs de structure sphalérite, on a vu que les modes optiques, en l'absence de contrainte, sont déjà séparés par l'interaction coulombienne conduisant à un mode longitudinal LO et à un mode transverse doublement dégénéré TO. Sous contrainte, chaque mode sera susceptible de se dédoubler donnant lieu à quatre vibrations notées LO<sub>s</sub>, LO<sub>d</sub>, TO<sub>s</sub> et TO<sub>d</sub>. L'observation sur des spectres Raman de ces quatre modes dépend de la direction d'application de la contrainte et de la configuration de diffusion [12].

Pour illustrer ce qui précède, la figure III.6 donne un exemple de l'évolution des raies Raman LO et TO du matériau GaAs soumis à une contrainte uniaxiale externe dirigée selon [001] obtenues. Ces raies obtenues dans différentes géométries de diffusion et de polarisation sont comparées à celles du matériau hors contrainte. Les déplacements des raies qui correspondent aux quatre composantes de type singulet et doublet sont clairement mis en évidence et la figure III.7 montre, en fonction de la contrainte appliquée, le décalage en fréquence de ces quatre composantes pour GaAs [12].

A partir de ces mesures, il est possible de déterminer les potentiels réduits de déformation  $K_{ij}$  relatifs aux différents modes de vibration, qui permettent de calculer la déformation à partir de la mesure du décalage en fréquence.

Les équations de la dynamique qui décrivent les déplacements  $\vec{u}$  des atomes de la maille primitive s'écrivent en présence d'une contrainte suivant [13] :

$$M_r \ddot{u}_i = - \left[ K_{ii}^{(0)} u_i + \sum_{j,k,l} \frac{\partial K_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \epsilon_{kl} u_j \right] \quad (\text{III.9})$$

où  $M_r$  est la masse réduite des deux atomes de la maille primitive,

$i, j, k$  et  $l$  désignent  $x, y$  et  $z$ , les axes du cristal,

$K_{ii}^{(0)}$  est la constante de force qui s'exerce entre les atomes et,

$\left( \frac{\partial K_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \right) \epsilon_{kl} = K_{ijkl}^{(1)} \epsilon_{kl}$ , sa modification due à la déformation  $\epsilon_{kl}$ .

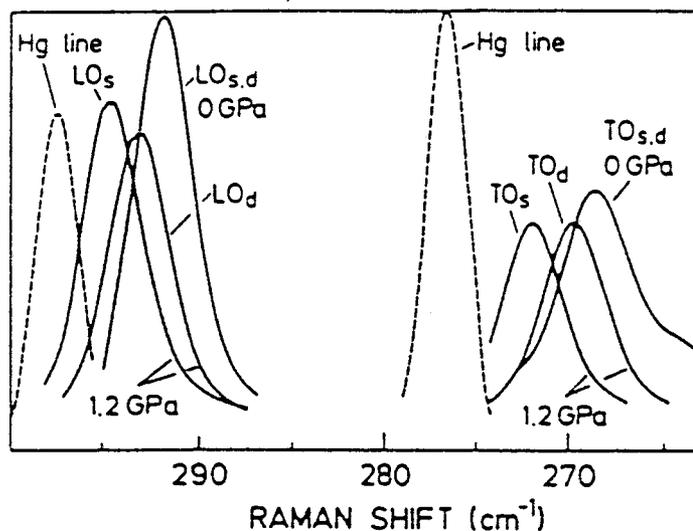


Figure III.6 : Spectre de GaAs sous contrainte [12].

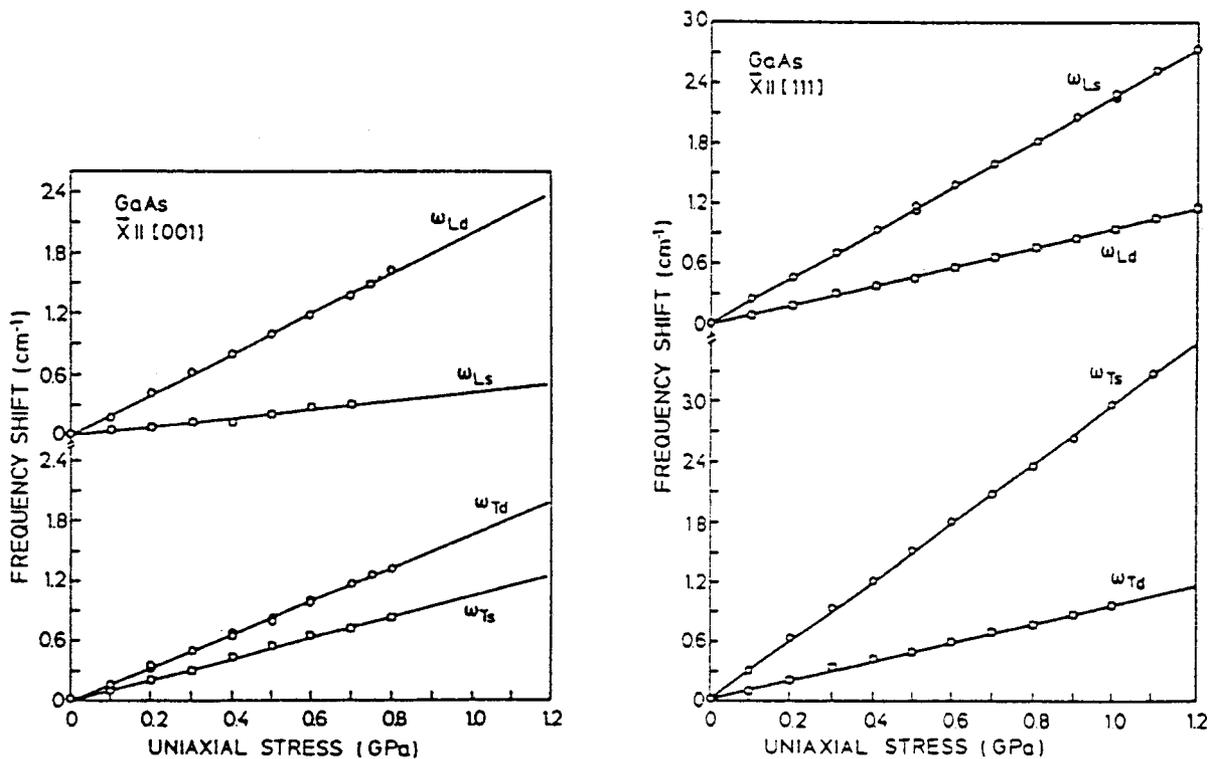


Figure III.7 : Evolution des fréquences des modes LO et TO de GaAs selon la contrainte appliquée dans les directions [001] et [111] [12].

Des considérations de thermodynamique et de symétrie impliquent que le tenseur  $K^{(1)}$  d'ordre 4 ne possède, dans un cristal de symétrie cubique, que trois composantes indépendantes notées [13] :

$$\begin{cases} K_{xxxx}^{(1)} = K_{yyyy}^{(1)} = K_{zzzz}^{(1)} = M_r K_{11} \\ K_{xxyy}^{(1)} = K_{yyzz}^{(1)} = K_{xxzz}^{(1)} = M_r K_{12} \\ K_{xyxy}^{(1)} = K_{yzyz}^{(1)} = K_{zxzx}^{(1)} = M_r K_{44} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

où  $K_{11}$ ,  $K_{12}$  et  $K_{44}$  sont les potentiels de déformation des phonons optiques parfois identifiés respectivement par les lettres p, q et r dans la littérature.

Il est pratique de séparer la déformation hydrostatique et uniaxiale. Les effets de la composante hydrostatique sont décrits par le paramètre de Grüneisen  $\gamma$  qui est relié aux potentiels de déformation par :

$$\gamma = \frac{\tilde{K}_{11} + 2\tilde{K}_{12}}{6} \quad (\text{III.11})$$

avec  $\tilde{K}_{ij}$ , les potentiels réduits de déformation  $\frac{K_{ij}}{\omega_0^2}$  et où  $\omega_0$  est la

fréquence du mode hors contrainte.

Les autres composantes indépendantes  $\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12}$  et  $\tilde{K}_{44}$  décrivent les effets d'un cisaillement pur (tenseur de déformation sans trace) selon [001] et [111] respectivement.

La résolution du système d'équations III.9 pour les phonons optiques du centre de zone conduit à l'apparition pour chaque mode optique d'une composante du type doublet  $\omega_d$  et d'une composante de type singulet  $\omega_s$ . Les expressions reliant la déformation dans le plan de la croissance  $\varepsilon_{//}$  aux décalages en fréquence  $\Delta\omega_s$  et  $\Delta\omega_d$  des phonons optiques singulet et doublet sont :

pour une vibration de type singulet selon [001] :

$$\frac{\Delta\omega_s}{\omega_0} = \frac{\varepsilon_{//}}{2} \left[ \tilde{K}_{11} + 2\tilde{K}_{12} - \tilde{K}_{11} \left( 1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \quad (\text{III.12})$$

pour une vibration de type doublet perpendiculaire à [001] :

$$\frac{\Delta\omega_d}{\omega_0} = \frac{\epsilon_{//}}{2} \left[ \tilde{K}_{11} + \tilde{K}_{12} - 2\tilde{K}_{12} \frac{C_{12}}{C_{11}} \right] \quad (\text{III.13})$$

Les paramètres  $\tilde{K}_{ij}$  sont généralement déterminés au moyen de mesures effectuées par diffusion Raman excitée dans le proche infrarouge et par réflectivité infrarouge sur des échantillons soumis à une contrainte uniaxiale ou hydrostatique. Les valeurs des potentiels de déformation réduits de GaInAs sont obtenues par corrélation linéaire entre celles de GaAs et d'InAs. Ces dernières sont reportées dans le tableau III.2 avec les valeurs des compliances.

*Tableau III.2 : Compliances  $C_{ij}$  [14] et potentiels réduits de déformation  $\tilde{K}_{ij}$  de GaAs [11, 15] et InAs [10, 16].*

	$C_{11}$ ( $10^{10}\text{Pa}$ )	$C_{12}$ ( $10^{10}\text{Pa}$ )	$\tilde{K}_{11}+2\tilde{K}_{12}$		$\tilde{K}_{11}-\tilde{K}_{12}$		$\tilde{K}_{44}$	
			LO	TO	LO	TO	LO	TO
GaAs	11.88	8.33	-7.4	-8.3	0.7	0.3	-0.53	-0.88
InAs	5.37	4.53	-6.4	-7.3	0.57	0.57	-0.76	-0.76

### *II.1.2. Diffusion Raman dans des superréseaux contraints GaAs/GaInAs*

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le nombre de modes de vibration actifs en Raman est limité par la règle de la conservation du vecteur d'onde. Il en résulte que seuls les phonons de centre de zone de Brillouin donnent lieu à la diffusion Raman. Afin de contourner cette restriction et d'obtenir plus d'informations sur les propriétés de vibration des matériaux, il est nécessaire de rompre totalement ou partiellement les symétries de translations des réseaux cristallins à l'origine de cette règle. Pour cela, plusieurs possibilités se présentent : rendre les matériaux amorphes ou polycristallins,

introduire des impuretés ou des défauts, fabriquer artificiellement des superréseaux où la plupart des vecteurs de translation des matériaux en volume cessent d'être des opérations de symétrie, et enfin, observer les spectres de diffusion du second ordre qui mettent en jeu deux phonons, un phonon qui rompt l'invariance des translations pendant que l'autre diffuse dans le milieu déformé par le premier.

Dans les superréseaux, l'alternance des couches de deux matériaux différents crée une superpériodicité, nouvelle période ( $h_1+h_2$ ) selon l'axe de la croissance. Dans cette direction, la zone de Brillouin est réduite à la dimension de  $\frac{\pi}{h_1 + h_2}$ . La réduction de la taille de la zone de Brillouin entraîne dans certains cas l'apparition de nouveaux modes optiques et acoustiques en  $k_v=0$ . Ces modes peuvent être actifs en Raman et fournir des informations sur les superréseaux.

De façon générale, les modes dont le vecteur d'onde est perpendiculaire aux couches se séparent en modes dits "pliés" et en modes dits "confinés". Les modes pliés se propagent à travers la totalité du superréseau. Ils se trouvent dans un domaine de fréquences où les densités d'états des phonons des matériaux en volume constituant le superréseau se recouvrent. Un de ces domaines de fréquences comprend les modes acoustiques. La mesure des fréquences de ces modes pliés acoustiques peut conduire à l'évaluation de la période du superréseau [1]. Par ailleurs, les modes de fréquence optique sont confinés. Ils sont localisés dans un type de couche du superréseau, avec une pénétration négligeable dans les couches voisines. Ils s'assimilent au premier ordre à des ondes stationnaires d'une couche isolée dont le vecteur d'onde est inversement proportionnel à l'épaisseur des couches dans lesquelles ils se trouvent. Toutefois, dans le cas de l'association GaAs/GaInAs, les deux modes de type LO-GaAs sont proches en fréquence et se propagent dans la totalité de la structure. La raie unique observée expérimentalement correspond alors à la raie moyenne de ces deux signaux proches.

Les fréquences des modes qui se propagent parallèlement aux couches sont déterminées par les propriétés diélectriques des matériaux. Par exemple, les modes dits

d'interface proviennent de la discontinuité de la constante diélectrique à l'interface des couches. Ces modes ont une amplitude maximale aux interfaces et une faible pénétration de part et d'autre de ce plan.

L'analyse des superréseaux par Raman est généralement limitée aux phonons qui se propagent le long de l'axe de croissance de la structure [1]. Ce sont eux en effet qui peuvent conduire à la diffusion dans la configuration expérimentale usuelle de rétrodiffusion sur une face (001). Il est possible d'observer les phonons perpendiculaires mais la mise en oeuvre expérimentale est complexe (retrait du substrat...).

Dans le cas d'un superréseau GaAs/GaInAs d'axe de croissance [001], la diminution de la symétrie change le groupe ponctuel de l'échantillon du groupe cubique  $T_d$  au groupe tétragonal  $D_{2d}$  [17]. La maille primitive contient dès lors  $2(n_1+n_2)$  atomes au lieu de 2.  $n_1$  et  $n_2$  sont les nombres de monocouches atomiques par couche du superréseau. Une expérience de rétrodiffusion sur une face (001) interdit les modes transversaux et autorise les modes longitudinaux comme pour la symétrie  $T_d$ . Ces modes conservent les mêmes règles de sélection que les modes actifs LO et TO de la symétrie cubique [1]. Dans ce travail, nous allons déterminer les contraintes présentes dans chaque type de couche grâce à la mesure des fréquences des modes optiques de type LO-GaAs dans la configuration de rétrodiffusion sur une face (001).

En résumé, la diffusion Raman s'avère un excellent outil d'analyse des superréseaux [18,19,20]. L'ensemble des informations contenues dans les spectres caractérise la qualité des structures et peut donner des détails sur les interfaces [21]. Le spectre des phonons acoustiques pliés conduit à la connaissance de la période du superréseau [22]. Dans le cas de superréseaux contraints comme GaAs/GaInAs, la diffusion Raman permet la détermination de la déformation de chaque couche [23,24].

## II.2. Double diffraction des rayons X

Cette méthode est essentiellement sensible aux paramètres de maille des structures étudiées. Elle ne nécessite pas de préparation préalable de l'échantillon et est couramment utilisée pour la caractérisation structurale rapide et non destructive de couches épitaxiées.

### II.2.1. Mesures sur des superréseaux parfaitement contraints

Un superréseau parfaitement contraint est constitué d'un empilement de plusieurs périodes formées de  $n_2$  monocouches de GaInAs de paramètre de maille  $a_2^\perp$  et de  $n_1$  monocouches de GaAs de paramètre de maille  $a_1$  dans la direction de la croissance. Une maille cubique à faces centrées comptabilise deux monocouches. La période  $C$  du superréseau contraint vaut alors :

$$C = \frac{n_2 a_2^\perp + n_1 a_1}{2} \quad (\text{III.14})$$

Le réseau réciproque du réseau cristallin comporte alors dans la direction de la croissance  $[001]$  les noeuds de la structure espacés de  $\frac{1}{a_2^\perp}$  et  $\frac{1}{a_1}$  mais également ceux de surstructure situés tous les  $C^* = 1/C$  :

$$C^* = \frac{2}{n_2 a_2^\perp + n_1 a_1} \ll \frac{1}{a_2^\perp} \text{ et } \frac{1}{a_1} \quad (\text{III.15})$$

Parmi ces noeuds, le noeud  $c^*$  peut être vu comme celui d'un superréseau moyen de paramètre de maille  $2c$  compris entre  $a_1$  et  $a_2^\perp$  :

$$c^* = (n_1 + n_2) C^* \quad (\text{III.16})$$

$$a_1 < 2c = \frac{n_2 a_2^\perp + n_1 a_1}{(n_1 + n_2)} < a_2^\perp \quad (\text{III.17})$$

Ce superréseau moyen a une composition  $\hat{x}$  moyenne égale à :

$$\hat{x} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} x \quad (\text{III.18})$$

où  $x$  est la composition vraie de l'alliage ternaire dans le superréseau.

La loi de Bragg pour une réflexion sur une famille de plans atomiques de type (001) distants de  $d_{001}$  égal au paramètre de la maille,  $a$ , s'exprime par la relation :

$$2d_{001} \sin \theta = p\lambda \quad (\text{III.19})$$

où  $p$  est l'indice attribué à cette réflexion.

De façon analogue, on attribue l'indice  $L$  au pic issu de la réflexion de Bragg sur des plans atomiques distants de  $C$ , la période du superréseau. Cette réflexion peut être assimilée à une réflexion d'indice  $p$  sur des plans fictifs distants de  $2c$ , paramètre de maille du superréseau moyen :

$$2(2c) \sin \theta = p\lambda \quad (\text{III.20})$$

$$2C \sin \theta = L\lambda \quad (\text{III.21})$$

$$\text{et } L = \frac{n_1 + n_2}{2} p \quad (\text{III.22})$$

Des pics satellites équidistants correspondant à des réflexions d'ordre  $L \pm m$  proviennent alors de la surstructure constituée des noeuds équidistants de  $C^*$  dans le réseau réciproque. La loi de Bragg pour cette réflexion s'écrit :

$$2C \sin \theta = (L \pm m)\lambda \quad (\text{III.23})$$

Elle permet alors de situer ces pics :

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{L \pm m}{2C} = \frac{(n_1 + n_2)}{4C} p \pm \frac{m}{2C} \quad (\text{III.24})$$

Le diagramme de diffraction du superréseau parfaitement contraint présente donc un pic étroit et très intense provenant du substrat plus des pics satellites correspondant au superréseau. Le satellite d'ordre 0 ( $m=0$ ) est le signal d'une couche fictive de paramètre de maille égal à celui du superréseau moyen. Les autres satellites correspondent à la nouvelle périodicité du réseau provenant de l'empilement des couches de GaInAs et de GaAs.

Le dépouillement du diagramme de diffraction s'effectue alors comme suit :

- la distance  $\Delta\theta$  mesurée entre les pics permet de calculer la période C du superréseau,
- la localisation du pic moyen d'indice L fournit le paramètre de maille moyen et donc la composition moyenne  $\hat{x}$  du superréseau. La connaissance des temps de croissance  $t_1$  et  $t_2$  de chacun des matériaux permet alors de calculer le taux d'Indium réel  $x$  des couches du superréseau :

$$x = \frac{1 + \frac{t_1}{t_2}}{\frac{1}{\hat{x}} + \frac{t_1}{t_2}} \quad (\text{III.25})$$

### II.2.2. Relaxation cohérente du superréseau

Le développement précédent s'applique à la caractérisation de superréseaux pseudomorphiques. Cependant, la double diffraction des rayons X autorise aussi l'analyse de superréseaux dont la contrainte est relaxée à la base, c'est-à-dire pour une relaxation cohérente.

Dans ce cas, les paramètres de maille des deux matériaux évoluent en même temps vers un paramètre d'équilibre  $a_r$  calculé en minimisant l'énergie élastique stockée par unité de surface. Pendant la relaxation, l'énergie élastique due à la contrainte dans GaInAs diminue alors qu'une contrainte due à l'extension du GaAs apparaît. Les déformations relatives des deux matériaux  $\varepsilon_{//1}$  et  $\varepsilon_{//2}$  s'expriment en fonction du paramètre de maille  $a_r$  que GaAs et GaInAs adoptent dans le plan de croissance du superréseau relaxé :

$$\varepsilon_{//1} = \frac{a_r - a_1}{a_1} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{//2} = \frac{a_r - a_2}{a_2} \quad (\text{III.26})$$

L'énergie élastique stockée s'écrit maintenant, en supposant les compliances des matériaux peu différentes :

$$\frac{dW_s}{dS} = (C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{12}^2}{C_{11}})(h_1\varepsilon_{//1}^2 + h_2\varepsilon_{//2}^2) \quad (\text{III.27})$$

A l'équilibre, la variation  $\frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{dW_s}{dS} \right)$  est nulle. Si on suppose  $d\varepsilon_{//1} = d\varepsilon_{//2}$  et  $a_1 \neq a_2$ , on obtient la relation :

$$h_1\varepsilon_{//1} + h_2\varepsilon_{//2} = 0 \quad (\text{III.28})$$

Elle nous permet de calculer le paramètre de maille à l'équilibre  $a_r^e$  :

$$a_r^e \equiv \frac{h_1 a_1^2 + h_2 a_2^2}{h_1 a_1 + h_2 a_2} \quad (\text{III.29})$$

Comme  $a_1 \neq a_2$ , ce paramètre de maille est assimilé au paramètre moyen du superréseau :

$$a_r^e = \frac{h_1 a_1 + h_2 a_2}{h_1 + h_2} \quad (\text{III.30})$$

On peut alors définir un coefficient de relaxation R, à partir du paramètre de maille dans le plan de la croissance du superréseau relaxé :

$$a_r = a_1 + R(a_r^e - a_1) \quad (\text{III.31})$$

A partir de ce coefficient, les déformations des matériaux dans le plan de la croissance peuvent s'exprimer par :

$$\varepsilon_{//2} = \frac{(a_1 - a_2) + R(a_r^e - a_1)}{a_2} \quad (\text{III.32})$$

$$\text{et } \varepsilon_{//1} = R \frac{(a_r^e - a_1)}{a_1} \quad (\text{III.33})$$

Et, au moyen des relations (III.1), (III.4) et (III.5), les paramètres de maille des

matériaux relaxés dans la direction de la croissance peuvent être calculés :

$$a_{\perp}^2 = a_r \left( 1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//2} \right) \quad \text{et} \quad a_{\perp}^1 = a_r \left( 1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//1} \right) \quad (\text{III.34})$$

Une correction des taux d'Indium  $x$  mesurés à partir du pic d'ordre  $L$  est établie compte tenu des relations (II.1), (III.18) et (III.25).

En conclusion, la double diffraction des rayons X permet de juger en partie de la qualité structurale des structures épitaxiées contraintes. L'utilisation de réflexions symétriques et asymétriques permet de connaître les paramètres de maille perpendiculaire et parallèle au plan de la croissance. Le dépouillement des spectres de diffraction appuyé par un programme de simulation des profils expérimentaux donne les déformations des couches parallèlement et perpendiculairement à la surface, le taux de relaxation de la contrainte et le taux réel d'Indium dans les couches. Cette analyse très complète des superréseaux permet de contrôler la validité des résultats obtenus par l'analyse Raman.

### III. EXPERIMENTATION

#### III.1. Analyse Raman

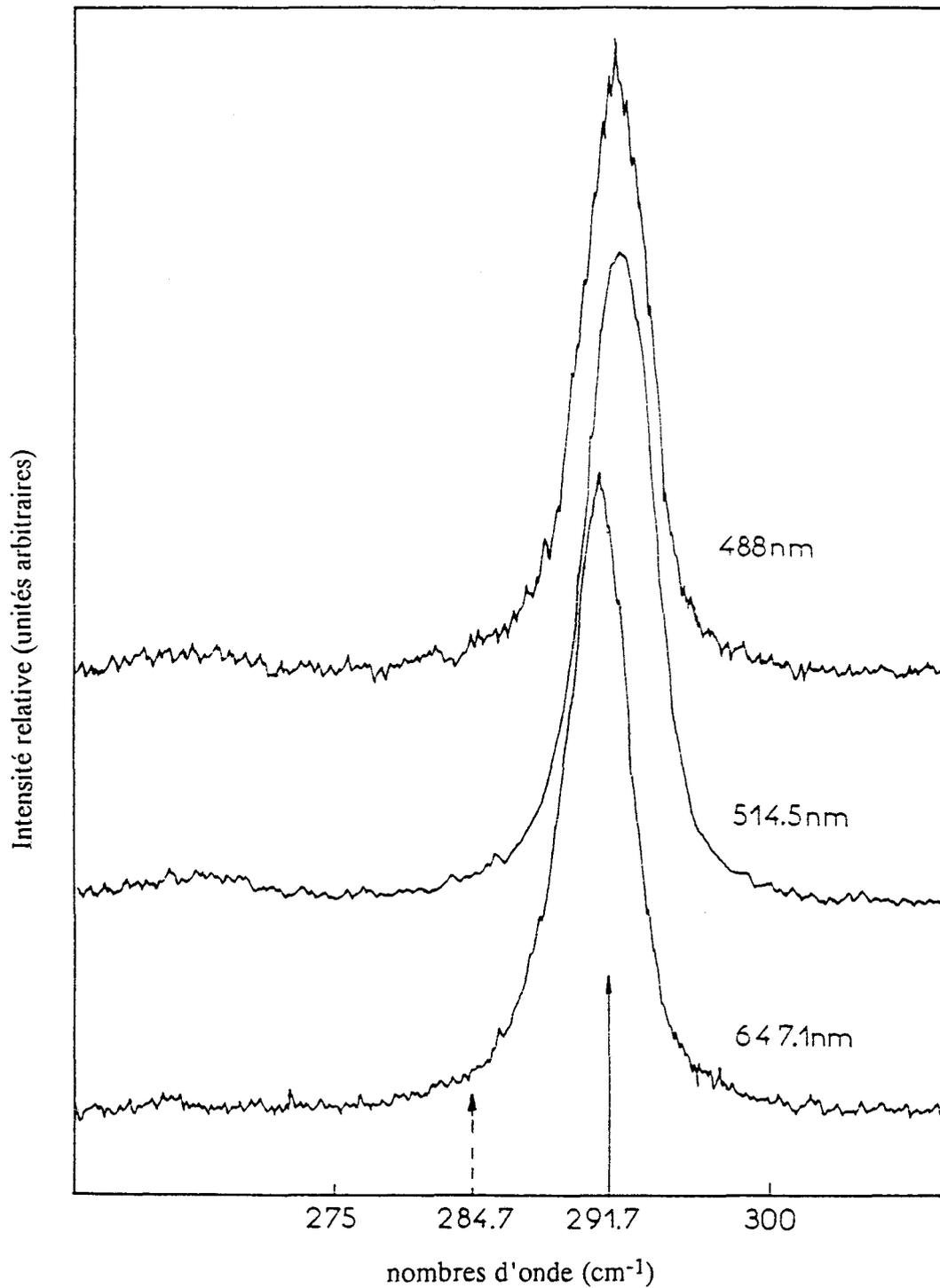
Les analyses Raman sur les six superréseaux décrits précédemment ont été réalisées sur le spectromètre RT 30 DILOR à détection monocanale offrant la précision de mesure des fréquences et la reproductibilité des résultats tout à fait indispensables à la détermination quantitative de taux de déformation. Les conditions d'enregistrement sont les plus proches possibles d'un échantillon à l'autre afin de pouvoir comparer les caractéristiques des raies sans divergence liée à l'instrumentation. Les spectres sont enregistrés à température ambiante dans une configuration de diffusion à 90°. Comme pour les matériaux en volume, les règles de sélection restent les mêmes que pour une configuration de rétrodiffusion. Le choix de cette configuration implique que seuls les modes Raman correspondant aux vibrations LO du type singulet peuvent apparaître sur les spectres [10]. Trois longueurs d'onde laser, 488, 514.5 et 647.1 nm, sont utilisées afin d'analyser les superréseaux en profondeur. Le tableau III.3 donne une estimation des profondeurs de pénétration de la lumière dans les différents superréseaux pour ces trois longueurs d'onde. (Les coefficients d'absorption  $\alpha$  des superréseaux sont calculés à partir des valeurs de ceux de GaAs,  $\alpha_1$ , et InAs,  $\alpha_2$ , par la même formule que celle employée pour déterminer la vitesse moyenne du son dans un superréseau  $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(1-r)\alpha_2 + r\alpha_1}$  avec  $r = \frac{h_2}{h_1 + h_2}$  [25]). On remarque que le signal Raman est alors représentatif d'environ trois périodes du superréseau pour les longueurs d'onde de 488 et 514.5 nm et de la presque totalité de la structure pour la longueur d'onde 647.1 nm. Cette différence de profondeur de pénétration optique permet d'estimer les taux de déformation à différents niveaux du superréseau et peut-être ainsi de mieux comprendre les phénomènes de relaxation qui peuvent se produire [26].

