

50376
1993
314

50376
1993
314

N° d'ordre:1215

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Electronique

par

Abdellatif BELLARBI

"CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE
MATERIAUX III-V: APPLICATION A L'ETUDE DE STRUCTURES
PHOTOCONDUCTRICES EN GaAs ET DE TRANSISTORS
TEGFET GaAlAs/GaAs"

Soutenu le 26 Novembre 1993 devant la commission d'Examen:

Membres de jury:

M. L. RACZY

Président

Mme M. CONSTANT

Directrice de thèse

M. C. BRUNEEL

Rapporteur

M. M. COUZI

Rapporteur

M. E. DA SILVA

Examineur

M. J.L. LORRIAUX

Examineur



030 047821 2

100

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Il résulte d'une collaboration entre le Département Hyperfréquences et Semiconducteurs (DHS) de l'Institut d'Electronique et Microélectronique du Nord (IEMN) et le laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR). Je tiens à remercier Monsieur J. Corset directeur de Recherche au CNRS et Monsieur le Professeur G. Salmer, Directeurs de ces laboratoires, de m'avoir accueilli dans leurs groupes de recherches et de m'avoir permis de mener à bien ce travail. J'associe dans ces remerciements également Monsieur le Professeur E. Constant Directeur de l'IEMN pour m'avoir orienté vers ce sujet.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur L. Raczy qui me fait l'honneur de présider le jury d'examen.

Madame le Professeur M. Constant responsable de l'équipe "Instrumentation", m'a proposé le sujet de ce travail. Je la remercie de m'avoir accepté dans son équipe, de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques avec beaucoup de dynamisme et de grandes qualités humaines.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur .C. Bruneel, Professeur à l'Université de Valenciennes et à Monsieur M. Couzi Directeur de Recherche au CNRS à Bordeaux qui me font l'honneur de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Monsieur E. Da Silva, Président de la Société DILOR, me fait l'honneur de participer à ce jury d'examen: qu'il me soit permis de lui exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Je voudrais remercier vivement Monsieur J.L. Lorriaux Ingénieur de Recherche au CNRS pour son travail dans la réalisation des épitaxies et pour sa participation à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier vivement Mademoiselle P. Legry et Monsieur B. Grimbart qui ont effectué tous les réalisations technologiques, les essais ainsi que la caractérisation et le tri des composants. Je ne saurais oublier Monsieur M. François, Ingénieur de Recherche au CNRS, sa disponibilité et sa gentillesse m'ont beaucoup touché. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de ma sympathie.

Une partie des résultats expérimentaux n'aurait pu être obtenue sans l'aide indispensable de Monsieur A. Vandermoere, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur J. Laureyns Ingénieur de Recherche au CNRS, pour sa disponibilité ainsi que sa compétence pour résoudre les problèmes d'ordre techniques relatifs aux expériences sur le spectromètre multicanal DILOR et aussi pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je voudrais également remercier Madame A. Lorriaux, Ingénieur de Recherche au CNRS, qui a su me consacrer beaucoup de son temps précieux pour m'initier aux techniques de la spectroscopie Raman monocanale.

Je tiens à remercier Monsieur G. Sagon, Ingénieur d'Etudes, au LASIR de Thiais pour son aide précieuse et sa très grande disponibilité lors de mon stage dans son laboratoire

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur L. Boussekey, Ingénieur d'Etudes au CNRS, pour son aide, sa disponibilité et surtout pour ses grandes qualités humaines.

J'adresse mes remerciements à Messieurs les Professeurs P. Dhamelincourt, G. Turrell et R. Fauquembergue, ainsi que Messieurs J.L. Thobel et P. Bourel pour les nombreuses discussions fructueuses qui ont été échangées.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du DHS et du LASIR que j'ai côtoyé et plus particulièrement Messieurs F. Oustati, E. Peredo, et Mademoiselle N. Matrullo grâce à qui ce travail a pu être effectué dans une ambiance agréable. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Je souhaite également remercier mon frère L. Bellarbi pour le soutien et l'aide qu'il m'a apportés dans la phase finale de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à J.P. Labaeye qui a consacré beaucoup de temps dans la reproduction des dessins de ce mémoire.

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1	
DIFFUSION RAMAN DANS LES MATERIAUX SEMICONDUCTEURS III-V: ELEMENTS DE THEORIE NECESSAIRES A L'ETUDE DE LEURS PROPRIETES STRUCTURALES	
I.1 PROPRIETES STRUCTURALES DES MATERIAUX GaAs et GaAlAs.....	5
I.2 PROPRIETES DYNAMIQUES VIBRATIONNELLES DES CRISTAUX	
GaAs ET GaAlAs	7
I.2.1 Cas du GaAs.....	7
I.2.2 Cas de $Ga_{1-x}Al_xAs$	8
I. 3 PRINCIPE ET BASES DE LA DIFFUSION RAMAN.....	11
I.3.1 Diffusion de la lumière par un solide.....	11
I.3.2 Section efficace de diffusion Raman.....	14
I.3.3 Règles de sélection.....	18
I.3.4 Diffusion par les modes polaires.....	20
I.3.5 Diffusion interdite.....	21
I.4 DIFFUSION RAMAN DANS LE MATERIAU $Ga_{1-x}Al_xAs$	23
I.5 COUPLAGE PLASMON-PHONON DANS LES MATERIAUX $Ga_{1-x}Al_xAs$ ET GaAs	31
I.5.1 Caractéristiques du plasmon dans $Ga_{1-x}Al_xAs$ et GaAs:.....	31
I.5.2 Diffusion Raman par les modes couplés plasmon-phonon :.....	33
I.6 MESURE DE LA CONTRAINTE.....	40

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE SPECTROMETRIE RAMAN

APPLICATION A L'ETUDE D'EPITAXIES GaAs ET GaAlAs

II. I TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	47
II.I.1 Description du spectromètre Raman monocanal	47
II.I.2 Description du spectromètre Raman multicanal	49
II.I.3 Choix de la source laser.....	54
II.I.4 Configurations expérimentales.....	56
II.I.5 Analyse des spectres.....	58
II.II CARACTERISATION DES EPITAXIES DE GaAs	59
II.II.1 Spectre Raman d'une épitaxie de GaAs non intentionnellement dopée.....	59
II.II.2 Spectre Raman d'une épitaxie de GaAs dopé n au silicium.....	63
II.II.3 Mesure du niveau de dopage dans le matériau GaAs dopé n.....	65
II.III CARACTERISATION DE L'ALLIAGE TERNAIRE Ga_{1-x}Al_xAs.....	70
II.III.1 Mesure de la teneur x en aluminium dans l'alliage Ga _{1-x} Al _x As.....	72
II.III.2 Spectre Raman d'un alliage Ga _{1-x} Al _x As dopé n au silicium.....	76
II.III.3 Mesure du niveau de dopage n dans l'alliage Ga _{1-x} Al _x As dopé n au silicium	78

CHAPITRE 3

CARACTERISATION DES EFFETS DES PROCESSUS TECHNOLOGIQUES ET MODELISATION DES SPECTRES RAMAN

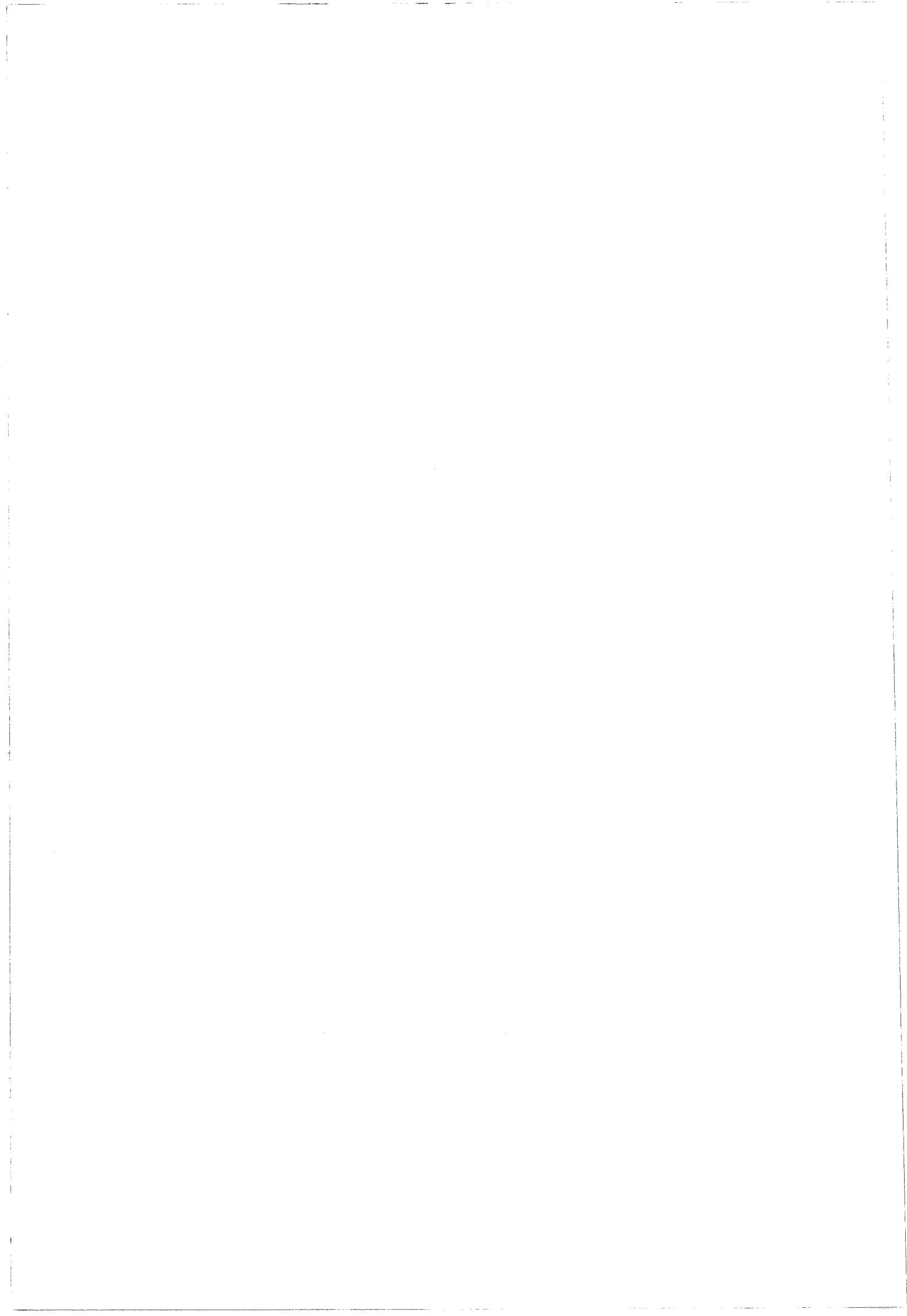
III.1 STRUCTURES DES EPITAXIES ETUDIEES	87
III.2 PROCESSUS TECHNOLOGIQUE	88
III.2.1 Attaque chimique	88
III.2.2 Gravure ionique réactive: Plasma.....	92
III.2.3 Dépôt de diélectrique Si_3N_4 par plasma "PECVD"	96
III.2.4 Gravure de nitrure de silicium.....	98
III.2.5 Mesure de la profondeur de gravure	99
III.3 CARACTERISATION RAMAN DES EFFETS DES PROCESSUS TECHNOLOGIQUES	99
III.3.1 Attaque chimique	100
III.3.1.1 Uniformité d'un recess.....	100
III.3.1.2 Contrôle de la profondeur d'attaque	106
III.3.2 Gravure plasma du matériau GaAs	116
III.3.3 Effets d'un dépôt de nitrure de silicium Si_3N_4 par plasma "PECVD"	119
III.3.4 Gravure plasma du nitrure de silicium.....	125
III.4 MODELE DE SIMULATION DES SPECTRES RAMAN	130
III.4.1 Présentation du modèle.....	130
III.4.2 Adaptation du modèle à l'étude de la structure hétéroépitaxiée d'un "TEGFET"	132
III.4.3 Catalogue des spectres.....	134
III.4.4 Synoptique du programme utilisé	137
III.4.5 Résultats des simulations	139

CHAPITRE 4

ETUDE DE STRUCTURES PHOTOCONDUCTRICES EN GaAs ET DE TRANSISTORS TEGFET GaAlAs/GaAs

IV.I APPLICATION A L'ETUDE DES PHOTOCONDUCTEURS EN GaAs	144
IV.I.1 PRESENTATION DES COMPOSANTS REALISES	144
IV.I.1.1 Présentation d'un photoconducteur planaire	144
IV.I.1.2 Présentation des structures réalisées.....	145
IV.I.2 CARACTERISATION PAR MICROANALYSE RAMAN	149
IV.I.2.1 Spectres Raman de référence	150
IV.I.2.2 Analyse Raman des photoconducteurs processés.....	150
IV.I.3 PERFORMANCES ELECTRIQUES DES PHOTOCONDUCTEURS ET CORRELATION AVEC LA CARACTERISATION RAMAN	158
IV.I.3.1 Coefficient de réponse statique	158
IV.I.3.2 Durée de vie des paires électron-trou photocréées.....	161
IV.I.3.3 Corrélation des résultats	162
IV.II APPLICATION A L'ETUDE DU TRANSISTOR "TEGFET" EN FONCTIONNEMENT	165
IV.II.1 PRESENTATION DU "TEGFET"	165
IV.II.2 REALISATION TECHNOLOGIQUE	167
IV.II.2.1 Echelles de résistances et transistors à grille longue et courte.....	168
IV.II.2.2 Transistors à grille courte en cascade.....	171
IV.II.2.3 Caractérisation électrique des composants	172
IV.II.3 CARACTERISATION RAMAN DES COMPOSANTS	174
IV.II.3.1 Spectres des matériaux en volume	174
IV.II.3.2 Caractérisation de l'épitaxie non processée.....	176
IV.II.3.3 Caractérisation des recess des échelles de résistances.....	177
IV.II.3.4 Caractérisation par spectrométrie Raman d'un transistor en fonctionnement-Corrélation avec la modélisation électrique	180

INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION GENERALE

Dans le but d'améliorer les performances électriques des composants microélectroniques et optoélectroniques, les laboratoires travaillant dans ce domaine cherchent à optimiser à la fois les matériaux utilisés et les processus technologiques mis en oeuvre dans la réalisation des composants.

La spectrométrie Raman est une technique d'investigation non destructive bien adaptée à l'étude des propriétés structurales et électriques des semiconducteurs. Elle a déjà été utilisée avec succès pour la caractérisation des matériaux GaAs et GaAlAs [1,2,3,4]. Basée sur l'interaction entre la lumière et les excitations collectives du solide organisé, elle permet de déterminer les épaisseurs, les compositions d'alliage, les dopages mais aussi l'orientation cristalline à la surface ou aux interfaces des structures multicouches semiconductrices (homoépitaxies ou hétéroépitaxies).

Par ailleurs, l'élaboration de composants performants nécessite la mise au point de technologies spécifiques qu'il faut maîtriser. Une approche d'optimisation de ces dernières peut se faire à travers l'étude par spectrométrie Raman de leurs effets sur les épitaxies étudiées et ceci en corrélation avec les performances électriques des dispositifs réalisés. C'est l'objectif de ce travail qui a été mené en collaboration avec l'IEMN (DHS). La microsonde Raman mise au point dans notre laboratoire [5] est un outil de caractérisation tout à fait adapté à l'étude des composants microélectroniques. Cette technique de microanalyse permet, à partir du relevé spatial (résolution $\approx 1\mu\text{m}$) et fréquentiel (résolution $\approx 0.5\text{ cm}^{-1}$) des spectres de diffusion Raman, d'obtenir des informations précises sur les qualités structurales des matériaux épitaxiés avant et après les processus technologiques. Ce moyen d'investigation nous donne aussi des informations sur l'uniformité du creusement des couches et sur l'évolution de la densité d'états superficiels ou interfaciaux suite par exemple à des attaques chimique et plasma et des dépôts de diélectrique.

Le premier chapitre rappelle les éléments de théorie nécessaires à l'interprétation du phénomène de diffusion Raman dans les solides, et plus particulièrement dans les matériaux semiconducteurs III-V. Celle-ci consiste à relier les différents paramètres de diffusion aux propriétés structurales et dynamiques des matériaux GaAs et GaAlAs. Par ailleurs, nous nous sommes inspirés du modèle de Samson et al [6] pour établir une loi de variation en fréquence des modes de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ en fonction de la composition x d'aluminium. De plus, en utilisant ce dernier modèle et la théorie de Pinczuk et al [7] établie pour le matériau binaire GaAs dopé n nous avons modélisé les variations en fréquence des modes de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ dopé n en fonction de la composition x d'aluminium et du niveau de dopage n . Enfin, nous avons utilisé la théorie de Landa et al [8] qui donne les déplacements des fréquences Raman en fonction d'une contrainte appliquée aux matériaux semiconducteurs pour étudier les effets liés au dépôt d'une couche de diélectrique sur la surface du matériau GaAs.

Le deuxième chapitre est consacré tout d'abord à la description des techniques expérimentales disponibles au LASIR pour l'obtention des spectres Raman des matériaux semiconducteurs. Ensuite nous présentons les spectres Raman d'épitaxies non processées de matériaux GaAs et GaAlAs réalisées au DHS, dans le but d'établir un catalogue de spectres de référence nécessaire pour la caractérisation des effets des processus technologiques. Les spectres ont été obtenus pour différents niveaux de dopage de type n et pour plusieurs compositions x en aluminium. Pour accéder à des déterminations quantitatives de ces paramètres, les résultats expérimentaux ont été comparés aux modèles théoriques développés au chapitre I.

Le troisième chapitre décrit les effets des processus technologiques mis en jeu lors de la fabrication des composants. Nous avons voulu à travers ce chapitre montrer que les spectres Raman des structures processées permettent de contrôler l'uniformité d'un recess, d'étudier les effets des gravures chimique et plasma sur les matériaux GaAs et GaAlAs, et

aussi d'étudier les effets de dépôt et de gravure plasma de diélectrique sur un matériau GaAs dopé n. Par ailleurs nous avons élaboré une procédure de simulation simple qui a été testée sur les spectres Raman relevés pour différents recess effectués par attaque chimique.

Le quatrième chapitre présente dans une première partie, le suivi de la réalisation technologique de photoconducteurs planaires afin d'obtenir, en effectuant une corrélation avec les performances électriques, une meilleure compréhension des phénomènes observés durant la réalisation des composants photoconducteurs. Les résultats de cette étude, s'intègrent dans le cadre d'une étude plus générale qui a pour but d'optimiser la réalisation technologique de barrettes de photoconducteurs en GaAs destinées à la détection de bas niveau lumineux dans le domaine de la spectrométrie optique [9]. La deuxième partie est consacrée à la caractérisation par effet Raman d'un transistor TEGFET. Dans un premier temps, nous abordons les processus technologiques effectués sur ces composants. Par analyse Raman, on explicite les principaux problèmes rencontrés lors de leur réalisation. Dans un deuxième temps, nous avons analysé l'effet d'un dépôt de grille puis nous avons enregistré les spectres de diffusion d'un transistor en fonctionnement en différents points du recess. Les résultats Raman concernant les évolutions de la densité de porteurs ont été comparés à ceux de la simulation de la densité surfacique de porteurs dans le gaz bidimensionnel, le long du canal du transistor.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Mooradian and G. B. Wright, Sol. St. Comm, 4, 431(1966).
- [2] A. Abstreiter, E. Bauser, A. Ficher, K. Ploog, App. Phys, 16, 345(1978).
- [3] B. Jusserand, J. Sapriel, Phys. Rev. B, 24, 7194(1981).
- [4] P. Paryanthal and Fred H. Pollak, Phys. Rev. Lett, 52, 1822(1984).
- [5] P. Dhamelincourt, Thèse de Doctorat d'état(1979)
- [6] B. Samson, T. Dumelow, A. A. Hamilton, T. J. Parker, S. R. P. Smith, D. R. Tilley,
Phys. Rev. B46(4), 2375(1992)
- [7] A. Pinczuk, G. Abstreiter, R. Trommer, M. Cardona, Solid. Stat. Commun.21,
959(1977)
- [8] G. Landa, R. Carles, C. Fontaine, E. Bedel, A. Munoz-Yagüe, J. Appl. Phys, 66(1),
196(1989).
- [9] F. Oustati, Thèse de Doctorat, Lille (1992)

CHAPITRE 1
DIFFUSION RAMAN DANS LES MATERIAUX
SEMICONDUCTEURS III-V: ELEMENTS DE THEORIE
NECESSAIRES A L'ETUDE DE LEURS PROPRIETES
STRUCTURALES



INTRODUCTION

La spectrométrie Raman est une technique optique basée sur le principe de l'interaction lumière-matière dans laquelle sont étudiées les corrélations entre un rayonnement incident et un rayonnement diffusé inélastiquement par la matière considérée. La lumière incidente est caractérisée par quatre paramètres: une pulsation ω_i , un vecteur d'onde \mathbf{K}_i , un état de polarisation \mathbf{e}_i et une intensité I_i . La lumière diffusée est elle même caractérisée par les quatre paramètres homologues $\omega_d, \mathbf{K}_d, \mathbf{e}_d, I_d$.

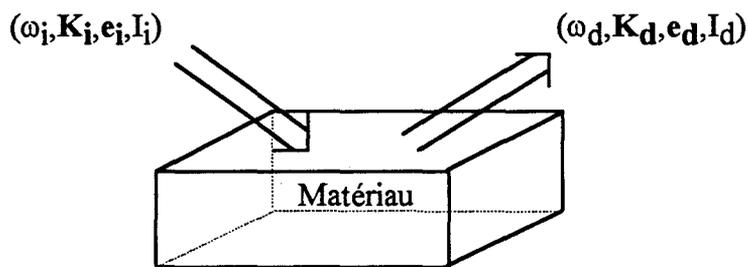


fig. I. 1

L'interprétation d'une expérience de diffusion Raman lors d'une étude de matériaux semiconducteurs, consiste à relier ces différents paramètres aux propriétés structurales et dynamiques du matériau étudié.

I.1 PROPRIETES STRUCTURALES DES MATERIAUX GaAs ET GaAlAs

De façon générale, les matériaux III-V résultent de l'association d'éléments des colonnes III et V du tableau de Mendéléev. Le GaAs, par exemple, se construit avec des ions As^+ et Ga^- . Il cristallise dans une structure zinc-blende et le réseau cristallin de cette structure se compose de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (c.f.c) contenant respectivement les cations et les anions. Ces deux sous-réseaux sont décalés du quart de la diagonale principale du cube (fig. I. 2), et le paramètre de maille dans le cas de GaAs est: $a = 0,5653 \text{ nm}$ [1].

$$a(\text{GaAs})=0,5653 \text{ nm} \quad (\text{I.1})$$

$$a(\text{AlAs})=0,5661 \text{ nm} \quad (\text{I.2})$$

I.2 PROPRIETES DYNAMIQUES VIBRATIONNELLES DES CRISTAUX GaAs ET GaAlAs

I.2.1 Cas du GaAs

L'état vibrationnel d'un corps solide est décrit généralement en termes d'ondes progressives indépendantes appelées vibrations de réseau. Chacune d'elles est caractérisée par un vecteur d'onde \mathbf{q} et une pulsation $\omega_{\mathbf{v}}$. Ces ondes sont les modes normaux de vibration du système d'atomes. L'énergie de chaque mode normal est quantifiée de la même manière qu'un oscillateur harmonique. Les quanta d'énergie des modes normaux sont appelés les phonons. L'ensemble des modes normaux de vibration est caractéristique de la nature (formule chimique, éléments constituants) et de la phase (symétrie, agencement des atomes) du matériau étudié. En utilisant un modèle de chaîne linéaire[2], on montre que les ondes de déplacement des atomes de vecteur d'onde \mathbf{q} qui peuvent se propager dans un cristal réel à trois dimensions ont une pulsation bien définie. Les courbes de $\omega_{\mathbf{v}}$ en fonction de \mathbf{q} sont appelées courbes de dispersion, et sont obtenues expérimentalement par diffusion inélastique des neutrons. Dans le cas du matériau GaAs où il y a deux atomes par maille primitive les courbes de dispersion $\omega_{\mathbf{v}} = f(\mathbf{q})$ suivant la direction $[100]$ ($\mathbf{q} // [100]$) de la première zone de Brillouin, sont représentées fig. I. 3 [3]. Elles se décomposent en 6 branches dites acoustiques et optiques. Les 3 branches acoustiques sont celles dont la fréquence tend vers zéro en même temps que \mathbf{q} ; il existe une branche longitudinale acoustique (LA) et une branche transverse acoustique doublement dégénérée (TA). Les branches optiques sont au nombre de trois et se décomposent également en une longitudinale optique (LO) et une transverse optique (TO) doublement dégénérée.

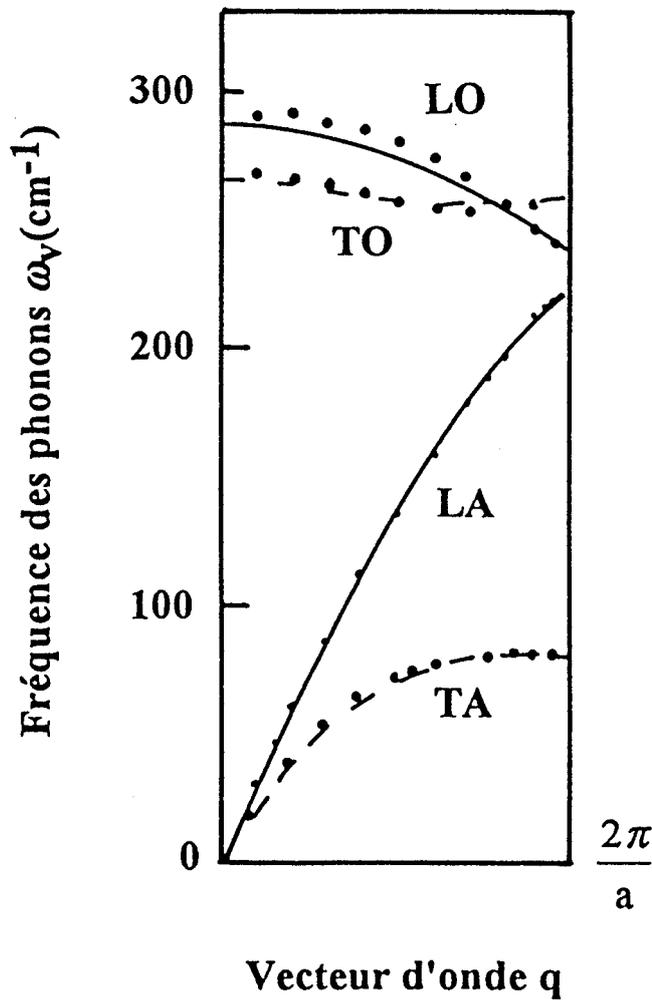


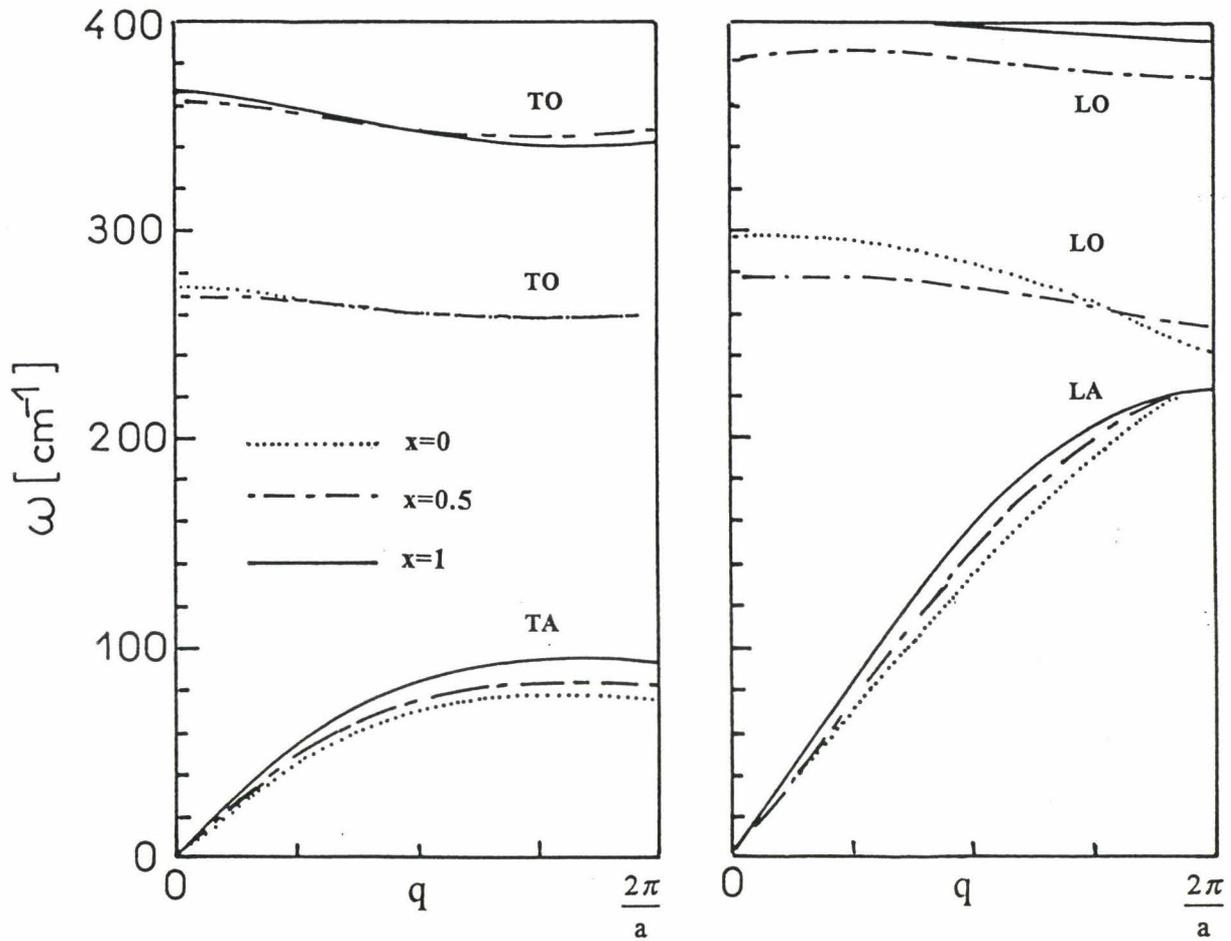
fig.I.3: Courbes de dispersion des phonons dans GaAs

I.2.2 Cas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

A notre connaissance, et contrairement au cas du GaAs, il n'existe pas de travaux expérimentaux en diffusion des neutrons permettant d'accéder au caractère dispersif des modes normaux de vibration dans l'alliage GaAlAs.