Quelle que soit la longueur d'onde utilisée, les spectres obtenus présentent une raie intense et fine autour de 290 cm<sup>-1</sup> et une faible raie large positionnée à plus basse fréquence (267 cm<sup>-1</sup>). La fréquence du mode le plus intense est décalée de celle du

**Tableau III.3 : Profondeurs de pénétration  $\delta$  de la lumière laser pour les longueurs d'onde 488, 514.5 et 647.1 nm dans les superréseaux.**

x (%)	4.3	7.3	12	16	21
$\delta_{488 \text{ nm}}$ (nm)	76	74	72	70	69
$\delta_{514.5 \text{ nm}}$ (nm)	107	105	102	100	98
$\delta_{647.1 \text{ nm}}$ (nm)	282	276	270	264	260

phonon LO de GaAs et de celle du phonon LO-GaAs de GaInAs pour la même composition d'alliage que celle du superréseau. La figure III.8 présente les spectres de diffusion d'un superréseau obtenus pour les trois longueurs d'onde. Les deux flèches indiquent la fréquence hors contrainte des modes longitudinaux des deux matériaux constituant la structure contrainte. Le décalage entre le signal Raman observé et les raies des matériaux en volume est ainsi clairement visualisé. Ce mode unique est attribué aux modes LO singulets des deux matériaux, décalés en fréquence par les effets des contraintes internes aux couches du superréseau. En effet, les fréquences des modes LO-GaAs de GaInAs et LO-GaAs sont proches et peuvent se superposer si on tient compte de la dispersion des vecteurs d'onde et du décalage lié à la contrainte. Il est alors possible que les modes de type GaAs de GaInAs se propagent dans les couches de GaAs avec une faible atténuation. Le signal de chaque matériau n'est pas confiné dans les couches du superréseau. De plus, dans le cas de l'association GaAs/GaInAs, pour des compositions de l'alliage ternaire supérieures à 10% d'Indium, le décalage vers les hautes fréquences du mode  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  dû à la contrainte de la couche adaptée en maille sur GaAs a la même valeur absolue que celui causé vers les basses fréquences par l'introduction de x% d'Indium dans GaAs. Ainsi, dans le cas idéal du pseudomorphisme, la contrainte établie dans la couche de GaInAs ramène exactement la fréquence du mode LO-GaAs de l'alliage ternaire à celle du GaAs pur [24]. Le pic observé est alors la



*Figure III.8 : Spectres Raman du superréseau 21% pour les longueurs d'onde 488, 514.5 et 647.1 nm. Les flèches pleine et pointillée indiquent les fréquences des phonons LO-GaAs et LO-GaInAs non contraints respectivement.*

superposition parfaite des signaux des deux types de couches du superréseau. Pour des compositions inférieures à 10%, le décalage dû à la contrainte ne ramène pas exactement la fréquence du mode LO-GaAs de GaInAs à celle du LO du GaAs pur. Cependant, une raie unique est toujours observée. Sa fréquence correspond à la moyenne des fréquences des deux modes LO-GaAs provenant des deux couches pondérées par l'épaisseur de chaque matériau respectivement [24]. L'utilisation sans correction de la fréquence du mode observé conduit à une surévaluation de la contrainte. Il est aussi à noter que la fréquence des phonons optiques ne dépend pas de la période du superréseau [27].

La raie large de faible intensité est associée au mode TO de type GaAs. La présence de ce mode TO, normalement interdit par les règles de sélection, provient du fait que le vecteur d'onde incident n'est pas parfaitement perpendiculaire à la surface de l'échantillon et qu'il existe donc une faible composante du vecteur d'onde parallèle à la surface donnant lieu à de la diffusion. Cependant, le rapport d'intensité des modes LO et TO est plus élevé dans les superréseaux que dans le cas de l'épitaxie de GaAs. Certains auteurs associent l'apparition ou l'augmentation en intensité du mode TO à la complexité des interfaces entre couche de GaAs et couche de GaInAs [27]. Le rapport des intensités des raies LO et TO peut alors représenter une estimation de la qualité des interfaces. La symétrie et la largeur à mi-hauteur des raies des superréseaux comparées à celles d'une épitaxie de GaAs de référence donnent des indications sur la qualité cristalline des couches contraintes [26]. La symétrie et l'étroitesse de la raie observée sont proches de celles relevées pour une épitaxie de GaAs dans les mêmes conditions d'enregistrement. La structure cristalline de ces couches semble donc de bonne qualité. Les modes relatifs au InAs ne sont pas observés car les superréseaux se trouvent dans le domaine de composition où l'alliage GaInAs a un comportement à un mode [28].

Le décalage en fréquence des modes de chaque type de couche permet une mesure quantitative du taux de déformation de chaque matériau grâce à la théorie

exposée précédemment. Le mode observé correspond au mode longitudinal optique singulet dont la variation avec la déformation s'écrit :

$$\left( \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \right)_{LO} = \beta \varepsilon_{//} \quad (\text{III.35})$$

où  $\Delta\omega$  est la différence entre les fréquences du mode observé et du mode LO hors contrainte,

$$\begin{aligned} \omega_0 &\text{ est la fréquence du mode LO hors contrainte du matériau,} \\ \text{et } \beta &= \tilde{K}_{12} - \tilde{K}_{11} \frac{C_{12}}{C_{11}} \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

On remarque que la mesure des déformations par diffusion Raman nécessite la connaissance de la composition exacte des couches des superréseaux et des fréquences des modes des matériaux hors contrainte. Les compositions des couches de GaInAs des superréseaux sont déterminées par les conditions de la croissance. Des expériences de photoluminescence à basse température et de double diffraction X décrites peu après confirment les valeurs des teneurs en Indium des superréseaux. Les valeurs de  $\omega_0$  sont calculées grâce à l'équation  $\omega_1$  donnée au chapitre II. L'étalonnage réalisé au chapitre II sur des échantillons de GaInAs en grande épaisseur donne un excellent accord entre nos résultats expérimentaux et la courbe de lissage  $\omega_1$  d'Emura pour la gamme de composition des superréseaux sur la fréquence du mode LO de type GaAs. Les valeurs de  $\omega_0$  et de  $\beta$  pour les différentes compositions de GaInAs sont présentées dans le tableau III.4 ainsi que les valeurs des déformations  $\varepsilon$  dans chaque couche calculées à partir du décalage de fréquence  $\Delta\omega$  pour chaque longueur d'onde du rayonnement incident.

La figure III.9 reporte ces résultats sur une courbe. L'erreur sur  $\varepsilon_{//}$  de  $\pm 0.05$  est due à l'erreur de  $\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$  dans la détermination de la fréquence de la raie observée. Une erreur additionnelle de la même valeur provient de l'erreur expérimentale sur la valeur de la fréquence du mode du matériau non contraint en volume [23]. Les deux droites correspondent aux taux de déformation qui seraient observés si les

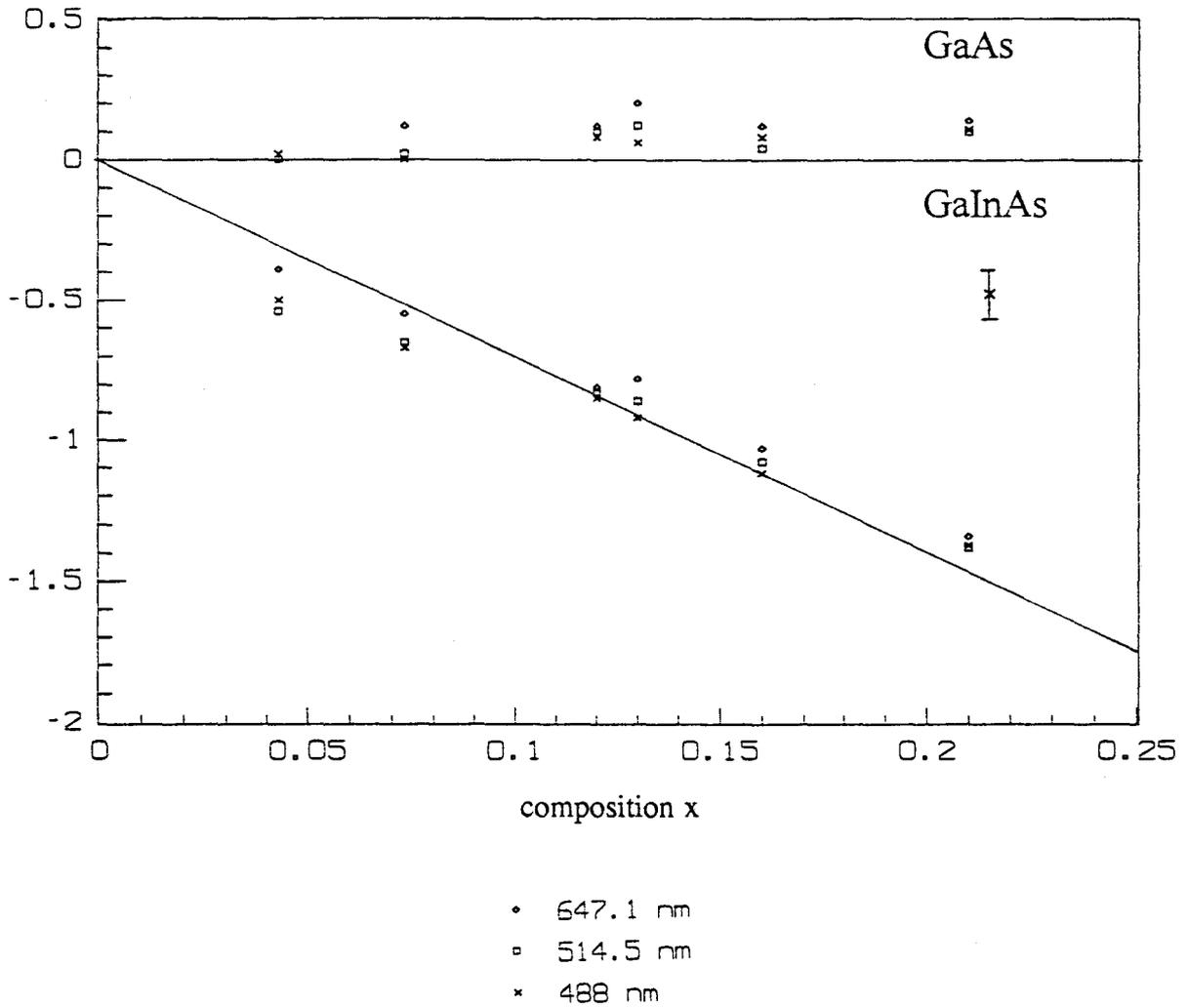
**Tableau III.4 :** Fréquences  $\omega_0$  du mode LO-GaAs de GaInAs hors contrainte, valeur du paramètre  $\beta$  et déformations  $\varepsilon_{//}$  dans le plan de la croissance calculées à partir du décalage Raman en fréquence.

x (%)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\varepsilon_{//2}$ (10 <sup>-2</sup> )			$\varepsilon_{//1}$ (10 <sup>-4</sup> )		
			GaInAs			GaAs		
			488 nm	514.5 nm	647.1 nm	488 nm	514.5 nm	647.1 nm
4.3	289.1	1.6657	-0.5	-0.54	-0.39	2	0	-
7.3	288.5	1.6627	-0.67	-0.65	-0.55	0	2	12
12	287.25	1.658	-0.85	-0.83	-0.81	8	10	12
13	287.0	1.657	-0.92	-0.86	-0.78	6	12	20
16	286.2	1.654	-1.12	-1.08	-1.03	8	4	12
21	284.7	1.649	-1.37	-1.38	-1.34	11	10	14

matériaux étaient pseudomorphiques. Les valeurs de  $\varepsilon_{//}$  sont négatives pour une couche comprimée dans le plan perpendiculaire à l'axe de la croissance.

Les résultats du superréseau à 4.3% d'Indium montrent une grande dispersion en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. La valeur de la déformation déduite des mesures à 647.1 nm est inférieure à celle observée à 514.5 et 488 nm. Le faisceau laser pénétrant plus pour 647.1 nm, la structure paraît plus relaxée à la base que près de la surface. Ce résultat est en accord avec les mécanismes de relaxation qui interviennent dans des structures répondant au critère de Hull. En effet, si chaque couche est inférieure à son épaisseur critique mais que l'épaisseur totale du superréseau dépasse son épaisseur critique, ce qui est le cas des superréseaux analysés ici, la contrainte se relaxe par nucléation de dislocations de misfit à la première interface contrainte. Ces dislocations ne se propagent pas au travers de l'épitaxie et on peut ainsi observer des superréseaux partiellement relaxés qui conservent une excellente qualité cristalline et des interfaces

Déformation  $\varepsilon_{//}$  ( $10^{-2}$ )



*Figure III.9 : Déformation dans chaque type de couche des superréseaux en fonction de la composition x de l'alliage ternaire pour les trois longueurs d'onde de l'analyse.*

abruptes. Le superréseau à 4.3% ne semble donc pas homogène en déformation le long de l'axe de la croissance. Les valeurs de  $\epsilon$  calculées à partir des données Raman sont supérieures à celle de l'hypothèse pseudomorphique, ce qui physiquement, n'a pas de signification. En effet, dans l'hypothèse pseudomorphique, le GaInAs s'est déformé de façon à adopter le même pas de réseau, dans le plan perpendiculaire à l'axe de la croissance, que le substrat GaAs. Son taux de déformation est alors maximal. Si les contraintes relaxent, l'alliage ternaire a tendance à reprendre son paramètre de maille naturel et le taux de déformation présent dans les couches de GaInAs diminue. Ce résultat incohérent s'explique par le fait que, pour cette composition, le décalage en fréquence dû à l'introduction de 4.3% d'Indium ne compense pas exactement celui causé par la contrainte. Ainsi, on surévalue la déformation en utilisant directement la fréquence de la raie observée. De plus, la précision expérimentale sur  $\epsilon$  est médiocre pour ce faible pourcentage d'Indium. Les résultats ne donnent que des informations relatives sur l'état de déformation à la base ou au sommet du superréseau. Une autre information qualitative est donnée par le rapport des intensités des modes TO et LO de type GaAs. La valeur de ce rapport est légèrement supérieure à celui d'une épitaxie de GaAs de référence. L'augmentation du mode TO traduit l'existence d'interfaces et semble indiquer une qualité correcte de ces couches.

Dans le cas de l'échantillon de 7.3%, les valeurs des déformations sont égales pour les deux plus courtes longueurs d'onde alors que le résultat pour la longueur d'onde 647.1 nm montre une déformation plus faible. Comme dans le cas du superréseau à 4.3%, la déformation mesurée est surévaluée. Cependant, ces mesures suggèrent que cet échantillon est partiellement relaxé à sa base par des dislocations. Etant donnée la bonne qualité du signal Raman quelle que soit la longueur d'onde employée, largeur à mi-hauteur faible et rapport  $I_{TO}/I_{LO}$  proche de celui du superréseau 4.3%, la structure cristalline a sans doute relaxé de manière cohérente, n'engendrant des dislocations de misfit qu'à la première interface contrainte. Cette relaxation cohérente, comme dans le

cas de 4.3%, confirme le fait que les couches de GaInAs contraint ont une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique mais que le superréseau, considéré comme une couche moyenne, a lui une épaisseur supérieure à l'épaisseur critique.

Deux échantillons très proches en composition, 12 et 13%, ont une même structure mais présentent des comportements différents vis-à-vis de la relaxation. Pour ces compositions, la déformation calculée à partir de la fréquence du mode Raman est plus précise que dans les deux cas précédents. Pour le superréseau de 12%, les résultats Raman sont très groupés, indiquant une bonne homogénéité de la structure le long de l'axe de la croissance. Le taux de déformation mesuré dans GaInAs est légèrement inférieur à celui du pseudomorphisme aux erreurs expérimentales près. De plus, le rapport des intensités des modes TO et LO est proche de ceux des superréseaux 4.3 et 7.3%, indiquant une bonne qualité d'interfaces. Le superréseau a peu relaxé les contraintes de la désadaptation de maille et a conservé une bonne qualité cristalline. Le calcul des déformations dans les couches de GaAs montre une faible tension. En effet, les contraintes étant relaxées en partie, le pas de réseau moyen du superréseau dans le plan de la croissance augmente, diminuant la compression du GaInAs et créant une tension dans les couches de GaAs. De plus, une microscopie optique en contraste interférentiel Nomarsky montre un réseau de dislocations de misfit de faible densité, en accord avec une relaxation partielle des contraintes. Le deuxième échantillon à 13% d'Indium présente une grande dispersion entre les longueurs d'onde 514.5 et 488 nm et la longueur d'onde 647.1 nm. Les deux premières valeurs sont proches de celle du pseudomorphisme alors que la deuxième est nettement plus faible. Pour ce superréseau, la relaxation n'est pas homogène selon l'axe de la croissance. La base est relaxée alors que le sommet du superréseau reste pseudomorphique. De plus, la valeur du rapport des intensités  $I_{TO}/I_{LO}$  est élevé, signifiant des interfaces de mauvaise qualité. L'analyse de ces deux superréseaux de composition très proches et de structure identique montre à quel point il est difficile d'établir des règles pour le comportement de ces épitaxies vis-à-

vis de la relaxation. Les conditions de croissance sont fortement déterminantes dans l'évolution des contraintes dans la structure puisque deux structures identiques mais épitaxiées dans des conditions différentes ne présentent pas la même relaxation, ni la même qualité cristalline.

Le superréseau de composition 16% présente des résultats dispersés pour les deux types de couches. Si la valeur obtenue avec la longueur d'onde 647.1 nm semble bien indiquer une relaxation, les valeurs pour les deux plus courtes longueurs d'onde sont très proches de la valeur pseudomorphique. La structure semble donc relaxée à sa base comme à la surface mais dans une moindre mesure en surface. La microscopie optique de surface Nomarsky indique très clairement un réseau de dislocations de misfit. Malgré le pourcentage élevé d'Indium, la relaxation de ce superréseau reste cohérente. Pourtant, selon le critère de Matthews, l'épaisseur critique d'une couche de GaInAs de 16% épitaxiée sur GaAs est d'environ 10 nm. La relaxation devrait avoir lieu à chaque interface contrainte par nucléation de dislocations de misfit. Cela montre encore une fois la difficulté de prévoir le comportement des structures contraintes de façon théorique. Cependant, bien que la relaxation soit cohérente, les interfaces sont de mauvaise qualité car le rapport  $I_{TO}/I_{LO}$  est très élevé par rapport à celui mesuré pour l'épitaxie de GaAs.

Le spectre Raman du superréseau de composition 21% indique un matériau de très bonne qualité cristalline puisque sa largeur à mi-hauteur et le rapport des intensités des modes LO et TO sont très proches de ceux d'une épitaxie de GaAs. De plus, les résultats des trois longueurs d'onde sont regroupés signifiant que le matériau a relaxé partiellement de manière homogène selon l'axe de la croissance. Cette qualité cristalline est tout à fait inattendue pour une structure à forte teneur en Indium et dont les épaisseurs dépassent l'épaisseur critique calculée selon le critère de Matthews. Une microscopie Nomarsky de surface ne montre pas de réseau caractéristique des dislocations de misfit. La sensibilité de cette technique ne semble pas suffisante pour une faible densité de dislocations de misfit. La microscopie électronique par transmission en

cross section présentée figure III.4 montre des interfaces lisses et abruptes, corroborant les résultats Raman, et une faible densité de dislocations à la première interface contrainte.

En conclusion, le comportement des superréseaux contraints vis-à-vis de la relaxation est fortement influencé par les conditions de croissance. L'analyse Raman de ces six échantillons donne des informations qualitatives sur la structure cristalline et les interfaces et des informations quantitatives sur les taux de déformation pour un pourcentage d'indium supérieur à 10%. Elle a vérifié qu'une croissance de qualité acceptable de puits quantiques GaAs/GaInAs est réalisable jusqu'à des taux d'indium de 20% environ. La sensibilité semble importante car on obtient, dans le cas du superréseau à 21% d'indium, des valeurs de la déformation indiquant une légère relaxation alors que la microscopie électronique par transmission ne montre qu'une faible densité de dislocations de misfit.

### III.2. Etude par double diffraction des rayons X

Afin de compléter les résultats Raman, des expériences de double diffraction des rayons X (DDX) ont été menées au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES). Pour mesurer avec une précision suffisante les écarts de paramètres entre les différentes couches, la technique choisie est la DDX haute résolution. Le diffractomètre utilisé (BEDE M200) possède deux monochromateurs en série permettant un excellent conditionnement du faisceau X à la fois en longueur d'onde et en divergence. La longueur d'onde est celle de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre (0.154056 nm). Pour un  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  de  $10^{-4}$ , la divergence du faisceau incident est comprise entre 5 et 12 secondes d'arc, dépendant de la nature de la réflexion sur le deuxième monochromateur (Silicium). Les commandes de l'appareil sont entièrement pilotées par ordinateur. Elles permettent l'acquisition automatique et le traitement des données à l'aide d'un logiciel performant. Un programme de simulation des profils de DDX (RADS) s'avère

indispensable pour la compréhension des spectres expérimentaux et leur modélisation. A partir des paramètres de maille présumés des couches épitaxiées, le programme de simulation calcule les profils de diffraction théoriques en prenant en compte la relaxation ou non. Afin de faire correspondre expérience et simulation, en position angulaire et en intensité des raies, il faut ajuster un certain nombre de paramètres, la composition  $x$  en Indium et le taux de relaxation  $R$  par exemple, mais aussi l'épaisseur des couches ou la période dans le cas d'un superréseau.

Le dépouillement des profils de DDX permet de déterminer le paramètre de maille du réseau moyen du superréseau (défini par le pic d'ordre 0) dans la direction de croissance, notée  $a_{\perp}$ , ainsi que les deux paramètres de maille dans le plan de croissance, parallèlement aux directions  $\langle 110 \rangle$ , notés  $a_{//}^{\alpha}$  et  $a_{//}^{\beta}$ . Il permet également de déterminer le taux de relaxation  $R$  et la période  $C$  du superréseau. La mesure de l'épaisseur individuelle de chaque couche à l'intérieur d'une période du superréseau n'est pas accessible directement. Elle nécessite une hypothèse supplémentaire sur le nombre de monocouches  $n_1$  (ou  $n_2$ ) présentes dans l'empilement. On peut déduire ce nombre soit par la connaissance des temps  $t_1$  et  $t_2$  d'ouverture et de fermeture des caches et des vitesses  $v_1$  et  $v_2$  de croissance des deux matériaux (en supposant celles-ci uniformes dans le temps et non affectées par la contrainte), soit par la simulation théorique du profil expérimental.

L'acquisition des paramètres  $a_{\perp}$  et  $a_{//}$  nécessite plusieurs expériences de DDX :

- Une réflexion symétrique sur des plans (004) permet d'accéder directement à  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$ . Ceci est une simple application de la loi de Bragg. On définit en

effet, en première approximation :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_0}{a_0} = -\frac{\Delta\theta}{\tan \theta_B} \quad (\text{III.37})$$

où  $\Delta\theta$  est l'écart angulaire mesuré entre le pic substrat et le pic d'ordre 0,  $a_0$  et l'angle  $\theta_B$  sont respectivement le paramètre de réseau du substrat et l'angle de Bragg

pour la réflexion (004) sur le substrat GaAs.

- Quatre réflexions asymétriques sur des plans (224) : pour chacune des deux directions  $\langle 110 \rangle$  du plan d'interface de l'échantillon, deux profils de diffraction sont effectués, pour une même famille de plans, l'un en incidence rasante, l'autre en émergence rasante. On en tire les deux valeurs de  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{//}$  relatives à ces deux directions

$\langle 110 \rangle$ , définies par :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{//}^{\alpha, \beta} = \frac{a_{//}^{\alpha, \beta} - a_0}{a_0} \quad (\text{III.38})$$

La distinction faite ici entre les deux directions  $\langle 110 \rangle$  provient du degré de relaxation différent attendu selon ces deux directions, dès lors que des dislocations sont introduites pour relâcher les contraintes. Ces dislocations sont en effet de nature différente ( $60^\circ \alpha$  ou  $\beta$ ) selon ces directions. Elles ont par suite des propriétés physiques différentes.

A partir de ces données, on peut calculer la composition moyenne du superréseau,  $\hat{x}$ , déduite du paramètre moyen  $a_r^c$  (équation III.30) si les temps de croissance  $t_1$  et  $t_2$  (c'est-à-dire les épaisseurs  $h_1$  et  $h_2$ ) sont connus, par simple application de la loi de Vegard.

Une alternative à cette démarche est d'utiliser, toujours dans la représentation du réseau moyen, la relation suivante qui donne la désadaptation du réseau moyen relaxé par rapport au substrat, dans le cadre de la théorie élastique linéaire :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_R = \frac{a_c^r - a_0}{a_0} = \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\perp + \frac{\nu}{1 + \nu} \left[ \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{//}^\alpha + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{//}^\beta \right] \quad (\text{III.39})$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du réseau moyen.

L'avantage de cette formulation est qu'elle est directement exploitable à partir des strictes données de mesures, sans hypothèse supplémentaire sur les épaisseurs  $h_1$  et  $h_2$ , le coefficient de Poisson étant par nature très peu sensible à la composition ( $\nu = 0.312$  pour GaAs ou GaInAs). Nous avons pu vérifier à l'aide des simulations que le paramètre

$a_c^r$  déduit de l'expérience (paramètre du réseau moyen supposé complètement relaxé) s'identifiait bien au paramètre  $a_c^e$  calculé à partir de l'équation III.30.

De ces données, on déduit également directement le taux de relaxation  $R$  du réseau moyen, soit par la relation III.31, soit par la relation :

$$R = \frac{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{\alpha, \beta}}{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_R} \quad (\text{III.40})$$

déduite directement des données. Ces deux relations conduisent sensiblement aux mêmes valeurs numériques.

Pour obtenir la composition réelle  $x$  des couches de GaInAs, il faut, nous l'avons déjà dit, soit utiliser la relation III.25, soit recourir à la simulation. Lorsqu'il n'y a pas de données fiables sur les épaisseurs des couches déduites des temps de croissance, la meilleure approche est celle de la simulation.

Dans la simulation, on cherche à obtenir le meilleur ajustement entre le profil théorique simulé et le profil expérimental. Le critère de meilleur ajustement porte à la fois sur la position angulaire exacte des pics d'ordre 0 et des pics satellites par rapport à la position angulaire du pic substrat, et sur les intensités relatives des différents pics, satellites et ordre 0, la référence d'intensité étant prise sur le pic substrat.

De nombreux paramètres influencent le profil simulé. Quatre  $y$  exercent une influence essentielle pour ce qui concerne le critère de meilleur ajustement en positions et en intensités. Trois de ces paramètres jouent de façon indépendante sur les profils et ils sont de ce fait importants. Ce sont :

- la période  $C$  du superréseau. Elle est définie par l'écartement entre les satellites. Elle peut être ajustée de façon indépendante pour faire correspondre au mieux écarts entre positions simulées et écarts entre positions réelles.

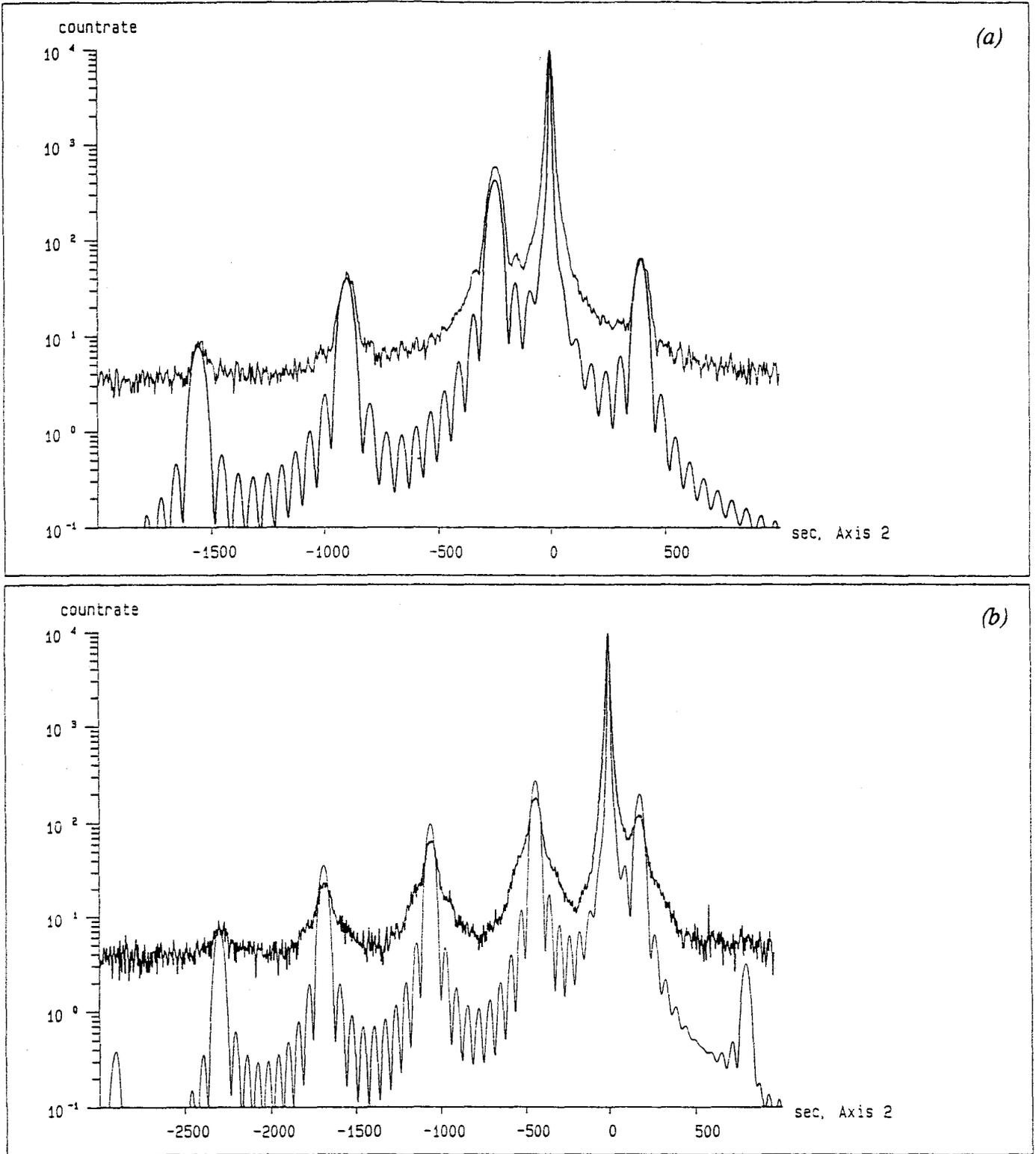
- Le rapport  $h_1/h_2$  des épaisseurs des couches à l'intérieur d'une période ( $C=h_1+h_2$ ). Il influence directement les intensités relatives et absolues des pics satellites

par référence au pic substrat.

-La composition  $x$  vraie. Elle influence directement la position du pic d'ordre 0 par rapport à celle du pic d'ordre substrat, et par suite la position de tous les satellites (à travers la période  $C$ ). Cet ajustement est le plus difficile à réaliser, d'une part à cause de la difficulté du repérage du pic d'ordre 0, pic dont la position varie avec la composition, et n'est pas nécessairement, comme dans le cas des structures très faiblement contraintes, celui qui est le plus proche du substrat et aussi le plus intense, d'autre part, à cause de l'existence d'une relaxation par dislocation, qui traduit un taux de relaxation  $R$  différent de zéro. Ces deux paramètres ont des effets antagonistes sur la position du pic d'ordre 0. L'écart angulaire  $\Delta\theta$  entre le pic 0 et le pic substrat augmente avec la composition  $x$  et diminue lorsqu'il y a relaxation. Ces deux effets peuvent se compenser d'autant plus que la composition  $x$  est élevée, et donc que la relaxation  $R$  est grande. Le repérage du pic d'ordre 0 devient alors délicat car il n'y a pas, dans ces conditions, de critère simple pour le définir en position, ni dans l'enregistrement du profil réel, ni dans la simulation où le pic d'ordre 0 n'a pas de signification particulière (la simulation, basée sur les équations de Takagi-Taupin, fournit une courbe  $I(\theta)$  intégrée, monocouche par monocouche, sur toute l'épaisseur de la structure).

D'autres effets plus subtils influencent les profils. Ce sont surtout les dislocations et les fluctuations de périodes qui provoquent l'élargissement des pics satellites sans affecter les intensités intégrées, et les rugosités d'interfaces (interfaces non abruptes) ou la qualité cristalline intrinsèque des couches qui affecte plus ou moins les intensités des satellites. La modulation du facteur de structure (fluctuations de composition) peut produire également une asymétrie dans les intensités de ces pics de part et d'autres du pic d'ordre 0. Tous ces effets peuvent être plus ou moins pris en compte dans les simulations.

Les profils spectraux des échantillons 4.3, 7.3, 12 et 21% sont présentés figure III.10 avec, en superposition, le profil simulé qui concorde le mieux en position



*Figure III. 10 : Profils spectraux DDX et simulation des superréseaux*

*4.3 (a), 7.3 (b), 12 (c) et 21% (d).*

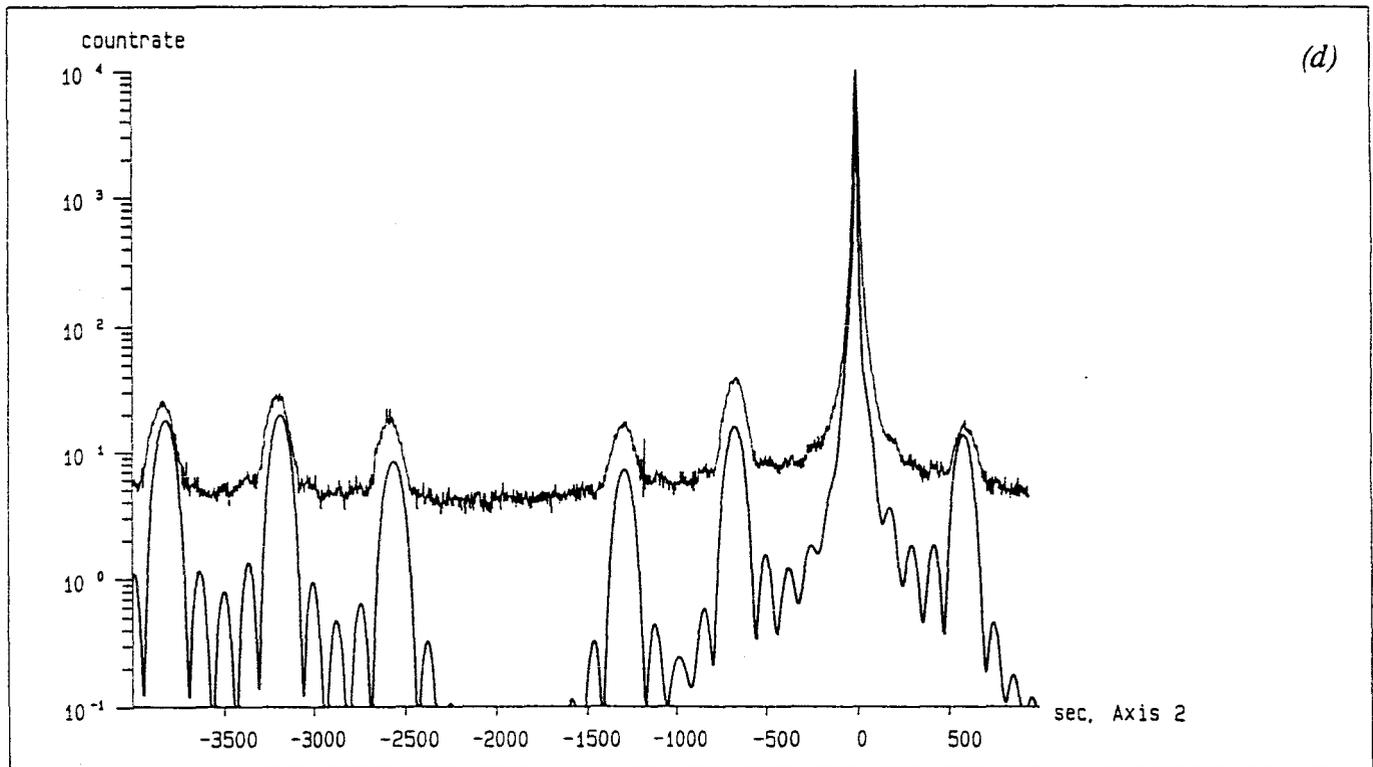
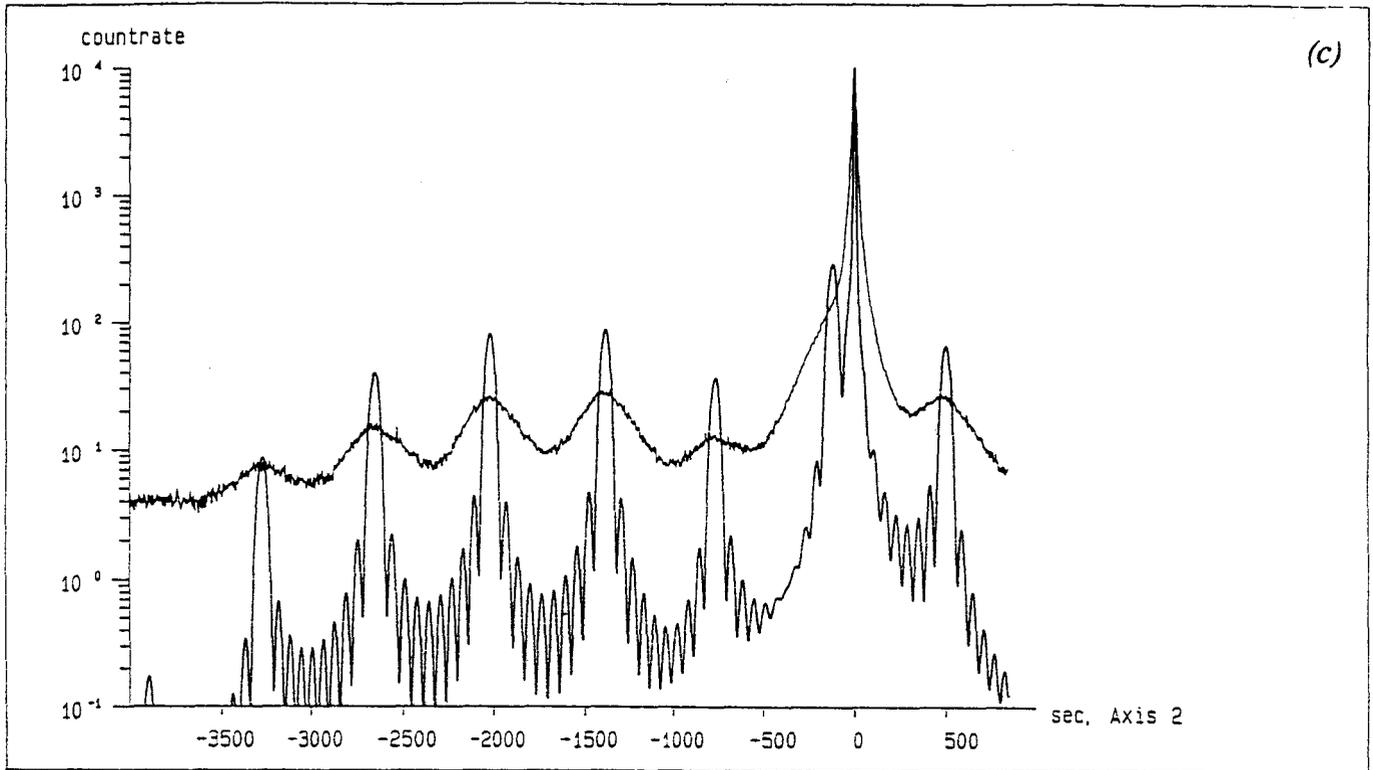


Figure III.10 : Profils spectraux DDX et simulation des superréseaux

4.3 (a), 7.3 (b), 12 (c) et 21% (d).

angulaire et en intensité des satellites. Dans ces figures les positions angulaires du pic substrat dans le profil réel et dans le profil simulé ont été arbitrairement fixées à 0'', et les maxima d'intensité de ces pics ont été fixés à 10000 c/s. Il n'a pas été tenu compte, dans les simulations, des facteurs potentiels d'élargissement des raies.

Le tableau III.5 présente les résultats numériques extraits des profils expérimentaux et de leur exploitation.

*Tableau III.5 : Résultats numériques extraits des profils DDX.*

	4.3	7.3	12	13	16	21
$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$ (ppm)	1875	3292	5685	5738	7063	9774
* $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{//}^{\alpha, \beta}$ (ppm)	11 - 0	45 - 75	--	42 -	205 -	0 - 28
$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{R}$ (ppm)	985	1758	2990	3015	3704	5123
$\hat{x}$	0.014	0.024	0.041	0.042	0.052	0.071
* $R^{\alpha, \beta}$ (%)	1.1 - 0	2.5 - 4.2	--	1.4 -	5.5 -	0 - 0.5
$x$ (%)	4.31	7.3	12.2	12.8	15.8	20.6
Période C (nm)	29.16	30.63	30.0	29.8	35.7	30.15
$\varepsilon_{//1} \text{ GaAs}$ ( $10^{-4}$ )	0.11 - 0	0.43 - 0.73	--	0.42 -	0.2 -	0 - 0.26
$\varepsilon_{//2} \text{ GaInAs}$ ( $10^{-2}$ )	-0.308	-0.52	-0.87	-0.91	-1.12	-1.454

\* Les notations  $\alpha$  et  $\beta$  sont relatives aux deux directions  $\langle 110 \rangle$  du plan d'interface.

L'échantillon à 4.3%, le moins contraint, présente un excellent accord entre l'expérience et la simulation pour un  $x$  de 4.31% et un taux de relaxation extrêmement faible, voisin de  $3 \cdot 10^{-3}$  en moyenne. Ce taux correspond en principe au début de la nucléation de dislocations de misfit. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec ceux obtenus par Y. Cordier par photoluminescence basse température et par microscopie

électronique par transmission. Les largeurs à mi-hauteur des satellites sont faibles indiquant une bonne qualité des interfaces.

On remarquera le très bon accord entre profil expérimental et simulé également obtenu avec l'échantillon à 7.3%. L'accord est un peu moins bon sur les intensités des satellites, dénotant vraisemblablement la présence de fluctuations. Dans les deux cas, la qualité du spectre expérimental est limitée par le bruit de fond du détecteur qui, bien que très faible ( $\approx 2$  à  $3$  c/s), noie en partie les signaux des satellites. Dans les deux cas également, les observations métallographiques de surface en contraste interférentiel Nomarsky n'ont pas permis de déceler la présence caractéristique des marches de surface (mismatch) associées à la propagation par glissement des dislocations de désadaptation de réseau. Les dislocations effectivement vues dans l'échantillon 4.3% par microscopie électronique [9] ne sont pas en densité suffisante pour être perceptibles par microscopie optique.

Les échantillons à 12 et 13% ont montré des spectres expérimentaux larges et surtout pratiquement inexploitable en réflexions asymétriques (224) pour la détermination des composantes  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{//}$ . La figure III.10(c) montre également que le critère de meilleur ajustement ne s'applique que partiellement, les intensités absolues des satellites n'étant pas respectées. On peut incriminer ici la largeur particulièrement importante des satellites associée probablement à une mauvaise qualité intrinsèque des matériaux, en volume et aux interfaces. L'examen des surfaces de ces deux échantillons a révélé dans le cas de l'échantillon à 12% la présence d'un réseau léger de dislocations de misfit, et pas de réseau dans le cas de l'échantillon à 13%. Il n'y a donc pas pour ces compositions de relation directe a priori entre l'élargissement des pics et la présence de dislocations. L'expérience ne permet pas ici d'atteindre un taux de relaxation  $R$  moyen. On peut cependant estimer une borne inférieure pour la quantité  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_R$  dans la mesure où la contribution des quantités  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{//}$  dans l'équation III.39 est faible par rapport à

celle de la quantité  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\perp$ , modulée par le coefficient de Poisson  $\nu$ . Les compositions  $x$  données dans ces deux cas sont déduites des simulations. Elles ne sont pas affectées par le mauvais ajustage des intensités. Il est à noter que dans toutes ces simulations, la faiblesse du taux de relaxation  $R$  nous a conduit à prendre une valeur nulle. La valeur  $x$  donnée est donc légèrement entachée d'une erreur qui découle de ce  $R$  nul.

Dans le cas de l'échantillon à 16%, nous avons curieusement obtenu un excellent ajustement entre profil expérimental et profil simulé. Comme dans le cas précédent cependant, la détermination de  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{//}$  n'a pas été rendue possible dans l'une des deux directions  $\langle 110 \rangle$ . Ceci est visiblement à rattacher à une densité importante de misfit observée en surface de cet échantillon et de distribution très anisotrope. D'autres analyses ont été réalisées sur cet échantillon, en particulier en photoluminescence à basse température où l'élargissement de la raie traduit un début de relaxation des contraintes, c'est-à-dire la présence de dislocations. Ceci corrobore également les résultats obtenus en Raman qui, en plus de la relaxation à la base du superréseau, suggèrent des interfaces rugueuses.

De façon surprenante et inexplicée, pour le superréseau de composition 21%, toutes les méthodes de caractérisation employées convergent vers un matériau de très bonne qualité malgré la forte teneur en Indium. La microscopie optique ne révèle pas de dislocations, en accord avec un taux de relaxation  $R$  pratiquement nul. La microscopie électronique en transmission effectuée sur cet échantillon (figure III.4) a montré des interfaces lisses à l'échelle de quelques nanomètres) et une faible densité homogène de dislocations ( $\approx 10^5/\text{cm}^2$ ) effectivement localisées à la base du superréseau. Cette très faible densité fournit une limite inférieure pour laquelle les marches de glissement en surface ne sont pas visibles par microscopie optique. Le profil simulé (figure III.10(d)) n'est pas tout à fait conforme au profil expérimental pour ce qui concerne l'ajustement de certains satellites, en position et en intensités absolues. Ceci laisse incriminer des fluctuations de périodes, mais aussi un bruit de fond anormalement élevé du détecteur,

non pris en compte dans la simulation.

Les valeurs des déformations  $\varepsilon_{//}$  pour les matériaux GaAs et GaInAs, déduites de ces résultats, sont données en bas du tableau III.5. Elles sont tirées des équations III.32 et III.33. Elles supposent, pour les déterminer, de connaître le taux de relaxation  $R$ . Ainsi que le montre le tableau, ce taux reste faible, voire nul, dans les cas où il a pu être déterminé. Il est généralement anisotrope dans les deux directions  $\langle 110 \rangle$ , pour les raisons déjà évoquées. La correction due à  $R$  dans l'expression de  $\varepsilon_{//2}$  (équation III.32) est pratiquement négligeable devant le premier terme (facteur 100). Les superréseaux se comportent, de ce point de vue, comme s'ils étaient parfaitement pseudomorphiques.

### III.3. Conclusion

La comparaison des résultats relatifs à la détermination du taux de déformation  $\varepsilon_{//}$  des couches des superréseaux, obtenus par spectrométrie Raman et DDX, fait apparaître un bon accord pour les couches composées de l'alliage GaInAs et de nettes divergences pour celles constituées de GaAs.

Les désaccords obtenus par ces deux méthodes d'analyse complémentaires peuvent s'expliquer à l'aide des remarques suivantes. On peut noter tout d'abord que ces deux méthodes sont basées sur des principes physiques différents. La double diffraction des rayons X caractérise le superréseau comme une couche de composition  $x$  moyenne et de désadaptation de maille  $\varepsilon_{//m}$  moyen par rapport au substrat alors que la spectrométrie Raman accède directement aux valeurs des déformations de chaque type de couches. Par ailleurs, l'analyse Raman est ponctuelle ( $10 \mu\text{m}^2$ ) et se limite à quelques dizaines de nanomètres de profondeur tandis que la DDX intègre une intensité moyenne sur une surface relativement importante (plusieurs  $\text{mm}^2$ ) et sur toute l'épaisseur du superréseau. L'inconvénient de la taille de sonde peut être diminué en effectuant de nombreuses mesures Raman sur un même échantillon et en moyennant les résultats ainsi obtenus.

D'autre part, la détermination du taux de relaxation  $R$  présente, en DDX, une double difficulté à la fois dans l'estimation expérimentale à partir du déplacement des

raies mesuré dans les réflexions asymétriques, et dans l'estimation simulée où l'effet dû à R compense l'effet d'un déplacement de pic proportionnel à la composition. De plus, l'incertitude sur la détermination du taux de déformation  $\varepsilon_{//}$  est encore plus grande dans le cas d'un superréseau contraint où le passage des grandeurs moyennes (attachées au superréseau moyen) aux grandeurs de chaque couche est très dépendant de R.

Enfin, les déterminations Raman du taux de déformation sont basées sur la mesure de la fréquence d'une raie unique, qui représente la superposition des signaux des deux types de couches du superréseau dans le cas de l'association GaAs/GaInAs. Le fait de ne pas résoudre les deux modes, qui ne sont pas forcément parfaitement ramenés à la même fréquence par les effets de la contrainte, induit certainement une erreur dans la valeur de  $\varepsilon_{//}$ . De plus, le calcul développé pour exploiter les mesures de spectrométrie Raman nécessite la connaissance exacte de la composition des couches analysées, or, celle-ci peut différer de façon significative de la composition déduite des conditions de la croissance, surtout pour de faibles taux d'Indium. La détermination de la composition reste délicate dans le cas des structures contraintes.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] B. JUSSERAND, M. CARDONA, *Light Scattering in Solid V*, chap 3, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [2] B.DOBSON, P.A. TAYLOR  
*Appl. Phys. Lett.* 49(11), 642 (1986)
- [3] R. PEOPLE, J.C. BEAN  
*Appl. Phys. Lett.* 47(3), 322 (1985)
- [4] J.W. MATTHEWS, S. MADER, T.B. LIGHT  
*J. Appl. Phys.* 41(9), 3800 (1970)
- [5] GOURLEY and al.  
*Appl. Phys. Lett.* 52(5), 377 (1988)
- [6] J.W. MATTHEWS, A.E. BLAKESLEE  
*J. of Crystal Growth* 27, 118 (1974)  
32, 265 (1976)
- [7] C. HERBEAUX  
Thèse de doctorat, Lille (1990)
- [8] R. HULL, J.C. BEAN, F. CERDEIRA, A.T. FIORY, J.M. GIBSON  
*Appl. Phys. Lett.* 48(1), 56 (1986)
- [9] Y. CORDIER  
Thèse de doctorat, Lille (1992)
- [10] B.A. WEINSTEIN, M. CARDONA  
*Phys. Rev. B* 5, 3120 (1972)
- [11] F. CERDEIRA, C.J. BUCHNAUER, F.H. POLLAK, M. CARDONA  
*Phys. Rev. B* 5, 580 (1972)

- [12] P. WICKBOLDT, E. ANASTASSAKIS, R. SAUER, M. CARDONA  
Phys. Rev. B 35, 1362 (1987)
- [13] E. ANASTASSAKIS, A. PINCZUK, E. BURNSTEIN, F.H. POLLAK,  
M. CARDONA  
Solid State Comm. 8, 133 (1970)
- [14] H.Q. HOU, L.J. WANG, R.M. TANG, J.M. ZHOU  
Phys. Rev. B 42(5), 2926 (1990)
- [15] B.A. WEINSTEIN, R. ZALLEN, Light Scattering in Solid IV, chap 8  
Springer-Verlag, Berlin (1984)
- [16] K. AOKI, E. ANASTASSAKIS, M. CARDONA  
Phys. Rev. B 30, 681 (1984)
- [17] A.K. SOOD, J. MENENDEZ, M. CARDONA, K. PLOOG  
Phys. Rev. Lett. 54(19), 2115 (1985)
- [18] A.K. SOOD, J. MENENDEZ, M. CARDONA, K. PLOOG  
Phys. Rev. Lett. 54(19), 2111 (1985)
- [19] D.J. OLEGO, K. SHAHZAD, D.A. CAMMACK, H. CORNELISSEN  
Phys. Rev. B 38(8), 5554 (1988)
- [20] D.J. LOCKWOOD, M.W.C. DHARMA-WARDANA, J.M. BARIBEAU  
D.C. HOUGHTON  
Phys. Rev. B 35, 2243 (1987)
- [21] B. JUSSERAND, F. ALEXANDRE, D. PAQUET, G. LE ROUX  
Appl. Phys. Lett. 47(3), 301 (1985)
- [22] C. COLVARD, T.A. GANT, M.V. KLEIN, R. MERLIN, R. FISHER,  
H. MORKOC, A.C. GOSSARD  
Phys. Rev. B 31(4), 2080 (1985)

- [23] U.D. VENKATESWARAN, T. BURNETT, L.J. CUI, M. LI,  
B.A. WEINSTEIN, H.M. KIM, C.R. WIE, K. ELCESS, C.G. FONSTAD,  
C. MAILHIOT  
Phys. Rev. B 42(5), 3100 (1990)
- [24] F. IIKAWA, F. CERDEIRA, C. VASQUEZ-LOPEZ, P. MOTISUKE,  
A.P. ROTH, R.A. MASUT  
Solid State Comm. 68(2), 211 (1988)
- [25] D.J. LOCKWOOD, M.W.C. DHARMA-WARDANA, W.T. MOORE,  
R.L.S. DEVINE  
Appl. Phys. Lett. 51(5), 361 (1987)
- [26] F. CERDEIRA, A. PINCZUK, J.C. BEAN, B. BATLOGG, B.A. WILSON  
Appl. Phys. Lett. 45(10), 1138 (1984)
- [27] M. NAKAYAMA, K. KUBOTA, H. KATO, N. SANO  
Solid State Comm. 51(5), 343 (1984)
- [28] S. YAMAZAKI, A. USHIROKAWA, T. KATODA  
J. Appl. Phys. 51 (7), 3722 (1980)



## **CHAPITRE IV**

### **APPLICATION A L'ANALYSE DES TRANSISTORS EN FONCTIONNEMENT**

## INTRODUCTION

Le développement des TEGFET (Two dimensional Electron Gas Field Effect Transistor) AlInAs/GaInAs/InP répond aux besoins croissants de composants discrets capables de fournir un courant commandé important et un temps de transit dans la zone active le plus faible possible en vue d'applications hyperfréquences. Cette filière présente de nombreux avantages au niveau des performances électriques mais les matériaux et la complexité des structures rendent la réalisation des composants très délicate.

Ce chapitre présente le suivi de la réalisation de transistors TEGFET encore appelés HEMT (High Electron Mobility Transistor) par analyse Raman afin de contrôler non seulement la qualité des couches épitaxiées mais aussi de détecter les perturbations induites par les opérations technologiques. On espère ainsi obtenir une meilleure compréhension des problèmes observés durant la réalisation des composants et apporter peut-être une amélioration de la procédure technologique par corrélation avec les résultats électriques des transistors.

La première partie de ce chapitre est consacrée d'abord à la présentation de la structure d'un transistor HEMT. Le rôle de chaque couche de l'hétérostructure ainsi que le fonctionnement des transistors sont rapidement expliqués. Les différentes structures étudiées soit contraintes soit adaptées en maille sont ensuite décrites.

La deuxième partie présente les spectres Raman des hétérostructures non traitées. Ceux-ci servent de références lors de l'analyse des spectres Raman enregistrés sur les hétérostructures après les opérations technologiques de réalisation des composants.

La troisième partie est consacrée d'abord à la description des processus technologiques utilisés. Puis, une étude détaillée de l'influence des opérations technologiques est effectuée à partir des spectres obtenus par microanalyse Raman sur les composants réalisés. Certains résultats de caractérisation par spectrométrie Raman sur un transistor en fonctionnement sont aussi présentés et corrélés aux caractérisations électriques de ces derniers.