Toutefois, des travaux théoriques menés à l'aide d'un modèle utilisant un calcul *ab-initio* des constantes de force interatomiques et dans lequel le désordre dû à l'alliage est traité en considérant une cellule contenant 500 atomes dans laquelle les sites sont occupés de façon aléatoire par les ions Ga et Al avec les probabilités respectives $(1-x)$ et x ont été récemment publiés par Baroni [4]. Ils sont reportés fig.I.4, pour différentes concentrations en aluminium. L'observation des courbes de dispersion des phonons obtenues montre tout d'abord l'existence de branches longitudinales et transversales acoustiques (LA et TA) qui sont très voisines pour les trois concentrations présentées. L'effet dû à l'alliage est faible sur les branches acoustiques et ceci est en accord avec le peu de différence déjà observé entre les courbes de dispersion expérimentales des matériaux GaAs et AlAs [5]. En ce qui concerne les modes optiques, les courbes de la figure I.4 peuvent-être rassemblées en deux sous-ensembles bien définis. Ces derniers constitués des modes optiques longitudinaux et transversaux (LO et TO) peuvent-être attribués d'une part à des modes de type GaAs et d'autre part à des modes de type AlAs. La variation des fréquences des modes optiques de type AlAs est très faible, quelque soit la concentration en aluminium, contrairement à celle des modes optiques de type GaAs.

Enfin, ces modes optiques et acoustiques obéissent aux même règles de sélection que celles du matériau binaire GaAs.



T: Transversales

L: Longitudinales

fig. I. 4 Courbes de dispersion des phonons dans le $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ le long de la direction $[100]$ de la première zone de Brillouin Γ , pour trois concentrations en aluminium x .

I. 3 PRINCIPE ET BASES DE LA DIFFUSION RAMAN

I.3.1 Diffusion de la lumière par un solide

Considérons un faisceau de lumière monochromatique de pulsation ω_i qui illumine un solide. Il peut-être réfléchi, absorbé, transmis ou diffusé.

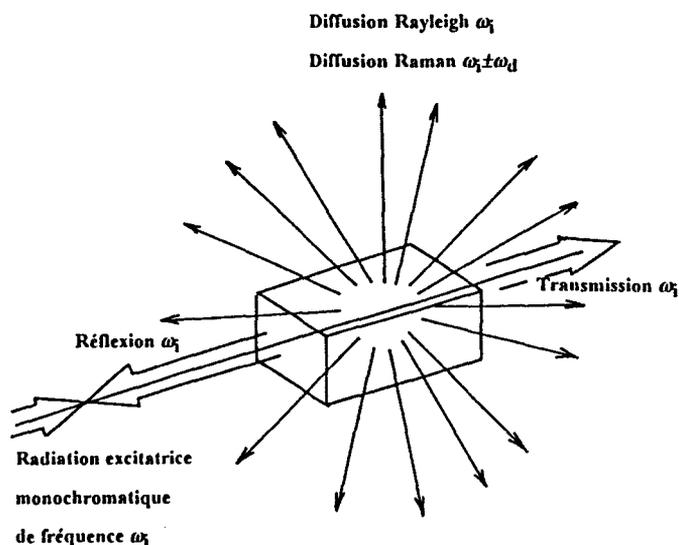


fig. I. 5 Transmission, réflexion et diffusion de la lumière par un milieu matériel

Si on observe la lumière diffusée, on remarque d'une part qu'une proportion importante de la lumière possède la même pulsation ω_i que la lumière incidente, c'est une diffusion élastique appelé diffusion Rayleigh et d'autre part qu'une faible partie de la lumière possède des pulsations $\omega_i \pm \omega_v$ c'est la diffusion Raman. Pour expliquer le couplage de la lumière avec les phonons, la plupart des études théoriques [6] considèrent que la radiation lumineuse interagit avec les phonons par l'intermédiaire des électrons du matériau. Au cours d'une diffusion de premier ordre, celle qui est la plus probable, le photon incident va interagir avec un seul phonon; dans une diffusion de second ordre, deux phonons vont participer à l'interaction.

Le processus de diffusion Raman peut-être conçu globalement comme un choc inélastique entre le photon incident de pulsation ω_i et de vecteur d'onde \mathbf{K}_i et le phonon caractérisé par les grandeurs ω_v et \mathbf{q} correspondantes. Les pulsations et vecteur d'onde du

photon diffusé sont appelés respectivement ω_d et K_d . Dans le cas général, les transferts d'énergie $\hbar\omega_v$ et de quantité de mouvement $\hbar q$ sont donnés par les lois de conservation[7]:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_d = \pm\hbar\omega_v = \sum_n \pm\hbar\omega_{vn} \quad (\text{I.3.1})$$

$$\hbar K_i - \hbar K_d = \pm\hbar q = \sum_n \pm\hbar q_n \quad (\text{I.3.2})$$

$$\text{avec } |K_{i,d}| = 2\pi n_{i,d}/\lambda_{i,d}$$

où n est le nombre de phonons mis en jeu dans le processus de diffusion Raman et $n_{i,d}$ correspond à l'indice de réfraction du milieu pour les longueurs d'ondes incidente et diffusée $\lambda_{i,d}$.

Si un seul phonon est mis en jeu dans ce cas:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_d = \pm\hbar\omega_{v1} \quad (\text{I.3.3})$$

$$\hbar K_i - \hbar K_d = \pm\hbar q_1 \quad (\text{I.3.4})$$

Le signe + correspond à la création d'un phonon. La diffusion Raman est appelée dans ce cas "Diffusion Anti-Stokes". Le signe - correspond à l'annihilation d'un phonon. La diffusion Raman est alors dénommée "Diffusion Stokes".

Comme l'énergie du phonon est très inférieure à celle du photon incident on a:

$$\omega_d \approx \omega_i \quad (\text{I.3.5})$$

et

$$K_d \approx K_i \quad (\text{I.3.6})$$

On en déduit comme le montre le diagramme d'équilibre des quantités de mouvements de la figure. I. 6, que

$$|q_1| = 2|K_i| \sin(\phi/2) \quad (\text{I.3.7})$$

d'où

$$q_1 \leq (q_1)_{\max}$$

avec

$$(q_1)_{\max} = 4\pi n_i / \lambda_i$$

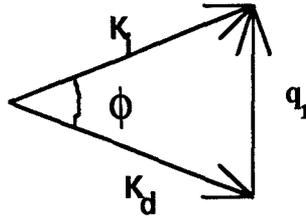


fig. I. 6: Diagramme d'équilibre des quantités de mouvements si $K_d \neq K_i$

Pour GaAs: $n=4.205$ pour $\lambda_i=514.5$ nm [8], ce qui donne $(q_1)_{\max} = 1,03 \cdot 10^6$ cm^{-1} . Par ailleurs la limite de la première zone de Brillouin dans la direction [001] est $\frac{2\pi}{a}$ où a est le paramètre de maille égal à 0,5653 nm pour le GaAs. Dans ce cas, la valeur limite de la première zone de Brillouin est de $1,1 \cdot 10^8$ cm^{-1} , soit 100 fois plus grande que la valeur de $(q_1)_{\max}$. On constate alors que les phonons qui interagissent avec la lumière sont donc situés au voisinage du centre de la première zone de Brillouin ($q_1 \approx 0$).

Dans le cas d'un processus du second ordre, les lois de conservation s'écrivent:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_d = \pm\hbar\omega_{v1} \pm \hbar\omega_{v2} \quad (\text{I.3.8})$$

$$\hbar K_i - \hbar K_d = \pm\hbar q_1 \pm \hbar q_2 \quad (\text{I.3.9})$$

Si $\omega_{v1} = \omega_{v2}$, on définit un mode harmonique, si $\omega_{v1} \neq \omega_{v2}$, le mode est dit de combinaison.

La fig.I.7 montre les fréquences susceptibles d'être détectées sur le spectre Raman d'un matériau caractérisé par la présence de deux phonons dont la résultante des vecteurs d'ondes est nulle mais de fréquences ω_{v1} et ω_{v2} non nulles (phonons optiques).

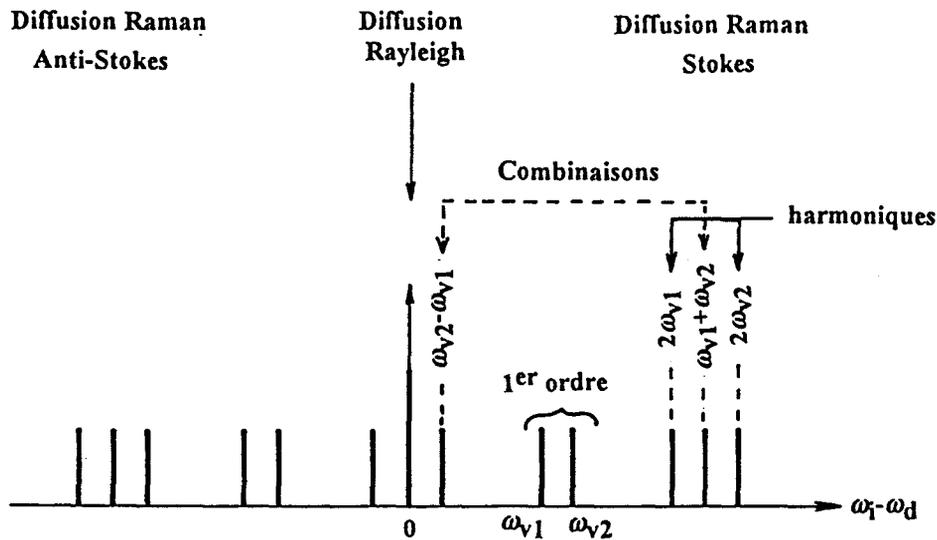


fig. I. 7 Représentation schématique de la diffusion de la lumière par un milieu matériel

I.3.2 Section efficace de diffusion Raman

Nous allons traiter le phénomène de diffusion de la lumière dans le cadre de la théorie diélectrique qui permet d'exprimer la section efficace de diffusion Raman en fonction des propriétés macroscopiques du matériau.

De façon générale, dans l'hypothèse d'une interaction dipolaire électrique entre la matière et le rayonnement, la polarisation macroscopique créée par le champ électrique de l'onde incidente s'exprime par la relation :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.3.10})$$

où χ_e est le tenseur de susceptibilité électronique, et E_i l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente et ε_0 la permittivité du vide.

Considérons un phonon de coordonnée généralisée $X(\mathbf{r}, t)$ (\mathbf{r}, t sont les coordonnées spatiale et temporelle). Les déplacements des atomes liés au phonon entraînent une

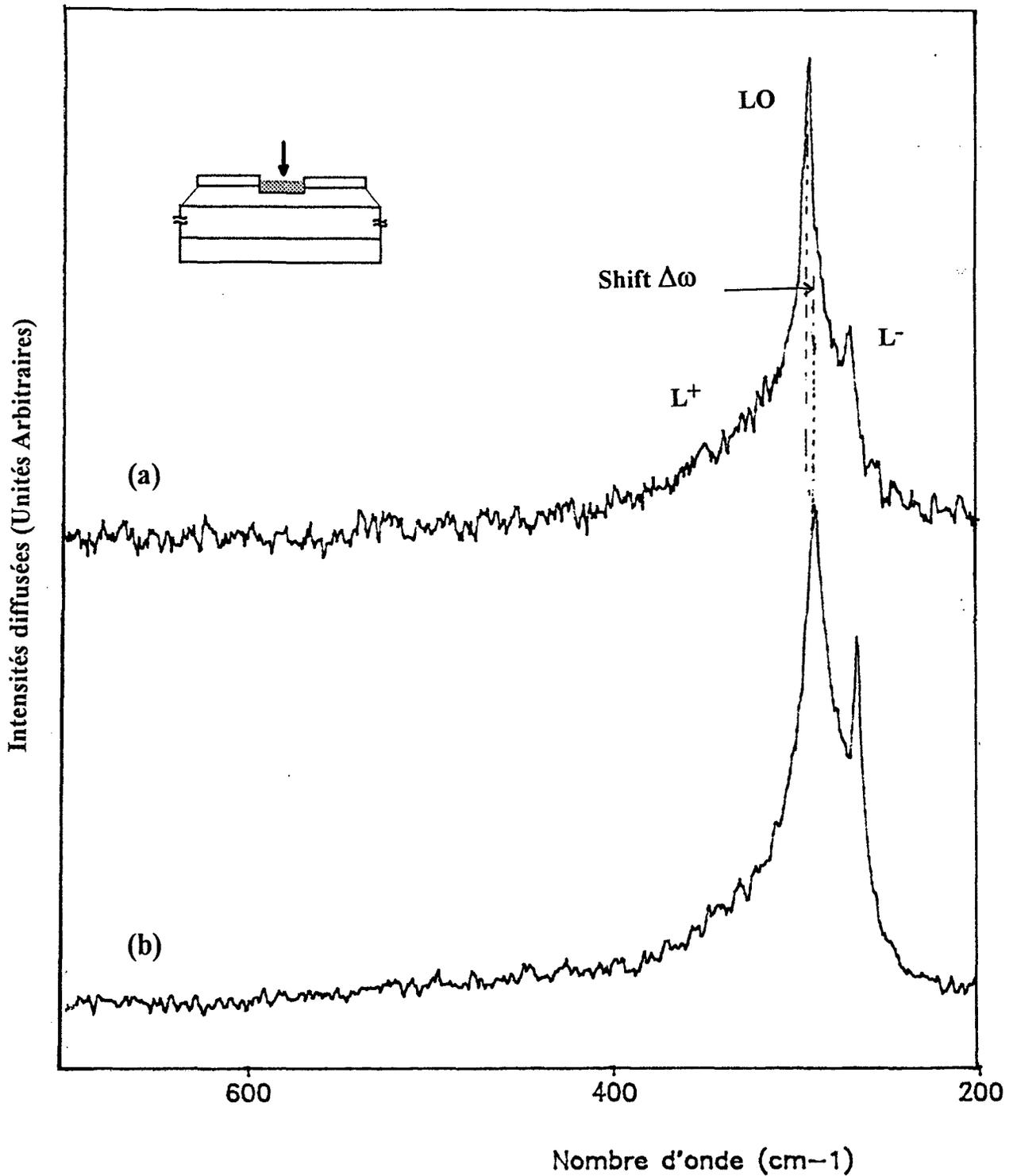


fig.IV.I.10 Spectres Raman: (a) surface photosensible du photoconducteur AN344 et (b) du matériau GaAs dopé n à $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

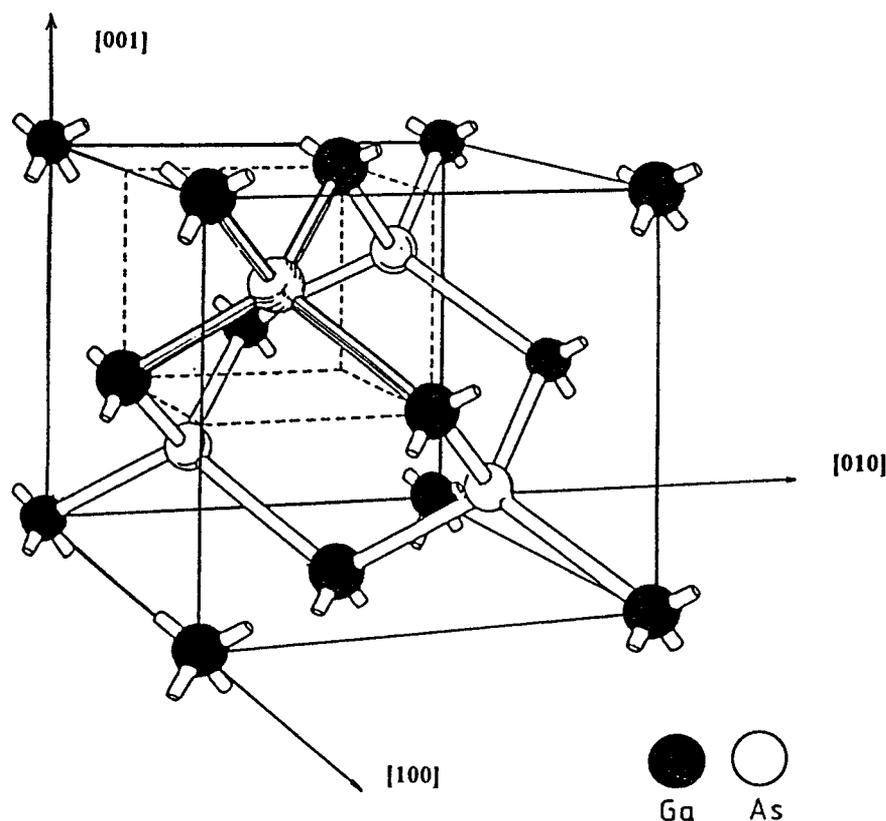


fig. I. 2: Structure cristalline de GaAs

Enfin dans le cas de ce réseau cristallin, si on se déplace le long de l'axe cristallographique $[001]$ on compte successivement des plans atomiques homogènes et équidistants ne comprenant alternativement que des anions ou des cations.

On peut former à partir des composés III-V de nombreux alliages dits ternaires de formule $A_{1-x}B_xC$. En première approximation ces alliages cristallisent aussi dans une structure zinc-blende, l'un des sous réseaux contient l'atome C tandis que dans l'autre les atomes A et B sont répartis de façon aléatoire. La probabilité de présence de l'atome A ou B dans le second sous-réseau dépend de la concentration en atomes de type B et le paramètre de maille moyen d'un tel alliage varie linéairement avec la composition entre les valeurs associées aux composés binaires AC et BC. Cette image qui néglige le désordre local est valable dans le cas de l'alliage $Ga_{1-x}Al_xAs$ car les composés binaires extrêmes GaAs et AlAs ont des paramètres de maille presque identiques:

modulation de la susceptibilité électronique. Cette dernière conduit à une variation de la polarisation du milieu qui en première approximation peut s'écrire [9]:

$$P(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \left[\chi_e(0) + \frac{\partial \chi_e}{\partial X} X(\mathbf{r}, t) \right] E_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.3.11})$$

Le premier terme dans l'expression ci-dessus suit le champ électrique de l'onde incidente, il contribue donc à la diffusion élastique de la lumière (diffusion Rayleigh). Le deuxième terme de la polarisation dû à la modulation de la susceptibilité ne suit pas parfaitement le champ électrique de l'onde incidente, la lumière est alors diffusée inélastiquement à la pulsation ω_d dans la direction \mathbf{K}_d .

La section efficace de diffusion est calculée à partir de l'énergie rayonnée par cette polarisation supplémentaire. Elle est décrite par la section efficace différentielle $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ qui s'exprime en fonction de σ la section efficace de diffusion, Ω l'angle solide de collection et ω la fréquence absolue de diffusion. Elle s'écrit [10]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_i \omega_d^3 V}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{n_d}{n_i} \left| \epsilon_0 \mathbf{e}_i \frac{\partial \chi_e}{\partial X^*(\mathbf{q})} \mathbf{e}_d \right|^2 \langle X(\mathbf{q}) X^*(\mathbf{q}) \rangle_{\omega_v} \delta(\omega - \omega_v) \quad (\text{I.3.12})$$

où:

ω_v est la pulsation de la vibration responsable de la diffusion inélastique

V le volume total diffusant

ϵ_0 la constante diélectrique du vide

c la vitesse de la lumière

n l'indice de réfraction du milieu diffusant

\mathbf{e} le vecteur unitaire de polarisation

i et j sont les indices se référant aux caractéristiques des faisceaux incident et diffusé

δ la fonction de Dirac

La quantité $\langle X(\mathbf{q})X^*(\mathbf{q}) \rangle_{\omega_v}$ est appelée puissance spectrale de la vibration de coordonnée généralisée $X(\mathbf{r},t)$ ayant pour transformée de Fourier $X(\mathbf{q},\omega)$. Pour tenir compte de l'amortissement de la vibration, la fonction de Dirac est souvent remplacée par une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur Γ_v et de pulsation centrale ω_v . Cette fonction a la forme suivante:

$$f_d(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_v/2}{(\omega_v - \omega)^2 + (\Gamma_v/2)^2} \quad (\text{I.3.13})$$

Une approche simple d'évaluation de la puissance spectrale peut-être faite au moyen du théorème de fluctuation-dissipation[11]. Dans le cadre de la seconde quantification, les forces généralisées $F(\mathbf{r},t)$ produisent des déplacements généralisés $X(\mathbf{r},t)$ et l'Hamiltonien d'interaction s'écrit:

$$H(\mathbf{r}, t) = -F(\mathbf{r}, t) \cdot X(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.3.14})$$

après passage dans l'espace réciproque par transformation de Fourier, la valeur moyenne de $X(\mathbf{q},\omega)$ peut s'écrire:

$$\bar{X}(\mathbf{q}, \omega) = R(\mathbf{q}, \omega)F(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{I.3.15})$$

où $R(\mathbf{q},\omega)$ est la fonction réponse linéaire du système, ou admittance.

Le théorème de fluctuation-dissipation encore appelé théorème de Nyquist s'écrit:

$$\frac{1}{2} \left\langle \hat{X}^*(\mathbf{q})\hat{X}(\mathbf{q}) + \hat{X}(\mathbf{q})\hat{X}^*(\mathbf{q}) \right\rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi} \left\{ n(\omega) + \frac{1}{2} \right\} \Im\{R(\mathbf{q}, \omega)\} \quad (\text{I.3.16})$$

Dans cette relation, \Im désigne la partie imaginaire de $R(\mathbf{q},\omega)$ et $n(\omega,T)$ est le facteur de population de Bose Einstein donné par:

$$n(\omega, T) = \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (\text{I.3.17})$$

K_B la constante de Boltzman.

Le théorème de fluctuation-dissipation montre que la puissance spectrale de la fluctuation est corrélée à la partie imaginaire (partie dissipative) de la fonction réponse linéaire.

Pour être appliquée à la diffusion de la lumière, la forme (I.3.16) du théorème de Nyquist doit être modifiée. On a alors recours à la représentation de Heisenberg qui fait usage des opérateurs de mécanique quantique \hat{X} , et \hat{X}^+ opérateur hermétique conjugué de \hat{X} [11].

Le théorème s'écrit alors:

-En diffusion Stokes:

$$\left\langle \hat{X}(\mathbf{q}) \hat{X}^+(\mathbf{q}) \right\rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi} \{n(\omega) + 1\} \Im\{R(\mathbf{q}, \omega)\} \quad (\text{I.3.18})$$

-En diffusion anti-Stokes:

$$\left\langle \hat{X}^+(\mathbf{q}) \hat{X}(\mathbf{q}) \right\rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi} n(\omega) \Im\{R(\mathbf{q}, \omega)\} \quad (\text{I.3.19})$$

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.

Si l'on suppose que la vibration considérée s'apparente à celle d'un oscillateur harmonique et si l'amortissement de la vibration est faible par rapport à sa fréquence propre ($\Gamma_V \ll \omega_V$) on a:

$$\Im\{R(\mathbf{q}, \omega)\} \approx \frac{\pi}{2\omega_v} f_d(\omega) \quad (\text{I.3.20})$$

où $f_d(\omega)$ est la forme lorentzienne donnée par la formule (I.3.13). Cette fonction est normée soit:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_d(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{I.3.21})$$

En faisant la transformation des coordonnées cartésiennes X en coordonnées normales (ξ) la section efficace différentielle s'écrit:

-En diffusion Stokes:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_i \omega_d^3 V}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{n_d}{n_i} \left| \epsilon_0 \mathbf{e}_d \frac{\partial \chi_e}{\partial \xi} \mathbf{e}_i \right|^2 \frac{\hbar}{2\omega_v} \{n(\omega) + 1\} f_d(\omega) \quad (\text{I.3.22})$$

-En diffusion anti-Stokes:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_i \omega_d^3 V}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{n_d}{n_i} \left| \epsilon_0 \mathbf{e}_d \frac{\partial \chi_e}{\partial \xi} \mathbf{e}_i \right|^2 \frac{\hbar}{2\omega_v} n(\omega) f_d(\omega) \quad (\text{I.3.23})$$

I.3.3 Règles de sélection

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 leurs polarisations respective par rapport aux axes principaux du cristal. Les tenseurs de susceptibilité sont, quant à eux, exprimés par rapport à ces axes et dépendent de la structure cristalline.

La première condition d'observation d'un mode de vibration est que la symétrie de celui-ci soit telle qu'elle module au moins l'une des composantes du tenseur de susceptibilité χ_e du matériau (mode dit "Raman actif"). La deuxième est que la configuration expérimentale choisie favorise l'observation d'au moins une de ces composantes ainsi modulées. Une telle configuration est généralement notée $K_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d)K_d$.

Ces règles de sélection établies par Loudon [6] sont déterminées en associant à chaque représentation irréductible du tenseur χ_e un tenseur Raman appelé \mathbf{R} . Un mode est alors actif en diffusion Raman si la condition d'observation exprimée par la relation ci-dessous est vérifiée:

$$|\mathbf{e}_d \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_i|^2 \neq 0 \quad (\text{I.3.24})$$

Les matériaux III-V cristallisent dans une structure "zinc blende". Dans la maille cristallographique il y a quatre atomes de gallium et quatre atomes d'arsenic et il existe quatre mailles primitives par maille cristallographique. On détermine ainsi le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ qui est isomorphe au groupe facteur T_{d2} . Ces considérations nous permettent de trouver qu'il y a deux représentations irréductibles [12,13] chacune d'elles étant triplement dégénérée de type Γ_{15} (notation de Bethe).

Une représentation irréductible est attribuée à une vibration optique et l'autre à une vibration acoustique. De plus, comme il n'y a pas de centre d'inversion, il y a levée de dégénérescence [14](spécialement en $K=0$) et la vibration optique se décompose alors en une vibration longitudinale (LO) et une vibration transversale doublement dégénérée (TO).

Ces résultats sont bien en accord avec les courbes de dispersion données précédemment et on peut calculer les règles de sélection à partir des trois tenseurs Raman qui dans le cas d'une symétrie triplement dégénérée de type Γ_{15} s'écrivent:

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \\ R(x) & R(y) & R(z) \end{array} \quad (\text{I.3.24})$$

On montre qu'il est possible d'écrire pour chaque mode (LO, TO1, TO2) une règle de sélection sous la forme:

$$\left| \sum_{\sigma, \rho, \tau} \mathbf{e}_i R_{\sigma\rho}(\tau) \xi_\tau \mathbf{e}_d \right|^2 \quad (\text{I.3.25})$$

où ξ_τ est le vecteur de polarisation du phonon optique correspondant, σ, ρ et τ sont les directions cristallographiques principales.

Les règles de sélection calculées par le mécanisme de potentiel de déformation (modulation par les déplacements atomiques) en rétrodiffusion sur une face (100) de GaAs sont reportées dans le tableau I.1. Ces résultats montrent que seul le mode LO est observable dans cette géométrie de diffusion ($K_d // K_i // [001]$).

e_i	e_d	LO	TO
[100]	[010]	1	0
[100]	[100]	0	0
[110]	[110]	1	0

Tableau I.1

I.3.4 Diffusion par les modes polaires

Dans un matériau de type polaire comme le GaAs deux mécanismes distincts contribuent à l'intensité des raies Raman du premier ordre [11].

Le premier est d'origine purement mécanique et correspond à la perturbation de la susceptibilité diélectrique engendrée par les vibrations atomiques. Appelé potentiel de déformation, ce mécanisme participe à l'intensité des modes TO et LO.

Le deuxième mécanisme 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.

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

$$\frac{(I_d)_{LO}}{(I_d)_{TO}} = \left(\frac{\omega_i + \omega_L}{\omega_i + \omega_T} \right)^4 \cdot \frac{\omega_T}{\omega_L} \cdot \left(1 - \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{c \omega_T^2} \right) \quad (\text{I.3.26})$$

où c est le coefficient de Faust-Henry défini par:

$$c = \frac{e_T^*}{M\omega_T^2} \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial u} \right)_E \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial E} \right)_u^{-1} \quad (\text{I.3.27})$$

e_T^* est la charge effective associée à la vibration ω_T , \bar{M} est 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 c exprime donc le rapport de la contribution du réseau cristallin (mécanisme du potentiel de déformation) à la contribution électronique (mécanisme électro-optique).

Le coefficient de Faust-Henry est un paramètre important dans la théorie de la diffusion de la lumière car il permet d'analyser les spectres en termes d'intensité. La valeur expérimentale de ce coefficient pour GaAs est $c = -0.48$ pour $458 \text{ nm} < \lambda < 647 \text{ nm}$ (valeurs mesurées à 300 K) [15].

I.3.5 Diffusion interdite

Un mécanisme de diffusion est dit "interdit", si la diffusion qu'il induit n'obéit pas aux règles de sélection que nous venons de décrire. C'est le cas de la diffusion Raman dite de résonance qui apparaît lorsque les énergies des photons incident et diffusé sont voisines de celles des transitions électroniques du matériau. En effet, ce type de résonance fait intervenir des vecteurs d'onde non nuls pour les phonons, et les règles de sélection établies, à partir des tenseurs Raman, exprimées pour des vecteurs d'onde nuls ne sont plus valables

[11]. A titre d'exemple est reporté sur la figure I.8 le schéma de la structure de bande du matériau GaAs [16]. Dans le cas d'une diffusion Raman dans le domaine du visible vers 500 nm, on ne satisfait pas aux conditions de résonance.

On peut observer dans certains matériaux, même hors résonance, une diffusion qui ne suit pas les règles de sélection. Ainsi dans un matériau désordonné à cause de la rupture de la symétrie de translation du réseau cristallin les règles de sélection établies précédemment ne sont plus applicables à cause du désordre, cela se traduit sur le spectre Raman par l'activation des modes normalement "interdits".

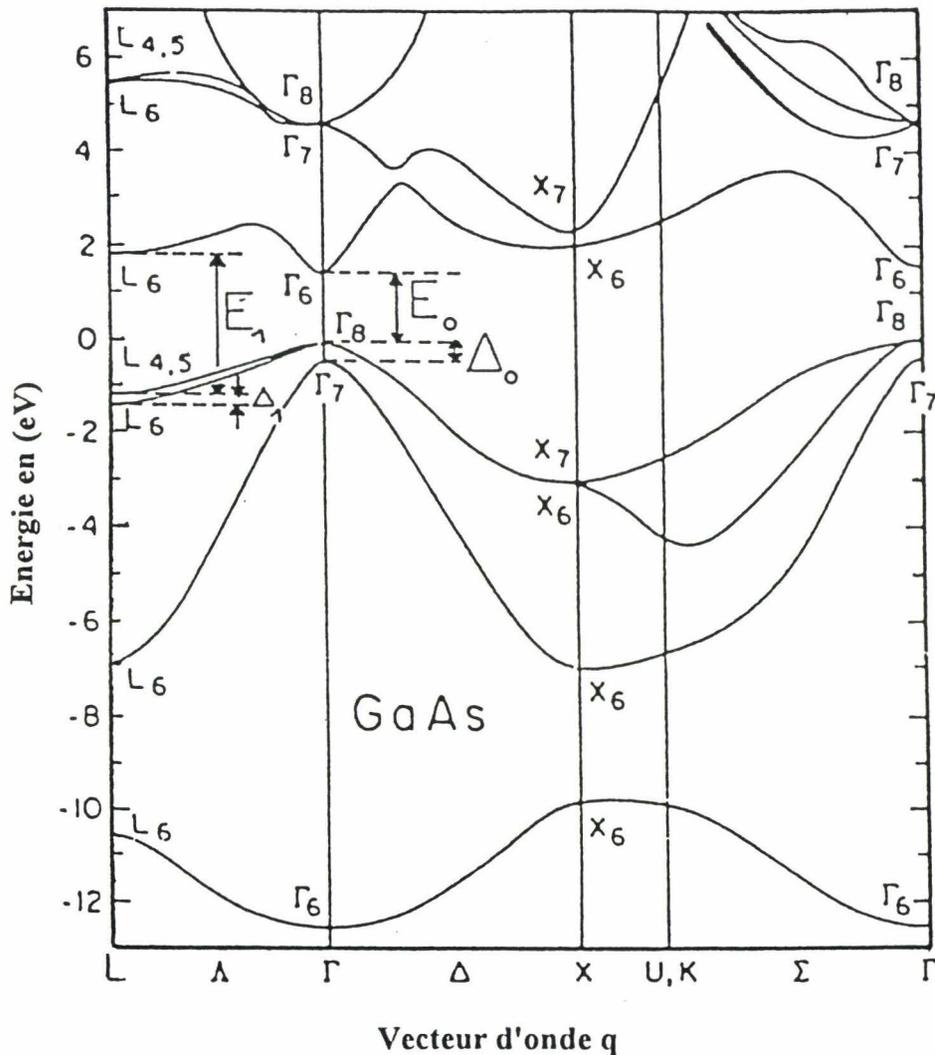


fig.I.8 Structure de bande de GaAs

I.4 DIFFUSION RAMAN DANS LE MATERIAU $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

Plusieurs modèles se sont succédés pour étudier la diffusion Raman dans les matériaux ternaires et notamment pour expliquer le comportement à un ou plusieurs modes de vibration observés expérimentalement par diffusion Raman dans ce type de matériau. Dans le cas de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, le modèle simple appelé 'Virtual crystal approximation'[17] dans lequel les constantes de forces et les masses sont moyennées n'est pas approprié car il aboutit à la détermination d'un seul mode de phonon optique, ce qui ne correspond pas aux spectres Raman expérimentaux. Parmi les principaux modèles utilisés pour expliquer le comportement à deux modes du matériau GaAlAs observé expérimentalement, on retrouve le modèle de Bonneville [18] utilisant la méthode CPA 'Coherent potential approximation'. Ce dernier est basé sur la théorie des perturbations, mais ne tient pas compte des interactions entre atomes seconds voisins. Aussi pour décrire nos résultats expérimentaux, nous avons préféré utiliser un modèle physique simple, récemment publié par Samson [19,20] "Local mode model" qui est lui même une extension des modèles "Modified random element isodeplacement" et "pseudo unit cell" développés par Chang et Mitra [21]. Le modèle de Samson apporte par ailleurs une description quantitative intéressante de la variation des fréquences des phonons optiques en fonction de la concentration d'aluminium.

Dans ce modèle, les équations générales de mouvement de la dynamique de réseau s'écrivent sous la forme simplifiée:

$$-M_s \cdot \omega^2 \cdot u_{sn} = \sum_{s',n'} Y_{ss'}^{nn'} (u_{s'n'} - u_{sn}) \quad (\text{I.4.1})$$

Où u_{sn} est la coordonnée de déplacement pour l'atome de type 's' dans la cellule unité à la position \mathbf{R}_n et \mathbf{Y} la matrice des constantes de forces.

L'idée de base du modèle est de considérer des chaînes linéaires constituées d'atomes A et B disposés alternativement comme le montre la figure I.9. On définit alors

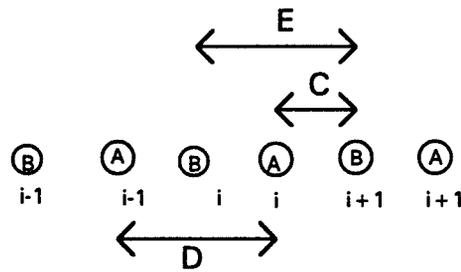


fig.I.9 Chaîne linéaire d'atomes A et B représentant les constantes de force entre premiers et seconds voisins.

les constantes de forces notées C,D,E entre atomes A et B 'premiers voisins', atomes A et A et B et B 'seconds voisins'.

Les atomes B peuvent-être de deux types $s=1$ ou 2 (gallium ou aluminium), les atomes A sont de mêmes type (arsenic). L'équation du mouvement du $i^{\text{ème}}$ site B s'écrit alors:

$$-M_{B_i} \cdot \omega^2 \cdot u_{B_i} = \sum_j C^{ij} (u_{A_j} - u_{B_i}) + E^{ij} (u_{B_j} - u_{B_i}) \quad (\text{I.4.2})$$

où u_{B_i} est la coordonnée de déplacement, M_{B_i} la masse et la somme sur j est limitée aux atomes premiers voisins et seconds voisins.

L'équation I.4.2 peut encore se mettre sous la forme:

$$u_{B_i} = \chi_{B_i} \sum_j C^{ij} u_{A_j} + E^{ij} u_{B_j} \quad (\text{I.4.3})$$

avec $\chi_{B_i}(\omega) = \frac{M_{B_i}^{-1}}{\omega_{B_i}^2 - \omega^2}$ et $\omega_{B_i}^2 = M_{B_i}^{-1} \sum_j \{ C^{ij} + E^{ij} \}$

dans la quelle χ_{B_i} représente la susceptibilité locale du $i^{\text{ème}}$ site B et ω_{B_i} la fréquence du mode local.

L'alliage GaAlAs cristallise dans une structure zinc-blende telle que les atomes de type A (As) et les atomes de type B (Ga ou Al) sont rangés alternativement dans des plans

parallèles perpendiculaires à l'axe cristallographique [001] du cube. Comme on s'intéresse à la propagation des phonons le long de l'axe [001], il suffit de représenter les phonons, en utilisant un modèle de chaîne linéaire, dans lequel la coordonnée linéaire $u_{\alpha i}$ est le déplacement de tous les atomes de type ' α ' dans la $i^{\text{ème}}$ couche d'atomes dans un réseau réel à trois dimensions.

Dans le cas des atomes B, on attribue à chaque plan d'atomes une fonction réponse χ_{B_i} qui est la réponse d'un oscillateur unique avec une fréquence ω_{B_i} . La réponse χ_{B_i} d'un plan contenant un mélange d'atomes (Ga ou Al) peut en première approximation être remplacée par une susceptibilité moyenne $\langle \chi_{B_i} \rangle$ telle que:

$$\langle \chi_{B_i} \rangle = P_{1i} \chi_{1i} + P_{2i} \chi_{2i} \quad (\text{I.4.4})$$

avec P_{s_i} : la probabilité d'occupation d'un site B dans la $i^{\text{ème}}$ couche par un atome de type 's', $s=1$ pour le gallium et $s=2$ pour l'aluminium, sachant que:

$$P_{1i} + P_{2i} = 1 \quad (\text{I.4.5})$$

et χ_{s_i} la susceptibilité de l'oscillateur simple pour l'atome B de type 's' dans la $i^{\text{ème}}$ couche avec un mode local de fréquence ω_{s_i} .

De même pour la coordonnée de déplacement du site B, elle est écrite comme étant la somme pondérée des coordonnées de déplacements individuels u_{1i} et u_{2i} des atomes de type $s=1$ ou 2 dans la $i^{\text{ème}}$ couche:

$$u_{B_i} = P_{1i} u_{1i} + P_{2i} u_{2i} \quad (\text{I.4.6})$$

Chaque coordonnée u_{s_i} a une équation de la même forme que l'équation I.4.3:

$$u_{s_i} = \chi_{s_i} \sum_j \left\{ C_{sA}^{ji} u_{A_j} + \sum_{s'} E_{ss'}^{ij} u_{s'_j} \right\} \quad (\text{I.4.7})$$

$$\text{avec } \chi_{si} = \frac{M_s^{-1}}{\omega_{si}^2 - \omega^2}$$

où $E_{SS'}^{ij}$: indique le couplage entre les sites B de type s dans la couche i et les sites B de type s' dans la couche j, C_{SA}^{ji} : le couplage entre les sites 'A' dans la couche j et les sites B de type s dans la couche i.

Comme on utilise un modèle unidimensionnel, on peut remplacer les constantes de forces C_{SA}^{ji} par C_s pour les atomes premiers voisins des couches i et j. Pour les seconds voisins $E_{SS'}^{ij}$, peut-être pondérée en tenant compte de la probabilité $P_{s'j}$ de trouver un atome de type s' dans la couche j. On a alors:

$$E_{SS'}^{ij} = E_{SS'} P_{s'j} \quad (\text{I.4.8})$$

où $E_{SS'}$ est la constante de couplage entre les atomes de type s.

Par ailleurs les interactions entre les atomes différents de type '1' et '2' dans la même couche sont données par la relation:

$$E_{SS'} = H P_{s'j} \quad \text{pour} \quad i=j \text{ et } s'=\bar{s} \quad (\text{I.4.9})$$

où le paramètre H est indépendant de la couche i et sa valeur obtenue expérimentalement, $s'=\bar{s}$ signifie que les atomes de type 's' ne doivent pas être de même type que 's'.

Des considérations similaires appliquées à l'équation de mouvement d'un atome du site A (A_s) donnent:

$$u_{Ai} = \chi_{Ai} \sum_j \left\{ \sum_s C_{As}^{ij} u_{sj} + D^{ij} u_{Aj} \right\} \quad (\text{I.4.10})$$

$$\text{avec } \chi_{Ai} = \frac{M_{Ai}^{-1}}{\omega_{Ai}^2 - \omega^2}$$

où les constantes de forces entre atomes premiers voisins et seconds voisins sont décrites par:

$$C_{As}^j = C_s \cdot P_{sj}, \quad D^j = \sum_s D_s P_{sj} \quad (\text{I.4.11})$$

où P_{sj} est la probabilité d'occupation d'un atome de site B de type s dans la couche adjacente j et P_{sj}^i la probabilité d'occupation d'un atome de site B de type s dans la couche j se trouvant entre les couches i et j.

La solution des équations de mouvements I.4.7 et I.4.10 écrites explicitement en tenant compte des interactions entre premiers voisins et seconds voisins représente la réponse d'une chaîne infinie à une dimension.

Pour symétriser les équations de mouvement, on définit les coordonnées normalisées suivantes:

$$e_{si} = u_{si} \sqrt{M_s P_{si}} \quad (\text{I.4.12})$$

et les équations de mouvement sont alors données par:

$$(Y - \omega^2 I)e = 0 \quad (\text{I.4.13})$$

où Y est la matrice de couplage hermitienne, dont les éléments sont donnés dans l'annexe de l'article de Samson [20], e représente la coordonnée normale e_{si} ou e_{Ai} et I la matrice identité.

Dans le cas d'une monocouche d'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, les fréquences des modes de vibration de ce matériau au centre de la zone de Brillouin ($q \equiv 0$) sont les solutions de l'équation aux valeurs propres de la matrice Y:

$$\begin{aligned} & [\omega^2 - x\omega_{11}^2 - (1-x)\omega_{01}^2][\omega^2 - (1-x)\omega_{12}^2 - x\omega_{02}^2] \\ & = 4x(1-x)[C_1 - E_{12}^i/M_2][C_2 - E_{12}^i/M_1] \end{aligned} \quad (\text{I.4.14})$$

avec

$$\omega_{ls}^2 = M_s^{-1} (2C_s + 2E_{ss} + H) \quad (\text{I.4.15})$$

$$\omega_{0s}^2 = 2C_s (1 + M_s^{-1}) \quad (\text{I.4.16})$$

$$\text{et } E'_{12} = E_{12} + H/2 \quad (\text{I.4.17})$$

$$E_{12} = (E_{11} + E_{22})/2 \quad (\text{I.4.18})$$

où ω_{1s} ($s=1$ ou 2) est la fréquence du mode local de l'atome isolé B de type 's' dans le réseau \bar{s} et ω_{0s} est la fréquence du mode de type 's' au centre de la zone de Brillouin.

Pour modéliser la variation des fréquences Raman dans l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ en fonction de la concentration d'aluminium à partir de la relation I.4.14, les paramètres C_1 , E_{11} , D_1 , M_2 , C_2 , E_{22} , D_2 , et E'_{12} ont été fixés par le choix de M_1 (rapport des masses molaires $m_{\text{Ga}}/m_{\text{As}}$) à la valeur 0,931, et en s'appuyant sur des résultats expérimentaux [20] donnant les fréquences ω_{0s} et ω_{1s} (longitudinales et transversales) relatives à chaque mode (GaAs ou AlAs). Les paramètres du modèle sont donnés dans le tableau I.2, pour une température égale à 77°K.

		Fréquences (cm^{-1})		paramètres du modèle				
réseau	Mode	ω_0	ω_1	M_s	C_s	D_s	E_{ss}	H
GaAs	LO	295.0	254.7	0.9310	20979	2010	2828	7142
AlAs	LO	404.1	371.9	0.6161	31126	-4200	8464	
GaAs	TO	271.3	254.7	0.9310	17743	-7215	6322	15130
AlAs	TO	365.5	361.9	0.6141	23804	-9172	3457	

Tableau I.2 Fréquences des modes LO et TO des matériaux GaAs et AlAs utilisées pour le calcul des paramètres du modèle de Samson ($T=77^\circ\text{K}$).

Les fréquences Raman à température ambiante sont obtenues en utilisant les formules I.4.18 et I.4.19 [22]:

$$\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dT} = -4.8.10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \text{pour les modes de type GaAs} \quad (\text{I.4.18})$$

et

$$\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dT} = -3.6.10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \text{pour les modes de type AlAs} \quad (\text{I.4.19})$$

En utilisant les paramètres du tableau I.2, la résolution de l'équation I.4.13 permet comme le montre la figure.I.9 d'obtenir les fréquences des quatre modes optiques (2 LO et 2 TO) en fonction de la concentration x en aluminium. Un ensemble LO, TO est caractéristique de phonons de type GaAs et l'autre ensemble est caractéristique de phonons de type AlAs. Ce modèle décrit bien le comportement à deux modes du matériau GaAlAs observé expérimentalement. Les modes de type GaAs dans GaAlAs sont tels que leur fréquences tendent vers celles des modes GaAs lorsque x tend vers zéro. On peut faire la même remarque pour les modes de type AlAs.

Il a été vérifié expérimentalement que dans le matériau GaAlAs les modes LO et TO sont soumis aux mêmes règles de sélection que dans les matériaux binaires III-V. Les fréquences mesurées des couples LO-TO de type GaAs et de type AlAs permettent de déterminer avec une bonne précision la valeur de x pour un matériau épitaxié $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ dont la concentration en aluminium serait inconnue. De plus la spectrométrie Raman offre la possibilité de déterminer toutes les concentrations x pour $0 \leq x \leq 1$. Cette mesure est impossible par photoluminescence pour $x \geq 0.4$, car le gap devient indirect pour la première zone de Brillouin Γ [23], comme le montre la figure I.10.

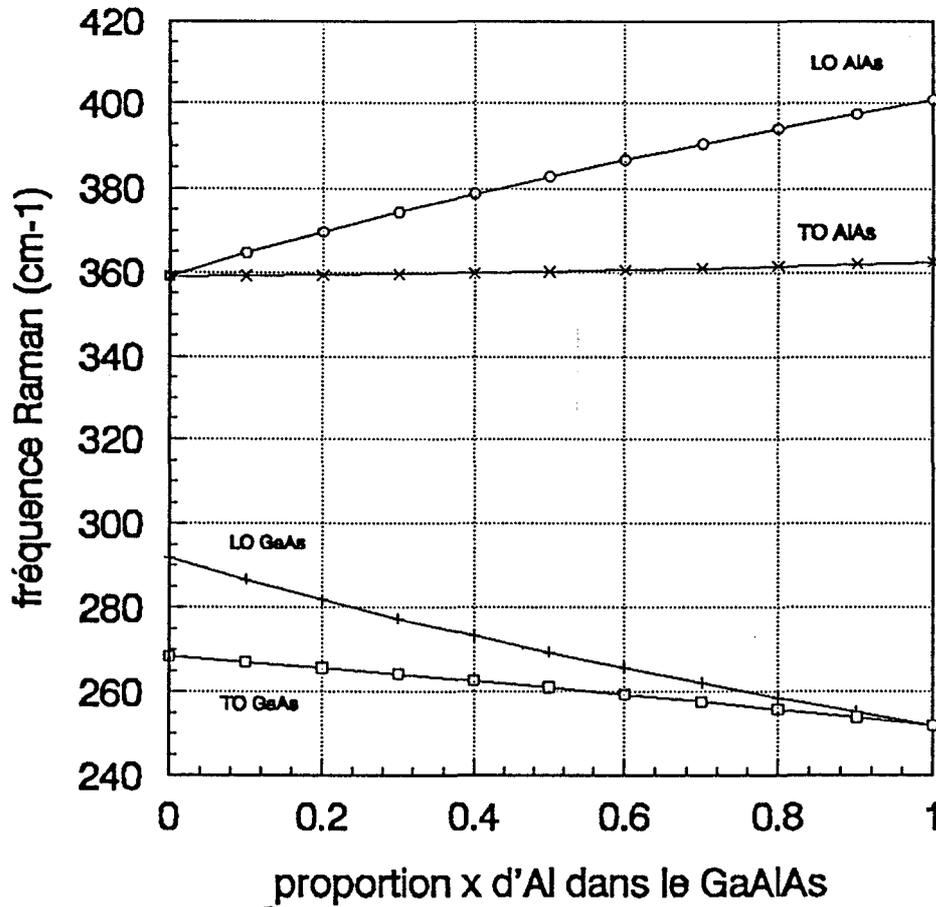


fig.I.9 Variation des fréquences Raman en fonction de la concentration x dans le matériau

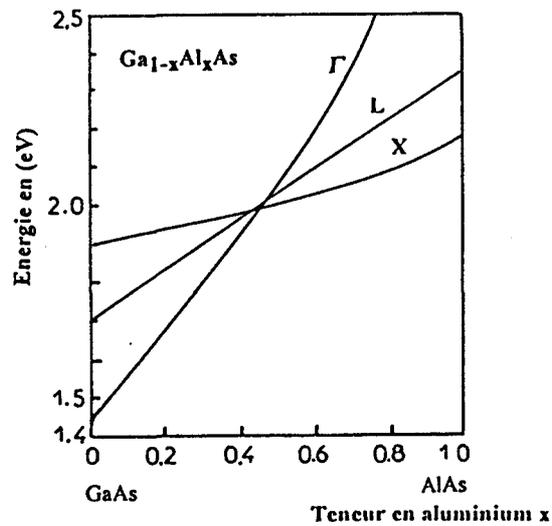
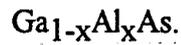
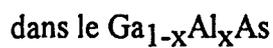


fig.I.10 Variation des minima de bande Γ , L et X en fonction de la composition d'alliage x



I.5 COUPLAGE PLASMON-PHONON DANS LES MATERIAUX $Ga_{1-x}Al_xAs$ ET GaAs:

Le dopage de type n dans les matériaux semiconducteurs III-V est réalisé par l'incorporation d'atomes de la colonne IV du tableau de Mendéléev. Dans le cas des matériaux semiconducteurs polaires, certains travaux ont montré [24] qu'un couplage peut se produire entre les oscillations longitudinales de plasma créées par le gaz de porteurs libres et les modes longitudinaux optiques lorsque leurs fréquences respectives deviennent voisines. L'interaction répulsive qui en résulte est due au fait que chacune des deux vibrations induisent un champ électrique longitudinal qui interagit avec la densité de charge de l'autre. Ce couplage conduit à la création de modes couplés plasmon-phonon.

L'étude quantitative du dopage n peut s'effectuer en utilisant un modèle théorique basé sur le formalisme de Drude qui détermine l'évolution des fréquences Raman en fonction du niveau de dopage. Ce modèle est bien connu pour l'étude du dopage dans le matériau binaire GaAs [25] et nous l'avons utilisé pour développer un modèle théorique pour l'étude du dopage dans l'alliage $Ga_{1-x}Al_xAs$ de teneur x en aluminium. Dans le cas de l'alliage GaAlAs, le modèle a été limité à une teneur en aluminium x inférieure à 0.25. En effet de nombreux travaux [26] ont montré que pour des concentrations en aluminium supérieures, il y a formation de centres DX qui piègent les porteurs libres. De plus, la structure de bande varie avec la teneur en aluminium x d'un gap direct (pour $x < 0.4$) à un gap indirect ($x > 0.4$). Or, le plasmon formé par les électrons de la bande de conduction ne se couple de manière importante avec les phonons que dans la région à gap direct car dans ce cas les électrons forment un gaz de masse effective faible et de constante diélectrique haute fréquence élevée.

I.5.1 Caractéristiques du plasmon dans $Ga_{1-x}Al_xAs$ et GaAs:

Le dopage de type n dans ces matériaux forme un gaz d'électrons dont les oscillations longitudinales ou plasmon sont caractérisées par une fréquence ω_p et un facteur

d'amortissement Γ_p . Les principes déjà étudiés, à savoir les conditions de modulation de la susceptibilité, la symétrie des modes de vibration et les règles de sélection s'appliquent à tous les types d'excitations. Dans le cas où l'excitation est un plasmon (oscillation collective du gaz des porteurs libres), la modulation est liée au champ macroscopique qu'elle génère. Elle possède la même symétrie que le phonon LO et obéit donc aux mêmes règles de sélection.

En négligeant les effets de dispersion, la fréquence du plasmon s'écrit [28]:

$$\omega_p^2 (q \rightarrow 0) = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m^*} \quad (\text{I.5.1})$$

où m^* est la masse effective des électrons et ϵ_∞ la constante diélectrique haute fréquence dans GaAs ou l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ de teneur en aluminium x .

De façon générale on traite le cas des électrons se trouvant dans la vallée centrale Γ pour lesquels l'énergie cinétique est très supérieure à l'énergie potentielle d'interaction. Pour des dopages inférieurs à 10^{19} cm^{-3} on peut supposer que la masse effective des électrons ne dépend pas du dopage et son expression en fonction de la teneur en aluminium x s'écrit [27]:

$$m^*/m_0 = 0.0636 + 0.0552 x + 0.0092 x^2 \quad (\text{I.5.2})$$

où m_0 est la masse de l'électron

Par ailleurs la constante diélectrique haute fréquence ϵ_∞ est donnée par:

$$\epsilon_\infty = (1-x) \epsilon_\infty(\text{GaAs}) + x \epsilon_\infty(\text{AlAs}) \quad (\text{I.5.3})$$

Dans le cas où l'on tient compte de la dispersion du plasmon, la relation I.5.1 devient [28]:

$$\omega_p^2(q) = \omega_p^2(0) + \frac{3}{5}(qv_F)^2 \quad (\text{I.5.4})$$

où q est le vecteur de transfert et V_F la vitesse de Fermi qui s'écrit:

$$|\vec{v}_F| = \hbar \frac{|\vec{q}_F|}{m^*} \quad (\text{I.5.5})$$

où \vec{q}_F est le vecteur d'onde de Fermi de norme:

$$|\vec{q}_F| = \left(3 \pi^2 n\right)^{1/3} \quad (\text{I.5.6})$$

I.5.2 Diffusion Raman par les modes couplés plasmon-phonon :

Dans un système couplé plasmon-phonon, la section efficace différentielle de diffusion Raman est proportionnelle à l'inverse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon(q, \omega)$ [29]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} \quad (\text{I.5.7})$$

où q est le vecteur d'onde de l'excitation.

Si on applique le formalisme de Drude dans l'hypothèse de Varga [24], on tient compte du couplage plasmon-phonon-LO en introduisant la contribution supplémentaire de l'oscillation plasmon à la réponse diélectrique du matériau non dopé, soit :

$$\epsilon(\omega, q \rightarrow 0) = \epsilon_\infty + \chi_v + \chi_e \quad (\text{I.5.8})$$

où ϵ_∞ est la contribution des électrons de valence, χ_e la contribution électronique qui s'écrit dans le formalisme de Drude :

$$\chi_e = \epsilon_\infty \left(\frac{\omega_p^2(0)}{-\omega^2 - i\omega\Gamma_p} \right) \quad (\text{I.5.9})$$

avec Γ_p la constante d'amortissement du plasmon, due à d'éventuelles collisions entre porteurs libres

et χ_v est la contribution à la susceptibilité électrique due aux phonons qui s'écrit:

$$\chi_v = \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_v} \quad (\text{I.5.10})$$

relation dans laquelle Γ_v est la constante d'amortissement du phonon.

La fonction diélectrique totale du système devient:

$$\epsilon(\omega, q \rightarrow 0) = \epsilon_\infty \left\{ 1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_v} + \frac{\omega_p^2(0)}{-\omega^2 - i\omega\Gamma_p} \right\} \quad (\text{I.5.11})$$

et on calcule les fréquences des modes de couplage plasmon-phonon en cherchant les solutions de l'équation suivante:

$$\Re\{\epsilon(\omega, q \rightarrow 0)\} = 0 \quad (\text{I.5.12})$$

-Cas du matériau binaire GaAs

La résolution de l'équation (I.5.12) permet de calculer les énergies ω^+ et ω^- des modes couplés L^+ et L^- . En négligeant l'effet d'amortissement du plasmon ($\Gamma_p \ll \omega_p$) ainsi que celui du phonon ($\Gamma_v \ll \omega_v$) on obtient [25]:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_p^2 + \omega_L^2}{2} \pm \frac{\left[(\omega_p^2 + \omega_L^2)^2 - 4\omega_p^2\omega_T^2 \right]^{1/2}}{2} \quad (\text{I.5.13})$$

L'évolution des fréquences des modes couplés en fonction de la densité des porteurs est représentée sur la figure I.12.

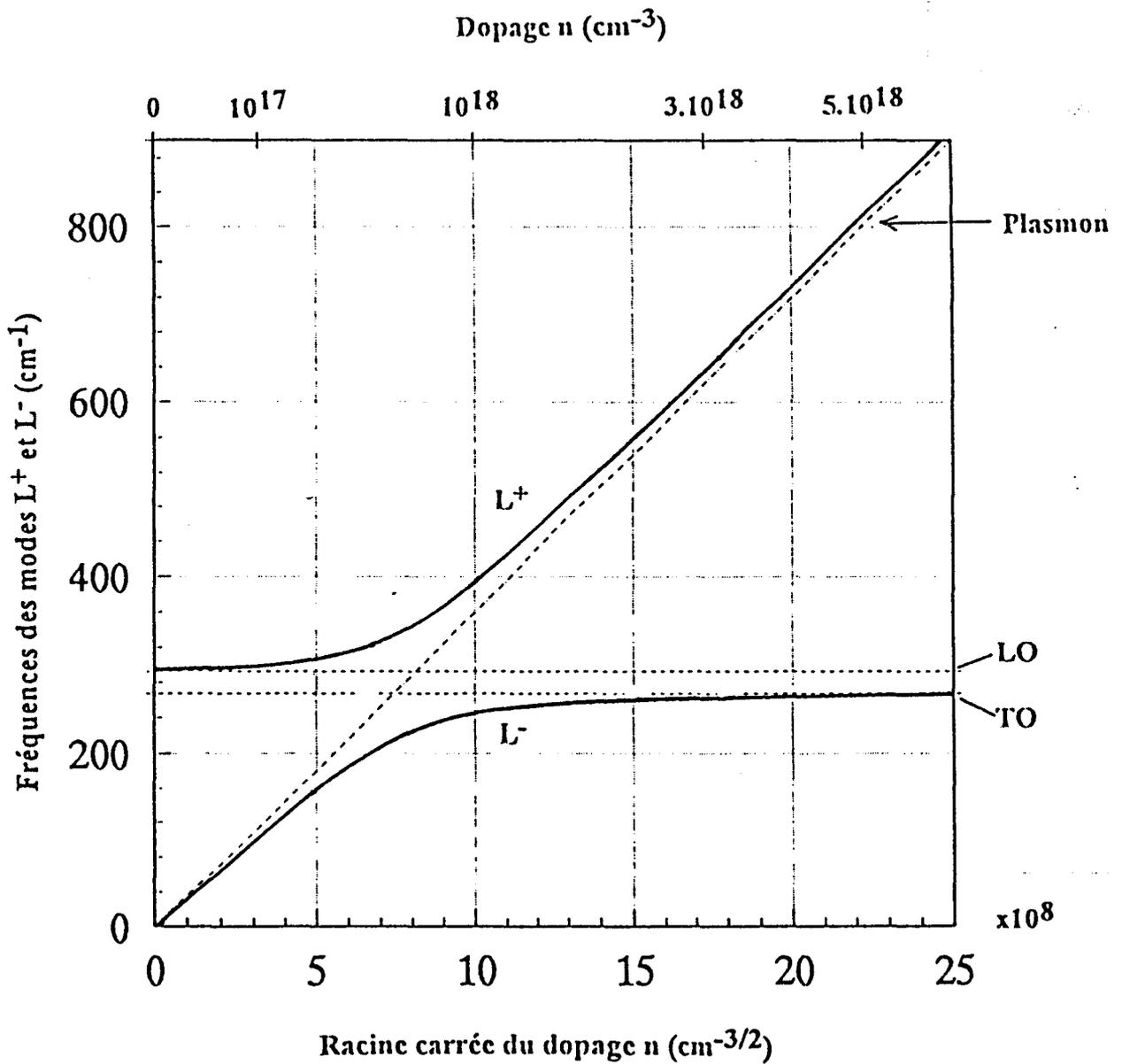


fig I.12 Variation des fréquences Raman des modes couplés en fonction du niveau de dopage n dans le matériau binaire GaAs.

Trois cas sont à distinguer:

$$- \omega_p \ll \omega_L, N < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

La fréquence d'oscillation du plasmon est très différente de celle de la vibration du réseau, le couplage entre le plasmon et le phonon est faible et chacun vibre alors indépendamment de l'autre. Ceci se traduit sur le spectre Raman par une bande L^- de fréquence $\omega \approx \omega_p$, associée à un mode de type plasmon, et une bande L^+ de fréquence $\omega \approx \omega_L$ correspondant à un mode de type phonon LO.

$$- \omega_p \approx \omega_L, 10^{17} \text{ cm}^{-3} < N < 3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Dans ce régime intermédiaire l'effet du couplage est maximum et les bandes Raman L^+ et L^- sont relatives aux modes du système couplé plasmon-phonon.

$$- \omega_p \gg \omega_L, N > 3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Cette situation est comparable au premier cas, le système plasmon-phonon est entièrement découplé et la bande Raman L^+ apparaissant à la fréquence $\omega \approx \omega_p$ est associée à un mode de type plasmon alors que la bande L^- coïncide en fréquence avec celle du mode TO: $\omega_{L^-} \approx \omega_T$.