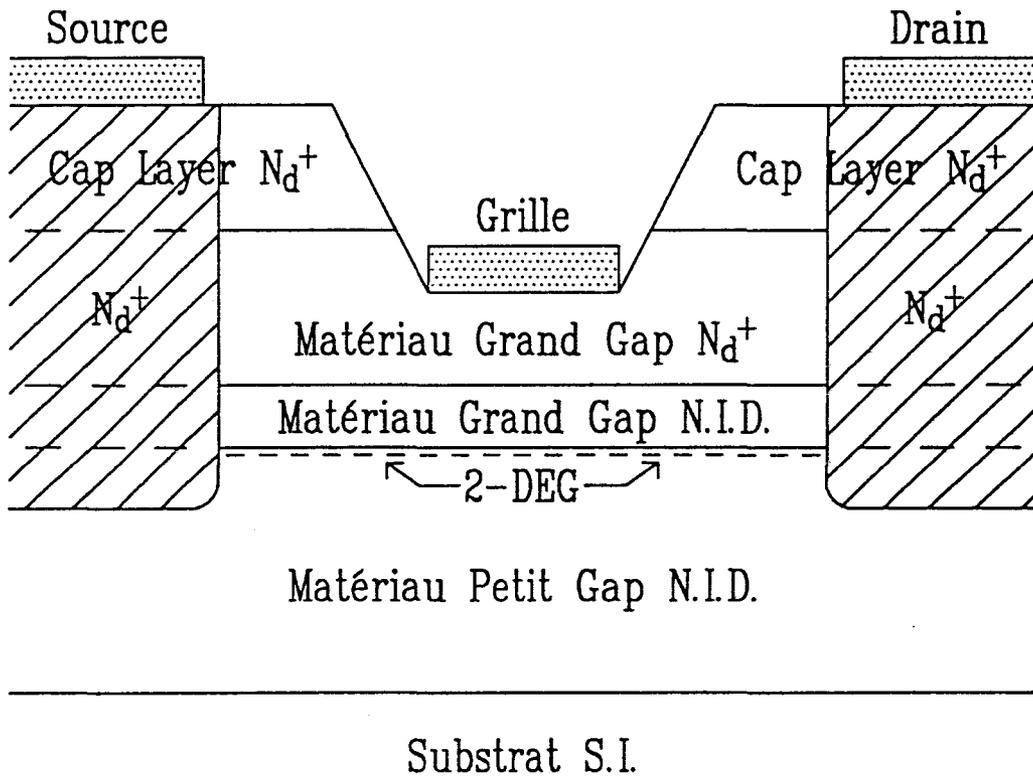


Figure IV.1 : Structure de base du HEMT.

## I. PRESENTATION DES HETEROSTRUCTURES HEMT

### I.1. Présentation du HEMT

La structure de base du HEMT AlInAs/GaInAs/InP est présentée figure IV.1. Elle est constituée essentiellement de deux matériaux de nature différente et de trois contacts métalliques qui permettent de contrôler le courant circulant dans la structure.

La couche superficielle très fortement dopée de GaInAs (appelée "Cap Layer") sert à la fabrication des deux contacts ohmiques Source et Drain. Elle permet de réduire les résistances d'accès et d'améliorer les résistances de contact. Son niveau de dopage est limité par la tenue en inverse de la structure.

La couche de matériau à grand gap, AlInAs, fortement dopée a pour rôle de fournir les électrons libres à la structure. De plus, elle reçoit le contact redresseur Schottky de grille, après réalisation du "recess" par attaque du cap layer. Une couche d'AlInAs non intentionnellement dopée de faible épaisseur peut être intercalée entre la couche de surface et le matériau fortement dopé à grand gap afin d'obtenir une meilleure barrière de Schottky.

On trouve ensuite une couche de matériau à grand gap n.i.d. appelée espaceur. Son rôle est d'accroître la séparation spatiale entre électrons et impuretés, et donc de réduire les interactions à distance électrons-impuretés.

La couche suivante, constituée d'un matériau à petit gap GaInAs non intentionnellement dopé, est la plus importante dans la mesure où elle reçoit le gaz bidimensionnel d'électrons, et assure en grande partie la conduction du courant. C'est la couche active du transistor.

Une couche tampon AlInAs n.i.d. permet de réduire l'injection des porteurs vers le substrat semi-isolant qui sert de support à la structure. Son épaisseur est généralement choisie de façon à pouvoir réaliser les attaques chimiques des mésas d'isolement jusqu'à la couche semi-isolante.

Le principe de fonctionnement du HEMT est basé sur la modulation de la conductance entre les deux contacts ohmiques Source et Drain, par l'action électrostatique d'une électrode de commande, dénommée Grille. La variation de cette conductance est proportionnelle au nombre de porteurs libres dans le semi-conducteur, et donc au courant entre la source et le drain.

Dans le cas du HEMT, la juxtaposition d'un matériau à grand gap et d'un matériau à petit gap implique la création d'une discontinuité de bande de conduction à l'interface entre les deux matériaux qui permet la séparation spatiale des impuretés donneuses et des électrons libres. En effet, les électrons de la couche dopée transfèrent vers le matériau à petit gap, pour y former une couche d'accumulation. Ces porteurs accumulés à l'interface dans un matériau non intentionnellement dopé ne sont plus soumis aux interactions avec les impuretés ionisées, et peuvent alors atteindre des vitesses importantes.

A l'équilibre, les électrons qui constituent la couche d'accumulation à l'interface du canal ont un mouvement quasi-bidimensionnel, ce qui signifie que ces électrons peuvent se déplacer uniquement dans un plan parallèle à celui de l'hétérojonction. L'énergie cinétique dans la direction transverse est quantifiée et ne peut prendre qu'une suite discrète de valeurs. Les électrons qui transfèrent du matériau à grand gap vers celui à petit gap s'accumulent dans le puits, de largeur très faible, de l'ordre de 10 nm, où leur mouvement est régi par la mécanique quantique.

Dans cette structure, l'application d'une différence de potentiel entre les contacts de drain et de source induit un champ électrique accélérateur parallèle au plan de l'interface, et entraîne un mouvement de dérive des porteurs. Cependant, le courant ainsi transporté est dû, non seulement aux porteurs accumulés à l'hétérojonction, mais aussi à ceux qui sont restés dans la couche supérieure fortement dopée. Afin d'éviter une conduction dans cette couche dopée et de bénéficier pleinement du transport dans la couche intrinsèque, il convient de désalter totalement la couche supérieure par le

potentiel de grille. Ainsi, la commande de grille agit directement sur les porteurs accumulés à l'interface.

Afin d'améliorer les performances hautes fréquences des HEMT, il convient d'utiliser des structures à grille courte, associées à des matériaux présentant de bonnes mobilités, tel que GaInAs, de façon à réduire le temps de transit entre la source et le drain. Il est alors possible d'utiliser pour le canal soit du GaInAs adapté en maille à taux d'Indium égal à 53% soit un matériau désadapté en maille permettant d'obtenir une discontinuité de bande de conduction plus importante et présentant une meilleure mobilité des électrons. Ainsi sont apparues des couches de GaInAs à un taux d'Indium supérieur à 53%. En effet, l'épaisseur faible du canal, inférieure à l'épaisseur critique, permet la croissance d'un matériau de bonne qualité malgré les contraintes liées au désaccord de maille. Certaines équipes ont même réalisé des structures possédant un canal en InAs [1].

## **I.2. Présentation des hétérostructures utilisées**

Les hétérostructures analysées ont été fournies d'une part par l'Ecole Centrale de Lyon dans le cadre du contrat DRET 91/113, financé par la Direction des Recherches et Essais Techniques, et d'autre part par la société Picogiga. Dans les deux cas, ce sont des structures de HEMT AlInAs/GaInAs/InP épitaxiées par jets moléculaires sur substrat InP semi-isolant (001).

Les plaquettes provenant de Lyon, répertoriées sous la dénomination ECL1 à ECL4, sont présentées figure IV.2. Leur structure est identique mises à part l'épaisseur et la composition du canal GaInAs. Les couches ECL2 et ECL3 ont une composition de canal de 65% d'Indium au lieu de 53%. Ces structures pseudomorphiques ont pour objet de vérifier si les dégradations de mobilité dues à la contrainte de désadaptation de maille l'emportent sur l'amélioration de mobilité liée à l'augmentation du taux d'Indium.

La structure des couches provenant de Picogiga, Picogiga 1 et 2, donnée figure IV.2, est proche de celle de plaquettes étudiées dans la thèse de P. Bourel [1], elles-mêmes épitaxiées par Picogiga. Les transistors réalisés sur ces couches ont donné

Picogiga1			Picogiga2		
5 nm	GaInAs	410 <sup>18</sup>	5 nm	GaInAs	310 <sup>18</sup>
22 nm	AlInAs	n.i.d.	22 nm	AlInAs	n.i.d.
11 nm	AlInAs	510 <sup>18</sup>	11 nm	AlInAs	6.510 <sup>18</sup>
3.5 nm	AlInAs	n.i.d.	3.5 nm	AlInAs	n.i.d.
60 nm	GaInAs	n.i.d.	60 nm	GaInAs	n.i.d.
75 nm	AlInAs	n.i.d.	100 nm	AlInAs	n.i.d.
InP S.I.			InP S.I.		
ECL4			ECL4		
7 nm	GaInAs	410 <sup>18</sup>	7 nm	GaInAs	210 <sup>18</sup>
25 nm	AlInAs	n.i.d.	25 nm	AlInAs	n.i.d.
12 nm	AlInAs	n (?)	12 nm	AlInAs	210 <sup>18</sup>
5 nm	AlInAs	n.i.d.	5 nm	AlInAs	n.i.d.
a	Ga <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> As	n.i.d.	10 nm	GaInAs	n.i.d.
400 nm	AlInAs	n.i.d.	400 nm	AlInAs	n.i.d.
InP S.I.			InP S.I.		

ECL1 a=15 nm, x=53%

ECL2 a=15 nm, x=65%

ECL3 a=30 nm, x=65%

*Figure IV.2 : Structure des couches Picogiga et ECL.*

d'excellentes performances électriques, telles que des transconductances supérieures à 1000 mS/mm, des fréquences de coupure voisines de 120 GHz et des gains élevés. La structure des deux couches est identique mais les niveaux de dopage du cap layer et de la couche réservoir diffèrent un peu. Ces épitaxies servent de référence du point de vue de la qualité des couches étudiées.

Le potentiel de surface de GaInAs à 53% d'Indium est de -0.3 V [2]. Pour un niveau de dopage de  $4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , la zone désertée est de 3 nm. La fine couche de surface de GaInAs fortement dopé est alors partiellement désertée par les porteurs libres à cause du potentiel de surface. Par ailleurs, dans la structure épitaxiée, une partie des électrons du réservoir AlInAs ont transféré dans le puits de potentiel du canal. La couche de GaInAs à l'interface contient donc des électrons même sans l'application d'un potentiel de grille.

## **II. CARACTERISATION RAMAN DES HETEROSTRUCTURES NON PROCESSEES**

Les spectres Raman ont été enregistrés en macroanalyse sur un spectromètre monocanal. Le faisceau laser est focalisé par une lentille sur la surface de l'hétérostructure. Le signal diffusé provient d'une surface d'environ  $10 \mu\text{m}^2$ .

La profondeur de pénétration est difficilement calculable de façon précise étant donnée l'alternance des matériaux. Sachant que la profondeur de pénétration est de 50 nm dans GaInAs et de 100 nm dans AlInAs à 514.5 nm, on estime cependant que la longueur d'onde utilisée permet de visualiser les signaux diffusés par une épaisseur de 60 nm environ.

### **II.1. Spectres Raman des hétérostructures Picogiga**

Les spectres Raman des hétérostructures sont présentés figure IV.3. Les raies observées sont composées des signaux diffusés par les différentes couches de GaInAs et

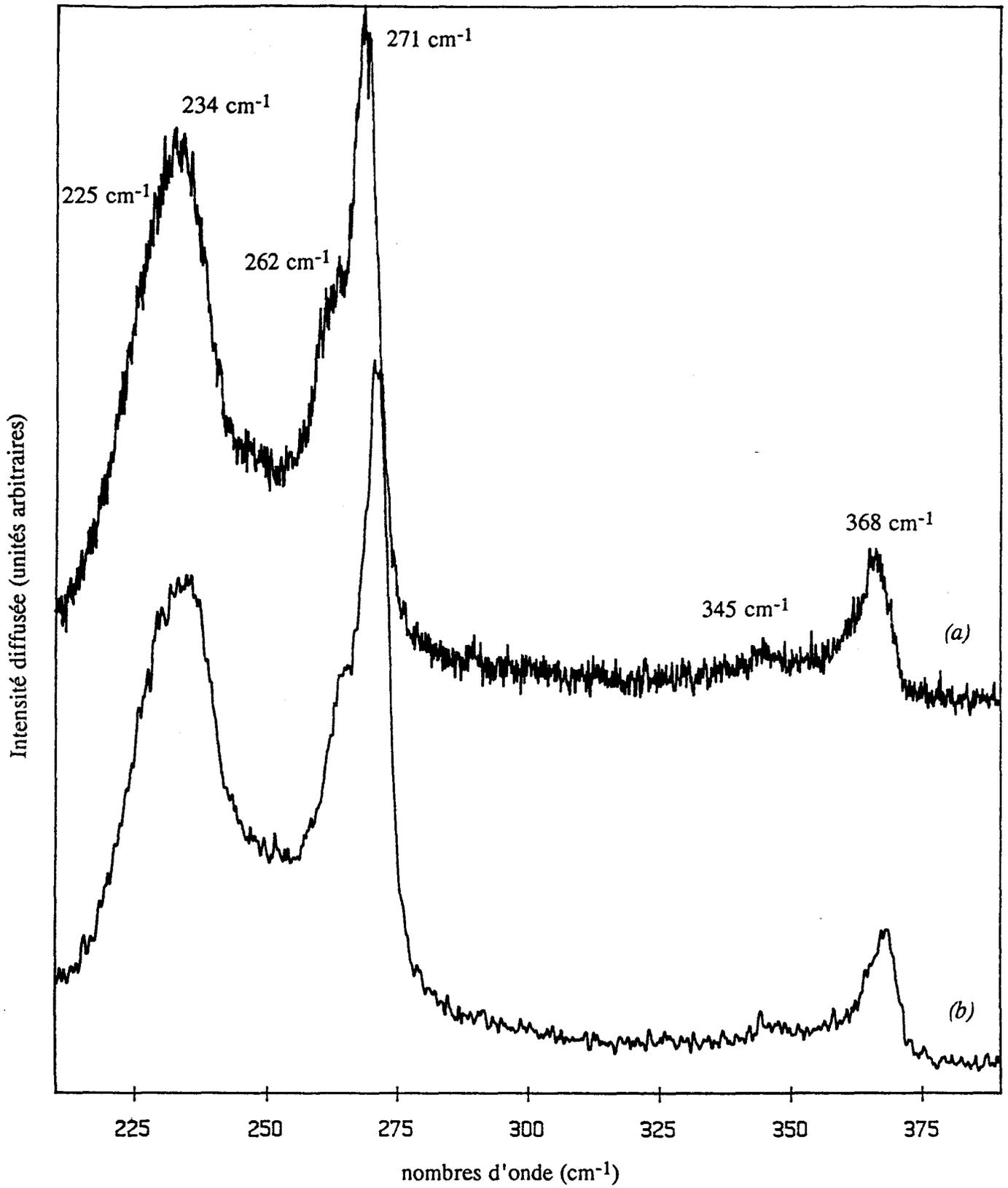


Figure IV.3 : Spectres Raman des couches Picogiga1 (a) et Picogiga2 (b).

d'AlInAs. Compte tenu de l'épaisseur du canal (60 nm), on peut considérer que le faisceau laser ne pénètre pas dans l'hétérostructure au delà de cette couche. Le signal observé sur les spectres des hétérostructures est alors représentatif de la couche de surface, des couches d'AlInAs non intentionnellement dopées, du réservoir AlInAs et d'une partie du canal GaInAs n.i.d.

Une observation rapide des spectres met en évidence trois groupes de raies. Le premier groupe composé de deux modes de fréquence 368 et 345  $\text{cm}^{-1}$  se reportent aux modes de type AlAs dans AlInAs. Ils sont représentatifs uniquement des couches d'AlInAs. Le second groupe composé des modes de fréquence 271 et 262  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux modes de type GaAs dans GaInAs. Ils sont représentatifs des couches GaInAs de l'épitaxie. Enfin, une raie large à 234  $\text{cm}^{-1}$  est associée aux modes de type InAs provenant des deux matériaux.

Si l'on effectue une analyse approfondie des spectres, il est possible d'obtenir des informations plus précises explicitées dans les paragraphes suivants.

La largeur du mode InAs s'explique par la proximité des deux modes de type InAs dans AlInAs et GaInAs, mais sa dissymétrie vers les basses fréquences correspond aux effets du dopage observés sur les deux matériaux en volume. La forme de ce mode signifie la présence de porteurs libres dans la structure mais ne permet pas de les localiser dans telle ou telle couche.

Le mode LO-GaAs à 271  $\text{cm}^{-1}$  est le plus intense. Cette forte intensité pourrait s'expliquer par le fait que la première couche sondée est une couche de GaInAs. Toutefois, nous avons analysé au chapitre II une couche d'AlInAs dopé n dotée d'une couche de surface de 7 nm de GaInAs. Le signal de cette couche est nettement plus faible que celui observé sur le spectre de l'hétérostructure HEMT. Dès lors l'intensité du mode LO-GaAs s'explique par l'addition d'un signal diffusé provenant du canal GaInAs à celui diffusé par la couche de surface. Par ailleurs, le mode LO-GaAs présente aussi un épaulement vers les basses fréquences. Ce dernier est associé au mode  $L^-$  de couplage du mode LO-GaAs avec les plasmons. Son intensité semble trop importante pour être

uniquement attribuée au cap layer partiellement déserté. Cet épaulement traduit alors peut-être un dopage dans le canal GaInAs par transfert des porteurs libres du réservoir. Par ailleurs, le fait que les porteurs libres n'ont pas transféré en totalité dans le canal confirme la nécessité d'appliquer un potentiel de grille pour que les électrons se trouvent en totalité dans le canal.

La couche Picogiga2 a un cap layer moins dopé que celui de la couche Picogiga1. La couche désertée en surface est plus large, environ 3.5 nm. Par conséquent, le mode LO-GaAs non couplé est plus intense sur ce spectre que sur celui de Picogiga1.

La raie à  $345 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode  $L^-$  de couplage entre phonons et plasmon dans AlInAs. Malgré le niveau de dopage important de la couche réservoir d'AlInAs, les modes couplés sont relativement faibles en intensité. En effet, la proportion de matériau AlInAs dopé est d'un tiers. Les effets du dopage sont atténués par le signal provenant des couches d'AlInAs non dopé. Cependant, le rapport des intensités des raies  $L^-$  et LO, obtenues par décomposition des spectres, est nettement supérieur à celui mesuré dans le cas d'une épitaxie d'AlInAs n.i.d., attestant de la présence de porteurs libres dans le réservoir AlInAs. Par ailleurs, l'élargissement du mode LO-AlAs dans les basses fréquences peut être attribué à la présence du mode TO de type AlAs comme nous avons pu le constater sur les spectres d'épitaxies d'AlInAs au second chapitre. La couche Picogiga2, qui a un réservoir plus dopé que la couche Picogiga1, présente un épaulement à  $345 \text{ cm}^{-1}$  plus marqué du mode de type AlAs attestant que les porteurs libres de la couche réservoir n'ont pas transféré en totalité vers le canal GaInAs.

Nous avons tenté d'enregistrer les spectres de ces couches dans le domaine des hautes fréquences afin d'observer les modes de couplage  $L^+$  et d'estimer ainsi la densité de porteurs dans les couches AlInAs ou de GaInAs. Malheureusement, le signal des modes  $L^+$  semble absorbé par les couches supérieures de la structure car nous n'avons pas observé de modes  $L^+$  entre  $400$  et  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse Raman de ces hétérostructures permet de visualiser les couches jusqu'au canal GaInAs. Elle nous donne des informations globales quant au dopage des

couches sans permettre dans un premier temps de localiser les porteurs libres ou d'accéder à leur densité. Ces premiers résultats servent de référence pour l'analyse des structures après réalisation technologique de composants.

## II.2. Spectres Raman des hétérostructures ECL

Les couches ECL1, ECL2 et ECL3 ont été analysées dans des conditions expérimentales les plus proches possibles afin d'observer les effets de la contrainte de désadaptation de maille entre le canal et les autres couches.

### II.2.1. Spectres des couches ECL1 et ECL4 adaptées en maille

Les spectres de ces couches sont rassemblés figure IV.4. On observe sur le spectre Raman de la couche ECL1 les trois raies correspondant aux matériaux AlInAs et GaInAs. Les variations en intensité de ces trois signaux par rapport aux spectres des couches provenant de Picogiga s'expliquent par les différences des épaisseurs des couches. La forte intensité des deux raies AlInAs comparées au mode LO-GaAs est reliée à l'augmentation globale de l'épaisseur des différentes couches d'AlInAs de 5.5 nm. L'épaisseur du cap layer, 7 nm, est la même que celle de la couche de GaInAs n.i.d. déposée sur l'échantillon d'AlInAs dopé n analysé au chapitre II. L'intensité importante du signal GaInAs sur le spectre du HEMT ne s'explique que par l'addition des signaux du cap layer et du canal. Ainsi, malgré l'augmentation des épaisseurs des couches d'AlInAs et du cap layer, le canal peut tout de même être analysé par diffusion Raman.

Les raies se rapportant au matériau AlInAs sont plus fines que celles observées dans le cas des couches fournies par Picogiga. Cette finesse peut s'expliquer par l'absence de modes de couplage liés au dopage qui peut signifier que le matériau AlInAs n'est pas très dopé ou encore que les électrons ont déserté la couche réservoir. Par ailleurs, le mode LO-GaAs de l'alliage GaInAs est lui aussi relativement fin. Cependant, l'élargissement à la base de la raie indique toutefois la présence d'un faible mode de couplage.

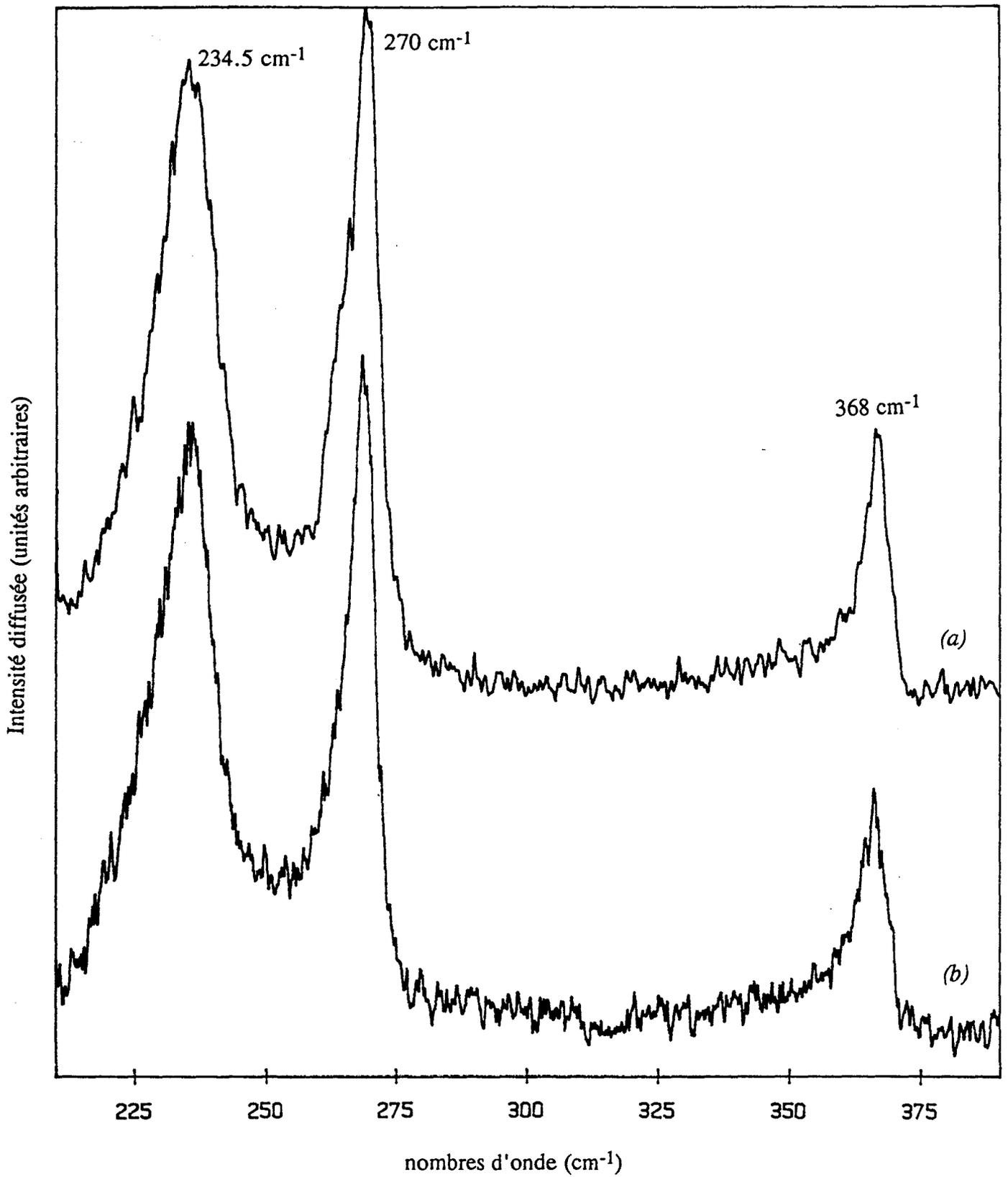


Figure IV.4 : Spectres Raman des couches adaptées en maille ECL1 (a) et ECL4 (b).

La structure hétéroépitaxiée semble donc faiblement dopée. Ce faible niveau de dopage peut être relié aux problèmes rencontrés par les épitaxieurs lors de la mesure du dopage de la couche réservoir AlInAs.

La couche ECL4 a la même structure que la couche précédente hormis l'épaisseur du canal GaInAs (10 nm) et le niveau de dopage du cap layer à  $210^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Le niveau de dopage du réservoir AlInAs a pu être mesuré et est de  $210^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Le spectre Raman du premier ordre de cette hétéroépitaxie est présenté figure IV.4. Les raies observées ressemblent à celles du spectre de la plaquette ECL1 en ce qui concerne les intensités et les positions en fréquence. Cependant, les effets du dopage sont très peu intenses (finesse des raies LO-InAs, -AlAs et -GaAs, absence de mode à  $345 \text{ cm}^{-1}$ ) en accord avec les faibles niveaux de donneurs annoncés.

### *II.2.2. Spectres des couches pseudomorphiques ECL2 et ECL3*

Les spectres de ces couches sont présentés figure IV.5.