-Cas de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$:

Dans le matériau ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, on a un comportement à deux modes: un mode phonon de type GaAs et un mode phonon de type AlAs. La susceptibilité χ_V est remplacée par une susceptibilité moyenne $\langle \chi_V \rangle$ qui s'écrit :

$$\langle \chi_V \rangle = P_1 \chi_1(\text{GaAs}) + P_2 \chi_2(\text{AlAs}) \quad (\text{I.5.14})$$

avec $P_1 = 1-x; P_2 = x$

et

$$P_1 + P_2 = 1 \quad (\text{I.5.15})$$

avec $\chi_1(\text{GaAs})$ la contribution à la susceptibilité électrique due à un mode phonon de type GaAs avec une probabilité p_1 et $\chi_2(\text{AlAs})$ la contribution à la susceptibilité électrique du mode phonon de type AlAs avec une probabilité p_2 .

Chaque contribution à la susceptibilité électrique χ_j du mode phonon de type j (GaAs ou AlAs) dans l'alliage GaAlAs s'écrit :

$$\chi_v^j = \varepsilon_\infty^j \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i \omega \Gamma_v^j} \quad (\text{I.5.16})$$

où Γ_v^j est la constante d'amortissement de la vibration de type j dans l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, ε_∞^j la constante diélectrique haute fréquence du matériau pur GaAs ($j=1$) ou AlAs ($j=2$), et ω_{Lj} et ω_{Tj} sont respectivement les fréquences des modes phonons LO et TO de type j dans l'alliage GaAlAs. Les fréquences des phonons optiques ω_{Lj} et ω_{Tj} en fonction de la teneur en aluminium sont données par la relation I.4.14.

La fonction diélectrique totale du système devient:

$$\varepsilon(\omega, q \rightarrow 0) = \sum_{j=1}^2 P_j \varepsilon_\infty^j \left\{ 1 + \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i \omega \Gamma_v^j} + \frac{\omega_p^2(0)}{-\omega^2 - i \omega \Gamma_p} \right\} \quad (\text{I.5.17})$$

On calcule les fréquences des modes de couplage plasmon-phonon en négligeant l'amortissement du plasmon ($\Gamma_p \ll \omega_p$) ainsi que celui des phonons ($\Gamma_v^j \ll \omega_{Lj}$) et en cherchant les solutions de l'équation:

$$\Re\{\varepsilon(\omega, q \rightarrow 0)\} = 0 \quad (\text{I.5.18})$$

où \Re désigne la partie réelle de la réponse diélectrique ε dans l'alliage GaAlAs.

L'équation I.5.18 s'écrit alors:

$$\sum_{j=1}^2 P_j \varepsilon_\infty^j \left\{ \omega^2 ((\omega_{Tj}^2 - \omega^2)^2 + (\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2)(\omega_{Tj}^2 - \omega^2) - \omega_p^2(0)(\omega_{Tj}^2 - \omega^2)^2 \right\} = 0 \quad (\text{I.5.19})$$

Cette équation est un polynôme de 6^{ème} degré en ω . Sa résolution permet de trouver trois solutions indépendantes notées L^- , L^+ et L_{12} . La variation des fréquences des modes couplés L^- , L^+ et L_{12} pour une teneur en aluminium x , en fonction du dopage n est tracée sur la figure I.13.

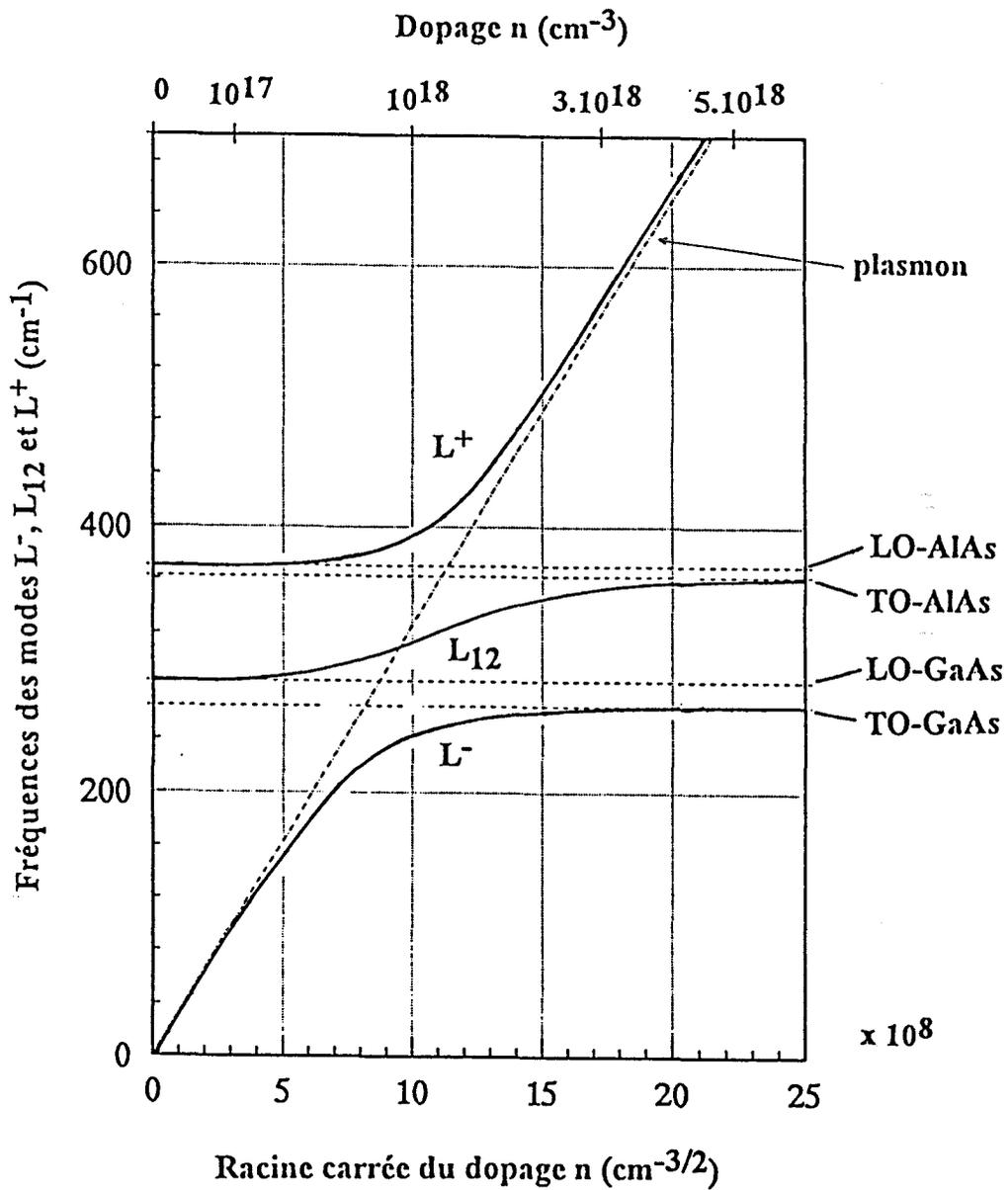


fig. I.13 Variation des fréquences Raman des modes couplés L^- , L^+ et L_{12} en fonction du niveau de dopage

Cette figure montre que le couplage plasmon-phonon dans un matériau ternaire ayant un comportement à deux modes et plus particulièrement l'alliage GaAlAs, se manifeste par trois modes de couplage. Un mode couplé L^- , de fréquence ω_{L^-} , résultant du couplage du plasmon et du mode phonon LO de type GaAs, un mode couplé L^+ , de fréquence ω^+ , résultant du couplage du plasmon et du mode phonon LO de type AlAs et un mode couplé intermédiaire L_{12} de fréquence ω_{12} . L'interprétation des variations des fréquences des modes couplés représentés sur la figure I.13 permet de dégager trois comportements pour une teneur en aluminium x donnée:

$$- \omega_p \ll \omega_{L1}, n < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

La fréquence d'oscillation plasma est très différente de celle de la vibration du mode phonon L_1 de type GaAs dans GaAlAs. Dans ce cas le couplage entre le plasmon et les phonons de type GaAs est faible. Chacun vibre alors indépendamment de l'autre. Ceci se traduit sur le spectre Raman par:

- une raie L^- de fréquence $\omega^- = \omega_p$ associée au mode de type plasmon
- une raie L_{12} de fréquence $\omega_{12} = \omega_{L1}$ correspondant au mode de phonon LO de type GaAs
- Une raie L^+ à la fréquence $\omega^+ = \omega_{L2}$ correspondant au mode phonon LO de type AlAs.

$$- \omega_{L1} < \omega_p < \omega_{L2}, 10^{17} \text{ cm}^{-3} < n < 2.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Dans ce régime intermédiaire l'effet de couplage se manifeste par des modes couplés L^- et L^+ . Chacun de ces modes possède un caractère mixte phonon-plasmon. On note aussi la présence d'un troisième mode couplé L_{12} de fréquence $\omega_{12} = \omega_p$ associé à un mode de type plasmon.

(iii) $\omega_p \gg \omega_{L2}$ $n > 2.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Le système phonon-plasmon est quasiment découplé. La raie L^+ apparaissant sur le spectre à la fréquence $\omega^+ = \omega_p$ est maintenant associée un mode de type plasmon. Le champ électrique macroscopique créé par l'oscillation plasma écrante complètement celui accompagnant les phonons LO de type GaAs et AlAs, qui se trouvent ainsi dépourvus de leurs champs électriques. Dans ce cas les raies L^- et L_{12} sont associées aux phonons respectivement de type GaAs et AlAs. Leurs fréquences coïncident avec celles des modes TO (respectivement de type GaAs et AlAs): $\omega^- = \omega_{T1}$ et $\omega_{12} = \omega_{T2}$.

I.6 MESURE DE LA CONTRAINTE

Le développement d'hétéroépitaxies dans lesquelles on réalise la juxtaposition de matériaux semiconducteurs possédant des propriétés structurales et thermodynamiques différentes (paramètre de maille, coefficient d'expansion thermique, température de croissance...etc) nécessite la connaissance des effets de contraintes en vue d'une optimisation des performances électroniques des composants à base de ces hétéroépitaxies. Dans ce chapitre nous allons montrer comment on peut calculer les contraintes à partir de la mesure des fréquences des phonons optiques observés en spectrométrie Raman [31].

La relation tensorielle entre la contrainte X_{kl} et la déformation e_{ij} induite s'écrit:

$$e_{ij} = S_{ijkl} X_{kl} \quad (\text{I.6.1})$$

Où les S_{ijkl} sont les constantes d'élasticité, composantes du tenseur S d'ordre 4 qui dans la symétrie cubique ne comporte que trois éléments indépendants notés:

$$\begin{cases} S_{11} = S_{xxxx} = S_{yyyy} = S_{zzzz} \\ S_{12} = S_{xxyy} = S_{yyzz} = S_{zzxx} \\ S_{44} = S_{xyxy} = S_{yzyz} = S_{zxzx} \end{cases} \quad (\text{I.6.2})$$

Dans le cas où l'on dépose une couche d'un matériau sur un cristal GaAs orienté [001], la contrainte présente dans le plan de l'interface est biaxiale; elle peut être compressive ou extensive. Vue l'orientation du cristal GaAs les composantes X_{ij} de la contrainte s'écrivent:

$$\begin{cases} X_{xx} = X_{yy} = X \\ X_{zz} = 0 \\ X_{ij} = 0 \quad \text{pour } i \neq j \end{cases} \quad (\text{I.6.3})$$

Les composantes e_{ij} de la déformation sont alors données par:

$$\begin{cases} e_{xx} = e_{yy} = \varepsilon_{//} = -(S_{11} + S_{12}) X \\ e_{zz} = \varepsilon_{\perp} = -2 S_{12} X \\ e_{ij} = 0 \quad \text{pour } i \neq j \end{cases} \quad (\text{I.6.4})$$

dans lesquelles $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} sont respectivement les composantes de la déformation de la couche dans le plan parallèle à l'interface et dans la direction perpendiculaire à ce plan. Dans ce cas, une contrainte biaxiale dans le plan (001) entraîne une déformation que l'on peut séparer en deux composantes, isotrope ε_i et anisotrope ε_a par la transformation:

$$\begin{cases} \varepsilon_i = 2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp} \\ \varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp} \end{cases} \quad (\text{I.6.5})$$

Ces déformations modifient les forces de liaisons interatomiques et donc les modes de vibration du réseau. En présence des contraintes, les équations de la dynamique décrivant les déplacements u des atomes de la cellule unité s'écrivent:

$$M_r \ddot{u}_i = - \left[K_{ii}^{(0)} u_i + \sum_{j,k,l} \frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon_{kl} u_j \right] \quad (\text{I.6.6})$$

où M_r est la masse réduite des deux atomes dans la cellule unité et i, j, k et l désignent x, y ou z . $K_{ij}(0)$ est la constante de force qui s'exerce entre les atomes et:

$$\left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) \varepsilon_{kl} = K_{ijkl}^{(1)} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I.6.7})$$

sa modification due à la déformation ε_{kl} .

Dans un cristal de symétrie cubique, le tenseur $K^{(1)}$ d'ordre 4 possède uniquement trois composantes indépendantes notées:

$$\begin{cases} K_{xxxx}^{(1)} = K_{yyyy}^{(1)} = K_{zzzz}^{(1)} = M_r K_{11} \\ K_{xxyy}^{(1)} = K_{yyzz}^{(1)} = K_{zzxx}^{(1)} = M_r K_{12} \\ K_{xyxy}^{(1)} = K_{yzyz}^{(1)} = K_{zxxz}^{(1)} = M_r K_{44} \end{cases} \quad (\text{I.6.8})$$

dans lesquelles K_{11} , K_{12} et K_{44} sont les potentiels de déformations des phonons optiques.

Dans le cas d'une contrainte biaxiale, la résolution du système d'équations I.6.6 pour les phonons optiques du centre de la première zone de Brillouin Γ conduit à une levée de dégénérescence des modes optiques (transverse ou longitudinal) en un mode doublet, ω_D , et un mode singulet, ω_S . Compte tenu des relations I.6.4 et I.6.5 ces fréquences sont données respectivement par:

$$\left\{ \omega_d^2 = \omega_\sigma^2 + \omega_\sigma^2 \left[\left(K'_{11} + K'_{12} \right) (S_{11} + S_{12}) + 2K'_{12} S_{12} \right] X \right. \quad (\text{I.6.9})$$

$$\left. \left\{ \omega_s^2 = \omega_\sigma^2 + \omega_\sigma^2 \left[2K'_{11} S_{12} + 2K'_{12} (S_{11} + S_{12}) \right] X \right. \right. \quad (\text{I.6.10})$$

Dans ces expressions, $K'_{ij} = K_{ij} / \omega_\sigma^2$ sont les potentiels de déformation réduits, quantités sans dimension et ω_σ est la fréquence du mode (TO ou LO) hors contrainte. Les termes dus à la contrainte sont faibles devant ω_σ , les décalages en fréquences $\Delta\omega_D$ et $\Delta\omega_S$ exprimés en fonction de ε_i et ε_a , s'écrivent alors [32]:

$$\begin{cases} \frac{\Delta\omega_D}{\omega_\sigma} = \frac{1}{6} (\varepsilon_i K'_H + \varepsilon_a K'_S) & (I.6.11) \\ \frac{\Delta\omega_S}{\omega_\sigma} = \frac{1}{6} (\varepsilon_i K'_H - 2 \varepsilon_a K'_S) & (I.6.12) \end{cases}$$

où $K'_H = K'_{11} + 2K'_{12}$ et $K'_S = K'_{11} - K'_{12}$ sont respectivement les potentiels de déformation hydrostatique et de cisaillement. Enfin K'_H est relié au paramètre de Grüneisen: $\gamma = -\frac{\partial \ln(\omega)}{\partial \ln(v)}$ par $K'_H = -6\gamma$.

Les valeurs de K'_H et K'_S ainsi que les constantes d'élasticité sont reportées dans le tableau I.3 [33].

Constantes d'élasticité (10^{-2} GPa $^{-1}$)	77 K	300 K
S_{11}	1,160±0,003	1,170±0,003
S_{11}	-0,367±0,003	-0,364±0,003
Potentiels de déformation	LO	TO
K'_H	-6,66±0,18	-7,38±0,18
K'_S	0,70±0,03	0,3±0,03

tableau I.3

Les décalages en fréquence des modes LO et TO de GaAs à T=300 K, évalués à partir des relations I.6.11 et I.6.12 sont donnés par :

$$\Delta\omega(\text{LO})_D = -2.3 X = -0.29.10^3 \varepsilon_{//} \quad (I.6.13)$$

$$\Delta\omega(\text{LO})_S = -3.9 X = -0.49.10^3 \varepsilon_{//} \quad (I.6.14)$$

$$\Delta\omega(\text{TO})_D = -2.7 X = -0.34.10^3 \varepsilon_{//} \quad (I.6.15)$$

$$\Delta\omega(\text{TO})_S = -3.3 X = -0.41.10^3 \varepsilon_{//} \quad (I.6.16)$$

Les décalages sont exprimés en cm^{-1} et la contrainte en GPa. Les courbes correspondantes sont reportées sur la figure I.14.

Sous contrainte l'observation en diffusion Raman de ces décalages dépendra de la direction d'application de la contrainte et de la configuration de diffusion.

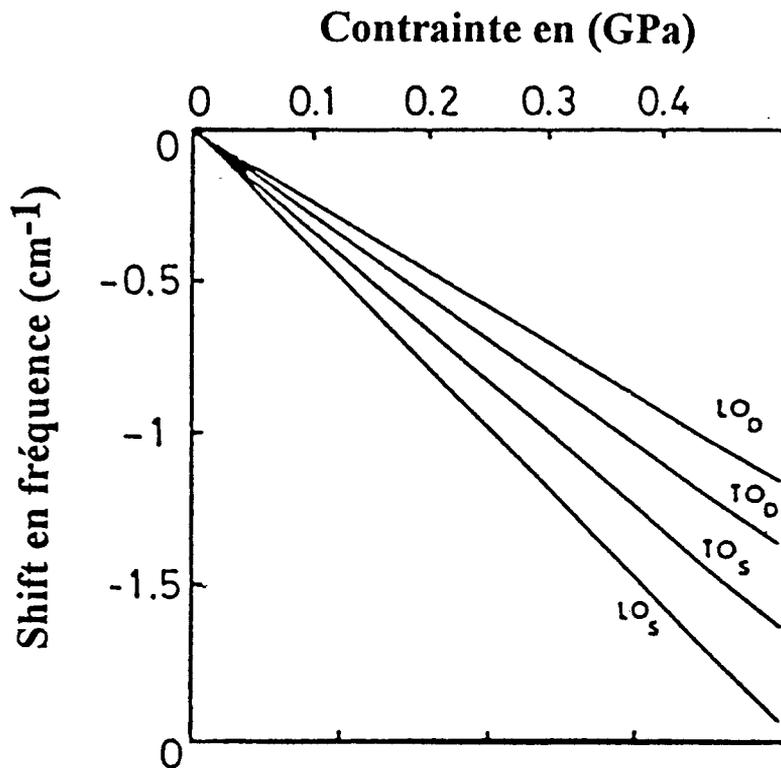
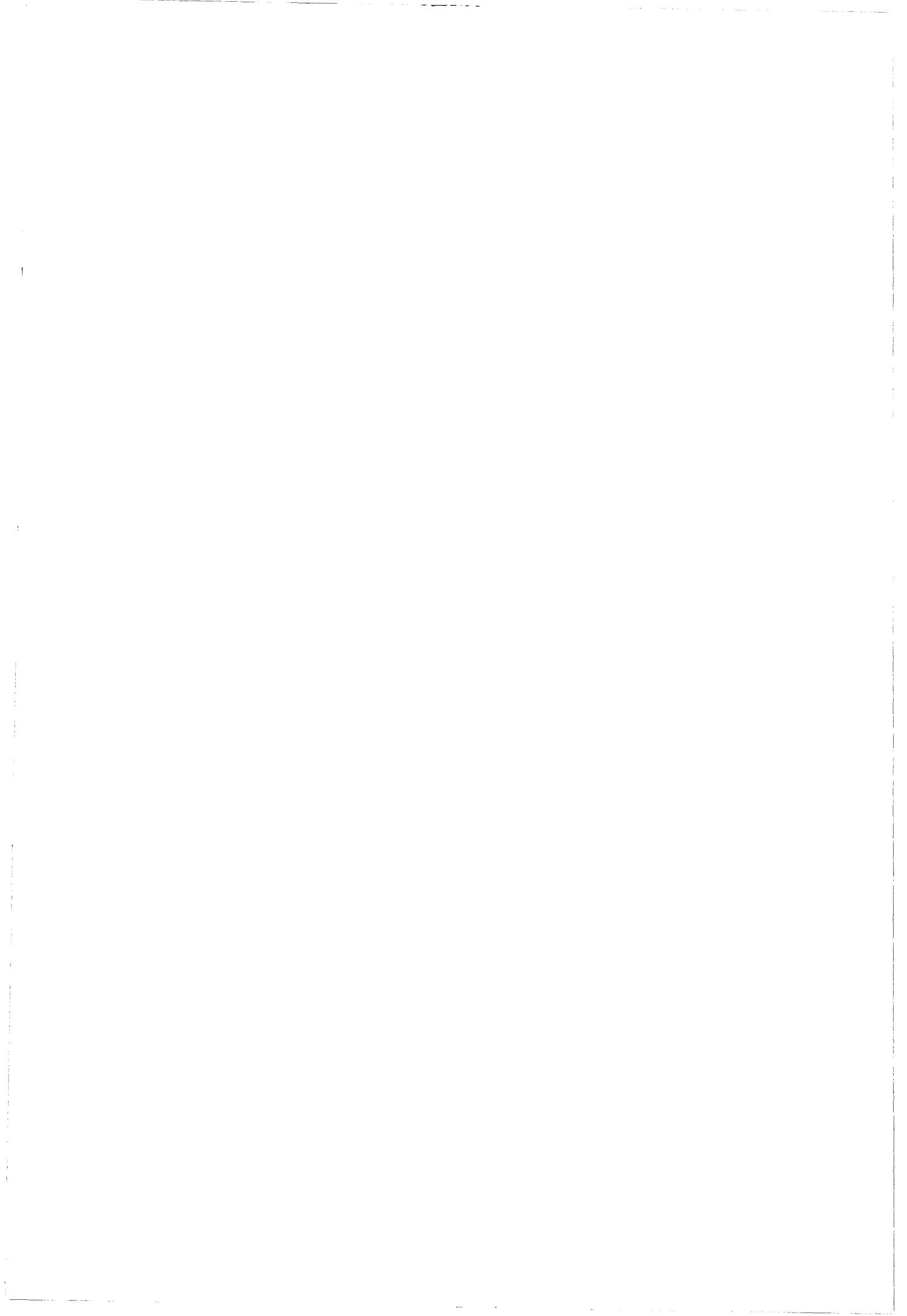


fig.I.14 Shift en fréquences des modes LO et TO en fonction de la contrainte appliquée le long de l'axe [001] du matériau GaAs

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] A. Katz, *Indium Phosphide and Related Materials*, Artech House, Boston-London (1992)
- [2] W. Cochran, *The Dynamics of Atoms in Crystals*, Edward Arnold, London (1973)
- [3] M. Cardona, *Raman and Luminescence Spectroscopy in Technology*, Spie Vol.822, 2(1987)
- [4] S. Baroni, S. Gironcoli, P. Giannozzi, *Phys. Rev. Lett.* 65, 84(1990)
- [5] A. S. Barker, Jr., J. L. Merz, A. C. Gossard, *Phys. Rev.* B17(8), 3181(1978)
- [6] R. Loudon, *Adv.Phys.*13, 423 (1964)
- [7] M. Cardona, *Light Scattering in Solids I*, Springer-Verlag, Berlin (1983)
- [8] D.E. Aspnes, A. A. Studna, *Phys. Rev.* B27(2), 985(1983)
- [9] B. Prevot, J. Wagner, *Prog. Crystal and Charact.* 22, 245 (1991)
- [10] B. Boudart, *Thèse de doctorat*, Strasbourg (1992)
- [11] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II*, Springer-Verlag, Berlin (1982)
- [12] J. C. Decius, *J. Chem. Phys.*16, 1025 (1948)
- [13] G Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London (1972)
- [14] E.B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, M^c Graw-Hill, New York(1955)
- [15] S. Zekeng, B. Prevo, C. Schwab, *Phys. Stat. Sol.B.*150, 65 (1988)
- [16] R. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Phys. Rev.* B14, 556 (1976)
- [17] J.S. Langer, *J.Mat.Phys.*2, 584 (1961)
- [18] R. Bonneville, *Phys. Rev.* B24, 1987 (1981)
- [19] B. Samson, R. P. Smith, *Solid. Stat. Com.*78, 325 (1991)
- [20] B. Samson, T. Dumelow, A. A. Hamilton, T. J. Parker, S. R. P. Smith, D. R. Tilley, *Phys. Rev.* B46(4), 2375(1992)
- [21] I. F. Chang, S. S. Mitra, *Phys. Rev.* B2,1215(1970); I. F. Chang, S. S. Mitra, *Adv. Phys.* 20,359(1971).

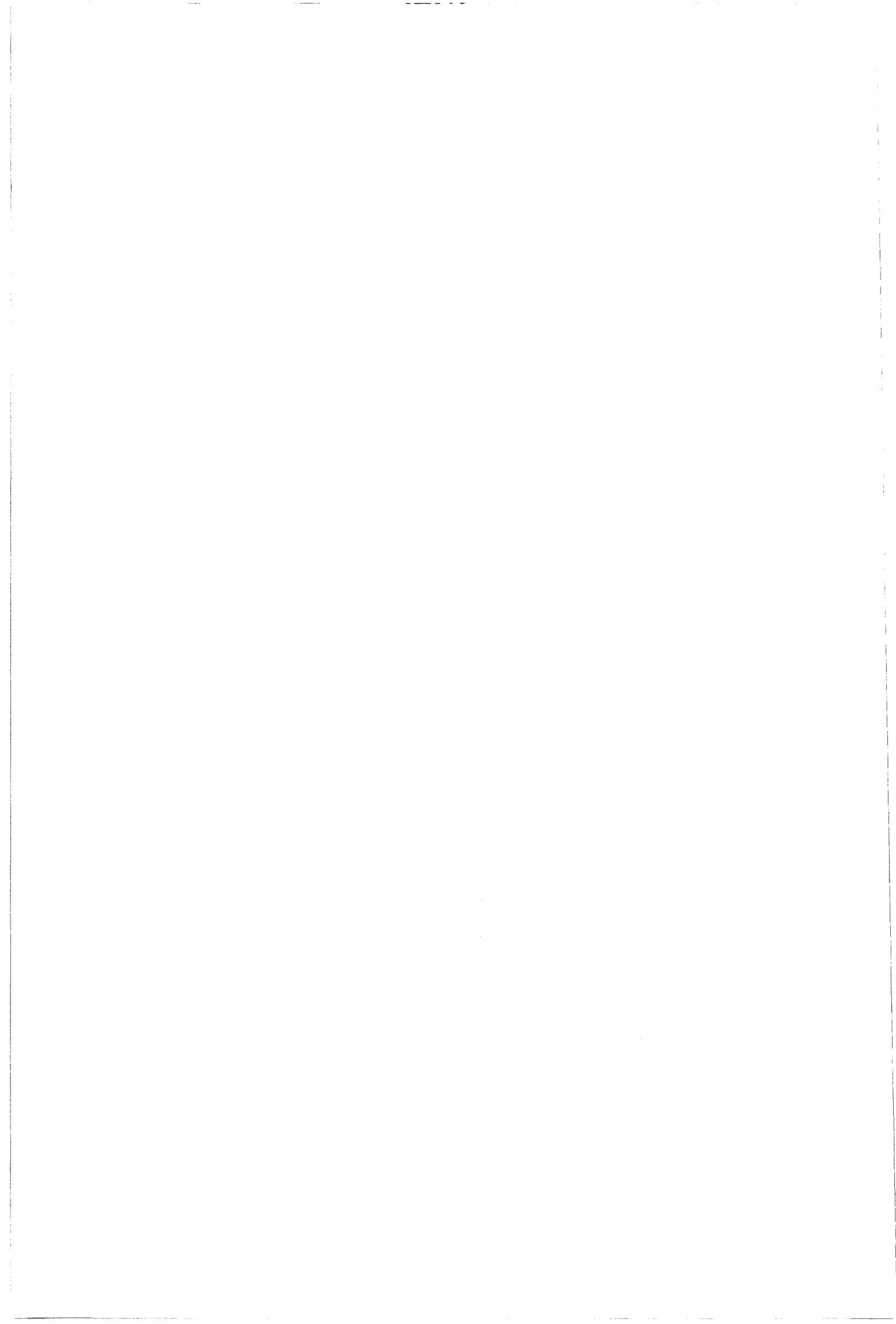
- [22] B. Jusserand, J. Sapiel, Phys. Rev. B24(12), 7194 (1981)
- [23] K. H Chang, C. P. Lee, J. S. Wu, D. G. Liou, J. App. Phys.70(9), 4877(1991)
- [24] B. Varga, Phys. Rev.137, A1896(1965)
- [25] A. Pinczuk, G. Abstreiter, R. Trommer, M. Cardona, Solid. Stat. Commun.21, 959(1977)
- [26] N. Chand, T. Henderson, J. Klem, W. T. Masselink, R. Fisher, V. C. Chang, H. Morkoç, Phys. Rev. B30(8), 4481(1984)
- [27] M. Cardona, Phys. Rev. 121, 752(1961)
- [28] D. Pines, Elementary Excitations in Solids, Benjamin, New-york(1963)
- [29] G. Abstrieter, M. Cardona, and Pinczuk, Light Scattering in Solids, vol IV, Springer-Verlag, New-York(1984)
- [30] A. Abstreiter, E. Bauser, A. Fisher, K. Ploog, App. Phys. 16, 345(1978)
- [31] G. Landa, R. Carles, C. Fontaine, E. Bedel, A. Munoz-Yagüe, J. Appl. Phys, 66(1), 196(1989).
- [32] F. Cerdeira, C. J. Bauser, A. Fisher, K. Ploog, Appl. Phys, 16, 345(1978)
- [33] P. Wickboldt, E. Anastassakis, R. Sauer, M. Cardona, Phys. Rev. B35, 1362(1987)



CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE SPECTROMETRIE RAMAN

APPLICATION A L'ETUDE D'EPITAXIES GaAs ET GaAlAs



INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales disponibles au LASIR pour l'obtention des spectres Raman des matériaux semiconducteurs. Nous présentons ensuite les spectres de diffusion Raman d'épitaxies non processées de matériaux GaAs et GaAlAs réalisées au DHS, dans le but d'établir un catalogue de spectres de référence nécessaire pour la caractérisation des effets des processus technologiques effectués sur ces matériaux, lors de la réalisation de composants électroniques. Les spectres de diffusion Raman des matériaux GaAs et GaAlAs ont été obtenus pour différents niveaux de dopage de type n et pour plusieurs concentrations en aluminium. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux modèles théoriques développés au chapitre I. Ils nous ont permis d'accéder à des déterminations quantitatives des niveaux de dopage dans les matériaux GaAs et $Ga_{1-x}Al_xAs$ et de la concentration en aluminium du ternaire précité.