La couche ECL2 a une structure identique à celle de la couche ECL1 hormis la composition du GaInAs dans le canal qui est de 65% d'Indium. Dans cette structure pseudomorphique, la maille cristalline du GaInAs du canal se déforme afin d'adopter le pas de réseau de l'InP dans le plan de la croissance. La désadaptation de maille entre le substrat InP et le GaInAs à 65% d'Indium de la couche active est de 0.8%. La connaissance de cette valeur permet de calculer théoriquement le décalage en fréquence des raies Raman. La compression de la maille du GaInAs dans le plan de la croissance se traduit, en spectroscopie Raman, par un déplacement des raies du matériau vers les hautes fréquences proportionnel à la déformation des couches. Le calcul de ce déplacement en fréquence nécessite la valeur des fréquences des modes du matériau à 65% d'Indium hors contrainte qui sont déterminées grâce aux formules d'Emura données au chapitre II. Ce calcul positionne théoriquement le mode LO-GaAs à  $264.2 \text{ cm}^{-1}$ . Par

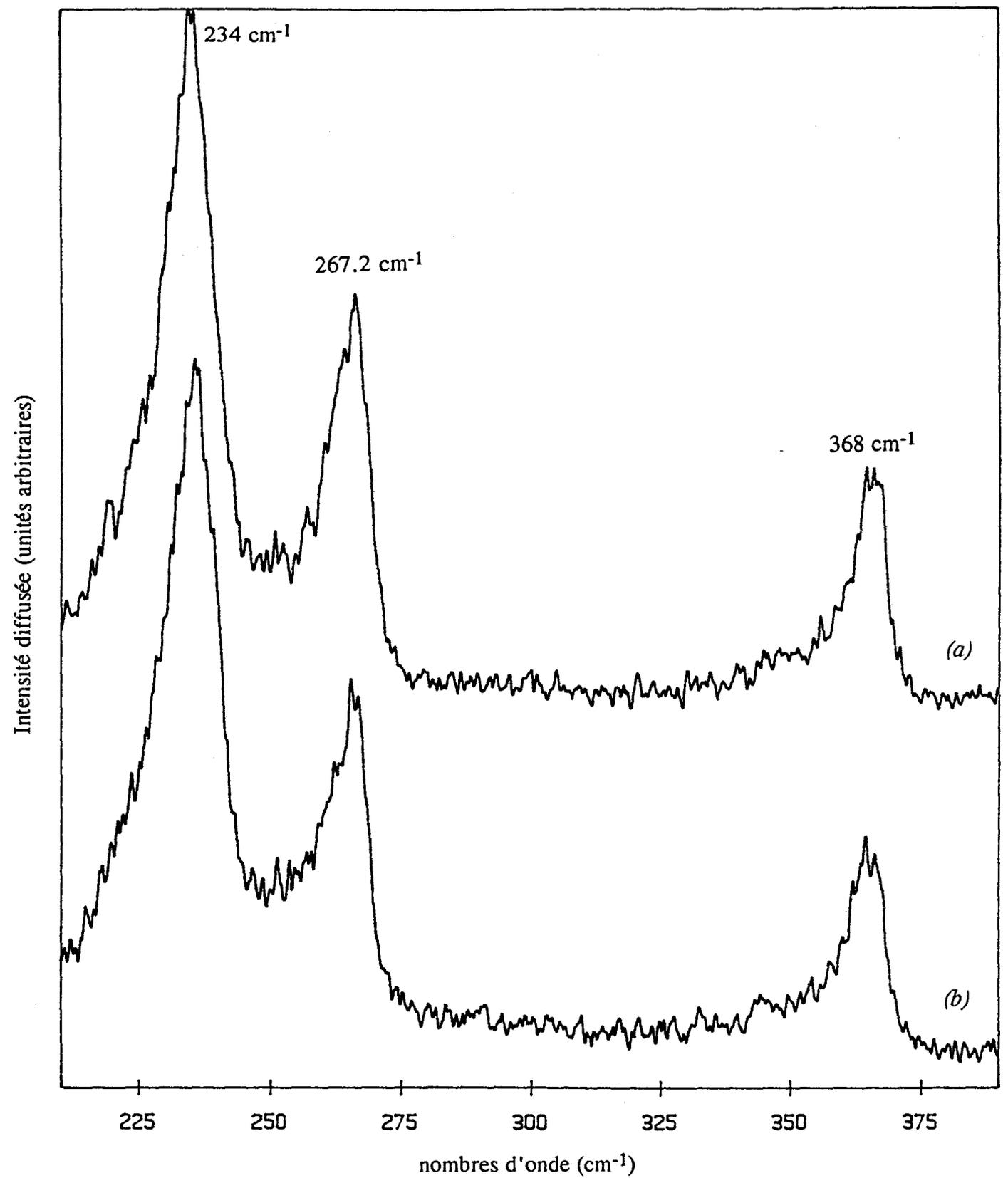


Figure IV.5 : Spectres Raman des couches pseudomorphiques ECL2 (a) et ECL3 (b).

ailleurs, le décalage Raman  $\Delta\omega$  induit par la déformation de la maille s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -\beta\varepsilon \quad (\text{IV.1})$$

avec  $\omega_0 = 264.2 \text{ cm}^{-1}$ , fréquence du mode hors contrainte,

$\varepsilon = 0.8\%$ , la désadaptation en maille,

et  $\beta = 1.605$ , un paramètre dépendant du matériau.

Dans ce cas, le décalage théorique  $\Delta\omega$  entre la raie hors contrainte et la raie du matériau déformé est de  $3.4 \text{ cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences. Si on suppose le canal GaInAs parfaitement contraint, le signal Raman de cette couche doit être positionné à  $267.6 \text{ cm}^{-1}$ . Cette hypothèse doit être vérifiée puisque l'épaisseur du canal de  $15 \text{ nm}$  est inférieure à l'épaisseur critique menant à la relaxation des contraintes pour  $0.8\%$  de désadaptation de maille [3].

L'observation du spectre expérimental montre tout d'abord que le mode LO de type GaAs est situé à  $267.2 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, cette raie LO-GaAs contient aussi le signal de la couche de surface GaInAs 53% qui, lui, n'est pas décalé en fréquence et reste à  $270 \text{ cm}^{-1}$ . Ce mode n'apparaît pas clairement. La raie observée englobe les deux signaux et le mode provenant du canal contraint semble plus intense puisque le sommet de la raie se trouve nettement décalé vers les basses fréquences. On peut ainsi obtenir une mesure de la contrainte présente dans le canal. Aux erreurs expérimentales près, le sommet de la raie est à la valeur attendue dans l'hypothèse pseudomorphique. Ainsi, le canal GaInAs semble parfaitement contraint et d'une bonne qualité cristalline.

Par ailleurs, l'importante diminution en intensité du mode LO-GaAs est à relier à la teneur en Indium du canal. En effet, l'augmentation du pourcentage d'Indium dans l'alliage GaInAs entraîne une variation des fréquences mais aussi des intensités des modes de type GaAs et InAs. Yamazaki et al. [4] ont calculé l'évolution des intensités de ces deux types de mode dans  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  en fonction de la composition  $x$ . Les courbes sont reportées figure II.15. On remarque sur cette figure que l'intensité du mode LO-

InAs augmente fortement entre 53 et 65% alors que dans le même temps le mode LO-GaAs diminue nettement en intensité. Ces variations d'intensité des deux modes se traduisent, sur le spectre de la structure HEMT, par la diminution du mode LO-GaAs par rapport au mode LO-InAs et une augmentation du mode LO-InAs par rapport au mode LO-AlAs.

Le mode LO-GaAs présente un important élargissement de sa base vers les basses fréquences. Nous l'attribuons au dopage des couches GaInAs qui se traduit par un mode  $L^-$  vers  $260 \text{ cm}^{-1}$ .

Le mode de type LO-InAs est relativement fin sur le spectre de ECL2. On associe ce résultat à l'absence de modes de couplage entre LO-InAs dans AlInAs et les plasmons. Si on rapproche ce fait de l'élargissement du mode LO-GaAs, on en déduit que les électrons présents dans l'hétérostructure ont transféré dans le canal. Comparés au spectre des structures adaptées en maille, le spectre de cette couche pseudomorphique semble indiquer un meilleur confinement des électrons à l'interface du canal et des couches d'AlInAs, en accord avec l'augmentation de discontinuité de bande de conduction liée au taux d'Indium du canal.

Enfin, la raie LO-AlAs qui provient uniquement des couches d'AlInAs est arrondie. Cette altération reflète peut-être une perturbation de la qualité cristalline des couches AlInAs causée par le canal contraint.

La structure du HEMT ECL2 semble être de qualité cristalline proche de celle de la structure ECL1, adaptée en maille sur InP. Les mesures Raman de la fréquence du mode LO de type GaAs indiquent que les contraintes de désadaptation de maille ne sont pas relaxées et que la couche du canal est pseudomorphique. L'observation de l'épaule en basses fréquences du mode GaAs dans l'alliage GaInAs montre aussi un meilleur transfert des électrons dans le canal à 65% d'Indium. Ce type de structure peut, a priori, donner des composants microélectroniques de qualité similaire aux structures adaptées en maille mais aux performances électriques accrues.

Le spectre de la structure ECL3 est très semblable à celui de ECL2. L'augmentation d'épaisseur du canal à 65% d'Indium ne perturbe pas la qualité cristalline de la couche car ne semble pas conduire à la relaxation des contraintes. On retrouve donc, aux erreurs expérimentales près, les mêmes fréquences et intensités relatives pour les trois différents groupes de raies.

En résumé, l'analyse Raman macroscopique a permis de qualifier les structures épitaxiées réalisées pour la fabrication de HEMT. Elle a porté sur les couches AlInAs et GaInAs jusqu'au canal. Les raies observées et leur intensité relative sont conformes aux caractéristiques d'épaisseur déterminées à partir des conditions de la croissance. La comparaison des raies décomposées avec celles des matériaux AlInAs et GaInAs dopés et non dopés, en volume, permet de détecter la présence ou non de porteurs libres dans la structure. Ainsi les couches provenant de l'ECL présentent de faibles effets liés au dopage. La possibilité d'analyser les couches jusqu'au canal donne une estimation du degré de déformation présent dans le canal GaInAs des épitaxies pseudomorphiques.

### **III. REALISATION TECHNOLOGIQUE**

#### **III.1. Premiers essais : choix de la procédure technologique**

Les premiers essais de réalisations technologiques d'échelles de résistances et de transistors HEMT de motif "test" et de motif "en cascade" au laboratoire D.H.S. ont permis d'établir une procédure adéquate aux matériaux AlInAs et GaInAs.

Dans le cadre de son DEA, A. Clergeau [5] a testé deux types de contacts ohmiques, Ni/AuGe/Ni et Pd/Ge, sur des couches épaisses de GaInAs dopé. Malgré l'obtention de bonnes résistances de contact, l'utilisation de l'alliage Pd/Ge n'a pas été retenue car le métal réagit à la solution d'attaque chimique du recess et présente une mauvaise détection des contours pour le masqueur électronique. Ainsi, les contacts ohmiques des composants sont réalisés en alliage Ni/AuGe/Ni allié. Les mesures

effectuées sur des couches épaisses de GaInAs donnent des résistances de contact de  $0.03 \Omega \cdot \text{mm}$  et des contacts AuGe/Ni sur des structures HEMT réalisées au LEP ont des résistances d'environ  $0.6 \Omega \cdot \text{mm}$  pour un cap layer de 8 nm de GaInAs dopé à  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Les trois essais décrits ci-après ont été réalisés sur des couches provenant de l'Ecole Centrale de Lyon ou du D.H.S.

Le premier essai de réalisation de transistor à effet de champ [5] a été fait avec une technologie choisie très proche de celle adoptée lors de la réalisation de transistors à effet de champ sur substrat GaAs. Les performances électriques obtenues sont médiocres. Cependant, la structure présente un bon contact Shottky. Sachant que réaliser un contact redresseur sur AlInAs est un point critique, ces premiers essais donnent des résultats encourageants. C'est ainsi que la solution retenue pour la fabrication des contacts redresseurs est le procédé mis au point pour les contacts sur GaAlAs, c'est-à-dire un dépôt de Ti/Pt/Au recuit à  $300^\circ\text{C}$ .

Le contact métallique redresseur est déposé sur la couche d'AlInAs nid. L'attaque chimique qui permet de révéler ce matériau est le point le plus délicat de la technologie des HEMT AlInAs/GaInAs/InP du fait de la faible différence de vitesse d'attaque de GaInAs et d'AlInAs si on utilise une solution d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ . On sait en effet que l'épaisseur d'AlInAs restant affecte directement les performances électriques du composant, ainsi que la valeur de la tension de pincement. Si l'épaisseur de la couche restant après attaque n'est pas bien contrôlée, la couche inférieure fortement dopée peut être atteinte et il apparaît alors un courant de grille relativement important. Les simulations de transistors HEMT effectuées par P. Bourel [2] optimisent l'épaisseur restante d'AlInAs à 7.5 nm. Afin de mieux contrôler la gravure du recess, une solution chimique sélective a finalement été utilisée. Il s'agit d'une solution d'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  et d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans les proportions (1:2). Les vitesses d'attaque résultantes sont de 120 nm/min pour GaInAs 53% et de 2 nm/min pour AlInAs 52%. Cette différence de vitesse d'attaque permet un bon

contrôle du creusement du recess. Toutefois, les structures épitaxiées possèdent une couche d'AlInAs nid surdimensionnée par rapport à l'épaisseur requise pour un fonctionnement optimal du transistor. Il est donc toujours nécessaire de creuser la couche d'AlInAs nid. Etant donnée la faible vitesse d'attaque de la solution d'acide citrique, l'obtention de recess suffisamment profond devient délicate. Cependant cette solution a été maintenue devant la difficulté de contrôle de l'attaque si l'on utilise la solution chimique à base de  $H_3PO_4$ .

Par contre, la solution d'acide phosphorique reste employée pour la réalisation des mésas d'isolement. De façon idéale, le méso doit être creusé jusqu'au substrat semi-isolant InP. Toutefois, les couches tampons d'AlInAs des couches de l'Ecole Centrale de Lyon sont trop épaisses, 400 nm, pour que le méso d'isolement soit réalisé dans l'InP, car les grilles des transistors se cassent lors de la descente des flancs de mésas. L'attaque chimique est donc arrêtée dans les couches AlInAs tampon. Cependant, la réalisation des mésas d'isolement dans l'alliage AlInAs pose un problème de tenue des contacts de grille. En effet, l'AlInAs s'oxyde facilement et rapidement au contact de l'air car il comporte un fort pourcentage d'Aluminium. Les plots de contact adhèrent alors moins bien malgré un décapage effectué juste avant le dépôt dans le bâti d'évaporation.

Le deuxième essai de réalisation de composants a été effectué sur une couche provenant du D.H.S. [6]. Afin d'éviter tout problème d'oxydation de la surface, les plaquettes sont protégées entre chaque étape de la technologie par un dépôt de résine optique. Le recess de grille a été creusé en utilisant la solution d'acide citrique. Les caractéristiques des contacts Shottky, ainsi que les caractéristiques  $I(V_{DS}, V_{GS})$  des transistors ont été relevées. Toutes donnent de très mauvais résultats. Ces performances s'expliquent par un phénomène de fuite du courant au niveau des flancs de méso. En effet, lors de la descente de méso, la grille est en contact avec la couche réservoir d'AlInAs fortement dopée et le gaz bidimensionnel d'électrons.

Le troisième essai est mis au point en tenant compte des constatations effectuées lors des réalisations précédentes [7]. Ainsi, les plaquettes sont résinées entre chaque étape technologique, afin d'éviter toute oxydation potentielle des couches. La réalisation d'une grille en T est envisagée afin de réduire au maximum le courant de fuite au niveau de la montée de grille sur le flanc de méso. Enfin, les résistances Drain-Source ( $R_{DS}$ ) et le courant de saturation ( $I_{sat}$ ) sont mesurés après les différentes étapes technologiques (contacts ohmiques, recess). Ces valeurs permettent d'estimer les performances envisageables à la fin du process et de suivre le creusement du canal de grille (le courant de saturation doit diminuer jusqu'à une certaine valeur du courant qui dépend de la couche et de la taille des contacts ohmiques). Les résultats électriques obtenus sur une plaquette du D.H.S indiquent un bon contact redresseur, une transconductance de 270 mS/mm et l'absence de courant de fuite. Cependant, les transistors de motif "en cascade" ne présentent pas de pincement sur leur caractéristique  $I(V_{DS}, V_{GS})$  alors qu'il est observé au niveau des transistors de motif "test". Une explication peut être trouvée dans la réalisation de l'ouverture de grille en T dans le nitrure de Silicium. Dans le cas des motifs "test", l'ouverture de grille a été faite de telle sorte à fortement dépasser le méso. Il n'y a alors aucune possibilité de fuite latérale, courant contournant la grille. Par contre, en ce qui concerne les transistors de motif "en cascade", l'ouverture de grille est légèrement inférieure à la largeur des mésas afin d'éviter le courant de fuite au niveau des flancs de méso.

### III.2. Réalisation de composants sur les couches Picogiga2 et ECL4

Cette réalisation a été menée en deux étapes.

La première étape a constitué en la réalisation d'échelles de résistances. Une grille semi-transparente en Titane est déposée dans le recess le plus large (20  $\mu\text{m}$ ) afin d'obtenir un transistor de dimensions suffisantes pour effectuer une analyse par spectrométrie Raman des composants. Chaque échelle présente en outre une grille de

0.3  $\mu\text{m}$  de longueur dans le recess le plus étroit (3  $\mu\text{m}$ ) destinée aux mesures des caractéristiques électriques du process.

La deuxième étape est la réalisation de transistors "en cascade" à grille courte hyperfréquences afin d'avoir une mesure des performances des composants et de valider le choix de la technologie.

Il est à noter que les essais technologiques sur les couches pseudomorphiques n'ont pas abouti à des composants présentant des bonnes performances électriques. Il nous sera malheureusement impossible de poursuivre une étude en spectrométrie Raman sur ces couches.

### *III.2.1. Echelles de résistances*

Les étapes technologiques sont effectuées simultanément sur les couches ECL4 et Picogiga2. Les échelles de résistances sont constituées d'une suite de quatre contacts ohmiques dont l'espacement varie de 20 à 3  $\mu\text{m}$ . Elles sont généralement destinées à la détermination de la résistance des contacts ohmiques. Les différentes phases du processus technologique sont les suivantes.

#### Contacts ohmiques

Dépôt de Ni (2 nm)/AuGe (150 nm)/Ni (51 nm) après décapage de la surface par des ions Argon. Les contacts sont recuits 40 secondes à 400°C.

#### Mésa

L'isolation par méssa utilise une solution d'acide phosphorique, d'eau oxygénée et d'eau désionisée. La profondeur d'attaque est de 420 nm pour ECL4 et de 310 nm sur Picogiga2. Le méssa se trouve alors dans la couche tampon d'AlInAs pour l'échantillon ECL4 et dans la couche semi-isolante d'InP dans le cas de la couche Picogiga2.

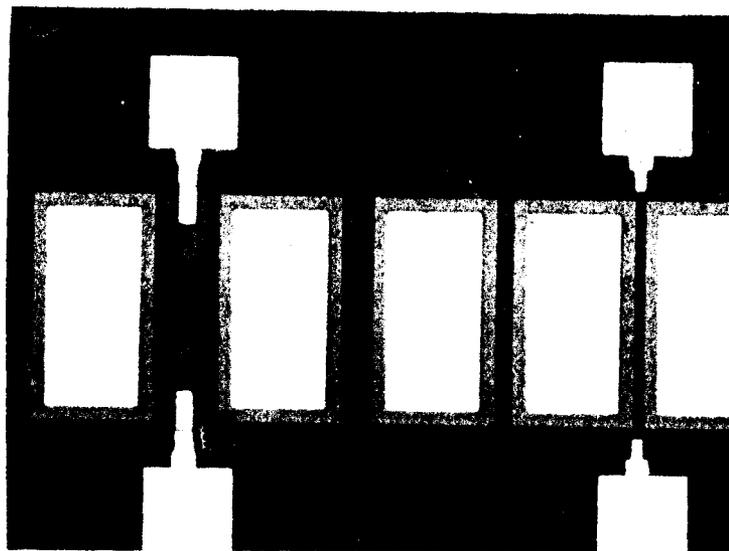
#### Recess

L'attaque du canal de grille est réalisée grâce à la solution d'attaque chimique sélective  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2$  (1:2) durant 30 secondes. Le motif répété sur l'échantillon est

constitué de quatre échelles de résistances identiques. L'une d'elles est protégée de l'attaque du recess. Un premier essai d'attaque sur deux échelles n'a pas abouti à une diminution du courant de saturation entre les plots des contacts ohmiques. Enfin, l'attaque réussit sur la quatrième échelle. On mesure alors une résistance Drain-Source de 25 ohms pour des plots de 75  $\mu\text{m}$  et un courant de saturation de 40 mA pour la plaquette Picogiga2. La couche de l'Ecole Centrale de Lyon présente une résistance Drain-Source de 250 ohms pour le même motif et un courant de saturation très faible de 2 mA. Ce résultat est à rapprocher du fait que le spectre Raman de cette structure présente un très faible niveau de porteurs libres. Ces premiers résultats n'augurent pas de bonnes performances électriques des transistors.

#### Contacts redresseurs semi-transparentes

Les contacts semi-transparentes sont réalisés en vue de l'étude par spectrométrie Raman du composant fini en état de fonctionnement. La grille, de longueur 5  $\mu\text{m}$ , est déposée au centre du recess de 20  $\mu\text{m}$  (figure IV.6). Elle est constituée de 15 nm de Titane recuit à 300°C pendant 20 minutes sous atmosphère d'azote hydrogéné.



*Figure IV.6 : Echelle de résistances en fin de process.*

### Contacts redresseurs classiques

Ils sont destinés à la caractérisation électrique du composant. En effet, la grille transparente très large ne peut donner que de médiocres performances électriques qui ne reflètent pas forcément la qualité de la technologie réalisée. La grille de 0.3  $\mu\text{m}$  de longueur est placée entre les plots séparés de 3  $\mu\text{m}$  de l'échelle de résistance. L'alliage utilisé est Ti/Pt/Au (50 nm/25 nm/300 nm), déposé après décapage par des ions Argon. Le recuit de 300°C pendant 20 minutes est effectué sous atmosphère d'azote hydrogéné afin d'allier les contacts.

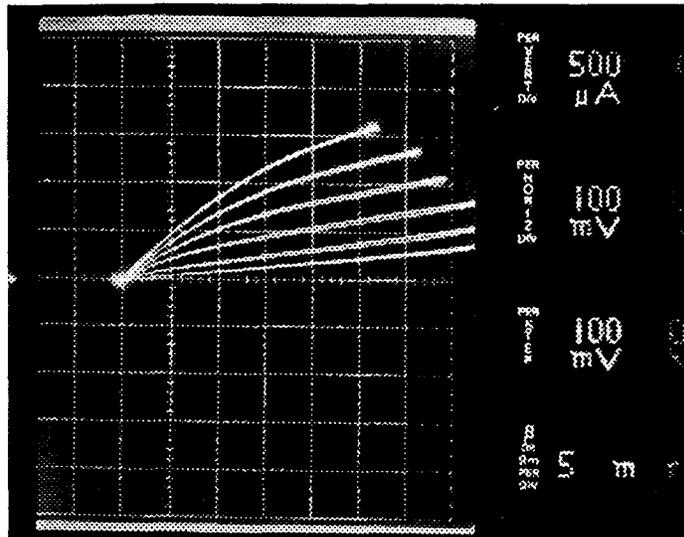
### Passivation

L'ensemble de la plaquette est passivée par un dépôt de 50 nm de nitrure de Silicium.

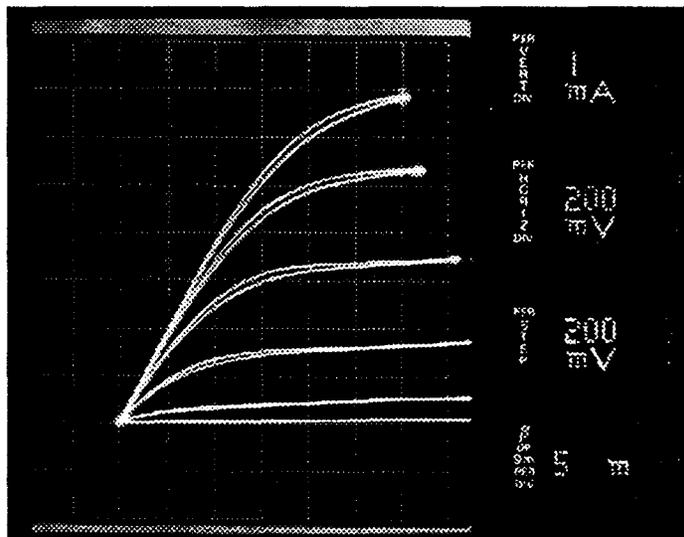
### Plots d'épaississement

Il s'agit d'un dépôt de 40 nm de Titane et de 400 nm d'Or sur les contacts métalliques afin de permettre le câblage éventuel des échelles.

Les composants ainsi réalisés sont caractérisés statiquement. Les mesures des résistances de contact sous quatre pointes donnent des valeurs de 5.7  $\Omega\cdot\text{mm}$  pour la couche de Lyon ECL4 et de 1.38  $\Omega\cdot\text{mm}$  pour celle de Picogiga. La valeur très élevée de la résistance de contact de la couche ECL4 ne laisse espérer aucune performance électrique correcte. Les caractéristiques  $I(V_{\text{DS}}, V_{\text{GS}})$  de variations du courant entre la source et le drain  $I_{\text{DS}}$  en fonction des tensions  $V_{\text{DS}}$ , appliquée entre source et drain, et  $V_{\text{GS}}$ , appliquée entre source et grille, des transistors de grille 0.3  $\mu\text{m}$  montrent que le courant circulant dans la couche ECL4 est extrêmement faible (figure IV.7). Il est à noter qu'il a toujours été observé très peu de courant sur cette plaquette. En effet, même avant la réalisation du recess, on mesurait un courant de saturation n'excédant pas les 2 mA. Par conséquent, la transconductance est également très faible, puisqu'elle est d'environ 40 mS/mm.



(a)



(b)

Figure IV.7 : Caractéristiques  $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$  relevées sur ECL4 (a) et Picogiga2 (b) (grille de  $0.3 \mu\text{m}$  dans un recess de  $3 \mu\text{m}$ ).

Les transistors de la plaquette Picogiga2 présentent de meilleures caractéristiques  $I(V_{DS}, V_{GS})$ . La transconductance mesurée est de 270 mS/mm (figure IV.7).

### III.2.2. Transistors à grille courte

Compte tenu des résultats obtenus sur les échelles de résistances, la plaquette de l'Ecole Centrale de Lyon n'est pas retenue pour la réalisation de transistors à grille courte.

Les étapes de la technologie de fabrication de ces composants sur la couche Picogiga2 sont les mêmes que celles de la réalisation des échelles de résistances en ce qui concerne les contacts ohmiques et le creusement des mésas d'isolation. Le courant maximal mesuré pour un motif de 75  $\mu\text{m}$  est de 100 mA et la résistance de 20 ohms après ces deux premières étapes.

Le contact redresseur est une grille en T. Les opérations technologiques commencent par un dépôt de 100 nm de diélectrique, nitrure de Silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sur la totalité de la plaquette. Un premier masquage permet de définir le bas de la grille. Le nitrure de Silicium est retiré du motif ainsi formé par une gravure ionique réactive utilisant du gaz  $\text{CF}_4$ . L'ouverture de grille dans le nitrure est effectuée par un masqueur électronique et on veille à ce que le bas de la grille corresponde exactement au méso afin d'éliminer tout problème de fuite latérale de courant. La gravure du recess de grille est faite avec la solution sélective d'acide citrique. Le courant maximal est réduit à 20 mA pour une résistance de 40 ohms. Un deuxième masquage définit le haut de la grille en T et les plots de contact. Un dépôt de Ti(50 nm)/Pt(25 nm)/Au(350 nm) par évaporation après décapage de la surface in situ constitue la métallisation de grille. La longueur de la grille ainsi obtenue mesurée par microscopie électronique à balayage est de 0.35  $\mu\text{m}$ . Le recuit d'alliage est de 900 s à 300°C. Pour une tension de grille  $V_{GS}$  nulle, le courant drain-source  $I_{DS}$  est de 20 mA et la résistance drain-source  $R_{DS}$  est de 40 ohms. La transconductance est de 350 mS/mm.

Les opérations suivantes sont la passivation et le dépôt des plots d'épaissement des contacts qui se déroulent comme pour les échelles de résistances.

La figure IV.8 représente des photographies des éléments réalisés sur la plaquette. La figure IV.9 donne le réseau de caractéristiques  $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$  d'où on déduit la valeur de la transconductance.