II. I TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Parmi les techniques offertes par le LASIR pour analyser les spectres Raman, nous avons utilisé deux types d'appareillage différents. Un spectromètre monocanal, qui procède par analyse successive des différents éléments spectraux, et un spectromètre multicanal qui permet une analyse simultanée des différents éléments spectraux. Le spectromètre multicanal est équipé d'un microscope et d'un dispositif d'éclairage confocal permettant une résolution spatiale latérale inférieure au micron qui représente la limite de la diffraction optique.

II. I. 1 Description du spectromètre Raman monocanal

La figure II.1 donne le schéma de principe d'un spectromètre Raman Laser Monocanal RT 30 DILOR [1].

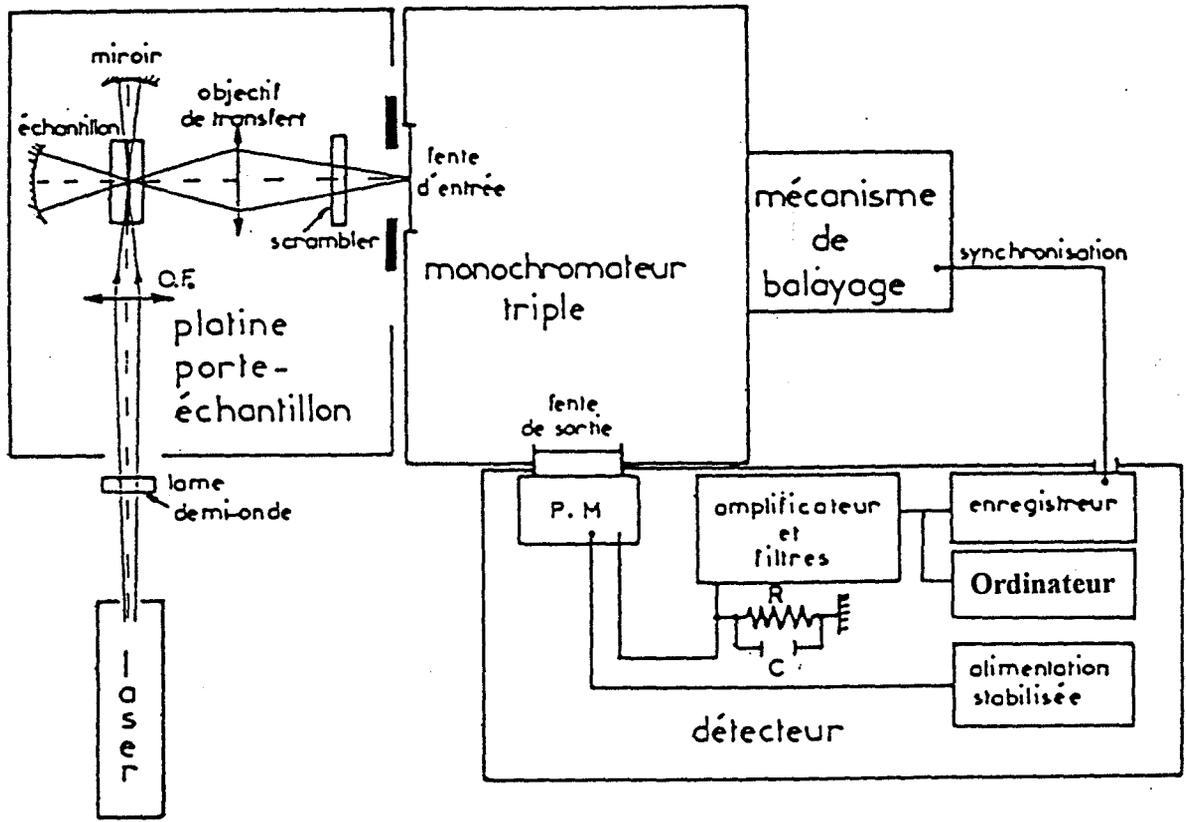


fig II.1 Schéma de principe du spectromètre Raman-laser monocanal RT-Dilor.

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 excitateur 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.

La platine de transfert assure d'une part une focalisation optimale du faisceau laser dans l'axe du porte-échantillon, et d'autre part le transfert de la lumière diffusée vers la fente d'entrée du monochromateur par son objectif de transfert.

Le spectromètre est doté d'un triple monochromateur dont le schéma optique est donné figure II.2. 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 focalisé 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 trois fois supérieure à celle d'un simple monochromateur.

Les réseaux possèdent 1800 traits/mm et sont blazés à 500 nm. Ils sont donc parfaitement adaptés pour l'analyse 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 ailleurs, le positionnement des raies est mesuré avec une précision de 0.3 cm^{-1} à 514.5 nm.

La lumière ainsi analysée est envoyée sur un photomultiplicateur. Il comporte une photocathode (système émissif), des étages de dynodes d'amplification par émission secondaire et d'une anode qui collecte le courant. Ce dispositif est sensible dans le domaine du visible avec un maximum vers 420 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. Le spectre obtenu est le produit de convolution du spectre réel avec la fonction d'appareil du spectromètre utilisé. Toutefois, pour des largeurs de fente faibles, la fonction d'appareil modifie peu la largeur intrinsèque du phénomène de diffusion.

II. I. 2 Description du spectromètre Raman multicanal

Le schéma de principe du spectromètre multicanal XY DILOR est présenté [2] figure II. 3.

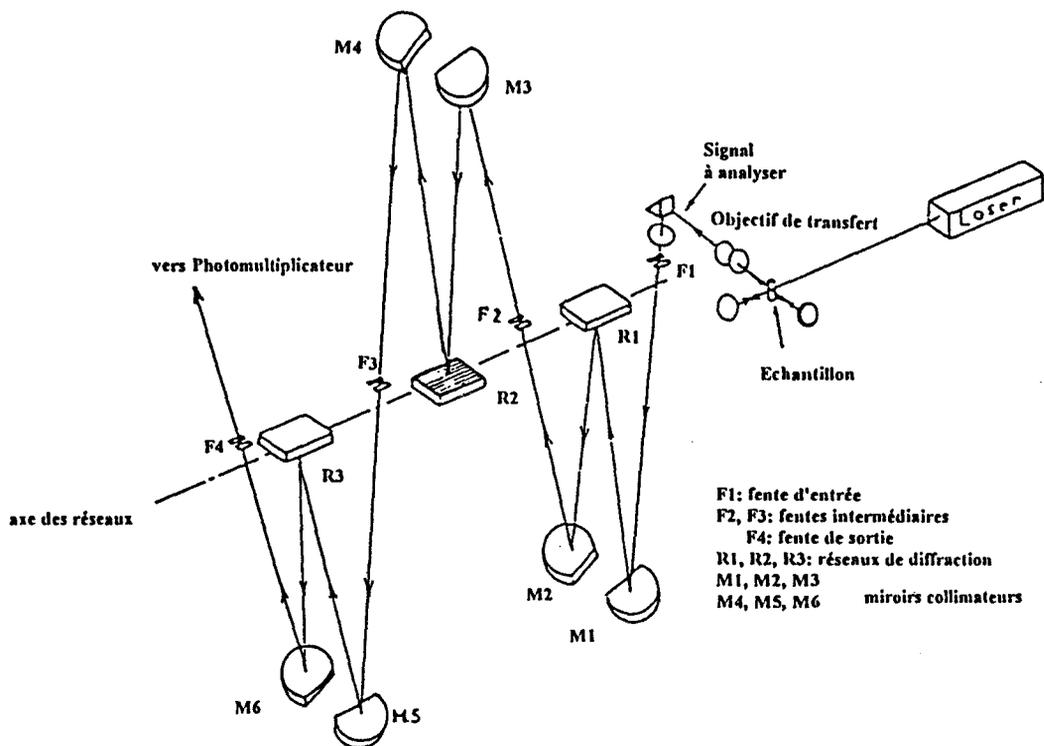


fig II.2: Schéma optique du triple monochromateur

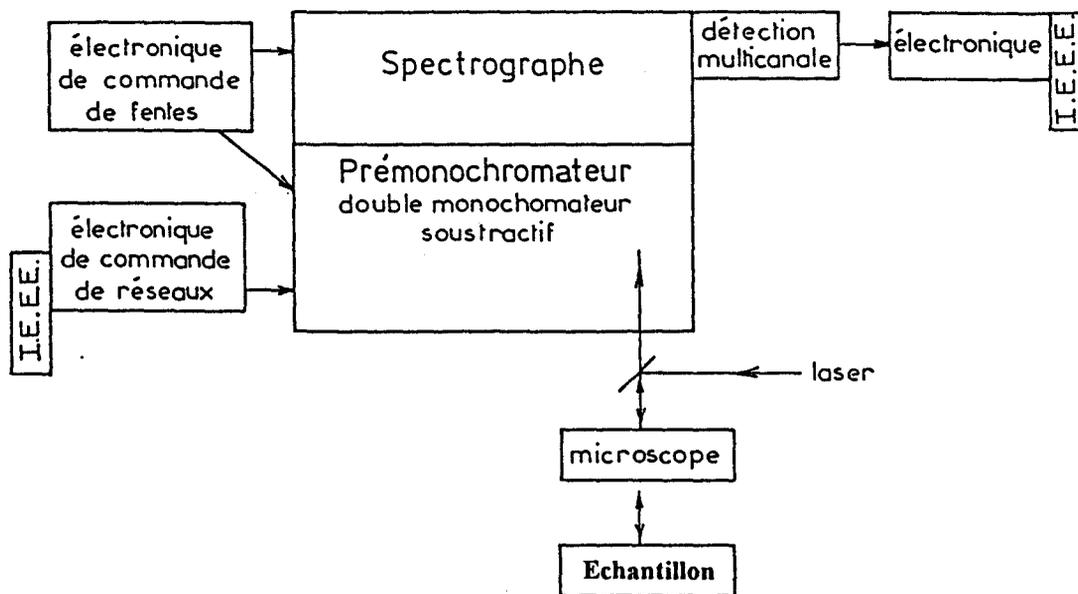


fig II. 3: Schéma de principe du spectromètre Raman XY DILOR

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° 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 gère les différents paramètres réglables par l'utilisateur. Les spectres sont enregistrés sous forme de fichiers informatiques et peuvent être analysés grâce à un programme de traitement de spectres effectuant les opérations suivantes: pointage des sommets de raies, lissage, sélection d'une zone spectrale, comparaison de spectres, sortie sur traceur de courbes.

Source laser

Comme dans le cas du spectromètre Raman monocanal, le spectromètre XY est associé à une source laser à argon ionisé.

Platine de transfert

La platine de transfert est dotée d'un système de déplacement micrométrique en x et en y et d'un microscope. Ce dernier est équipé d'objectifs possédant des grossissements allant de $\times 10$ à $\times 100$. 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 des 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 II.4 représente le schéma optique du spectromètre. Les différents éléments qui le composent sont décrits ci-après.

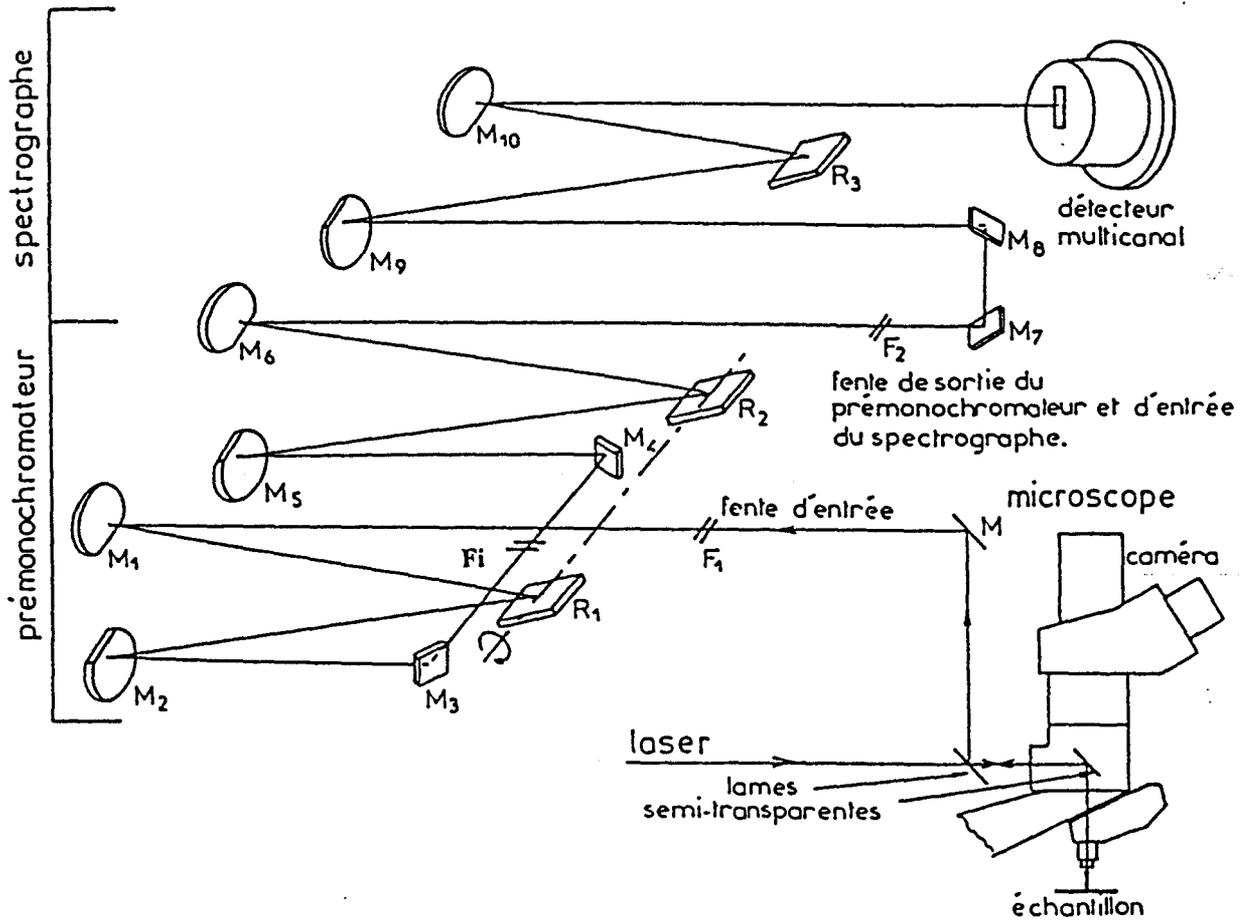


fig II.4: Schéma optique du spectromètre multicanal.

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 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 cm^{-1} de la radiation excitatrice.

Spectrographe

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

C'est la fente de sortie (F2) 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 rotation est commandée par une barre cosécante. Il présente une dispersion égale à $39.2 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ à 514.5 nm.

Détection

Le détecteur multicanal est constitué d'une barrette de photodiodes à capacités intégrées (type RETICON). Il s'agit d'un circuit intégré sur une pastille de silicium monocristallin. Ce circuit comprend une rangée d'éléments photosensibles (1024 diodes), une rangée d'éléments similaires rendus optiquement inactifs par un dépôt d'aluminium et un circuit électronique destiné à la lecture séquentielle des diodes. Le rôle principal des diodes "aveugles" est d'éliminer par différence les signaux parasites qui apparaissent lors de la lecture séquentielle des éléments photosensibles.

Le cycle de fonctionnement de la barrette se compose d'une phase d'illumination pendant laquelle la barrette est exposée à la lumière puis d'une phase de lecture du contenu de chaque diode. Le temps de lecture doit être très court comparé à celui de l'intégration. De plus, une deuxième mesure est nécessaire afin d'éliminer le courant d'obscurité. Elle est effectuée pour la même durée que la phase d'illumination mais en l'absence du signal lumineux diffusé. D'autre part le courant d'obscurité est réduit par un refroidissement du détecteur par effet peltier. Le niveau de signal lumineux est toutefois extrêmement faible et nécessite une amplification à l'aide d'un tube intensificateur d'images.

La précision de détermination des fréquences des modes Raman est limitée par la dimension spectrale des diodes qui est de l'ordre de 0.9 cm^{-1} .

Nous avons été amené à utiliser un autre spectromètre XY DILOR au LASIR à Thiais, dont la détection est assurée par une matrice 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 il fonctionne comme une barrette de photodétecteurs. On optimise la détection par rapport à l'expérience en adaptant le nombre de lignes et de colonnes illuminées.

Caractéristiques du spectromètre XY

Les principales caractéristiques du spectromètre sont les suivantes:

-domaine spectral	$32000\text{-}12500 \text{ cm}^{-1}$
	$312.5\text{-}800 \text{ nm}$
-champ spectral à 514.5 nm	980 cm^{-1}
-résolution	$0.9 \text{ cm}^{-1}/\text{diode}$

II.1.3 Choix de la source laser

La faible intensité de la lumière diffusée amènerait à choisir un laser aussi puissant que possible. On est cependant limité dans cette voie, selon que l'on fait de la macro-analyse ou de la microanalyse de l'effet Raman. Dans le premier cas il y a peu de risque d'échauffement de l'échantillon par contre dans le deuxième cas la focalisation du laser sur la surface du matériau semiconducteur peu provoquer un échauffement important et

indésirable. C'est pourquoi on est amené à limiter la puissance lumineuse de la radiation excitatrice à quelques milliwatts au niveau de l'échantillon.

Par ailleurs, l'effet Raman peut en principe être excité à n'importe quelle longueur d'onde. Le choix de celle-ci est essentiellement lié à la profondeur de pénétration désirée dans l'échantillon. En effet, l'atténuation d'un faisceau optique de longueur d'onde λ_i dans un matériau absorbant est donnée en fonction de la profondeur x par la relation suivante :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{II.2})$$

où I_0 est l'intensité optique pour $x=0$ et α le coefficient d'absorption du milieu, encore égal à $\alpha = 4 \pi \langle K \rangle / \lambda_i$, avec $\langle K \rangle$ le coefficient d'extinction à λ_i . La profondeur de pénétration optique est alors définie par $\delta = \alpha^{-1}$, valeur pour laquelle l'intensité du faisceau incident est atténuée de la valeur $1/e$. Le tableau II.1 donne quelques valeurs de profondeur de pénétration suivant la longueur d'onde, pour les matériaux GaAs et GaAlAs[3].

	$\lambda_i(\text{nm})$	488	514,5	647,1
$\delta(\text{nm})$	GaAs	89	110	290
	$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ $x \neq 0,2$	100	140	550

Tableau II.1

Etant donné que l'intensité de la lumière diffusée est atténuée dans le matériau de la même façon que l'incidente, certains auteurs [4] considèrent que la profondeur de pénétration n'est pas en réalité égale à δ mais à $\delta/2$.

Enfin, l'énergie de la radiation incidente est choisie de manière à se placer hors des conditions du Raman de résonance.

II.1.4 Configurations expérimentales

Les schémas des figures II.5 et II.6 indiquent les montages réalisés pour effectuer des mesures en lumière polarisée dans une configuration à 90° (fig II.5) ou par retrodiffusion fig II.6.

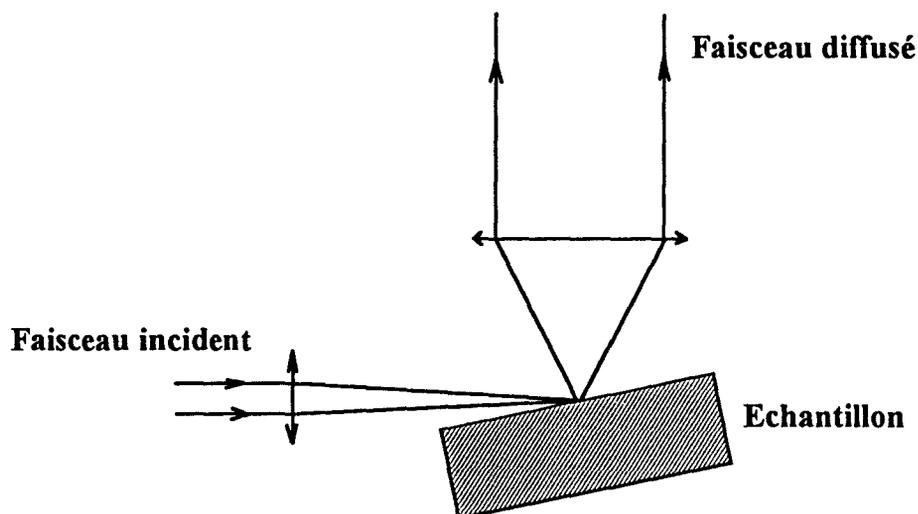


fig II.5: Montage effectué pour la mesure en lumière polarisée dans une configuration à 90° .

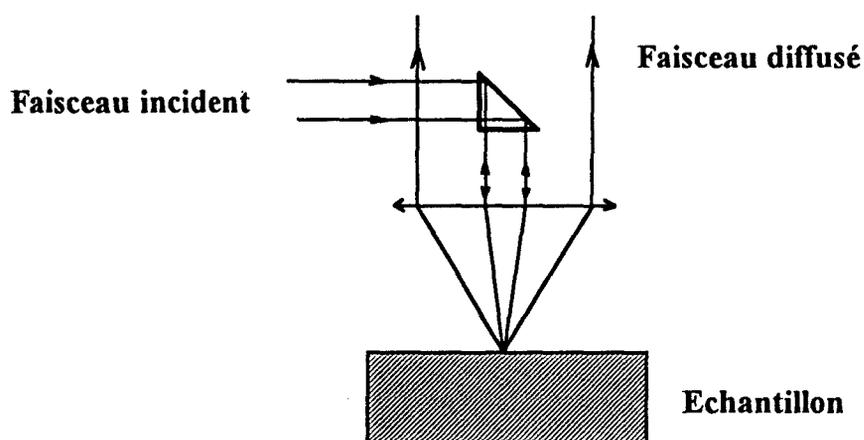


fig II.6: Montage effectué pour la mesure en lumière polarisée en retrodiffusion.

Dans le premier cas, on analyse la lumière diffusée à 90° par rapport à la lumière incidente. Dans le deuxième cas, on éclaire perpendiculairement la surface de l'échantillon, le prisme éliminant la lumière réfléchiée par l'échantillon. Dans les deux cas, on dispose tout

d'abord d'un filtre interférentiel pour éliminer les raies d'émission laser parasites autres que l'excitatrice. Une lame demi-onde placée sur le trajet du faisceau laser permet d'ajuster avec précision le champ électrique de l'onde incidente pour l'amener en position verticale ou horizontale par rapport au plan de diffusion.

Afin d'optimiser le signal Raman analysé, il est nécessaire de tenir compte de l'efficacité du spectromètre. Celle-ci dépend de la longueur d'onde du rayonnement diffusé et de son état de polarisation par rapport aux traits des réseaux. La figure II.7 présente les courbes de variation de l'efficacité η en fonction de la longueur d'onde dans le cas du spectromètre monocanal RT DILOR. Ces courbes sont très différentes selon que le vecteur champ électrique de l'onde diffusée est parallèle ou perpendiculaire aux traits des disperses. Dans le cas des matériaux semiconducteurs, on éclaire les échantillons de telle façon que la polarisation de la lumière diffusée soit toujours perpendiculaire aux traits des réseaux, ce qui permet de profiter de la meilleure transmission du système.

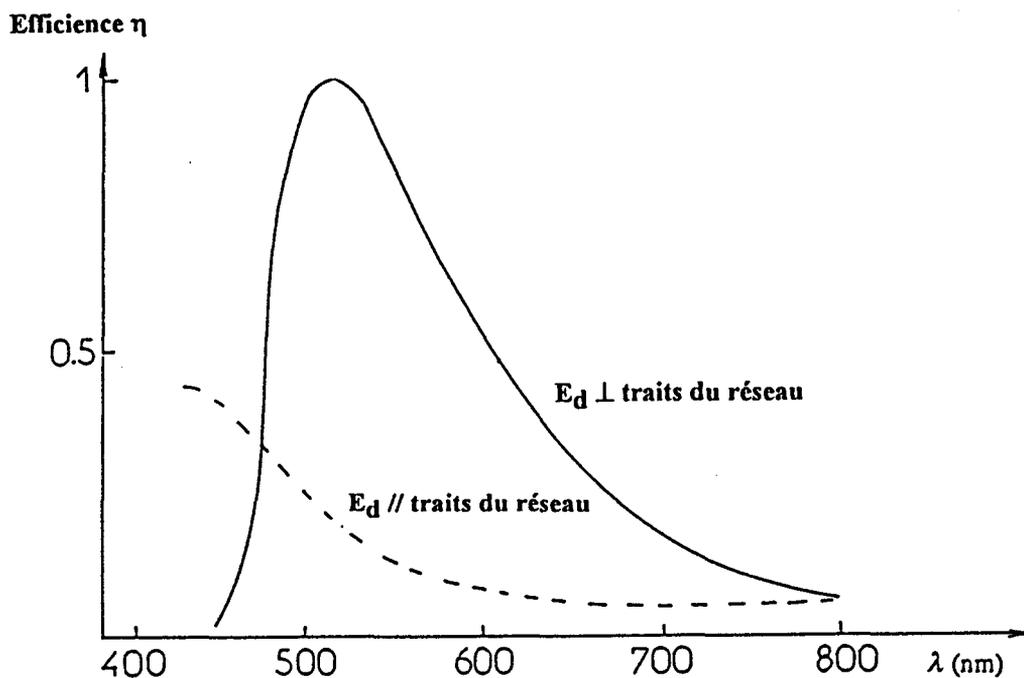


fig.II.7 Spectromètre RT DILOR: Efficacité des réseaux en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation de la lumière analysée

II.1.5 Analyse des spectres

Les grandeurs relevées lors de l'analyse quantitative des spectres Raman sont les fréquences, les largeurs à mi-hauteur et les intensités des raies observées [5]:

- Les positions en fréquence des raies Raman repérées par rapport à la fréquence de l'excitatrice mesurent les énergies des modes de vibration correspondants.

- Les largeurs à mi-hauteur des raies relatives aux phonons ainsi que leurs formes reflètent la qualité cristalline du matériau; plus la largeur de la raie Raman est faible meilleure est la qualité du cristal. En effet les perturbations de type amorphisation, température, aussi bien que les défauts macroscopiques (rayures..) ou microscopiques (dislocations..) ont pour conséquence directe de diminuer la durée de vie des vibrations, donc d'augmenter la largeur des raies. Dans le cas des matériaux dopés les largeurs à mi-hauteur du mode couplé L^+ sont directement reliées à la mobilité.

- Enfin, les intensités relatives des modes de vibration observés peuvent être directement reliées à l'orientation cristalline ou aux mécanismes physiques responsables de la diffusion Raman. Pour des matériaux dopés, par exemple, les intensités relatives des différentes raies observées permettent d'estimer l'épaisseur de la zone déserte[6,7].

II.2 CARACTERISATION DES EPITAXIES DE GaAs

Notre étude de caractérisation par spectrométrie Raman a été faite sur des échantillons réalisés au centre DHS (IEMN) utilisant la technique d'épitaxie par jet moléculaire (MBE) sur des substrats semi-isolants. Ces derniers sont élaborés dans une centrale technologique WALKER par tirage Czochralsky (CZ) avec des plans de croissance (100) et une compensation du dopage résiduel par du chrome[8]. Les couches épitaxiées de GaAs et GaAlAs sont non intentionnellement dopées, ou dopées avec des atomes de Silicium.

II.II.1 Spectre Raman d'une épitaxie de GaAs non intentionnellement dopée

La caractérisation des épitaxies de référence a été faite à l'aide du spectromètre multicanal XY en utilisant une configuration de retrodiffusion. L'excitatrice utilisée est la raie émise à $\lambda_1=514.5$ nm par un laser argon ionisé Ar^+ . Sa puissance optique est limitée à 6 mW au niveau de l'échantillon pour ne pas l'endommager. Ce choix de longueur d'onde confère une profondeur de pénétration de l'ordre de 100 nm dans le matériau GaAs et une dispersion de phonons q proche de la première zone de Brillouin ($q \approx 0$).

Tous les spectres ont été relevés à la même température et dans les mêmes conditions d'enregistrement. Sachant que la fente d'entrée du spectromètre est horizontale, on choisit en fonction des règles de sélection la configuration optimale c'est à dire celle qui permet l'obtention d'une lumière diffusée de polarisation perpendiculaire aux traits des réseaux. Lors d'une diffusion sur une face de cristal orienté (100), si la polarisation incidente E_i est selon la direction [100] du cristal, la polarisation E_d du faisceau diffusé est dirigée selon la direction [010]. La configuration expérimentale utilisée pour répondre à ces critères est représentée figure II.8. Les plans de clivage du matériau GaAs sont selon des directions de type [110], il faut alors incliner l'échantillon de 45° par rapport aux bords de la platine du microscope afin d'amener la direction [100] du cristal parallèle à la polarisation incidente. La lumière incidente se propage selon [001]. La lumière diffusée se propage alors selon $[00\bar{1}]$, est polarisée selon [010], et arrive ainsi perpendiculairement aux traits des réseaux.

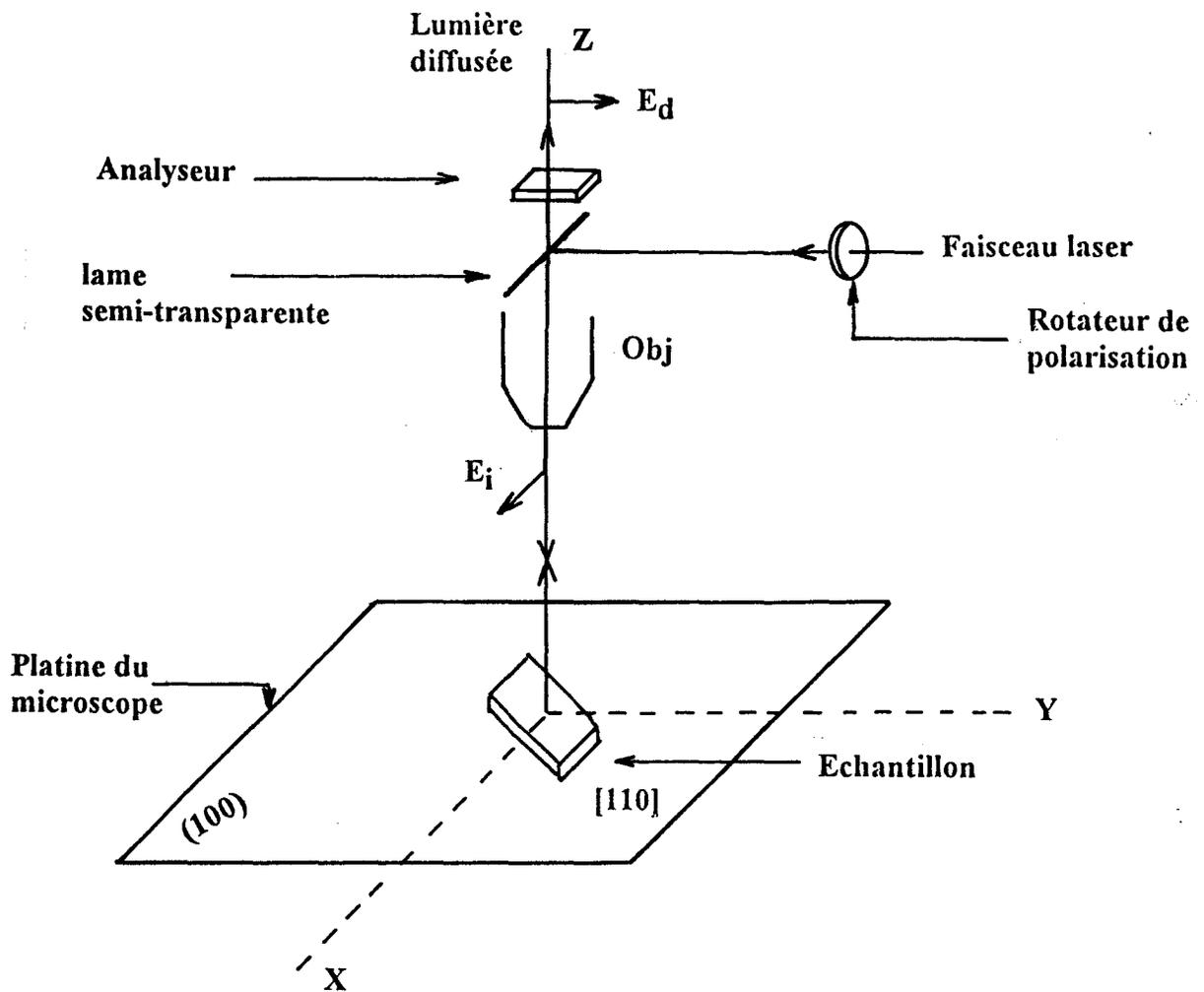


fig.II.8 Configuration expérimentale dans le cas du spectromètre multicanal XY

Sur la figure II.9 est présenté le spectre Raman d'une épitaxie de GaAs non intentionnellement dopée déposée sur un substrat semi-insolant ayant des plans de croissance (100), dans la configuration de polarisation $z(xy)\bar{z}$. La notation utilisée pour définir cette configuration est la notation de Porto dans laquelle z et \bar{z} sont les directions de propagation des lumières incidente et diffusée et x et y leurs polarisations. Les règles de sélection établies dans le chapitre I prévoient dans une configuration de polarisation $z(xy)\bar{z}$, l'observation d'un seul mode, le mode longitudinal optique LO. Toutefois sur le spectre apparaît deux raies Raman de premier ordre, l'une d'intensité élevée à la fréquence $293 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au mode phonon longitudinal optique LO [9], et une autre raie Raman

d'intensité très faible située à $269 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Cette raie peut-être attribuée au mode transverse optique TO [9].

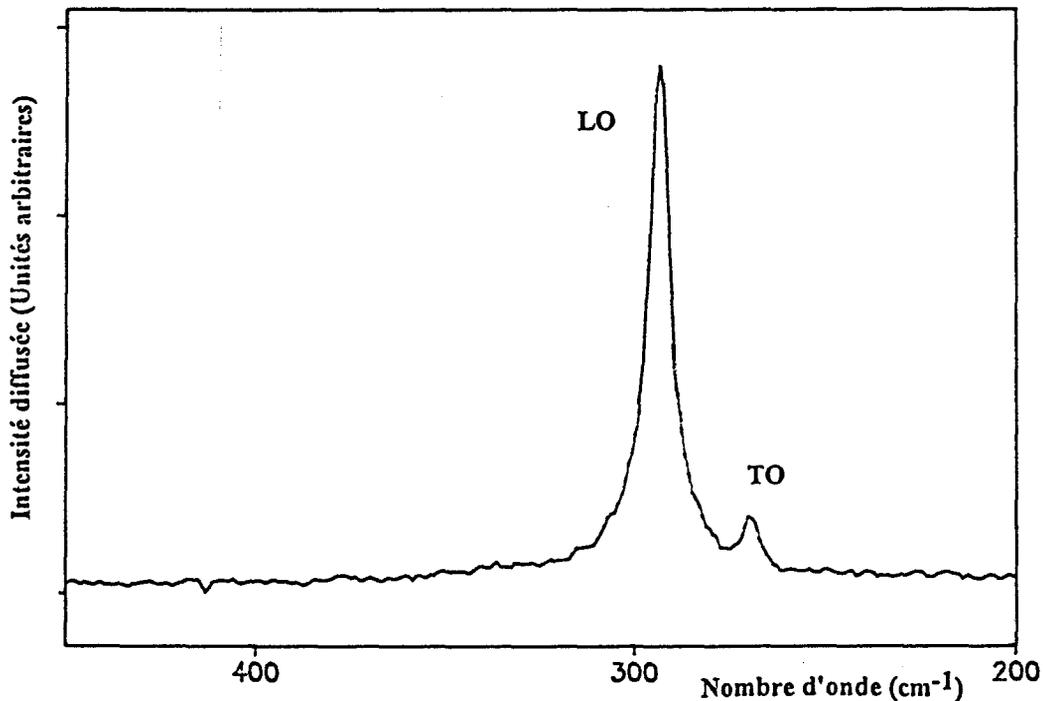


fig II.9 Spectre Raman d'une épitaxie GaAs non intentionnellement dopée (NID) sur un semi-isolant GaAs

Pour expliquer l'origine de ce mode TO et tester la qualité cristalline de l'épitaxie GaAs NID, on a comparé son spectre à celui du substrat semi isolant, (figure II.8), sur lequel a été effectuée la croissance du GaAs NID. La présence du mode TO aussi bien dans le cas du semi-isolant que dans le cas de l'épitaxie GaAs NID, confirme bien le léger désaccord par rapport aux règles de sélection. Nous avons relié ce désaccord à une légère désorientation cristalline qui a pris naissance dans le semi-isolant.

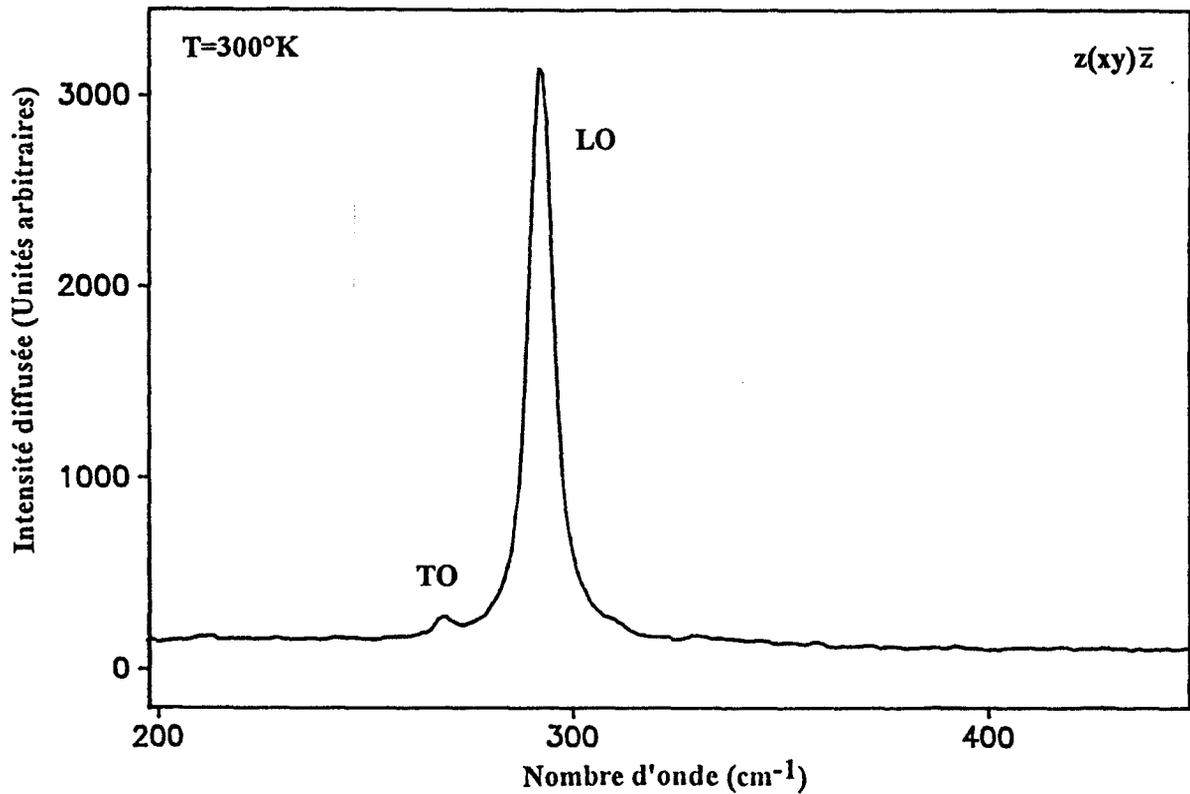


fig II.10 Spectre Raman du substrat GaAs semi-isolant

	Largeur à mi-hauteur du mode LO (cm ⁻¹)
GaAs NID	6,5
GaAs SI	6

Tableau II.2

Par ailleurs la comparaison des largeurs à mi-hauteur (non déconvoluées) données dans le tableau II.2, ainsi que les formes des raies dans les deux matériaux attestent également de la bonne qualité cristalline de l'épitaxie de GaAs étudiée.

II.II.2 Spectre Raman d'une épitaxie de GaAs dopé n au silicium.

La caractérisation par la diffusion Raman, d'un matériau semiconducteur de GaAs dopé de type n au silicium est très riche en informations. Pour une concentration de porteurs libres supérieure à 10^{17} cm^{-3} [10], le spectre Raman apporte des informations sur le niveau de dopage, sur la mobilité des porteurs libres et sur l'épaisseur de la zone déserte à la surface libre du matériau GaAs [6,7].

Sur la figure II.11 est représenté le spectre d'une épitaxie de GaAs dopé n au silicium avec une valeur de dopage déterminée par les conditions de croissance de l'ordre de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

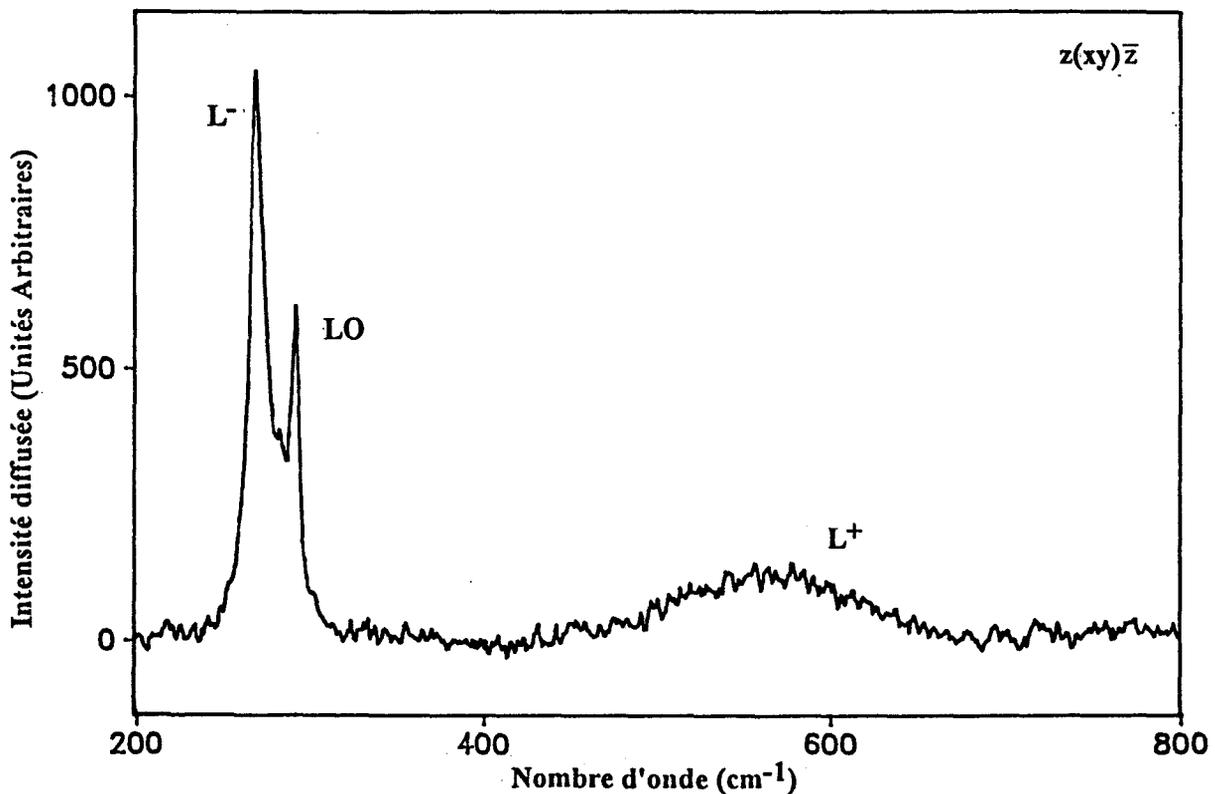


fig. II.11 Spectre Raman d'une épitaxie de GaAs dopé n avec un dopage annoncé par le DHS de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Ce spectre a été enregistré à température ambiante, en géométrie de retrodiffusion, en utilisant toujours la radiation 514.5 nm du laser Ar^+ et dans une configuration de polarisation $z(xy)\bar{z}$ car l'observation des modes couplés plasmon-phonon dans un matériau dopé obéit aux mêmes règles de sélection que celles utilisées pour l'observation du phonon LO dans un matériau non dopé. La figure II.11 met en évidence le couplage plasmon-phonon qui se manifeste par l'apparition de deux modes symbolisés par L^+ et L^- . Ces derniers ont pour fréquences $\omega^- = 269 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega^+ = 560 \text{ cm}^{-1}$. A côté de ces modes couplés, on remarque la présence permanente du phonon LO à la fréquence $\omega_{\text{LO}} = 293 \text{ cm}^{-1}$, que l'on peut expliquer de la façon suivante.

A la surface d'un semiconducteur, il existe toujours une densité d'états de surface [11]. Ces derniers sont dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin (les atomes de surface ont une ou plusieurs liaisons pendantes) mais aussi à la présence d'ions ou de molécules adsorbées. Dans la région proche de la surface, il se produit alors un réarrangement des porteurs libres conduisant à la création d'un potentiel électrostatique Φ qui modifie les bandes de valence et de conduction au voisinage de la surface (voir figure II.12.a).

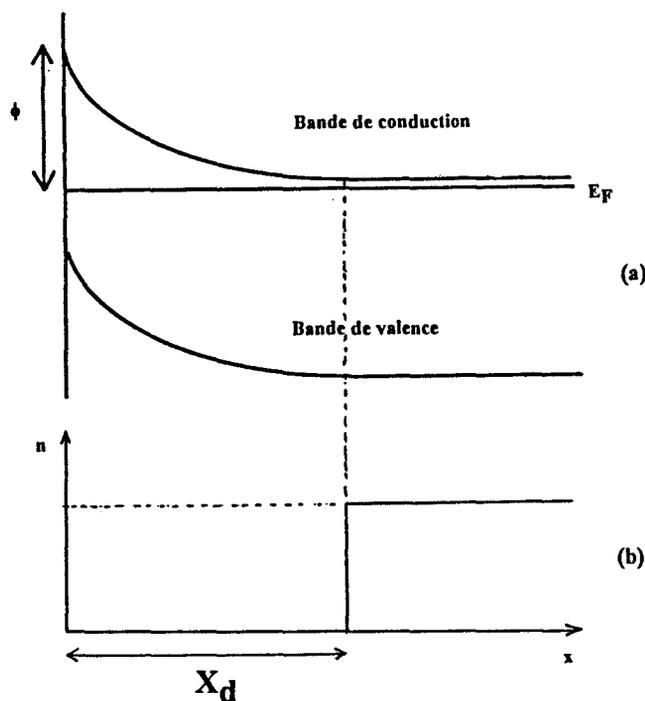


fig II.12 Schémas: (a) courbure de bandes à la surface de GaAs de type n; (b) zone désertée des porteurs libres

A l'équilibre il se crée donc une zone dépourvue d'électrons libres. C'est la zone déserte (figure II.12.b) d'épaisseur X_d dans laquelle il ne peut s'établir de couplage entre le phonon LO et le plasmon. La raie observée à 293 cm^{-1} peut-être attribuée sans ambiguïté à l'observation du mode LO dit "non écranté" provenant de la diffusion Raman de la zone déserte.

II.II.3 Mesure du niveau de dopage dans le matériau GaAs dopé n

La mesure du niveau de dopage par diffusion Raman n'est intéressante que pour des dopages supérieurs à 10^{17} cm^{-3} [12]. La figure II.13 montre les spectres des épitaxies de GaAs dopées n à différents niveaux de dopage. Ces structures ont été réalisées au DHS par la technique de croissance MBE. Sur ces spectres apparaissent deux raies L^+ et L^- aux fréquences ω^+ et ω^- , associées aux modes couplés plasmon-phonon et une raie désignée par LO à la fréquence $\omega_{LO} = 293 \text{ cm}^{-1}$ associée au mode phonon LO de la zone déserte. On remarque que les fréquences, les formes des raies ainsi que les rapports des intensités relatives des modes couplés L^+ et L^- varient selon le niveau de dopage n.

Afin d'interpréter quantitativement ces spectres expérimentaux, nous les avons décomposés à l'aide d'un logiciel de traitements de spectres (TRAV). qui permet de trouver le meilleur ajustement, en tenant compte des fréquences, des largeurs à mi-hauteur et des formes des raies Raman observées. Un exemple de décomposition de spectres est donné figure II.14 pour l'épitaxie de référence (900102).

Les valeurs des fréquences et des largeurs à mi-hauteur des modes couplés plasmon-phonon L^+ et L^- déduites de la décomposition des spectres et donnant les meilleurs ajustements avec les spectres expérimentaux sont reportées dans le tableau II.3.

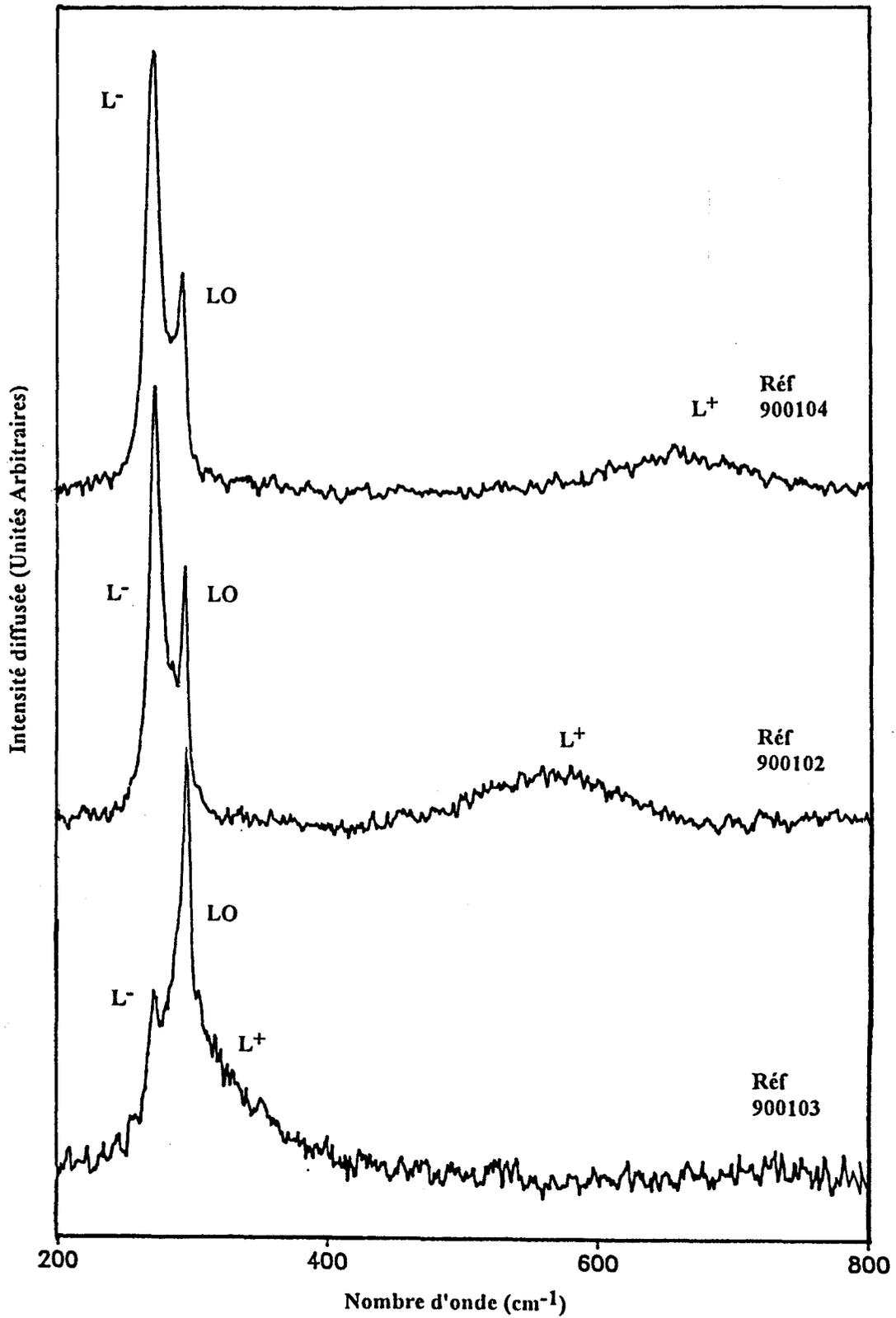


Fig II.13 Spectres Raman des épitaxies GaAs dopées n à différents niveaux de dopage

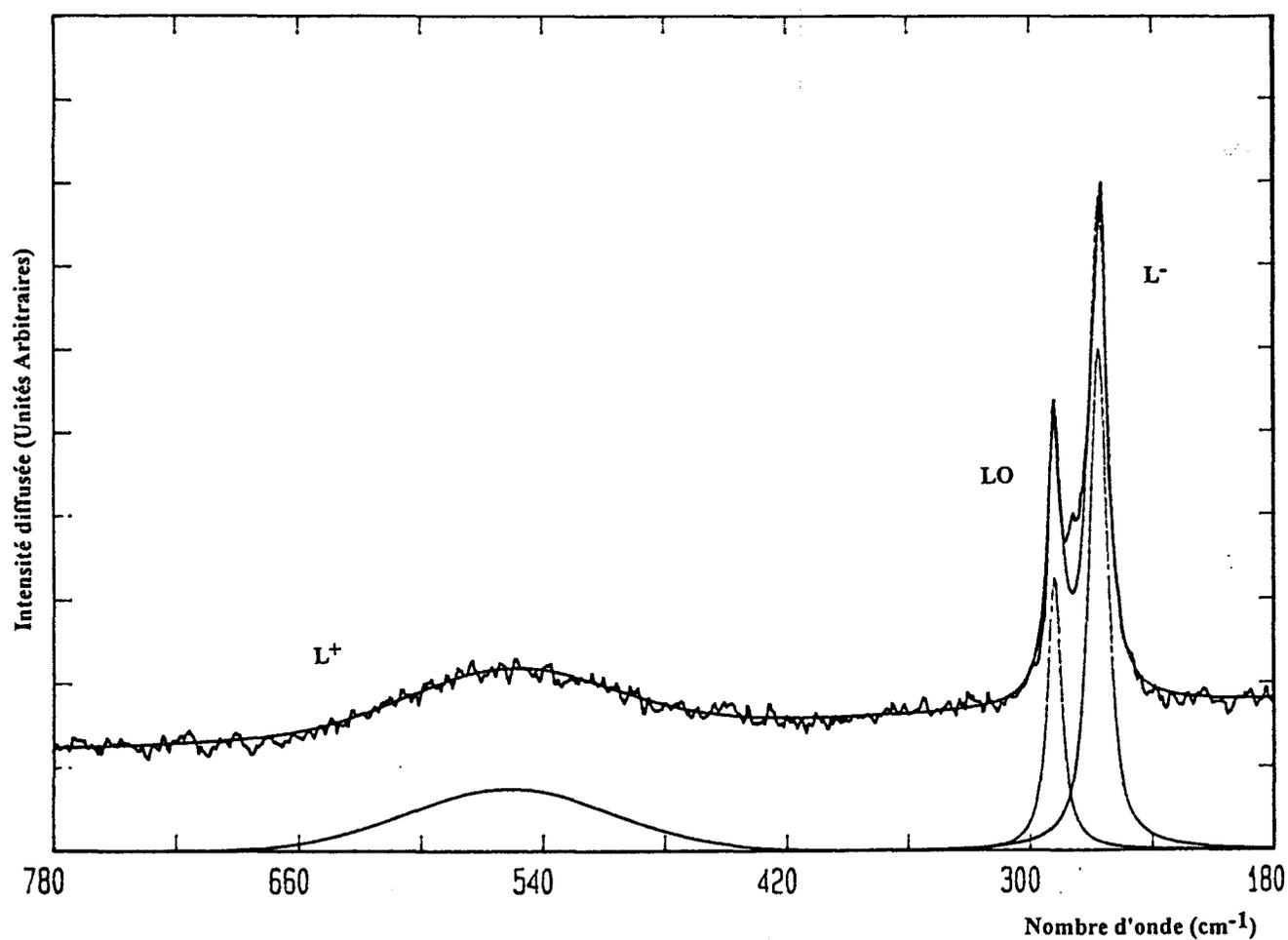


fig II.14 Décomposition du spectre expérimental de l'échantillon GaAs dopé n avec un dopage annoncé par le DHS de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Références des épitaxies	L ⁺		L ⁻	
	ω^+ (cm ⁻¹)	Γ_{ω^+} (cm ⁻¹)	ω^- (cm ⁻¹)	Γ_{ω^-} (cm ⁻¹)
900103	317	84	269	12
900102	563	133	270	12
900104	659	139	270	14

Tableau II.3

La concentration des porteurs libres est déterminée en portant les valeurs des fréquences ω^+ et ω^- sur les courbes théoriques de la figure II.15, qui donnent les variations en fréquence des modes couplés L⁺ et L⁻ en fonction du niveau de dopage.

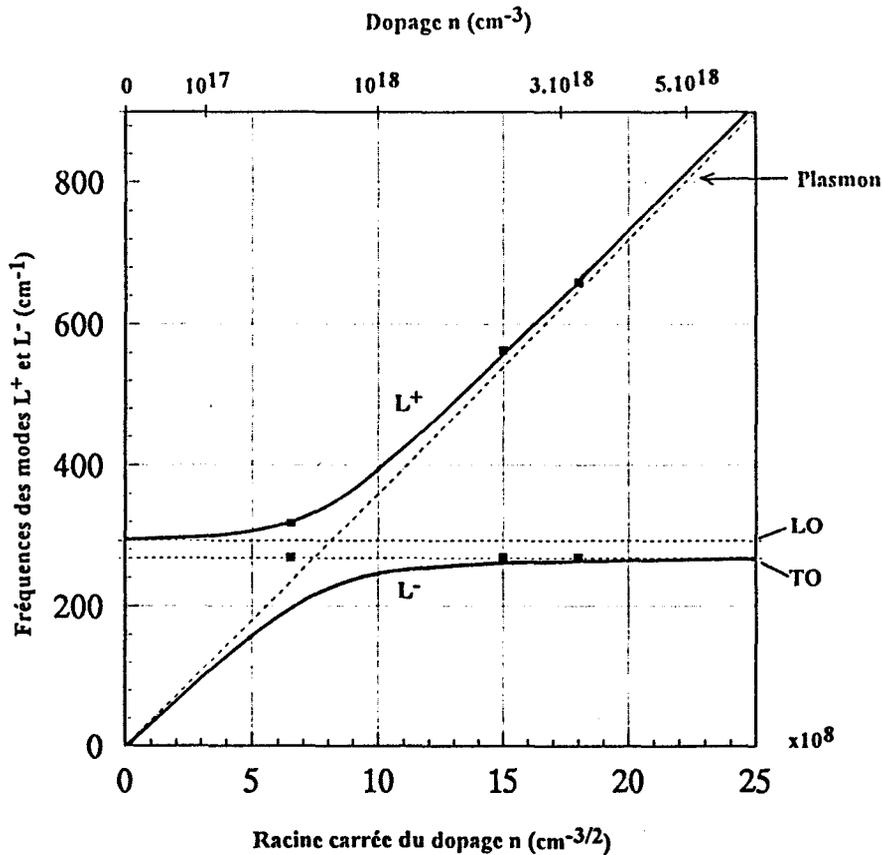


fig II.15 Variation des fréquences des modes couplés L⁺ et L⁻ et de la fréquence du plasmon en fonction de la racine carrée du niveau de dopage n .

-: Courbes théoriques, ■: pts expérimentaux

On remarque que pour l'échantillon de référence (900103), la fréquence expérimentale ω^- du mode couplé L^- s'écarte assez fort de la valeur théorique. Cela est peut-être expliqué par les effets de dispersion spatiale[13]. Les valeurs de n déterminées par effet Raman ainsi que celles données par effet Hall sont reportées dans le tableau II.4.