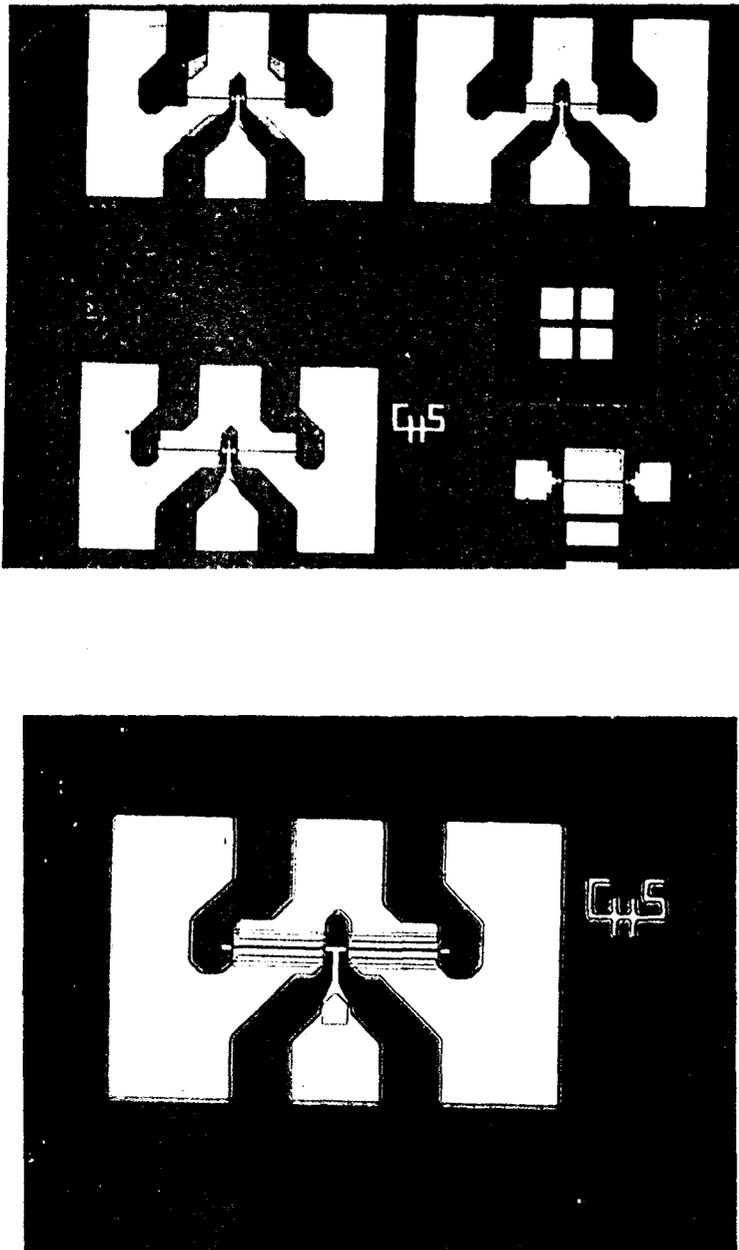
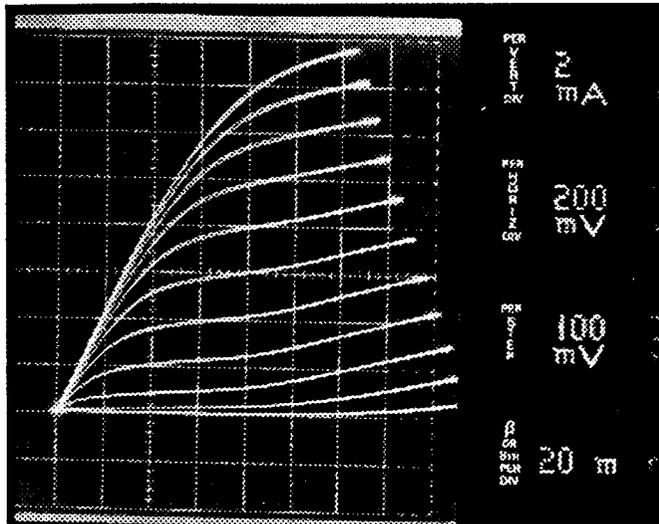


Figure IV.8 : Transistors à grille courte en fin de process.



*Figure IV.9 :Caractéristique  $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$  d'un transistor de la couche Picogiga2 (1x50  $\mu\text{m}$ ).*

#### IV. CARACTERISATION RAMAN DES COMPOSANTS

La caractérisation Raman des composants microélectroniques réalisés nécessite l'utilisation des techniques de microanalyse. Les spectres présentés dans la suite de ce chapitre ont été enregistrés à l'aide du spectromètre Raman XY à détection multicanale et équipé d'un microscope, décrit au premier chapitre.

##### IV.1. Microanalyse : problèmes particuliers

La focalisation de la lumière laser par l'objectif de microscope de grossissement x80 employé lors des analyses entraîne une très forte densité d'énergie arrivant sur l'échantillon (typiquement une dizaine de  $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ ). Les matériaux observés sont très absorbants pour la longueur d'onde 514.5 nm. Leur éclairage au travers de l'objectif de microscope peut alors provoquer un échauffement important indésirable qui se traduit parfois par une brûlure si la puissance du laser est trop élevée. Cet échauffement se manifeste aussi dans le cas de l'alliage GaInAs en volume, particulièrement absorbant, par un décalage en fréquence des raies Raman. Afin d'éviter ce phénomène d'échauffement excessif, la puissance laser arrivant sur l'échantillon est limitée à 3 mW avec les objectifs de grossissement x80 ou x100. La faiblesse des signaux alors diffusés nécessite un détecteur d'une grande sensibilité présentant un très faible bruit interne.

La précision de la détection multicanale est limitée à la dimension spectrale des diodes, qui est de  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  pour le détecteur CCD utilisé. Cette diminution de la précision de pointage en fréquences des raies par rapport à la détection monocanale ne pose pas de problème pour la compréhension des spectres enregistrés mais ne permet pas d'analyse réellement quantitative. La procédure expérimentale débute par le pointage précis de la raie excitatrice, par l'enregistrement du signal Raman d'une plaquette de GaAs non intentionnellement dopé de référence et par la mesure de la fréquence d'une raie parasite laser qui n'est pas toujours parfaitement éliminée par le système de prismes placé sur le trajet du faisceau incident. Ces trois éléments combinés permettent de s'assurer de l'exactitude des fréquences des raies observées.

## IV.2. Spectres des matériaux en volume

Afin de bien comprendre les spectres des hétérostructures enregistrés en analyse microscopique, il est utile de relever les signatures Raman des différents matériaux qui les composent dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons donc réalisé les spectres des couches de GaAs, de GaInAs à 53% et d'AlInAs à 52% non intentionnellement dopés et dopés de type n. Les spectres obtenus, non reportés dans ce travail, présentent les mêmes caractéristiques que ceux enregistrés en macroanalyse.

Le signal du matériau GaAs présente les mêmes caractéristiques qu'il soit enregistré sur le spectromètre monocanal ou multicanal, à savoir un mode LO étroit à  $291.7 \text{ cm}^{-1}$  et un mode TO très faible à  $267 \text{ cm}^{-1}$ .

Il en est de même pour les spectres d'AlInAs n.i.d. et dopés de type n. Seuls les modes de couplage  $L^+$  sont moins intenses dans le cas de la détection multicanale.

Les légères différences remarquées entre spectres de GaInAs n.i.d. du spectromètre RT et ceux du spectromètre XY sont en partie liées au caractère très ponctuel de l'analyse effectuée grâce au microscope. Les spectres enregistrés sur le RT résultent d'un signal moyen provenant d'une zone de  $10 \mu\text{m}^2$  éclairée par le laser alors que l'analyse microscopique s'effectue sur une surface de 1 à  $2 \mu\text{m}^2$ . Par ailleurs, lors des enregistrements des spectres, le signal lumineux est optimisé en jouant sur la focalisation du faisceau incident sur l'échantillon. Le réglage optimal ne correspond pas forcément à la même focalisation sur les deux spectromètres, et ce, d'autant plus que le GaInAs est très absorbant. Ces deux facteurs expliquent les variations d'intensité observées d'un spectromètre à l'autre. Les variations de fréquence des modes sont imputables à l'échauffement inévitable de ce matériau lors des microanalyses. Les effets liés au dopage de type n du GaInAs se traduisent de la même façon que lors de la macroanalyse par une augmentation en intensité du mode LO-InAs, la diminution de celle du mode LO-GaAs et l'apparition de raies de type  $L^-$  et  $L^+$  de couplage entre les modes LO et les plasmons. Le mode  $L^-$  de type GaAs se situe vers  $260 \text{ cm}^{-1}$ . La fréquence du mode  $L^+$  varie en fonction du niveau de dopage. Pour  $n = 1.2510^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,

la raie  $L^+$  apparaît faiblement aux alentours de  $620 \text{ cm}^{-1}$ , et pour  $n = 3.310^{18} \text{ cm}^{-3}$ , le mode est plus intense et se trouve à  $780 \text{ cm}^{-1}$  environ. Les raies larges de faible intensité observées entre  $400$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  sont associées aux modes de la silice. En effet, une lentille est placée sur le trajet du faisceau diffusé et son signal Raman est suffisamment intense par rapport à celui du GaInAs pour être visible sur les spectres enregistrés.

Les spectres des structures Picogiga2 et ECL4 ont aussi été enregistrés sur le spectromètre multicanal afin de servir de référence lors de l'analyse des échelles de résistances. Ils sont présentés figure IV.10.

Les raies larges entre  $450$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  sont associées aux modes de la silice diffusés par la lentille placée sur le trajet du faisceau diffusé comme sur les spectres de GaInAs.

L'allure générale du spectre de la couche Picogiga2 enregistré en microanalyse est semblable à celui obtenu par macroanalyse. Le dopage de l'AlInAs est nettement indiqué par la présence du mode  $L^-$  de couplage à  $345 \text{ cm}^{-1}$ . Le mode LO-GaAs à  $270 \text{ cm}^{-1}$  est accompagné d'une faible raie non résolue, mais qui apparaît lors de la décomposition du spectre à  $260 \text{ cm}^{-1}$ . Cette raie correspond au mode  $L^-$  de couplage du mode LO-GaAs avec les plasmons. Le mode LO-InAs à  $233 \text{ cm}^{-1}$  est élargi par les effets de dopage tant du GaInAs que d'AlInAs. Cette microanalyse de la couche pour HEMT Picogiga2 nous permet les mêmes conclusions que l'analyse macroscopique, c'est-à-dire que la couche réservoir n'est pas totalement désertée de ses électrons.

De même, les analyses macroscopique et microscopique de la couche ECL4 donnent sensiblement les mêmes spectres Raman. Le mode LO-AlAs à  $367 \text{ cm}^{-1}$  ne présente qu'un faible épaulement à  $345 \text{ cm}^{-1}$  en accord avec le faible dopage du réservoir AlInAs ( $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Le mode LO-GaAs à  $270 \text{ cm}^{-1}$  est élargi à sa base vers les basses fréquences par la présence d'un mode  $L^-$  de faible intensité. Le mode LO-InAs est à  $233 \text{ cm}^{-1}$ . Ce spectre Raman reflète la faiblesse du dopage de cette couche.

LASIR/C.N.R.S.  
2. r. H.DUNANT  
94320 THIAIS

---

DILOR  
XY

OPERATOR	NM	EXCITATION (nm)	514.53	SPECT.SLIT WIDTH (cm <sup>-1</sup> )	3.57
DATE	04-21-1993	LASER POW. (mW)	3.00	DETECTOR (nbr of diodes)	1024
SAMPLE	870130	FOREMOND. (cm <sup>-1</sup> )	0450.0	FILTER	oui
GRATING	1800	SPECTRO. (cm <sup>-1</sup> )	450.1	INTEGRATION TIME (s)	300
MODE	MULTICHANNEL	SLIT WIDTH (um)	115	NUMBER OF ACCUMULATIONS	1
REM:					

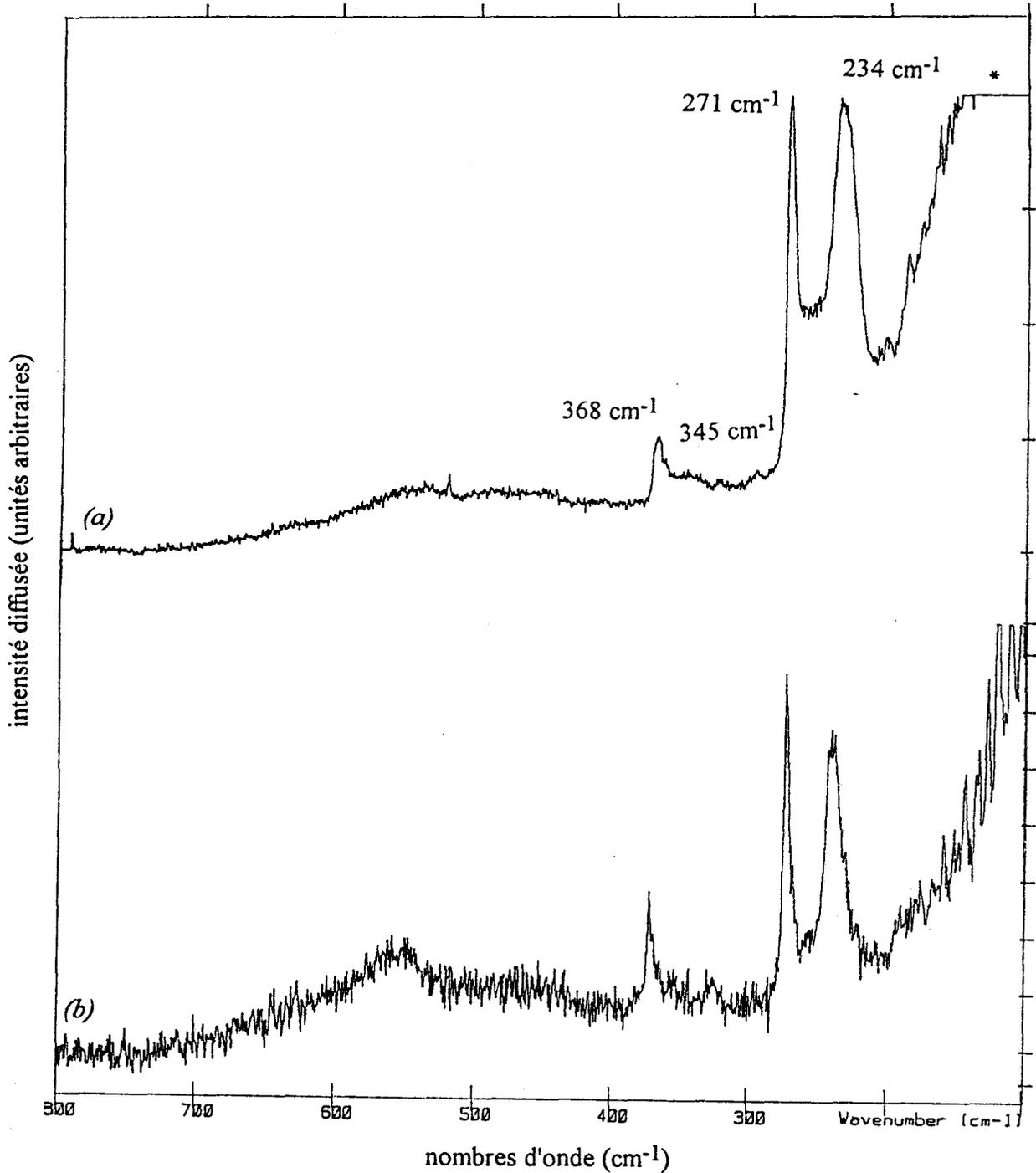


Figure IV.10 : Spectres des couches Picogiga2 (a) et ECL4 (b)

avant process technologique.

\*parasite laser

### IV.3. Caractérisation Raman des échelles de résistances

La microanalyse des couches non processées nous servant de référence, nous allons tenter, par spectrométrie Raman, d'étudier l'influence des opérations technologiques qui ont été effectuées pour la réalisation des échelles de résistances sur les échantillons Picogiga2 et ECL4.

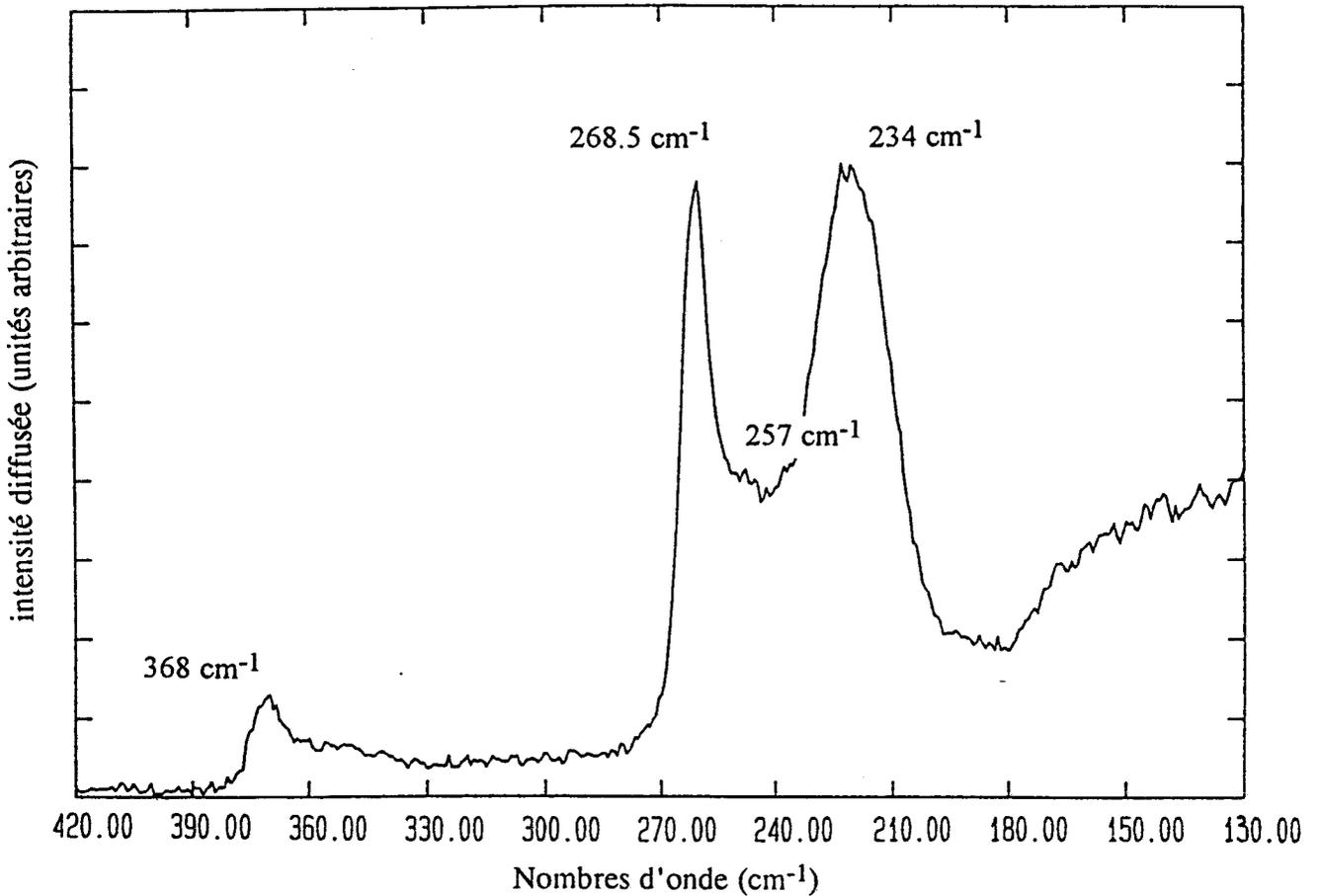
Pour une meilleure comparaison des spectres, les conditions expérimentales d'enregistrement sont sensiblement les mêmes pour toutes les mesures : faisceau laser incident de longueur d'onde 514.5 nm, puissance lumineuse limitée à 3 mW, largeur spectrale des fentes de  $3.57 \text{ cm}^{-1}$ . L'acquisition du signal de diffusion Raman se fait en une seule accumulation de 300 secondes.

Afin de mieux mettre en évidence les différences entre les spectres, nous ne reportons dans la suite que les informations spectrales comprises entre 150 et  $450 \text{ cm}^{-1}$ .

#### IV.3.1. Influence du dépôt de diélectrique

L'une des échelles de résistances du motif n'a pas été recessée. L'espace entre chaque plot de contact ohmique est simplement recouvert de 50 nm de nitrure de Silicium. Cette échelle non attaquée sert de référence interne à l'étude de l'influence des opérations technologiques. Le nitrure de Silicium est transparent à la longueur d'onde laser utilisée et ne présente pas de diffusion Raman dans la gamme de fréquences des matériaux semi-conducteurs que nous étudions.

Des spectres sont enregistrés pour chaque espace entre les contacts ohmiques de l'échelle et, pour les deux plus larges, 20 et 10  $\mu\text{m}$ , plusieurs points sont analysés d'un plot métallique à l'autre. Un exemple de spectre obtenu sur la plaquette Picogiga2 pour un espacement de 20  $\mu\text{m}$  est présenté figure IV.11. Les résultats sont très proches de ceux observés sur la plaquette non processée. Cependant, il faut noter une nette diminution du signal lumineux entre 100 et  $200 \text{ cm}^{-1}$ , non reporté sur le spectre, due à la présence du nitrure de Silicium qui limite la réflexion du faisceau incident à la surface du matériau. Mais l'influence la plus importante du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est le déplacement vers les



*Figure IV.11 : Spectre de la couche Picogiga2 recouverte de 50 nm de  $Si_3N_4$ .*

basses fréquences du mode LO-GaAs. La diminution de la fréquence de ce mode traduit la présence d'une contrainte induite par le dépôt de diélectrique. Le décalage en fréquence d'environ  $2\text{ cm}^{-1}$  de ce mode indique une déformation en tension de  $4 \cdot 10^{-3}$  en surface du matériau. Cette contrainte de surface a déjà été observée dans le cadre d'études spectroscopiques sur des matériaux semi-conducteurs [8,9] et dans le cas particulier de photoconducteurs en GaAs [10]. Cette dernière étude, menée au LASIR, conclut que la présence de cette tension non négligeable à la surface du dispositif n'entraîne que de faibles modifications des performances électriques du composant.

Par ailleurs, on observe un élargissement côté basses fréquences du mode LO-GaAs que l'on peut attribuer à une augmentation du mode de couplage de type  $L^-$  à  $260\text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène, déjà observé sur le matériau GaAs, est à relier à une réduction

de la zone déserte du cap layer associée à une diminution du potentiel de surface provoquée par le dépôt de nitrure de Silicium.

Afin d'établir si la contrainte est homogène à la surface du composant, nous avons enregistré une série de spectres en déplaçant la sonde laser tous les deux micromètres environ dans l'espacement de 20  $\mu\text{m}$ . Aux erreurs expérimentales près, la contrainte semble uniforme entre les deux contacts métalliques contrairement au cas des photoconducteurs en GaAs où la contrainte augmente près des contacts. Par ailleurs, la même expérience, menée dans l'espacement de 10  $\mu\text{m}$ , indique elle aussi une tension uniforme et de même valeur que celle mesurée pour l'espacement de 20  $\mu\text{m}$ .

Seul le signal du cap layer GaInAs est altéré par cette couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les signaux des différentes couches d'AlInAs ne présentent pas de déplacement en fréquence et conservent la même allure que celle observée sur le spectre du matériau non traité. Par ailleurs, le canal GaInAs ne subit pas l'effet de la tension de surface, son signal diffusé ne varie pas en fréquence. La raie, masquée dans le pied de celle du cap layer, apparaît lors de la décomposition.

La même analyse réalisée sur les échelles de résistances fabriquées sur la couche ECL4 donne des résultats tout à fait comparables. Cependant, l'effet de diminution de la zone désertée n'est pas nettement visible. Le niveau de dopage de cette couche est sans doute trop faible pour que l'on puisse visualiser la variation due au dépôt de nitrure sur le spectre Raman.

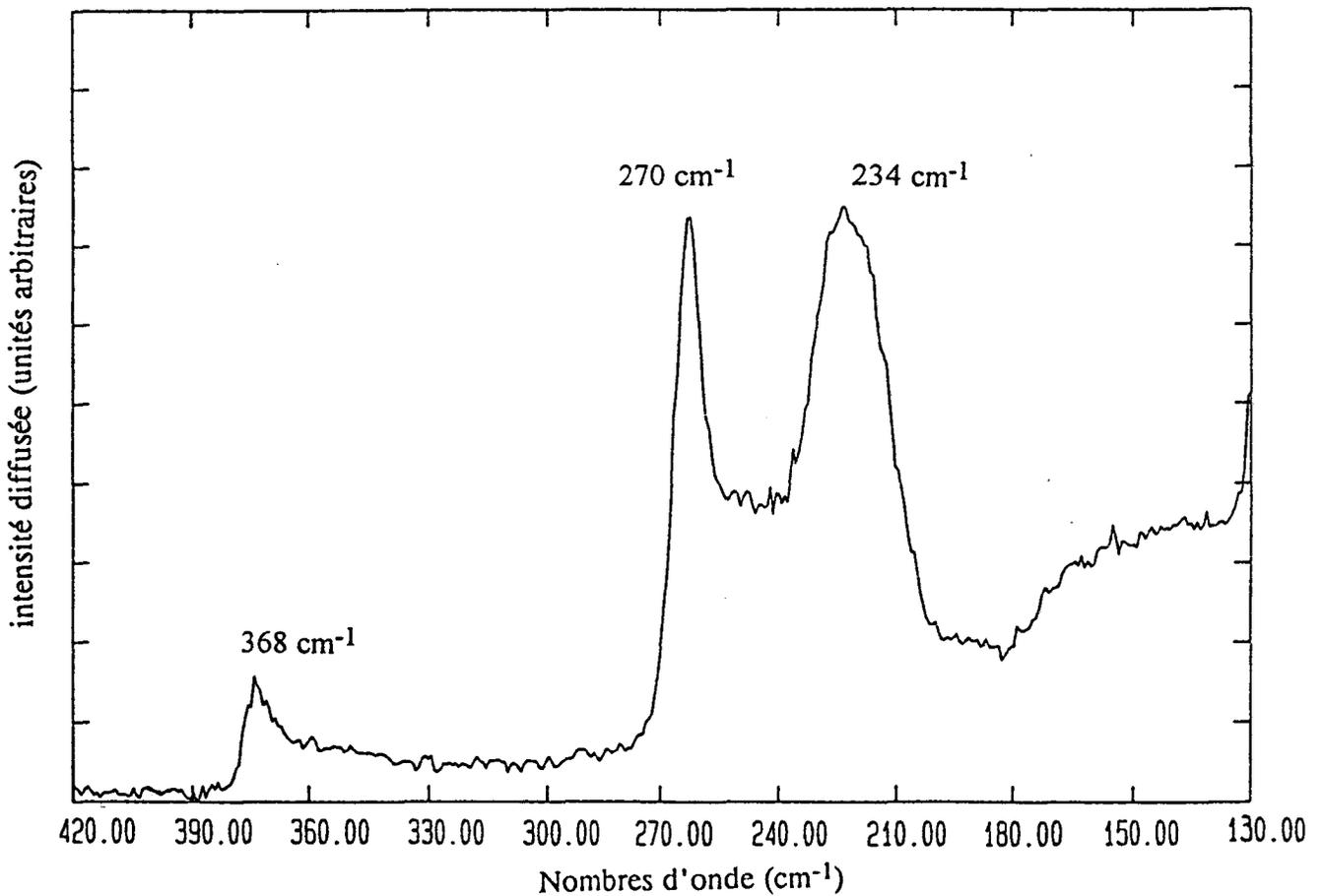
En conclusion, le dépôt de 50 nm de diélectrique entraîne une tension uniforme en surface des échelles de résistances et semble causer une légère diminution de la zone désertée du cap layer GaInAs.

#### *IV.3.2. Analyse du recess*

Le creusement du recess de grille par attaque chimique sélective a été menée en deux temps. Un premier essai sur deux échelles n'a pas abouti à une diminution du

courant suffisante et un deuxième essai sur l'échelle restante du motif a permis la réalisation du transistor à grille semi-transparente.