Références des épitaxies	Mesure du dopage par effet Hall n (cm^{-3})	Mesure du dopage par effet Raman n (cm^{-3})
900103	$3.10^{17} \pm 10 \%$	$2.10^{17} \pm 20 \%$
900102	$2.10^{18} \pm 10 \%$	$2,25.10^{18} \pm 5 \%$
900104	$3.10^{18} \pm 10 \%$	$3,24.10^{18} \pm 5 \%$

Tableau II.4

De façon générale, les mesures de dopage basées sur la comparaison des fréquences des modes couplés L^+ et L^- relevées expérimentalement et calculées à partir du modèle théorique développé au chapitre I conduit à des valeurs tout à fait comparables à celles déterminées par effet Hall. Notons aussi que la diffusion Raman présente l'avantage de pouvoir mesurer le dopage de la couche superficielle d'une hétéroépitaxie, contrairement aux autres techniques d'analyse comme celle basée sur l'effet Hall qui donne une valeur moyenne du dopage sur l'ensemble de l'hétérostructure.

II.III CARACTERISATION DE L'ALLIAGE TERNAIRE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

L'étude de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ a été faite en utilisant une configuration de diffusion à 90° sur le spectromètre Raman monocanal (RT DILOR) dont le principe a été décrit dans ce chapitre. Comme l'alliage GaAlAs présente un indice élevé, les règles de sélection établies au chapitre I pour une configuration de rétrodiffusion restent toujours valables en première approximation. La configuration expérimentale d'éclairement suivant le

plan (100) est représentée sur la figure II.16. Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés à température ambiante en utilisant la radiation excitatrice $\lambda_i=514.5$ nm du laser Ar^+ .

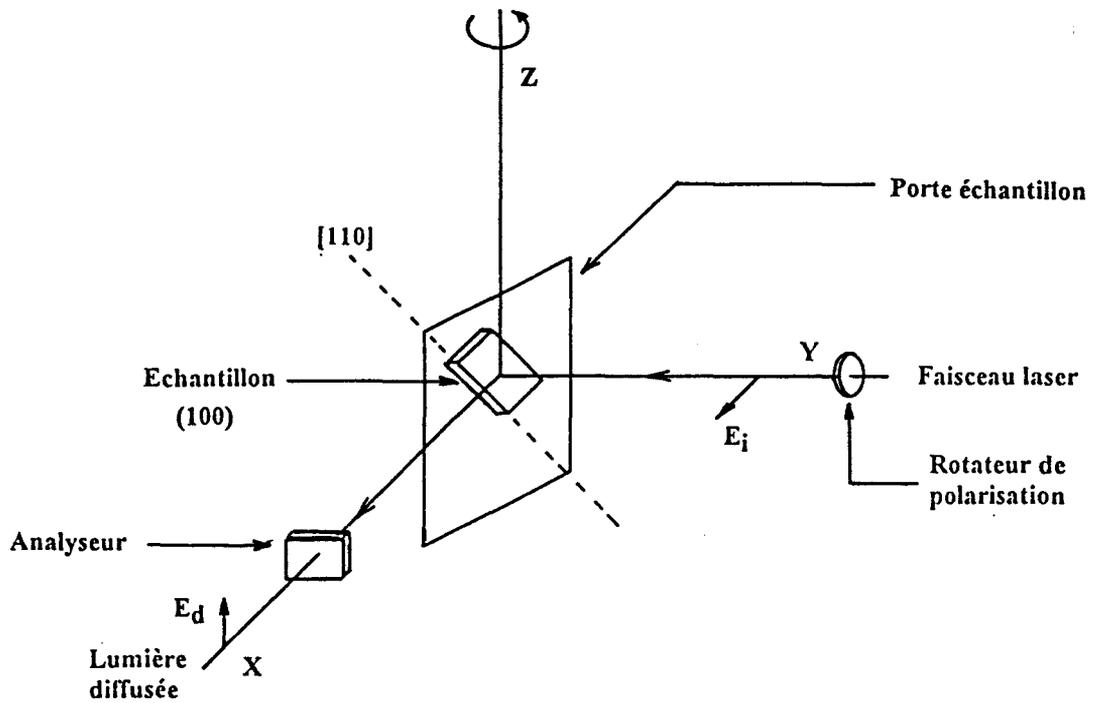


fig II.16 Configuration de diffusion utilisée dans le cas du spectromètre Raman monocanal
(RT DILOR)

A titre d'exemple est représenté sur la figure II.17 le spectre Raman de l'alliage GaAlAs non dopé ayant une teneur en aluminium de 20 %. La théorie développée dans le chapitre I prévoit, compte tenu de la configuration expérimentale choisie $y(xz)x$, un dédoublement des modes LO, l'un étant du type GaAs, l'autre du type AlAs. On observe sur le spectre deux modes LO. Le premier à la fréquence 284 cm^{-1} est attribué à un mode de type GaAs[15,16], et le second à la fréquence 370 cm^{-1} est attribué à un mode LO de type AlAs[15,16].

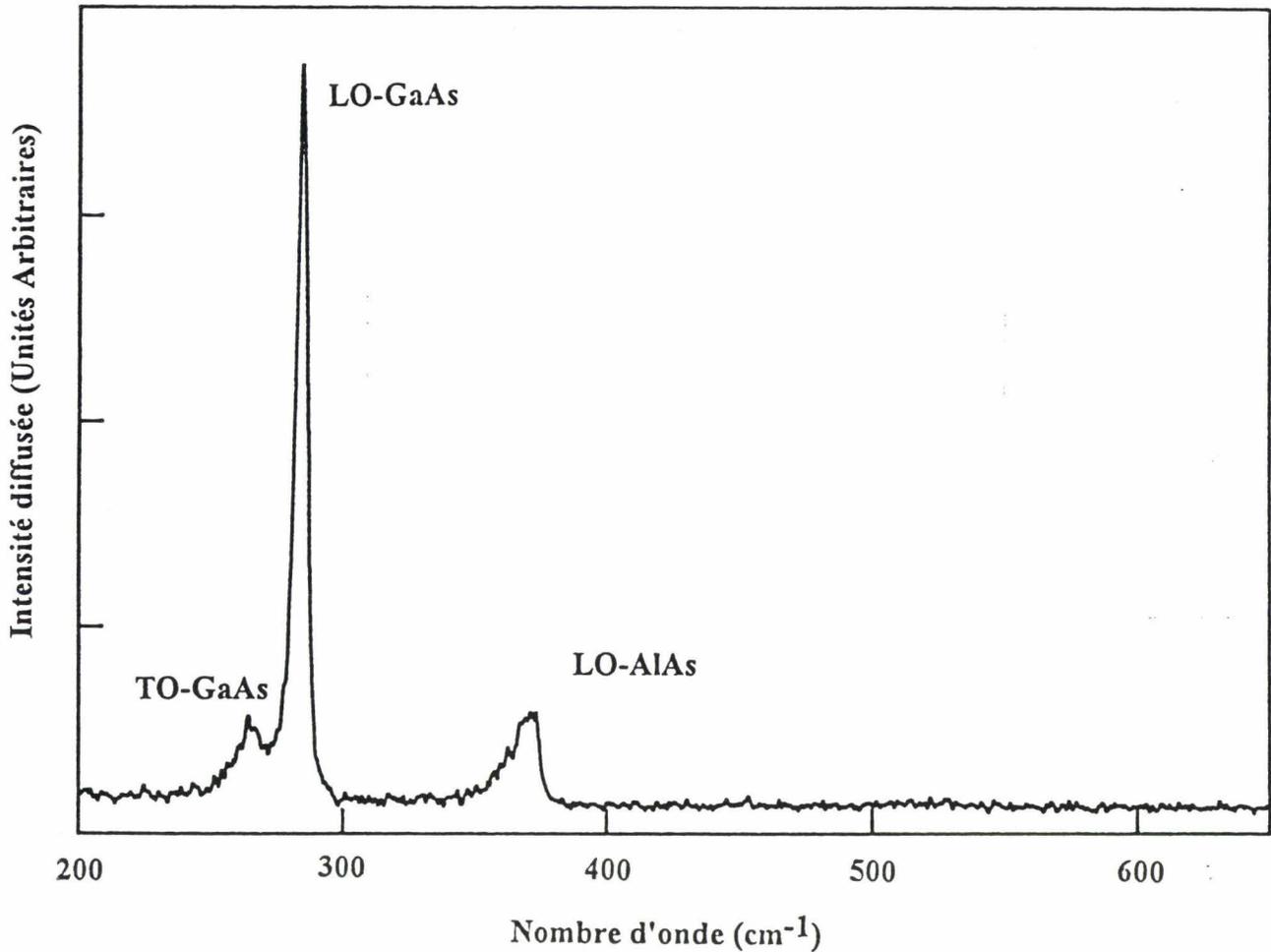


fig II.17 Spectre Raman de l'alliage $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$

Ces deux raies Raman présentent un élargissement de leurs bases vers les basses fréquences causé par la présence de deux raies Raman de faible intensité correspondant aux modes TO de type GaAs et AlAs. Comme dans le cas du matériau binaire GaAs non intentionnellement dopé l'existence de ces modes est confirmée même dans une géométrie de rétrodiffusion. L'apparition bien nette de ces deux modes TO est due à une légère désorientation cristalline qui a pris naissance sur le substrat semi-isolant mais aussi à un faible écart aux règles de sélection. Il 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. On observe aussi une dissymétrie vers les basses fréquences des modes LO de type GaAs et AlAs. Jusserand

et al [17] et Parayanthal et al [18] ont étudié la forme des raies de ces modes en fonction de la teneur en aluminium x . Ils ont attribué cette dissymétrie à un désordre dans l'alliage.

II.III.1 Mesure de la teneur x en aluminium dans l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

Les spectres Raman de différents échantillons de GaAlAs non dopés sont reportés sur la figure II.18. On y observe l'évolution des fréquences et des intensités des raies liées aux modes LO et TO de type GaAs et AlAs en fonction de la concentration en aluminium x dans l'alliage GaAlAs. Les modes LO de type GaAs ou AlAs sont tels que leurs fréquences tendent vers celles du mode LO du matériau binaire GaAs lorsque x tend vers zéro et du mode LO du matériau binaire AlAs lorsque x tend vers 1. L'intensité des modes de type AlAs est approximativement proportionnelle à x , celle des modes de type GaAs varie comme $(1-x)$. Sur la figure II.19 nous avons fait correspondre les fréquences Raman des modes LO et TO de type GaAs et AlAs, mesurées expérimentalement pour chaque échantillon, aux courbes théoriques reportées sur la figure I.10 du chapitre I. Cette comparaison permet de déterminer les concentrations x en aluminium et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.6

Références des épitaxies	Fréquences des pics Raman (cm^{-1})				x déterminés à l'aide des courbes théoriques
	$\omega(\text{LO})$ GaAs	$\omega(\text{TO})$ GaAs	$\omega(\text{LO})$ AlAs	$\omega(\text{TO})$ AlAs	
N° 88/12/09	286	265	366	n'est pas observé	0.13
N° 88/12/05	284	265	370	362	0.2
N° 88/12/07	281	267	372	n'est pas observé	0.24
N° 89/01/03	273	262	380	361	0.4
N° 89/01/01	272	264	382	361	0.48

Tableau II.6

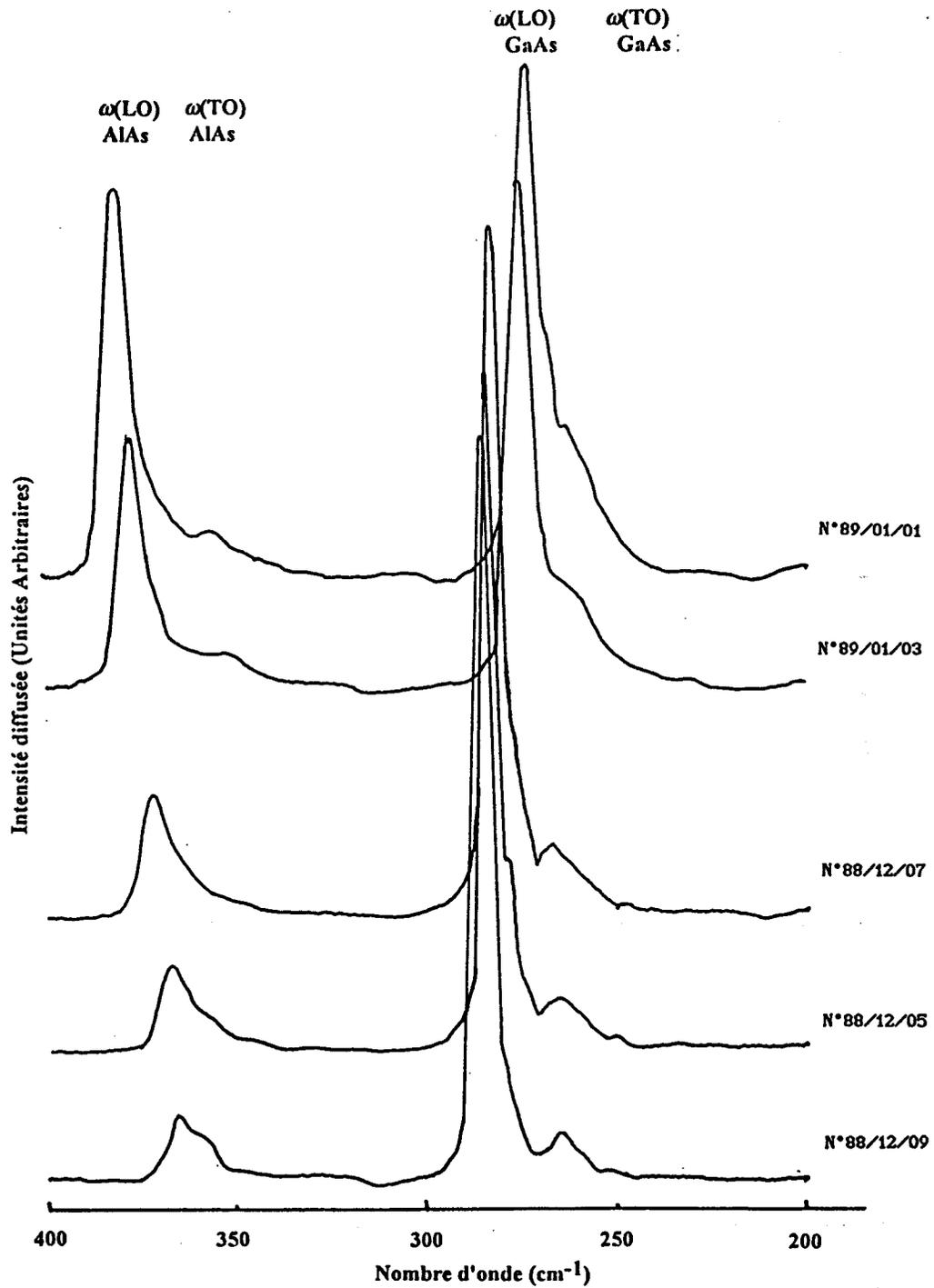


fig II.18 Evolution des intensités et des positions des raies liées aux modes de type GaAs et AlAs en fonction de la proportion d'aluminium dans l'alliage GaAlAs non dopé.

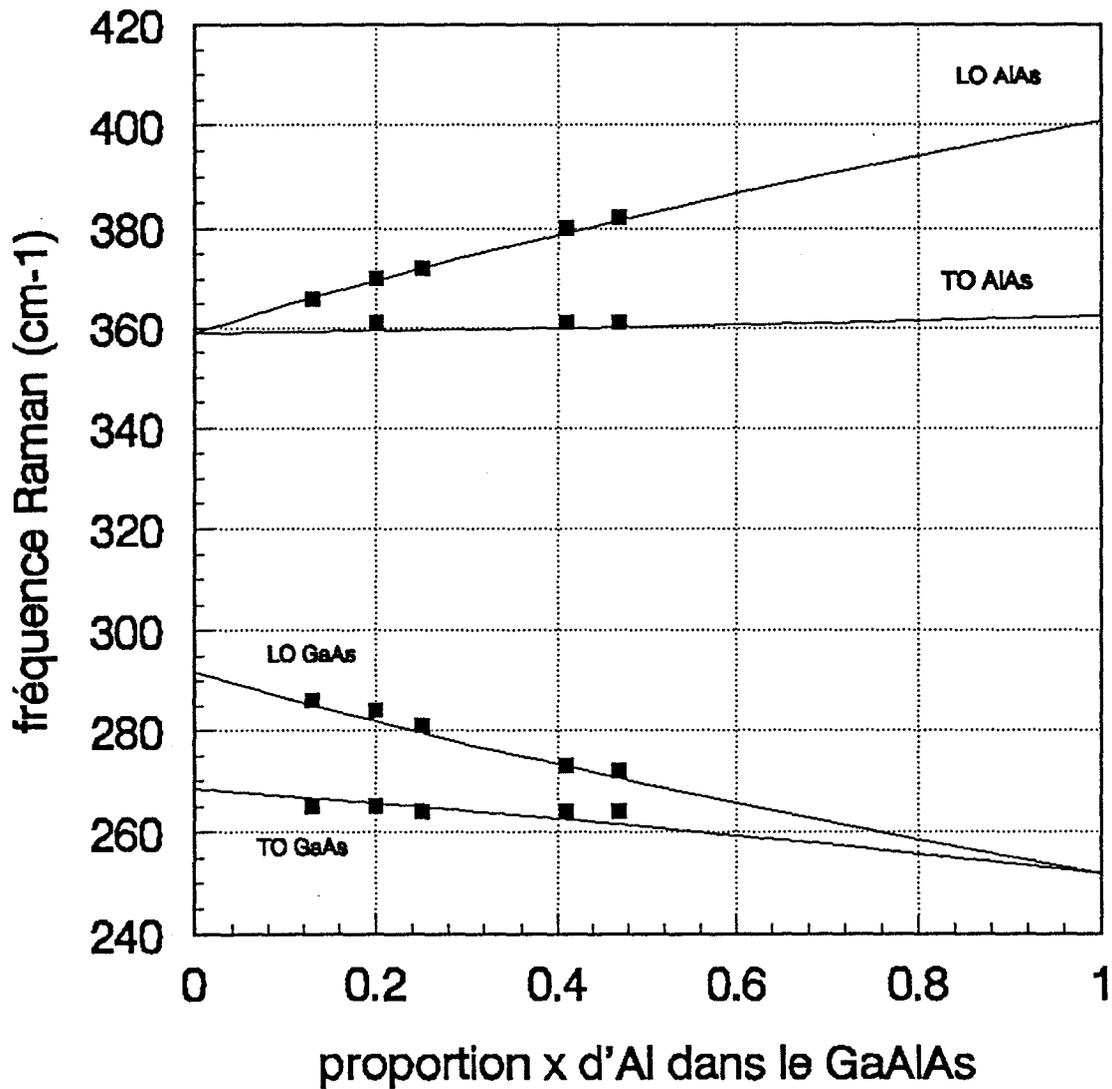


fig.II.19 Variation des fréquences Raman des modes LO et TO de type GaAs et AlAs en fonction de la teneur en aluminium x dans l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$.
 -: courbes théoriques, ■: points expérimentaux

Pour vérifier la validité des mesures des teneurs x effectuées à partir des résultats de diffusion Raman nous avons comparé les valeurs obtenues à celles déterminées à partir des spectres de photoluminescence effectués à température ambiante sur le spectromètre RT DILOR. Les spectres de photoluminescence permettent une mesure expérimentale du gap des matériaux analysés et de calculer les valeurs des concentrations en aluminium d'après la relation couramment utilisée à température ambiante pour $x < 0.4$:

$$E_{\text{GaAlAs}} = E_{\text{GaAs}} + 1.247 x \quad (\text{II.6})$$

où E_{GaAs} est le gap de GaAs égal à 1.4214 eV à température ambiante et E_{GaAlAs} le gap du matériau GaAlAs.

Nous avons reporté les résultats obtenus par photoluminescence dans le tableau II.7. L'épitaxie (référence N°89/01/01) n'a pas donné de photoluminescence.

Références	Fréquences par rapport à l'excitatrice (cm^{-1})	Gap (eV)	x vérifiés
N° 88/12/09	6560	1.59	0.13
N° 88/12/05	5935	1.67	0.19
N° 88/12/07	5330	1.74	0.25
N° 89/01/03	3730	1.94	0.41
N° 89/01/01	-	-	-

Tableau II.7

Enfin, le tableau II.8 rassemble les valeurs de x obtenues à partir de la mesure des fréquences des raies Raman et celles obtenues à partir des spectres de photoluminescence.

Références des épitaxies	x déterminés par effet Raman	x déterminés par photoluminescence
N° 88/12/09	0.13	0.13
N° 88/12/05	0.2	0.19
N° 88/12/07	0.24	0.25
N° 89/01/03	0.4	0.41
N° 89/01/01	0.48	-

Tableau II.8

La comparaison des résultats montre la validité du modèle théorique développé dans le chapitre I puisqu'il conduit à des valeurs de x tout à fait comparables à celles déterminées par photoluminescence. On peut toutefois noter que les mesures de la teneur x en aluminium à partir des fréquences des raies Raman peuvent se faire dans tout l'intervalle $0 < x < 1$. La photoluminescence quant à elle ne permet d'effectuer de telles mesures que pour des concentrations $x < 0.4$, valeur pour laquelle on passe d'un gap direct à un gap indirect [17].

II III.2 Spectre Raman d'un alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ dopé n au silicium

Les couches d'alliage GaAlAs dopé n au silicium ont été réalisées par croissance MBE sur un substrat semi-isolant de GaAs . Chaque couche épitaxiée possède une épaisseur de 400 nm. Le niveau de dopage de ces couches a été caractérisé par effet Hall. La teneur en aluminium x a été limitée à $x \leq 0,25$.

L'étude de l'alliage dopé n par diffusion Raman a été faite en utilisant une configuration de diffusion à 90° sur le spectromètre Raman monocanal (RT DILOR). Comme l'alliage GaAlAs présente un indice optique élevé, les règles de sélection établies au chapitre I restent toujours valables en première approximation. La configuration expérimentale d'éclairement suivant le plan (100) favorisant le couplage plasmon-phonon est la même que celle utilisée dans le cas de l'alliage NID (voir fig II.16). Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés à température ambiante en utilisant toujours la même radiation excitatrice $\lambda_i = 514.5 \text{ nm}$ du laser Ar^+ .

Sur la figure II.20.(a) est représenté le spectre Raman d'une épitaxie d'alliage GaAlAs dopé n possédant un dopage annoncé par le DHS de 10^{18} cm^{-3} et une teneur en aluminium $x=0,2$. La comparaison de ce spectre à celui d'une épitaxie d'alliage GaAlAs non dopé de teneur en aluminium $x=0,2$ (figure II.20.b) est très riche en informations. En effet la figure II.20.a met en évidence, le couplage plasmon-phonon. Ce couplage se manifeste par l'apparition de deux raies Raman que nous avons symbolisées L^- et L^+ . Ces dernières ont pour fréquences $\omega^- = 265 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega^+ = 389 \text{ cm}^{-1}$. De plus par rapport au matériau binaire GaAs dopé n, on remarque l'existence d'une nouvelle raie Raman intermédiaire symbolisée

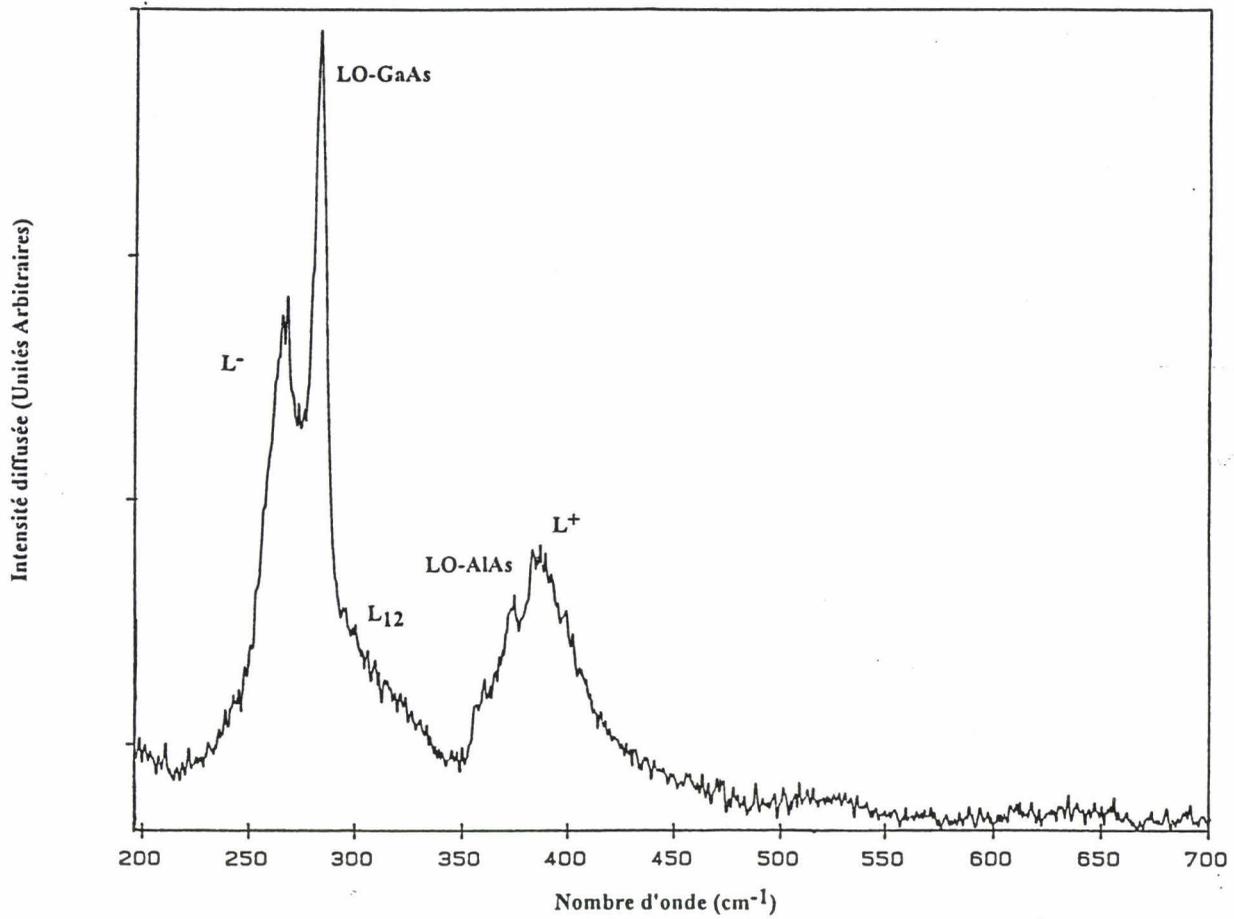


fig. II.20.a Spectre Raman d'une épitaxie de GaAlAs dopé n avec un dopage annoncé par le DHS de 10^{18} cm^{-3} et de teneur en aluminium $x=0,2$.

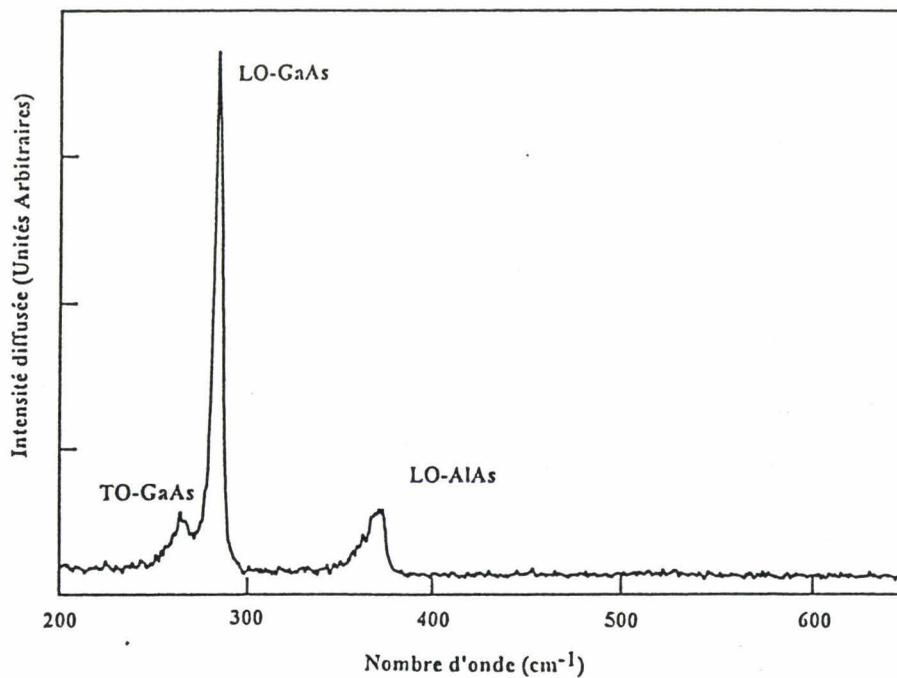


fig. II.20.b Spectre Raman d'une épitaxie de GaAlAs NID de teneur en aluminium $x=0,2$

par L_{12} . Les prédictions théoriques développées dans le chapitre I montrent que la raie L^- est celle qui résulte du couplage du plasmon avec le mode phonon LO de type GaAs, la raie L^+ est celle d'un mode couplé plasmon-phonon LO de type AlAs, et que la raie L_{12} est celle d'un mode couplé entre le plasmon et les modes phonons LO de type GaAs et AlAs dans GaAlAs. A côté de ces modes couplés on remarque, comme dans le cas de l'alliage GaAlAs non intentionnellement dopé, la présence permanente d'un mode phonon LO de type GaAs à la fréquence $\omega_{LO}(\text{GaAs})=284 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que celle d'un mode phonon LO de type AlAs à la fréquence $\omega_{LO}(\text{AlAs})=370 \text{ cm}^{-1}$. Leurs fréquences Raman est la preuve évidente de l'existence d'une densité d'états de surface, et donc d'un potentiel de surface qui modifie les bandes de valence et de conduction au voisinage de la surface au profit de la création d'une zone déserte d'épaisseur X_d dans laquelle il ne peut y avoir de couplage plasmon avec les phonons LO de type GaAs et AlAs dans GaAlAs.

II.III.3 Mesure du niveau de dopage n dans l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ dopé n au silicium

Pour faire cette étude nous avons réalisé au DHS par la technique de croissance MBE des échantillons d'alliage GaAlAs dopé n au silicium à différents niveaux de dopage, de teneur en aluminium fixée à 0.2.

La mesure du niveau de dopage par diffusion Raman ne devient intéressante que pour des dopages $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. En effet la figure II.21 montre le spectre Raman d'une épitaxie de GaAlAs dopée n avec un dopage annoncé par le DHS de 10^{16} cm^{-3} et de teneur en aluminium $x=0.2$. On remarque qu'il présente la même allure que celui de l'alliage non dopé reporté figure II.20.(b). Cependant on note un élargissement des raies LO de type GaAs et AlAs. En effet le modèle théorique développé au chapitre I prévoit l'existence d'un mode couplé L_{12} à la même fréquence que celle du mode phonon LO de type GaAs, $\omega_{12} = \omega_{LO}(\text{GaAs}) = 284 \text{ cm}^{-1}$, un mode couplé L^+ à la même fréquence que le mode phonon LO de type AlAs, $\omega^+ = \omega_{LO}(\text{AlAs}) = 370 \text{ cm}^{-1}$.