L'analyse Raman du premier type d'échelles montre qu'effectivement l'attaque chimique n'a pas conduit à la disparition du cap layer et d'une partie de la couche d'AlInAs nid comme attendu selon les temps d'attaque. Un spectre correspondant à une échelle ayant subi cette première attaque est présenté figure IV.12 pour la plaquette Picogiga2. On remarque sa similitude avec le spectre de l'échelle non recessée. Cependant, les effets induits par le dépôt de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ne sont plus présents. En effet, le mode LO-GaAs retrouve la valeur en fréquence observée sur la couche du HEMT non processée. Les spectres de l'analyse réalisée sur les échelles de la plaquette ECL4 donnent les mêmes résultats, c'est-à-dire que l'attaque chimique des couches de surface ne s'est pas faite. Ces observations Raman sont en excellent accord avec les mesures de



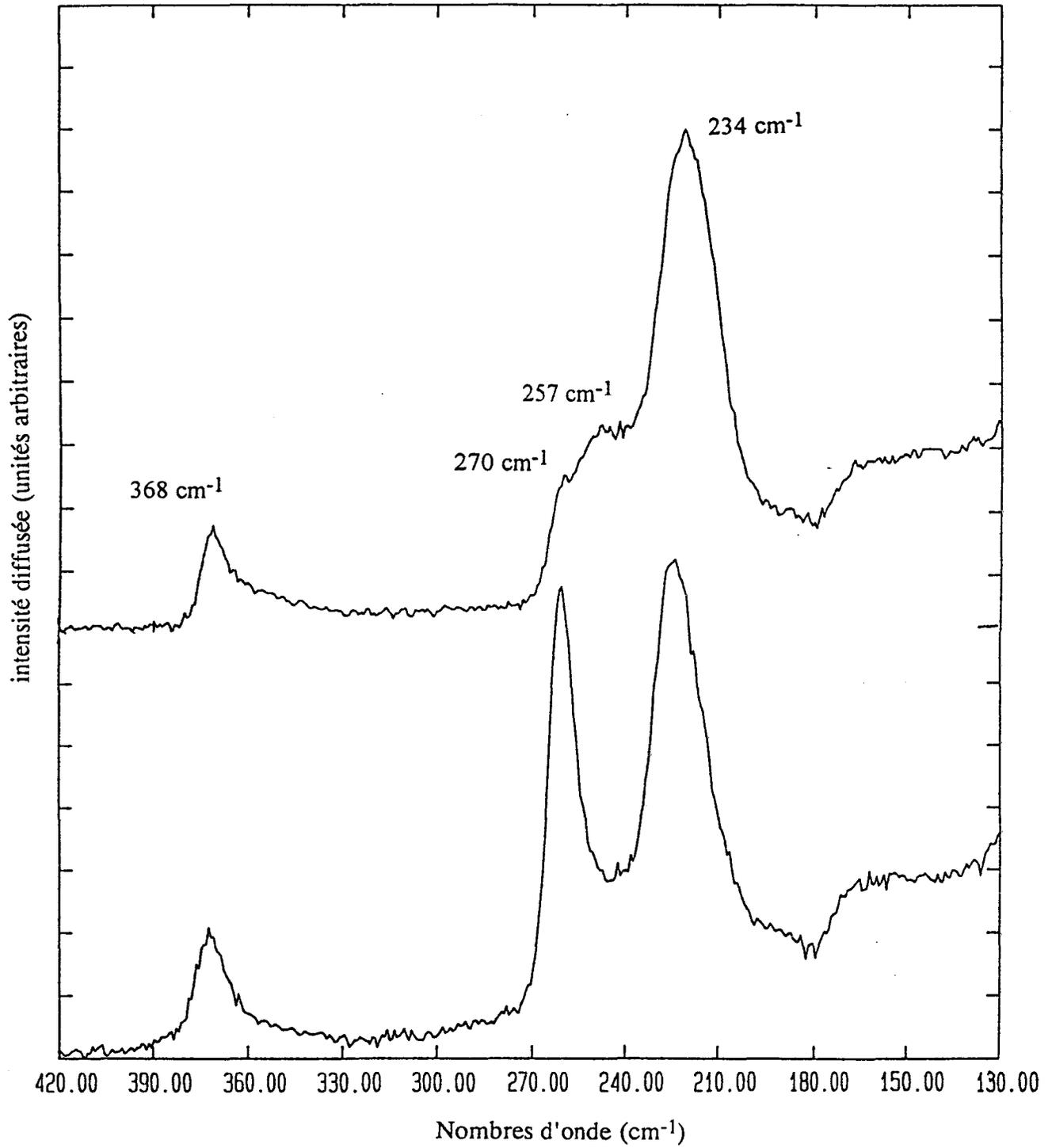
*Figure IV.12 : Spectre d'un recess de 20  $\mu\text{m}$  de la couche Picogiga2 ayant subi le premier essai d'attaque.*

courant drain-source relevées lors de la réalisation des composants. Le courant drain-source n'a pas diminué en fonction du temps d'attaque indiquant l'absence de creusement du recess. Toutefois, nous ne savons pas expliquer l'échec de l'attaque chimique sélective ni l'absence visiblement mesurée de la contrainte liée à la couche de diélectrique.

Les spectres Raman de la série d'échelles de résistances ayant subi le deuxième essai d'attaque chimique sont présentés figure IV.13 pour les deux échantillons, Picogiga2 et ECL4.

On remarque de nets changements dans les intensités des raies diffusées par la couche Picogiga2. Le retrait du cap layer est confirmé par la décroissance très importante en intensité du mode LO-GaAs et par l'augmentation du signal des couches d'AlInAs. L'observation de ce spectre montre l'importante diminution du mode LO-GaAs mais aussi le maintien à un niveau intense du mode de couplage  $L^-$ . D'autre part, le mode de type LO-AlAs augmente d'intensité par rapport au mode  $L^-$  à  $345 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, la formation du recess favorise le transfert des électrons de la couche AlInAs réservoir vers le puits de potentiel formé à l'interface avec le canal GaInAs. En effet, étant donnée la disparition du cap layer et l'amincissement de la couche d'AlInAs nid, le potentiel de surface peut maintenant agir sur la couche réservoir et en chasser partiellement les électrons. Cependant, le rapport des intensités de ces deux modes reste supérieur à celui de l'épitaxie d'AlInAs nid en volume, ce qui traduit la présence de porteurs libres dans la couche d'AlInAs. L'enregistrement de spectres dans les recess de 3, 5, 10 et 20  $\mu\text{m}$  d'une même échelle semble indiquer une bonne uniformité de l'attaque chimique en fonction de la largeur de l'espacement entre les plots métalliques à l'échelle de la sensibilité de la spectrométrie Raman. De même, plusieurs points d'analyse dans un recess de 20  $\mu\text{m}$  ne révèle pas de grandes inhomogénéités de surface selon la position dans le recess.

Contrairement à l'échantillon de Picogiga, la deuxième attaque n'a pas donné de meilleurs résultats que le premier essai sur la couche ECL4. Les spectres Raman



*Figure IV.13 : Spectres des recess de 20 μm des couches Picogiga2 (a) et ECL4 (b) ayant subis le deuxième essai d'attaque.*

enregistrés sont encore une fois très semblables à ceux de l'échelle non recessée. Cependant, cette étape a été réalisée dans le même bain de solution chimique d'attaque que pour la couche Picogiga2 et l'on ne s'explique pas pourquoi la couche reste intacte après un temps d'attaque bien supérieur à celui théoriquement nécessaire et surtout, pourquoi le cap layer en GaInAs, qui présente pourtant une vitesse d'attaque importante dans cette solution d'acide citrique, ne semble pas avoir été altéré.

Encore une fois, les spectres Raman corroborent les résultats électriques qui montrent, dans le cas de l'échelle sur la plaquette Picogiga2, une diminution du courant en fonction du temps d'attaque attestant le creusement du recess de grille correct, alors que le courant déjà faible mesuré sur la plaquette ECL4 ne présente aucune variation en fonction du temps d'attaque. Aucun transistor ne sera réalisé sur cette couche.

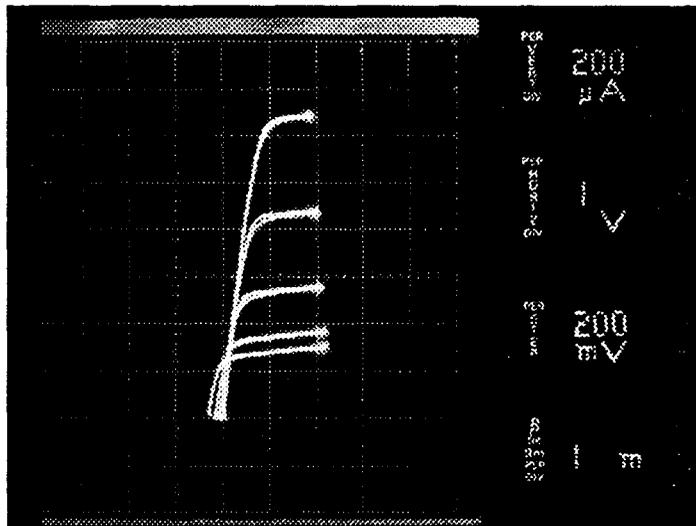
#### **IV.4. Caractérisation de transistors en fonctionnement - Corrélation avec la modélisation électrique**

La caractérisation par spectrométrie Raman des transistors s'est effectuée en deux temps. Tout d'abord, nous avons essayé de mettre en évidence l'influence d'une tension de grille négative sans appliquer de tension drain-source. Puis nous avons étudié les changements induits par l'application d'une tension drain-source lors du fonctionnement du composant. L'analyse est effectuée sur les transistors à grille semi-transparente de longueur 5  $\mu\text{m}$  déposée dans le recess de 20  $\mu\text{m}$  réalisés sur la plaquette Picogiga2. Quelques transistors sont sélectionnés selon leur caractéristique  $I_{\text{DS}}(V_{\text{DS}}, V_{\text{GS}})$  mesurée sous pointe, puis sont montés dans des boîtiers BMH pour permettre leur polarisation par un générateur de tension continue réglable.

##### *IV.4.1. Grille polarisée en inverse*

Le principe de fonctionnement des transistors à gaz d'électrons bidimensionnel est la modulation du courant drain-source par commande électrostatique de la grille. Sachant que l'application d'une tension négative sur le contact redresseur augmente la zone

désertée sous la grille, nous avons étudié les variations induites par ce champ électrique sur la répartition des porteurs dans la structure. Pour cela, deux spectres sont enregistrés pour trois différents points du recess, un entre source et grille, l'autre sous la grille et le dernier entre grille et drain, pour une tension de polarisation  $V_{GS}$  nulle ou égale à  $-1V$ . La valeur de la tension de grille est choisie selon la caractéristique  $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$  du transistor présentée figure IV.14, la source étant reliée à la masse du générateur. Les spectres obtenus par microanalyse en ces différents points sont rassemblés figure IV.15 et l'on peut noter que les spectres enregistrés au travers de la grille semi-transparente en Titane sont accompagnés d'un bruit plus important que les autres. Cependant, en augmentant le temps d'intégration des signaux diffusés, les spectres conservent une qualité suffisante malgré la présence de la métallisation de grille. Etant donnée l'absence de tension drain-source, les spectres de part et d'autre de la grille sont parfaitement comparables et nous ne présentons que les résultats enregistrés d'un même côté.



**Figure IV.14 :** Caractéristique  $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$  du transistor à grille semi-transparente sur la couche Picogiga2 ( $V_{GS} < 0$ ).

Dans tous les spectres, le mode à  $345\text{ cm}^{-1}$  est de très faible intensité et le rapport de l'intensité de cette raie de couplage sur celle du mode LO-A1As est très proche du

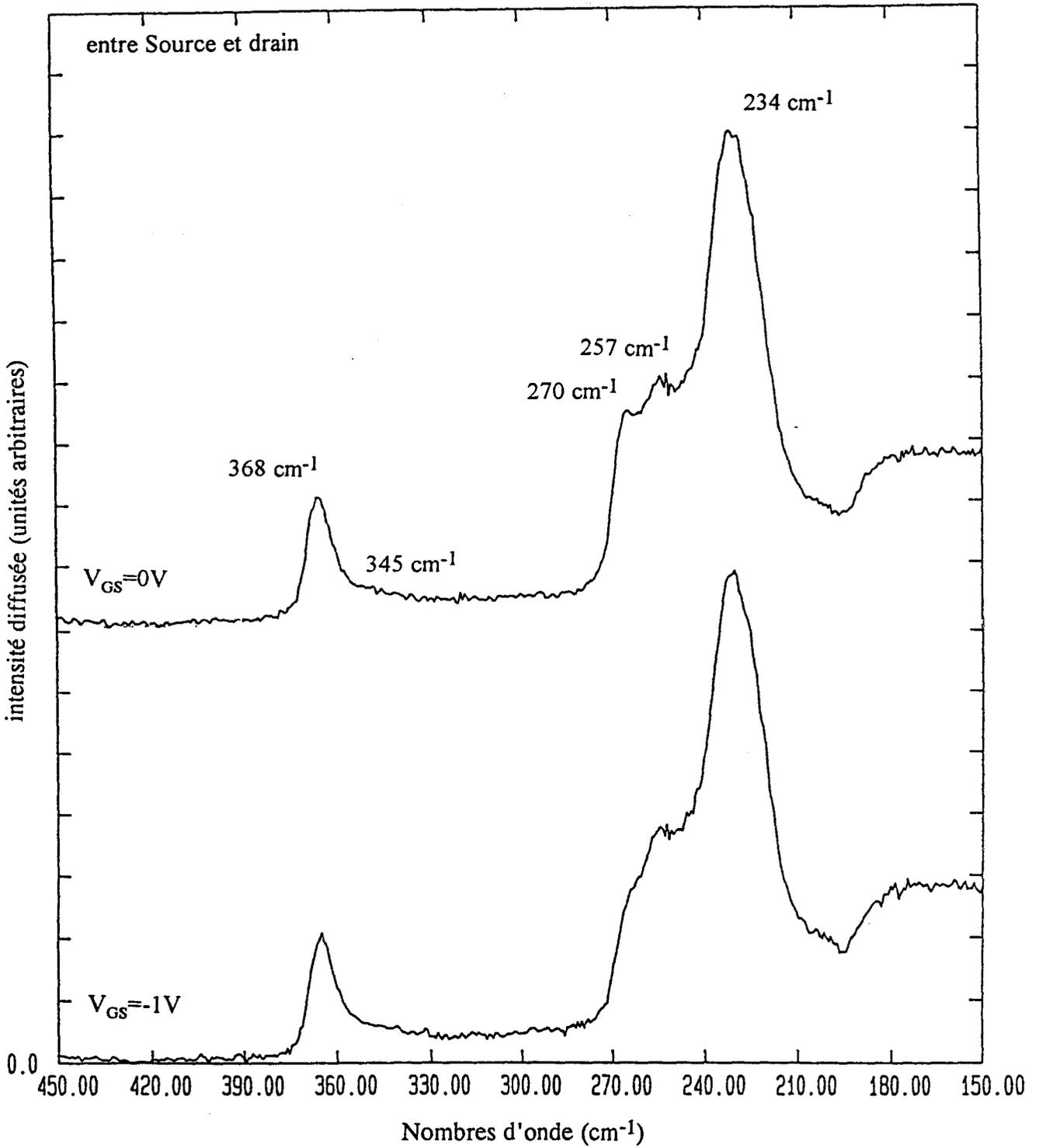


Figure IV.15 : Spectres du transistor à grille semi-transparente pour  $V_{GS} < 0$ .

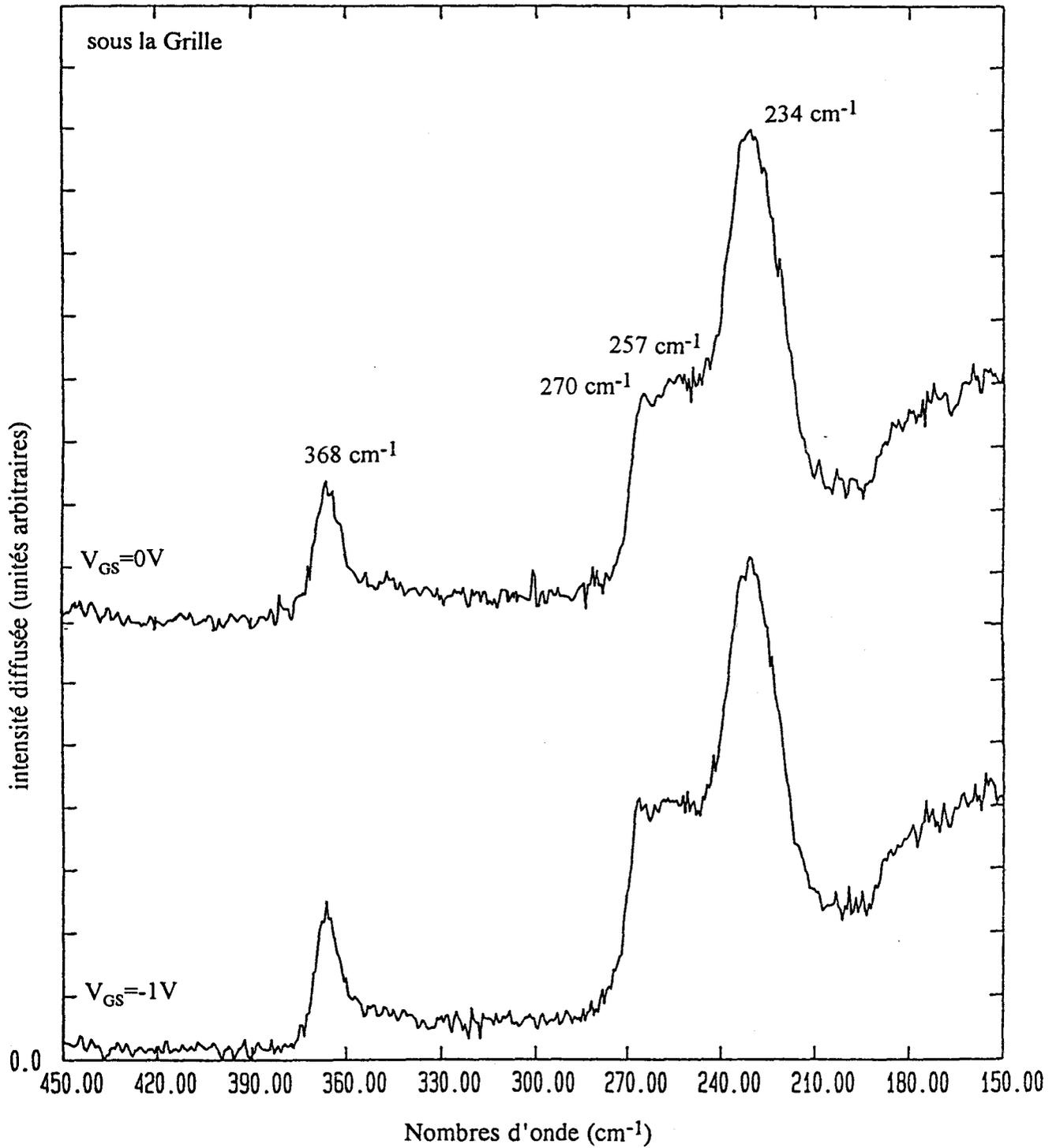


Figure IV.15 : Spectres du transistor à grille semi-transparente pour  $V_{GS} < 0$ .

rapport mesuré dans le cas d'une épitaxie d'AlInAs nid. Il semble donc que la couche réservoir AlInAs ait perdu ces électrons au profit du canal en LO-AlAs est très proche du rapport mesuré dans le cas d'une épitaxie d'AlInAs nid. Il semble donc que la couche réservoir AlInAs a perdu ces électrons au profit du canal en GaInAs sous l'action de la grille.

Toutefois, lorsqu'une tension négative est appliquée au composant, les spectres relevés entre source et grille et sous la grille diffèrent significativement. Effectivement, si le signal de type AlAs ne varie pas de façon significative, les deux modes rattachés au GaInAs, c'est-à-dire le mode LO-GaAs et le mode  $L^-$  de couplage, voient leur intensité changer selon que l'on se trouve sous la grille ou en dehors de celle-ci.

Sous la grille, la raie de type LO-GaAs augmente en intensité. Ce mode est caractéristique du matériau GaInAs non dopé. L'accroissement de son signal signifie alors une diminution du nombre de porteurs présents dans la couche active du transistor.

Parallèlement, entre source et grille, les intensités relatives des modes LO-GaAs et des modes  $L^-$  varient de façon contraire. L'intensité du premier diminue tandis que celle du mode  $L^-$  augmente. Cette variation d'intensité signifie que le nombre de porteurs libres entre les contacts ohmiques et Schottky est supérieur à celui observé sous la grille mais aussi qu'il s'est accru lorsque la tension de grille négative a été appliquée.

L'analyse Raman du transistor dont la grille est polarisée en inverse montre une diminution de la densité de porteurs dans le canal GaInAs sous la grille semi-transparente et, les électrons, repoussés par le champ électrique du contact redresseur, s'accumulent de part et d'autre de la grille, augmentant de façon sensible la densité de porteurs entre les contacts ohmiques et la grille. Cependant, la densité de porteurs dans les différentes couches du matériau AlInAs ne semble pas être influencée par l'application du potentiel de grille.

La simulation de la répartition des porteurs libres par la méthode de Monté-Carlo dans une structure de transistor HEMT effectuée pour une tension de grille nulle puis

négligable indique effectivement une diminution du nombre des porteurs sous la grille, ce qui constitue le principe de base du fonctionnement de ces transistors.

Etant donné la longueur importante de la grille (5  $\mu\text{m}$ ) et le fait qu'elle est déposée directement sur les flancs de méso, la tension  $V_{GS}$  permet une commande du courant drain-source  $I_{DS}$  mais ne permet pas le pincement complet du canal. Par ailleurs, le courant de fuite de grille est important comme on le voit sur la caractéristique  $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$  du composant.

Les conclusions de l'analyse Raman sont donc en très bon accord avec la simulation et la courbe des caractéristiques électriques puisque le spectre Raman enregistré au travers de la grille ne montre qu'une diminution du nombre des porteurs dans la couche active et non pas une désertion totale. De même, les effets observés ne sont pas très marqués en accord avec la commande faible du transistor par la tension de grille. D'autre part, les résultats Raman sont simplement qualitatifs et ne permettent en aucun cas de chiffrer les variations de la densité des électrons à l'interface.

#### *IV.4.2. Transistors en fonctionnement*

Le transistor en fonctionnement est polarisé en inverse au niveau de la grille et une tension positive est établie entre la source et le drain, la source étant reliée à la masse du générateur. Afin d'être en régime de saturation, la tension drain-source est fixée à 2V. La tension de grille est limitée à -0.8V pour ne pas risquer de détériorer le composant. Comme précédemment, trois points sont analysés par spectrométrie Raman, deux points proches de la grille l'un côté source, l'autre côté drain et un troisième sous la grille. Les spectres enregistrés pour  $V_{DS}=2\text{V}$  et  $V_{GS}=-0.8\text{V}$  sont présentés figure IV.16 et comparés à ceux obtenus pour  $V_{DS}=0$ .

L'analyse effectuée sous la grille montre que les modes LO-AlAs et LO-GaAs augmentent en intensité lorsque le transistor est en fonctionnement comparativement au spectre enregistré sans polarisation et aux spectres enregistrés de part et d'autre de la grille. Cela signifie que la densité d'électrons, tant dans la couche réservoir d'AlInAs

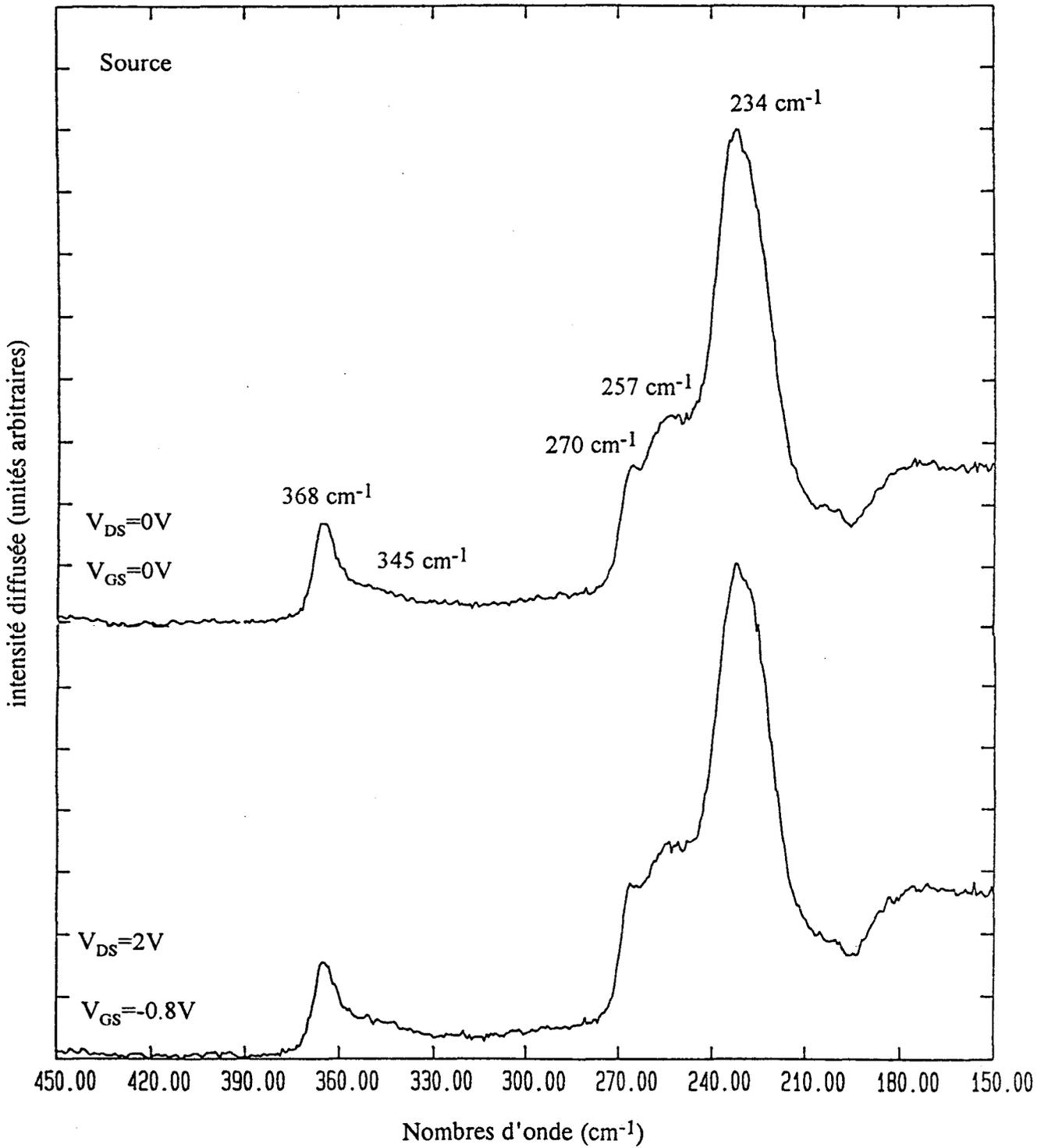


Figure IV.16 : Spectres enregistrés sur le transistor en fonctionnement.

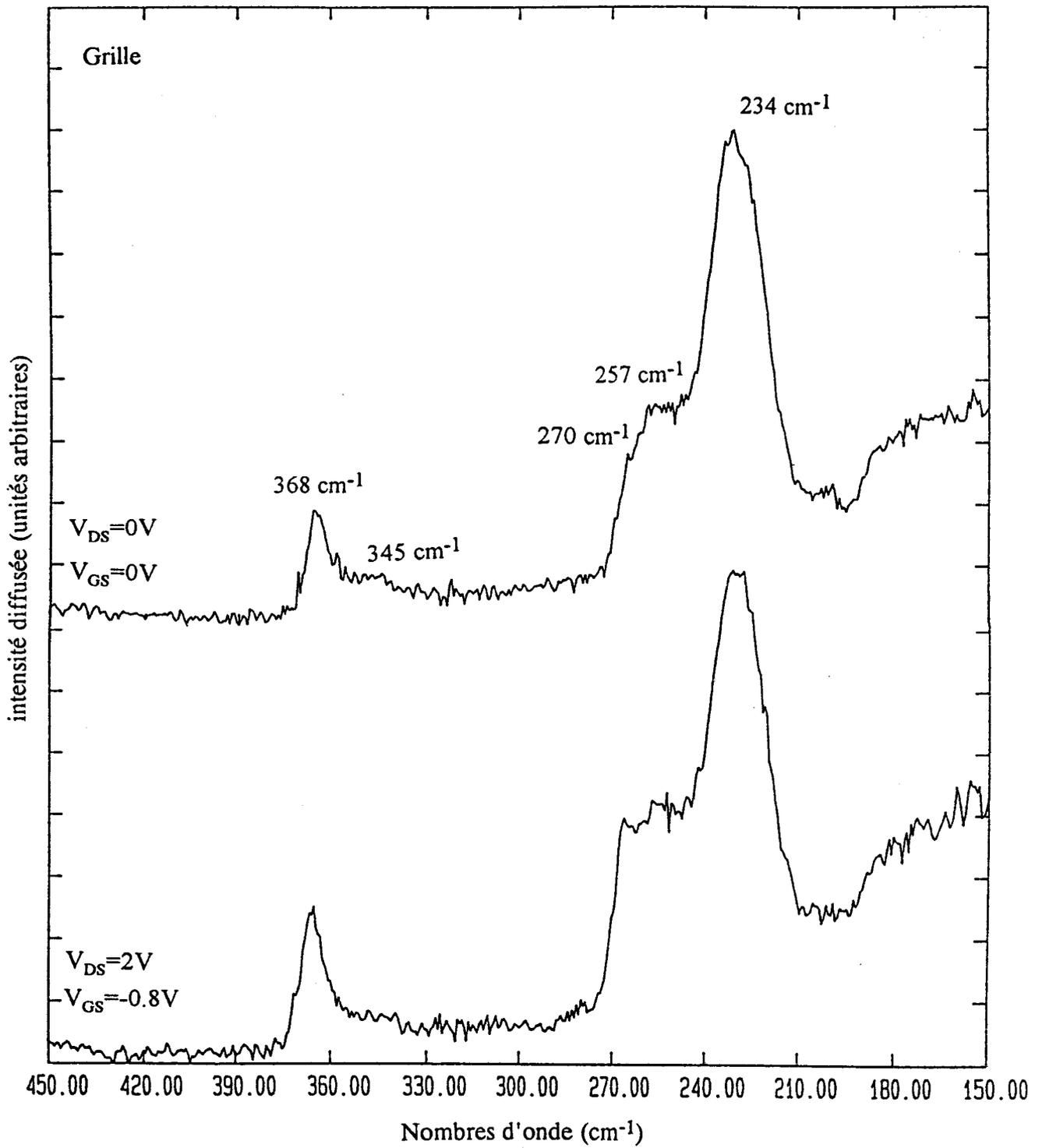


Figure IV.16 : Spectres enregistrés sur le transistor en fonctionnement.

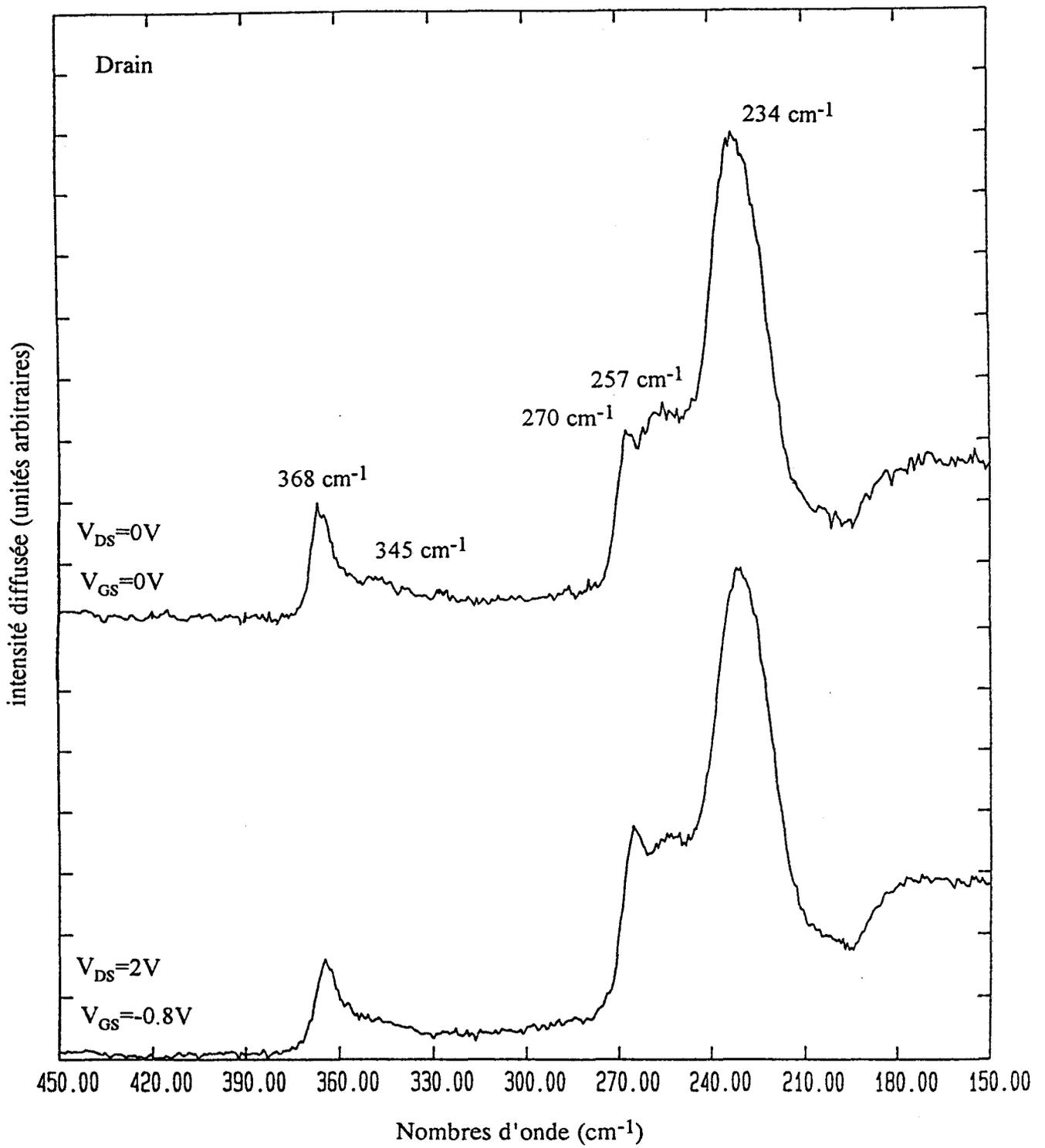


Figure IV.16 : Spectres enregistrés sur le transistor en fonctionnement.

spectre enregistré sans polarisation et aux spectres enregistrés de part et d'autre de la grille. Cela signifie que la densité d'électrons, tant dans la couche réservoir d'AlInAs que dans le canal, a diminué. La commande du courant  $I_{DS}$  par la grille est ainsi visualisée par les variations d'intensité entre les modes de type LO et ceux de type  $L^-$  qui traduisent le dopage des matériaux. Cependant, les effets restent faibles et sont plus clairement représentés par la différence des deux spectres reportée figure IV.17.

Côté source, la différence entre les spectres du composant avec ou sans polarisation est pratiquement nulle et s'explique essentiellement par les erreurs et fluctuations expérimentales (figure IV.17). La mise sous tension du transistor ne se traduit par aucun changement de la densité des porteurs dans la structure à l'entrée de la grille. Le faible effet d'accumulation des électrons observé précédemment pour une tension de grille négative et une tension  $V_{DS}$  nulle est reporté lorsque le transistor est en fonctionnement et se visualise figure IV.17 par la légère augmentation en intensité du mode  $L^-$  de type InAs à  $225 \text{ cm}^{-1}$ . L'existence d'un courant électrique entre les deux contacts ohmiques explique sans doute pourquoi on ne mesure qu'une faible augmentation de la densité des porteurs entre la source et la grille.

Cependant, l'effet le plus important causé par l'application d'une polarisation de grille et d'une tension drain-source sur les spectres Raman est observé en sortie de grille, pour le point d'analyse situé près du contact Schottky côté drain (figure IV.16 et IV.17). En effet, le mode LO-GaAs augmente nettement en intensité sous l'action des polarisations électriques. Ainsi, la densité d'électrons diminue significativement en sortie de grille lors du fonctionnement du transistor et la répartition des porteurs dans la structure n'est plus symétrique de part et d'autre de la grille. Le courant entre source et drain et les champs électriques longitudinal et transverse présents dans les couches sont à l'origine de cette dissymétrie. Le champ électrique longitudinal devient très intense en sortie de grille alors que le champ transverse reste symétrique de part et d'autre de la grille. La résultante des deux champs est orientée en biais par rapport aux interfaces et extrait du canal bidimensionnel les électrons accélérés lors de leur passage sous la grille.

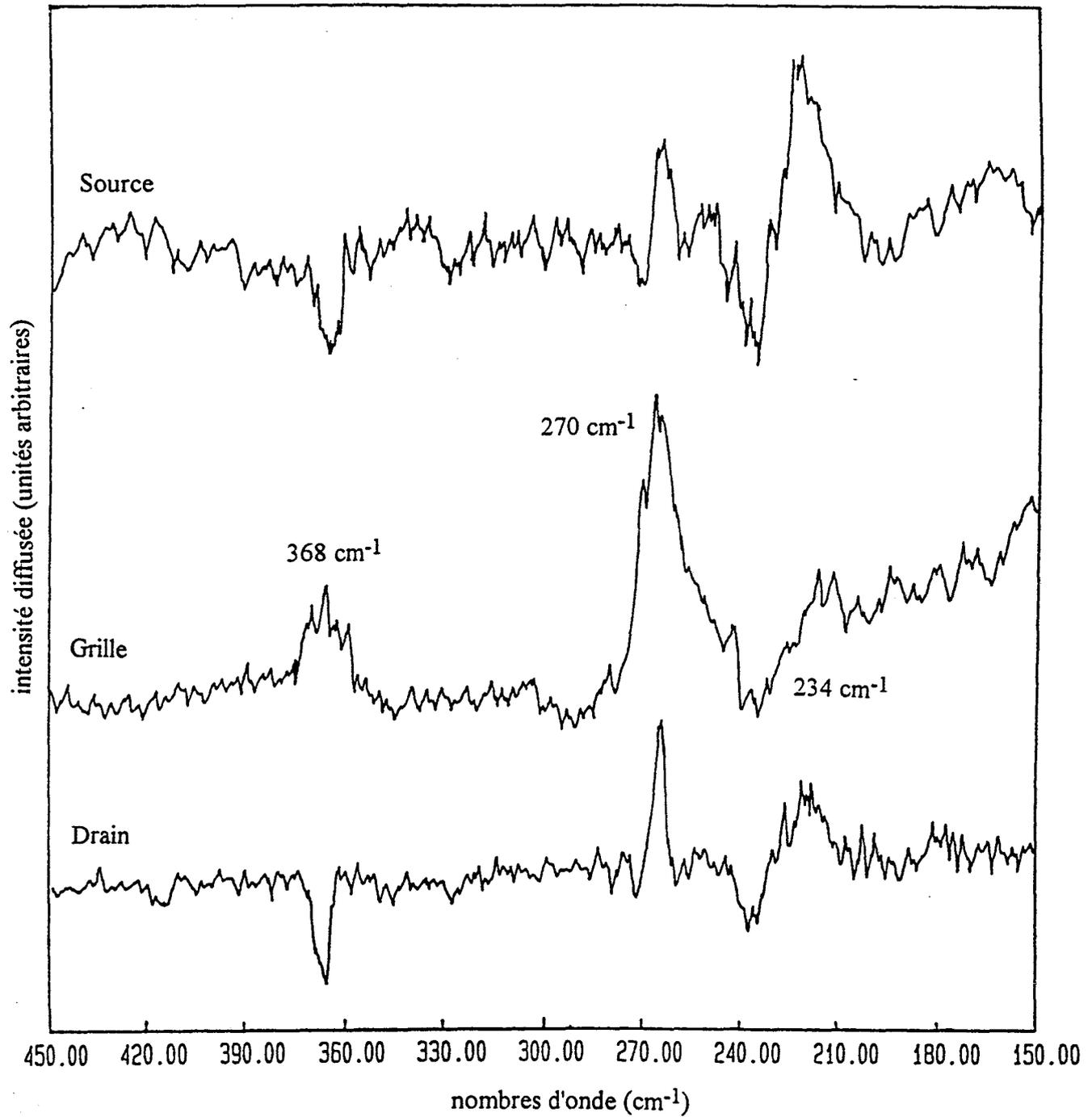


Figure IV.17 : Soustraction des spectres du transistor en fonctionnement.

Un deuxième puits de potentiel, entre le canal GaInAs et la couche tampon AlInAs est d'ailleurs nécessaire pour confiner les électrons dans la couche active du transistor. Ainsi, la densité surfacique des porteurs diminue, ce que traduit nettement le spectre Raman enregistré en proximité du contact Shottky.

En conclusion, l'analyse Raman du transistor à grille semi-transparente a permis d'établir que le fonctionnement du composant crée une dissymétrie dans la répartition des électrons du gaz bidimensionnel de part et d'autre de la grille. La densité ne varie pas en entrée de grille, diminue significativement sous la grille (commande) et ne retrouve pas la même valeur qu'à l'entrée de grille du côté du contact de drain.

L'évolution de la densité surfacique de charges le long du canal du transistor présentée figure IV.18 est simulée pour un composant de dimensions submicroniques pour une tension  $V_{DS}$  de 2V.

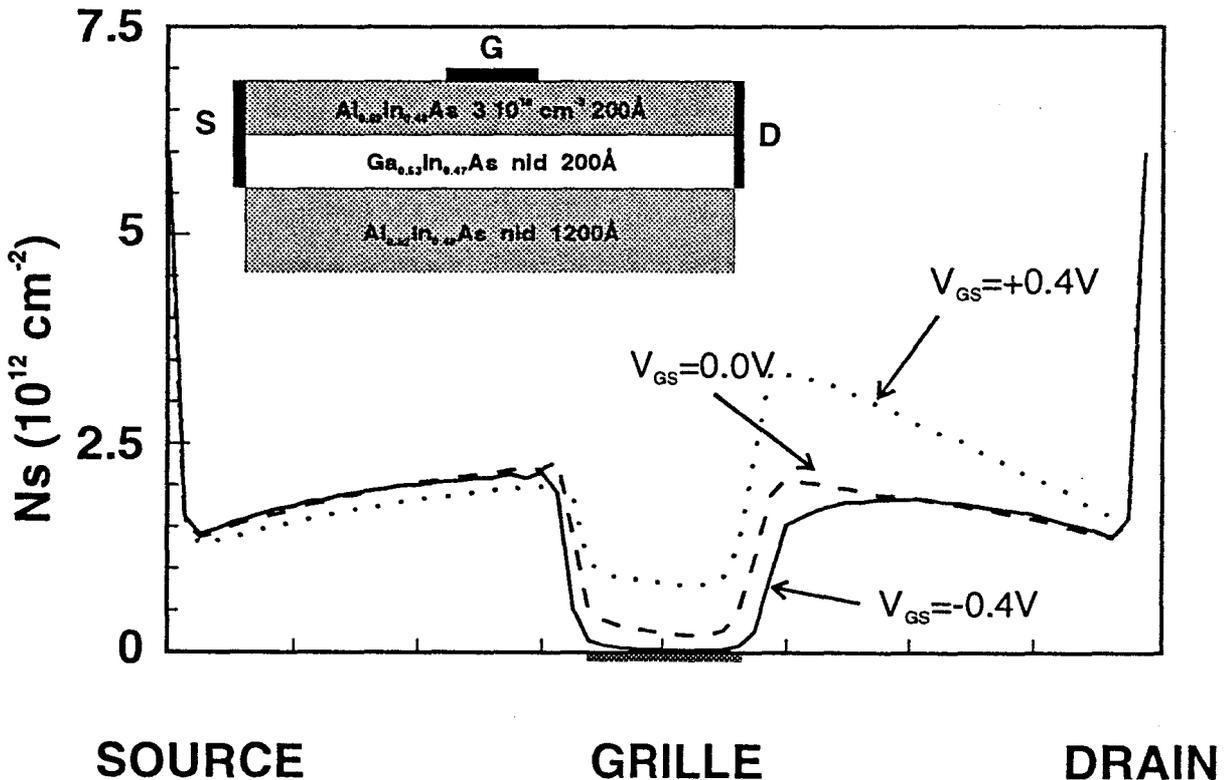
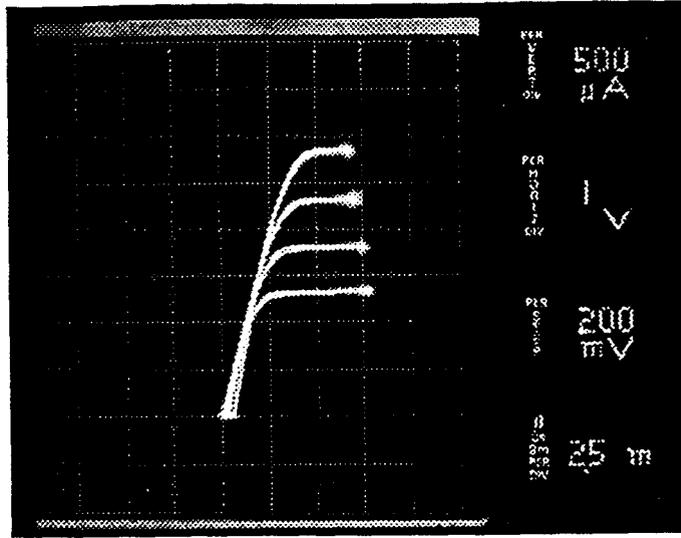


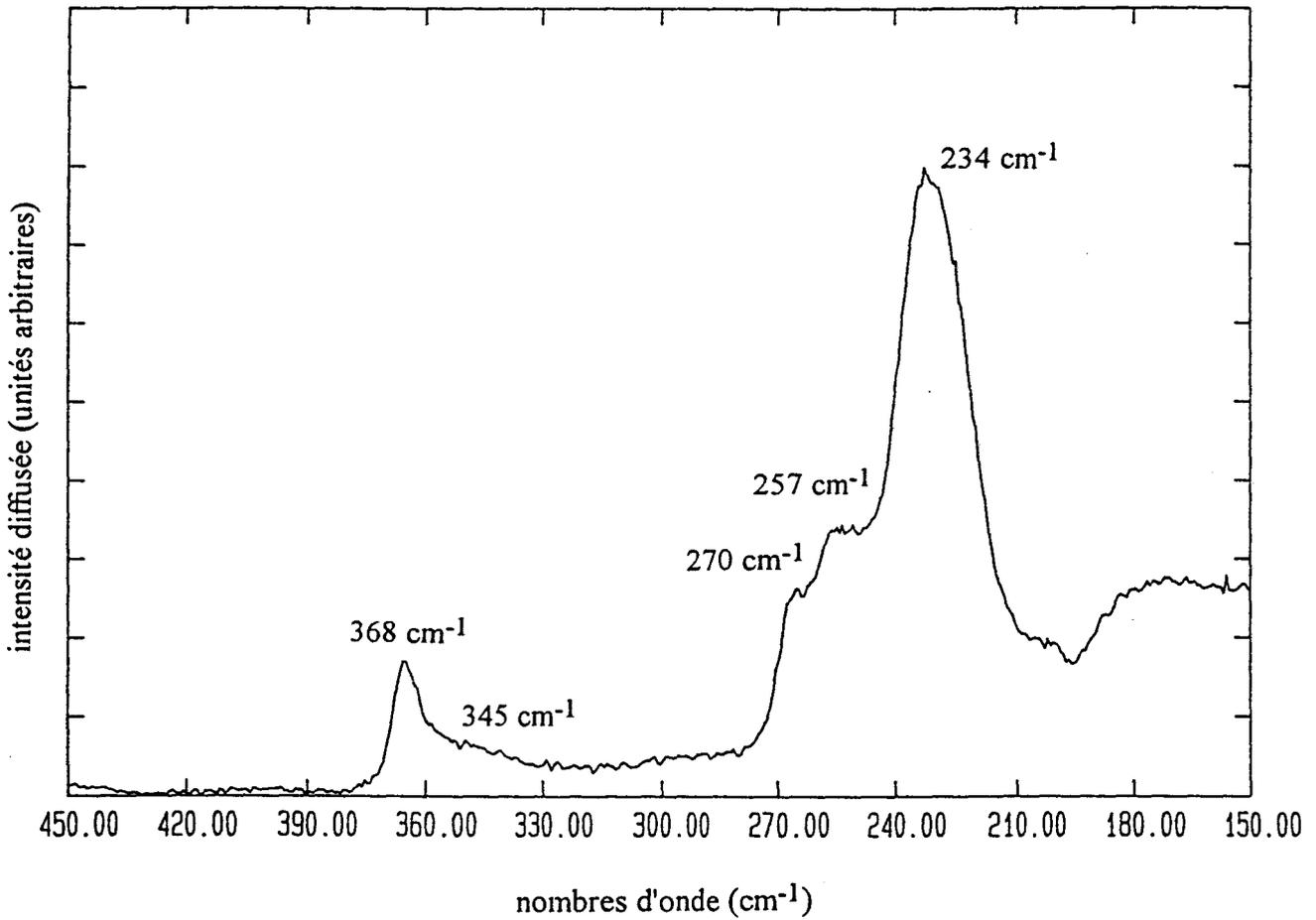
Figure IV.18 : Simulation de l'évolution de la densité surfacique de charges le long du canal.

On remarque que, près de la grille côté source, la densité des porteurs varie peu en fonction de la tension  $V_{DS}$  comme l'ont montré les spectres Raman. Le composant simulé est très performant et la tension de grille permet le pincement du canal. Le transistor que nous avons étudié ne pince pas mais l'analyse Raman, en montrant une diminution de la densité des porteurs sous la grille, va dans le sens d'une réduction du courant  $I_{DS}$ , en accord avec la caractéristique  $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$ . Enfin, la densité surfacique simulée en sortie de grille est nettement supérieure à celle sous la grille mais inférieure à celle observée avant la grille. La simulation du composant à grille courte indique une forte différence entre la densité sous la grille et à la sortie de grille car le transistor pince. Dans le cas de notre composant, le courant  $I_{DS}$  est faiblement diminué et la variation de la densité d'électrons sous la grille et en sortie est moindre d'où le peu de différence entre les spectres enregistrés sur le transistor en fonctionnement sous la grille et côté drain. Cependant, la diminution de la densité de charges côté drain est mesurable et concorde avec la simulation.

L'évolution simulée de la densité d'électrons dans le puits de potentiel est aussi présentée pour une tension de grille positive. La variation de cette densité entre source et grille est à nouveau faible alors qu'elle augmente nettement sous la grille et de façon très importante entre grille et drain. Nous avons enregistré le spectre Raman en sortie de grille sur le transistor polarisé à  $V_{DS}=2V$  et  $V_{GS}=+0.4V$ . Les caractéristiques  $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$  alors obtenues sont données figure IV.19 ainsi que le spectre Raman. La comparaison de ce dernier avec les deux spectres relevés au même endroit lorsque les polarisations de grille du transistor étaient nulle ou négative indique une diminution du mode LO-GaAs quand la tension de grille est positive. Ce résultat est tout à fait conforme à la simulation de la répartition des porteurs libres dans la structure. Le point d'analyse en sortie de grille s'avère particulièrement intéressant puisque, même sur un composant de commande faible, les effets observés par spectrométrie Raman sont significatifs et visualisent les variations de la densité surfacique de charges à l'interface de la couche active.



(a)



(b)

Figure IV.19 : Caractéristique  $I(V_{DS}, V_{GS})$  pour  $V_{GS} > 0$  (a) et spectre Raman du côté drain (b).



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] T. AKAZAKI, K. ARAI, T. ENOKI, Y. ISHII  
IEEE Electron Device Lett. 13(6), 325 (1992)
  
- [2] P. BOUREL  
Thèse de doctorat, Lille (1991)
  
- [3] K. KAMIGAKI  
Appl. Phys. Lett. 49, 1071 (1986)
  
- [4] S. YAMAZAKI, A. USHIROKAWA, T. KATODA  
J. Appl. Phys. 51(7), 3722 (1980)
  
- [5] A. CLERGEAU  
DEA Electronique, Lille (1992)
  
- [6] Premier rapport trimestriel  
contrat DRET 91/113
  
- [7] Deuxième rapport trimestriel  
contrat DRET 91/113
  
- [8] C. RADENS, B. ROUGHANI, H. JACKSON, J. BOYD, R. BURNHAM  
IEEE J. Quantum Elec. 25, 989 (1989)
  
- [9] M.P. DUANE, A. BAGLEE  
VLSI Handbook, N.G. Einspruch, Ed. NY Academic (1985)
  
- [10] M. CONSTANT, A. BELLARBI, A. LORRIAUX, B. GRIMBERT  
SPIE vol 1678 (1992)



## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

La littérature fournit peu d'exemples de caractérisation sur des matériaux semi-conducteurs III-V de la filière InP. C'est pour cette raison qu'au cours de ce travail, nous avons tenté d'appliquer la spectrométrie Raman aux composants microélectroniques de cette filière, en particulier à ceux réalisés à partir des alliages ternaires GaInAs et AlInAs. Pour atteindre cet objectif, nous avons commencé par une analyse de ces deux matériaux en volume ce qui a permis d'obtenir les données de base indispensables à l'exploitation des spectres d'hétérostructures. Ainsi, la loi expérimentale de variation en fréquence des modes de l'alliage  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  en fonction de la composition  $x$  établie par Emura et al. [1] a pu être vérifiée, avec un accord excellent sur le mode le plus intense, le mode LO de type GaAs. Cette modélisation des fréquences des modes de l'alliage GaInAs autorise la détermination précise de la teneur en Indium du matériau à partir des spectres Raman et, comme nous l'avons vu, permet la mesure quantitative des niveaux de déformation présents dans des couches par mesure des décalages en fréquence du mode LO-GaAs. Ces deux applications ont déjà fait l'objet de publications.

Toutefois, les hétérostructures utilisées en microélectronique sont généralement constituées de couches de matériaux non intentionnellement dopés ainsi que de matériaux dopés de type n ou p. C'est pourquoi nous avons enregistré une série de spectres sur les alliages AlInAs et GaInAs dopés n à différents niveaux. Ces expériences ont permis de connaître les variations liées à la présence des porteurs libres induites sur les spectres de diffusion Raman par l'observation des bandes supplémentaires de couplage  $L^-$  et  $L^+$ . Les résultats expérimentaux obtenus servent alors de références lors du dépouillement des spectres d'hétérostructures. De plus, la description théorique des spectres de diffusion Raman de matériaux binaires dopés qui donne une estimation quantitative de la densité des porteurs peut être adaptée aux matériaux ternaires dopés. Si dans ce dernier cas, les calculs donnent plutôt un ordre de grandeur des valeurs des densités de porteurs, cette

étude des matériaux ternaires dopés de type n fournit suffisamment d'éléments pour la compréhension des spectres d'épitaxies multicouches.

Munis de ces premiers résultats quantitatifs, nous avons poursuivi notre travail sur des épitaxies destinées à la réalisation de composants microélectroniques.

Les premières couches sont des superréseaux contraints GaAs/GaInAs. L'étude par spectrométrie Raman de ces superréseaux est associée à une analyse par Double Diffraction X. En effet, les deux méthodes sont complémentaires. L'une donne des informations globales et est très sensible à la qualité cristalline des couches et surtout à la mosaïcité induite par les dislocations ou par les hétérogénéités de contrainte. L'autre présente une sensibilité élevée découlant visiblement de la taille de sonde et du principe physique basé sur les variations des liaisons chimiques dans chaque type de couche. Cette caractérisation conjointe des superréseaux a permis une description assez précise de l'état de déformation des matériaux dans ces couches contraintes et confirme l'adaptation de la spectrométrie Raman à la mesure quantitative de taux de déformations. Toutefois, certaines divergences entre les résultats de DDX et de diffusion Raman nécessitent la poursuite de ces expériences sur des épitaxies similaires ainsi que des analyses supplémentaires utilisant d'autres méthodes de caractérisation, telle que la microscopie électronique par transmission.

La deuxième série de couches est constituée de structures de transistors HEMT AlInAs/GaInAs/InP. L'originalité de ce travail réside dans le suivi de ces épitaxies avant tout process jusqu'à la réalisation et le fonctionnement des composants. Tout d'abord, l'analyse macroscopique de différentes couches a décelé certaines caractéristiques comme la présence ou non de porteurs libres en forte densité, la localisation de ces porteurs dans la couche réservoir d'AlInAs ou dans le canal en GaInAs et la contrainte établie dans les couches pseudomorphiques dont le canal est composé de GaInAs à 65% d'Indium. La suite de l'analyse a été réalisée par microsonde sur les composants achevés. Nous avons ainsi mesuré la déformation induite par le dépôt d'une couche de diélectrique dans les recess d'une échelle de résistances. Nous avons aussi contrôlé de façon qualitative la

profondeur de l'attaque chimique sur différentes couches et pour différentes largeurs de recess. En dernier lieu, nous avons enregistré les spectres de diffusion d'un transistor à grille longue en fonctionnement en différents points du recess. Ces expériences ont permis de visualiser les variations de la densité de porteurs selon les valeurs et le signe des tensions de grille-source et drain-source. Les résultats Raman sont comparés à ceux de la simulation de la densité surfacique de porteurs dans le gaz bidimensionnel d'électrons d'un transistor de même type. Ainsi, les variations de la densité de porteurs détectées par spectrométrie Raman sont tout à fait cohérentes par rapport au principe de fonctionnement d'un transistor HEMT. Les résultats obtenus sont encore une fois qualitatifs. Cependant, cette étude est un premier pas vers la caractérisation par spectrométrie Raman de transistors AlInAs/GaInAs adaptés en maille sur InP. L'approfondissement de la connaissance des spectres des matériaux en volume nid et dopés de type n par le développement d'un modèle théorique et l'augmentation des résultats expérimentaux ainsi que la simulation de la diffusion de structures multicouches permettraient sans doute d'aboutir à une caractérisation quantitative des structures complexes des transistors ainsi qu'à la mesure chiffrée des variations de la densité de charge lors de leur fonctionnement.