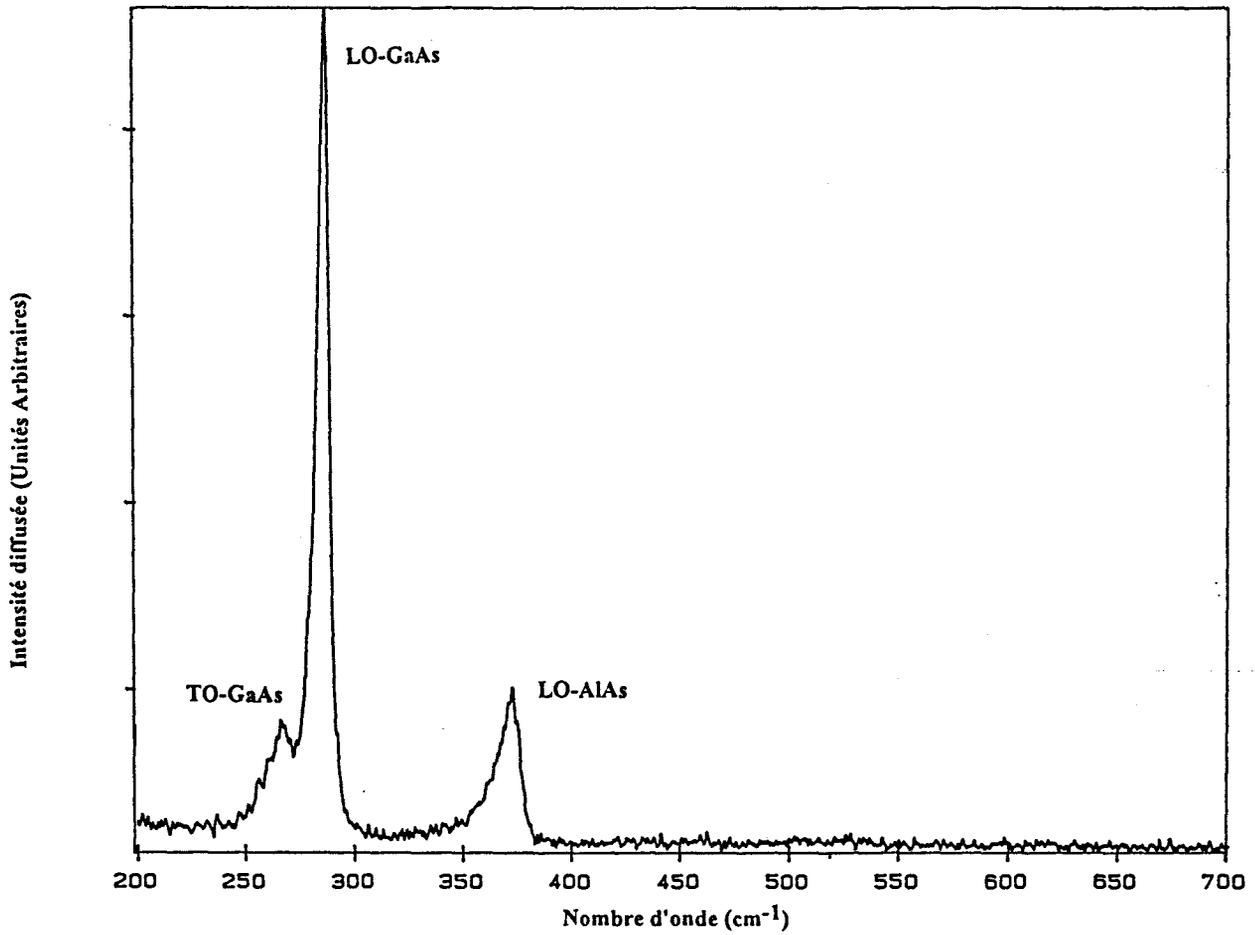


fig II.21 Spectre Raman d'une épitaxie de $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ dopé n avec un dopage annoncé par le DHS de 10^{16} cm^{-3}

Cependant le mode L^- n'est pas observé expérimentalement, car il se trouve dans la zone d'amortissement de Landau [13].

Pour étudier l'évolution des fréquences Raman de l'alliage $Ga_{1-x}Al_xAs$ dopé n en fonction du niveau de dopage n , nous avons reporté sur la figure II.22 les spectres Raman d'alliages $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ dopés n avec différents niveaux de dopage ($n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Sur ces spectres apparaissent des raies notées L^- , L_{12} et L^+ aux fréquences ω^- , ω_{12} et ω^+ associées aux modes couplés plasmon-phonon LO et dont l'existence a été expliquée dans le chapitre I, et deux raies désignées par LO associées aux modes phonon LO de type GaAs et AlAs dus à la présence d'une zone déserte et dont les fréquences ne changent pratiquement pas. Le mode LO de type GaAs est positionné à la fréquence $\omega_{LO}(GaAs) = 284 \text{ cm}^{-1}$ et celui de type AlAs à la fréquence $\omega_{LO}(AlAs) = 370 \text{ cm}^{-1}$.

Sur le spectre de la figure II.22.(a) de l'épitaxie (référence 930532) dopée n avec un dopage annoncé par le DHS de $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, on observe à côté des modes LO de type GaAs et AlAs, un mode couplé L^- dont la fréquence coïncide avec celle du mode TO de type GaAs $\omega_{L^-} = \omega_{TO}(GaAs) = 265 \text{ cm}^{-1}$, un mode couplé L_{12} qui se présente en épaulement vers les hautes fréquences au niveau du mode phonon LO de type GaAs, et un mode couplé L^+ à la fréquence $\omega_{L^+} = 378 \text{ cm}^{-1}$. Si on compare le spectre de l'épitaxie (référence 910412, $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) à celui de l'épitaxie (référence 930532, $n = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), on remarque que l'intensité du mode couplé L^- a beaucoup augmenté et que sa fréquence ne varie pratiquement pas $\omega_{L^-} = \omega_{TO}(GaAs) = 265 \text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs, le mode couplé L_{12} se présente toujours comme un épaulement vers les hautes fréquences au niveau du mode LO de type GaAs et le mode couplé L^+ s'est légèrement écarté en fréquence $\omega_{L^+} = 389 \text{ cm}^{-1}$.

Enfin le spectre de la figure II.22.(c) de l'épitaxie (référence 930531, $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), montre que le système plasmon-phonon est totalement découplé. Le mode L^+ apparaît à la fréquence $\omega^+ = 680 \text{ cm}^{-1}$. On remarque l'absence de l'épaulement vers les hautes fréquences au niveau du mode LO de GaAs car la raie du mode couplé L_{12} coïncide avec celle du mode TO de type AlAs $\omega_{L_{12}} = \omega_{TO} = 362 \text{ cm}^{-1}$. De plus, le mode couplé L^- est toujours à la même fréquence 265 cm^{-1} mais son intensité relative a beaucoup augmenté par rapport à celle du mode LO de type GaAs.

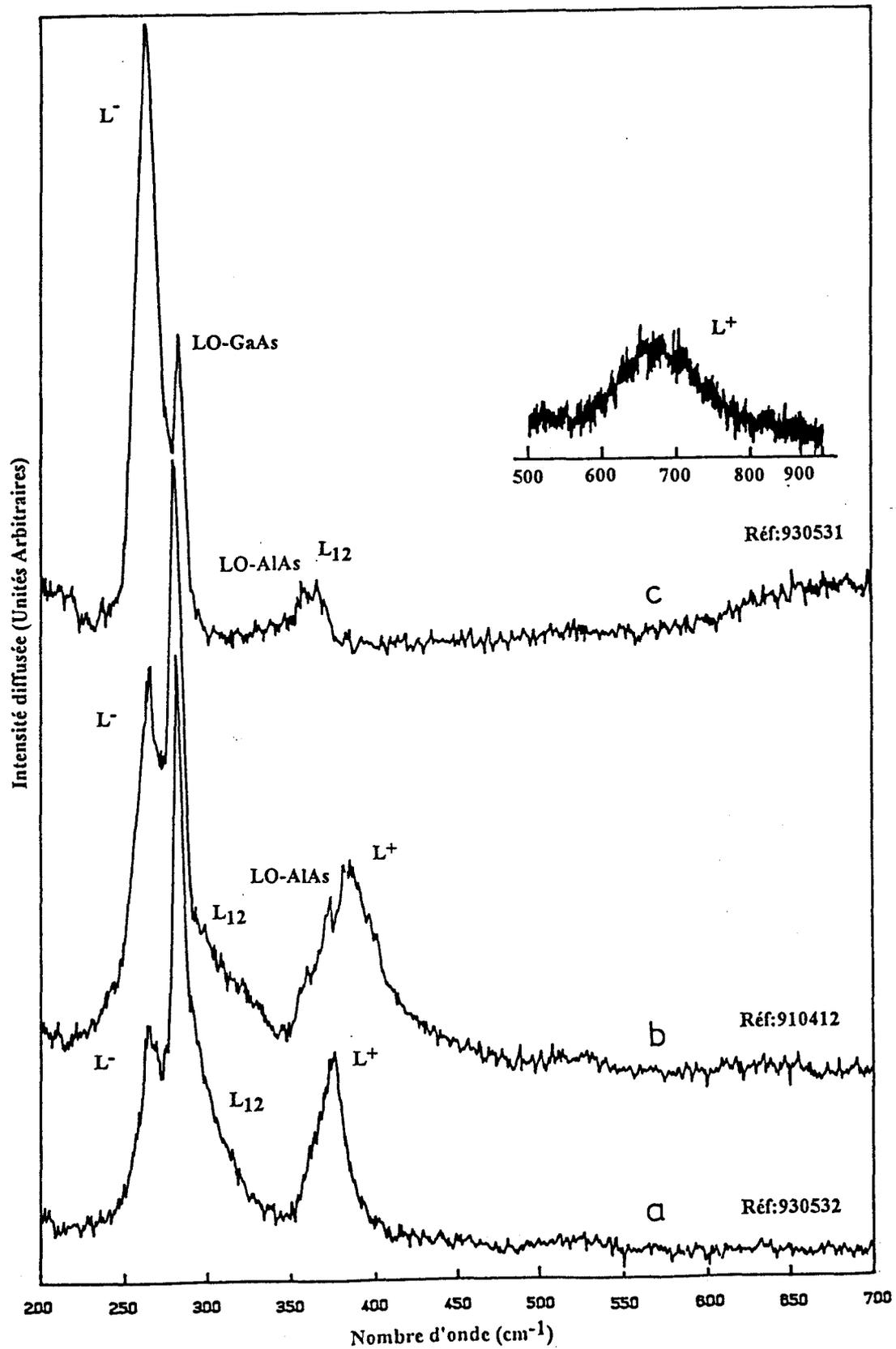


fig. II.22 Evolution des intensités et des fréquences des raies Raman dans l'alliage GaAlAs dopé n, de teneur en aluminium $x=0,2$

Pour l'ensemble de ces spectres, les variations d'intensités des modes couplés L^- par rapport à celles des modes LO de type GaAs montrent que l'épaisseur de la zone déserte varie en fonction du niveau de dopage. En effet, Pinczuk et al [6] ont montré dans le cas du matériau GaAs de type n que cette épaisseur peut-être déterminée à partir des intensités relatives des raies Raman des modes LO.

Pour évaluer de façon quantitative le niveau de dopage dans ces épitaxies nous avons d'abord procédé à une décomposition des spectres expérimentaux en ajustant les amplitudes, les largeurs à mi-hauteur ainsi que les rapports Lorentziennne-Gaussienne des différentes raies Raman. Un exemple de décomposition spectrale est donné sur la figure II.23, sur laquelle est décomposé le spectre de l'épitaxie (référence 910412). Les lignes continues représentent les spectres décomposés.

Pour l'ensemble des spectres de la figure II.22, les valeurs des fréquences correspondant aux meilleurs ajustements sont reportées dans le tableau II.9.

Références des épitaxies	Fréquences Raman (cm^{-1})		
	L^-	L_{12}	L^+
930532	265	299	378
910412	265	306	389
930531	265	362	680

Tableau II.9

La concentration des porteurs libres est déterminée en portant les valeurs expérimentales des fréquences ω , ω_{12} , ω^+ sur les courbes de la figure II.24, donnant les variations théoriques des fréquences des modes couplés L^- , L_{12} et L^+ en fonction du niveau de dopage. On peut remarquer un écart sensible entre les valeurs expérimentale et théorique de la fréquence ω du mode L^- dans le cas du niveau de dopage le plus faible ($4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Comme dans le cas du GaAs cela peut-être dû aux effets de dispersion spatiale. Notons toutefois que les fréquences du mode couplé L^+ sont très peu sensibles à ces effets.

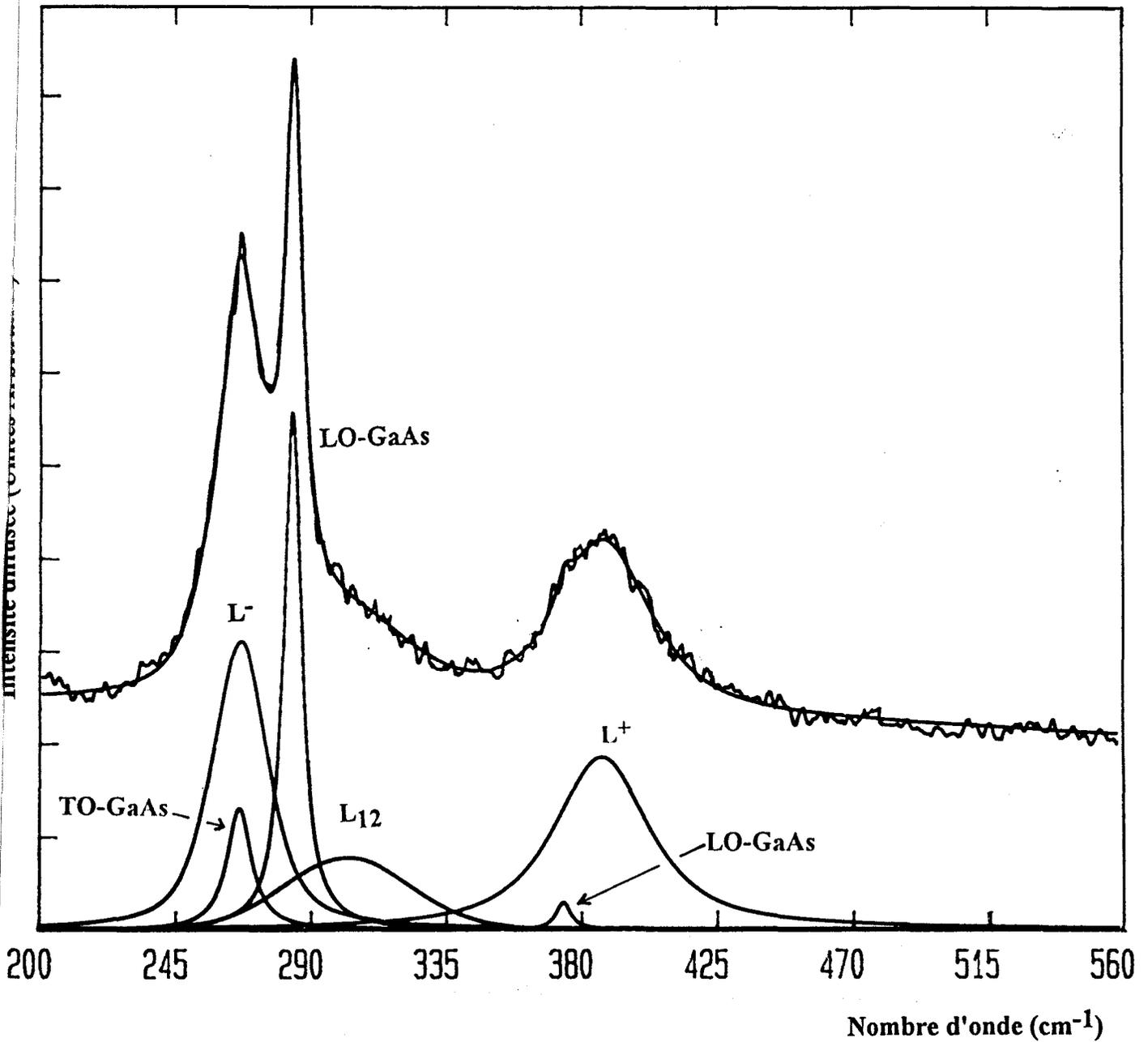


fig. II.23 Décomposition spectrale du spectre Raman de l'alliage GaAlAs dopé n avec une teneur en aluminium $x=0,2$. Les lignes continues représentent les raies Raman décomposées.

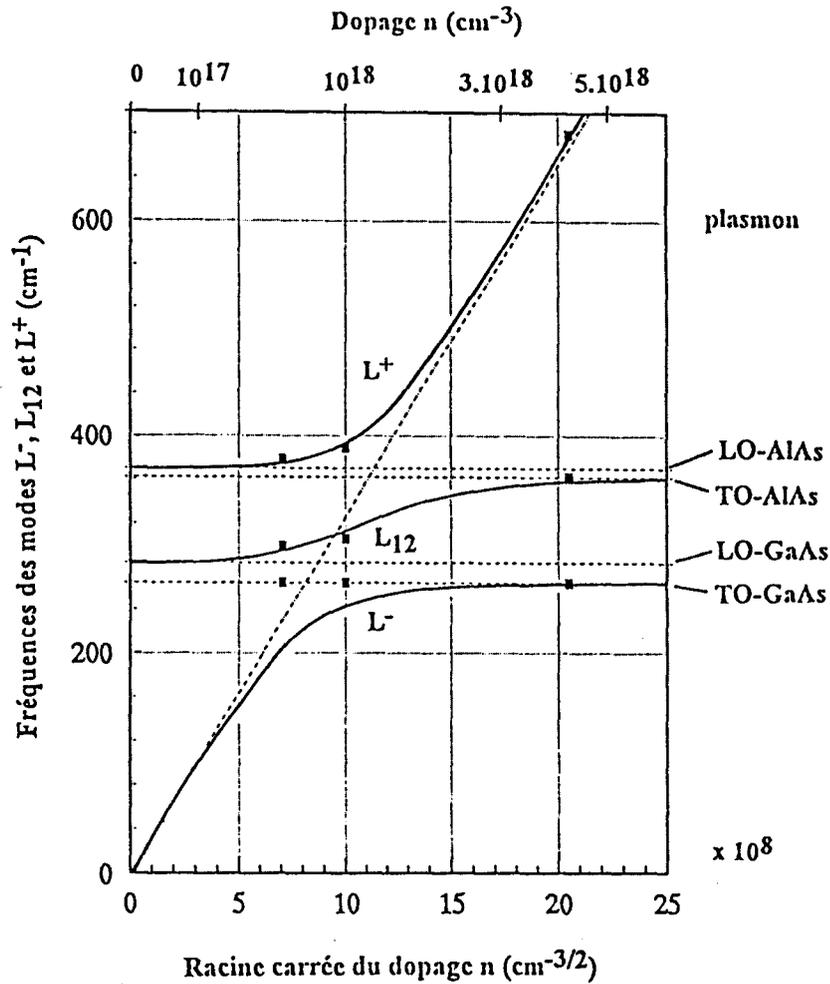


fig.II.24 Variation des fréquences Raman des modes couplés L_1^- , L_{12} et L_2^+ en fonction du niveau de dopage n pour $x=0,2$: courbes théoriques; ■ pts expérimentaux.

Les valeurs de n déterminées par effet Raman ainsi que celles données par effet Hall sont reportées dans le tableau II.10.

Références des épitaxies	Mesure du niveau de dopage n par effet Hall (cm^{-3})	Mesure du niveau de dopage n par effet Raman (cm^{-3})
930532	$4 \cdot 10^{17} \pm 10\%$	$4,9 \cdot 10^{17} \pm 20\%$
910412	$10^{18} \pm 10\%$	$10^{18} \pm 5\%$
930531	$5 \cdot 10^{18} \pm 10\%$	$4,2 \cdot 10^{18} \pm 5\%$

Tableau II.10

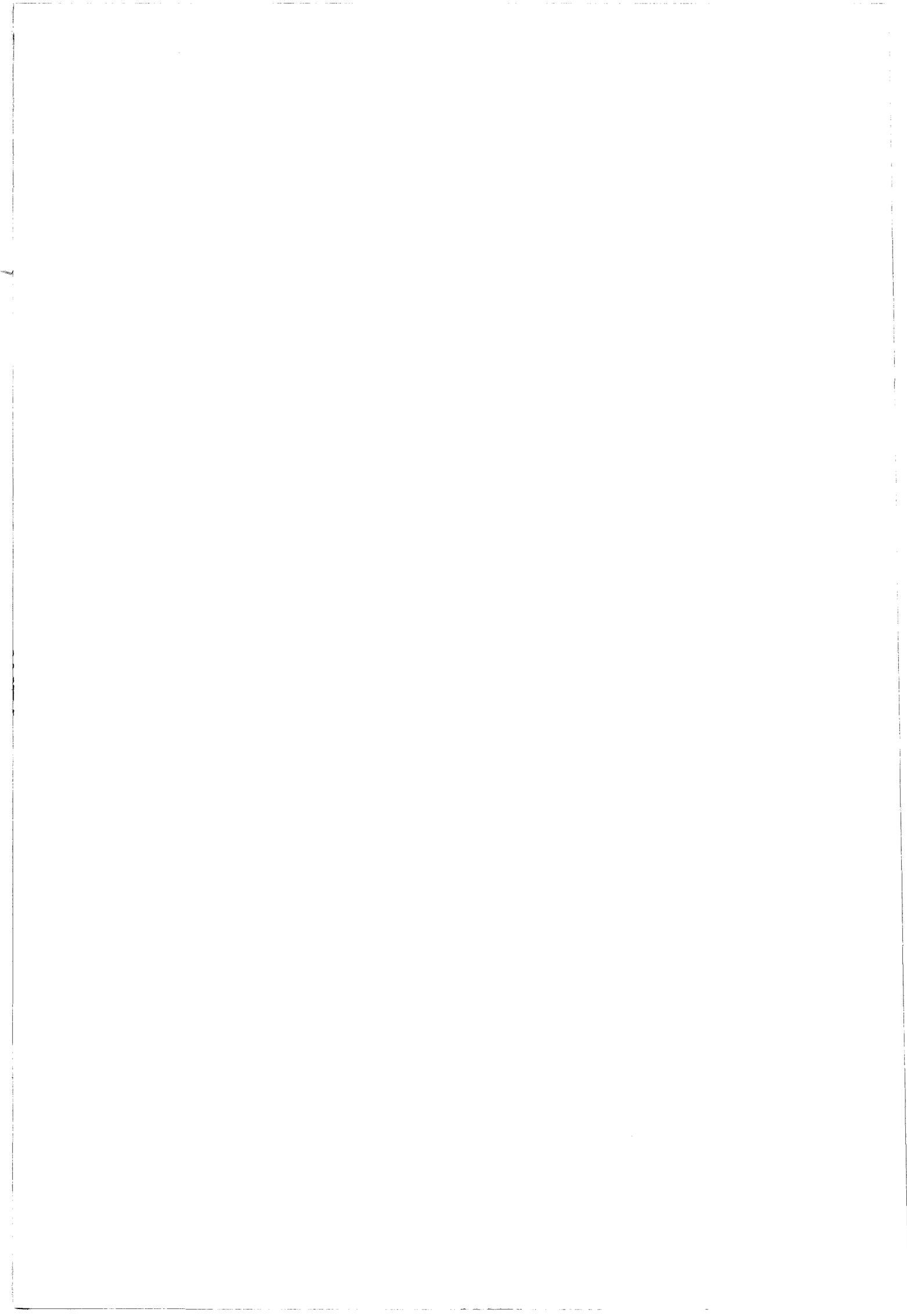
On remarque de façon générale que les mesures Raman basées sur le modèle théorique développé au chapitre I conduisent à des mesures de niveaux de dopage tout à fait comparables à celles déterminées par effet Hall.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Delhaye, A. Cornu, G. Baudin: Emplois des lasers en analyse chimique, Azoulay.
- [2] Manuel technique du spectromètre DILOR XY.
- [3] D.E. Aspnes, S.M. Logan, R.Bhat, J. App. Phys. 60(2), 754(1986).
- [4] J. Wagner, Th. Frey and W. Jantz, App. Phys. Lett, 51, 1904(1987).
- [5] P. V. Huang, New analytical possibilities of Raman and resonance Raman spectroscopy, L.Nunisto(ed), Reviews on Analytical Chemistry, Academia Kiado, Budapest, 1982.
- [6] A. Pinczuk, A. A. Ballman, R. E. Nahory, M. A. Pollak and J. M. Warlock, J. vac. Sci. Technol, 16, 1168(1979).
- [7] H. Shen, F. Pollak and R. N. Sacks, Appl. Phys. Lett, 47, 891(1985).
- [8] Fiche technique (WALKER) sur substrat semi-isolant (SI).
- [9] A. Mooradian and G. B. Wright, Sol. Stat. Comm, 4, 431(1966).
- [10] A. Mooradian and A. L. Mc Whonter: Light scattering of solids (Ed. G. B. Wright, Springer-Verlag, Berlin, p297(1969).
- [11] S. M. Sze, Semiconductor devices, physics and technology, Edited by John Wiley et sons.
- [12] A. Abstreiter, E. Bauser, A. Ficher, K. Ploog, App. Phys, 16, 345(1978).
- [13] G. Abstreiter, R. Trommer and M. Cardona, Sol. Stat. Comm, 30, 703(1979).
- [14] D. J. Asher et al, Proc. 1974, GaAs Symposium, Inst. Conf. Ser, No.24, p229.
- [15] A. S. Barker and A. J. Sievers, Rev. Mod. Phys. 47, S2(1975).
- [16] I. F. Chang and S. S. Mitra, Adv. Phys. 20, 359(1971).
- [17] B. Jusserand, J. Sapriel, Phys. Rev. B, 24, 7194(1981).
- [18] P. Paryanthal and Fred H. Pollak, Phys. Rev. Lett, 52, 1822(1984).

CHAPITRE 3

CARACTERISATION DES EFFETS DES PROCESSUS TECHNOLOGIQUES ET MODELISATION DES SPECTRES RAMAN



III.1 STRUCTURES DES EPITAXIES ETUDIEES

Les effets des processus technologiques ont été étudiés à partir des épitaxies dont les structures sont représentées sur les figures III.1 et III.2. Celles-ci ont été réalisées au DHS par MBE (Molecular Beam Epitaxy)

GaAs n ⁺	$2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$	200 nm
GaAs n	$2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$	200 nm
GaAs	NID	500 nm
GaAs	SI	

fig III.1 Structure de l'épitaxie de type photoconducteur

GaAs n ⁺	$3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$	100 nm
$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As } x=0.2$ n	10^{18} cm^{-3}	40 nm
$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As } x=0.2$	NID	2 nm
GaAs	NID	500 nm
GaAs	SI	

fig III.2 structure de l'épitaxie de type TEGFET

Deux types de dispositifs ont été fabriqués à partir des épitaxies. La première épitaxie est celle utilisée pour réaliser des photoconducteurs et la deuxième sert à la fabrication de transistors à effet de champ TEGFET (Two Dimensional Electron Gaz Field Effect Transistor).

III.2 PROCESSUS TECHNOLOGIQUE

La réalisation de composants à partir d'épitaxies ou d'hétéroépitaxies semiconductrices nécessite différentes étapes technologiques. Parmi celles-ci on peut citer des attaques localisées du matériau, des dépôts métalliques pour les contacts, des dépôts et des attaques de diélectriques, ces derniers étant utilisés comme isolants. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés particulièrement aux effets liés aux différentes attaques chimie et plasma et aux dépôts de diélectrique.

III.2.1 Attaque chimique

On appelle attaque chimique toute attaque de matériau semiconducteur par une solution chimique [1]. En technologie des composants électroniques, les attaques sont effectuées pour enlever les parties endommagées, pour former les méso d'isolation des composants, pour faire les recess dans les transistors FET... etc. L'attaque chimique est une réaction entre le matériau semiconducteur et les espèces réactives qui viennent se fixer en surface. Le résultat de la réaction est un creusement progressif du matériau semiconducteur. La plupart des espèces chimiques qui attaquent le matériau GaAs opèrent d'abord une dissolution de l'oxyde situé à la surface, puis enlèvent progressivement les atomes de gallium et d'arsenic.

-Attaque basique

Une solution d'attaque basique du matériau GaAs très utilisée est une solution d'ammoniaque et d'eau oxygénée dans de l'eau $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ [2]. L'eau oxygénée joue le rôle d'oxydant et l'ammoniaque NH_4OH dissout le résultat de l'oxydation. Dans des proportions appropriées cette solution d'attaque, réagit rapidement avec le matériau [3]. Les proportions de la solution utilisée sont 1/1/200 respectivement. Elles permettent d'obtenir

une vitesse d'attaque de 130 nm/mn. Enfin, l'arrêt de toute réaction chimique s'obtient en mettant le matériau attaqué dans une solution de NH_4OH diluée à 90% dans de l'eau.

Dans le processus d'attaque les paramètres dépendent d'une part de la solution d'attaque soit de:

- la composition[4]
- l'agitation [4]
- le pH de la solution [4]
- la température [4]
- l'illumination [5]
- la polarisation électrique[6]

et d'autre part de celles du composant semiconducteur, soit:

- la composition [4]
- le masque utilisé [2]
- l'orientation cristalline [2]

Pour réaliser une attaque dans de bonnes conditions, il est nécessaire d'obtenir une solution homogène.

La nature cristallographique du matériau GaAs conduit à une anisotropie d'attaque lorsqu'on réalise des recess. La croissance des épitaxies a été effectuée selon les plans (100). Les plans de clivage sont quant à eux suivant les directions [110]. Pour faciliter le découpage des composants au niveau des mésas d'isolation on positionne les bords des masques correspondants selon les directions [110] et $[\bar{1}10]$. Il en est de même pour la réalisation des recess. La figure III.3 montre les profils d'attaque des recess ou des mésas dans le cas où les masques sont orientés selon les directions des plans de clivage [110] (figure III.3.(a)) et $[\bar{1}10]$ (figure III.3.(b)). Dans le premier cas, l'angle formé par le recess est de 55° . Dans le deuxième cas l'angle formé est de 110° . Ces formes des recess sont liées aux vitesses d'attaques du matériau GaAs qui sont différentes selon les trois plans cristallographiques [2].

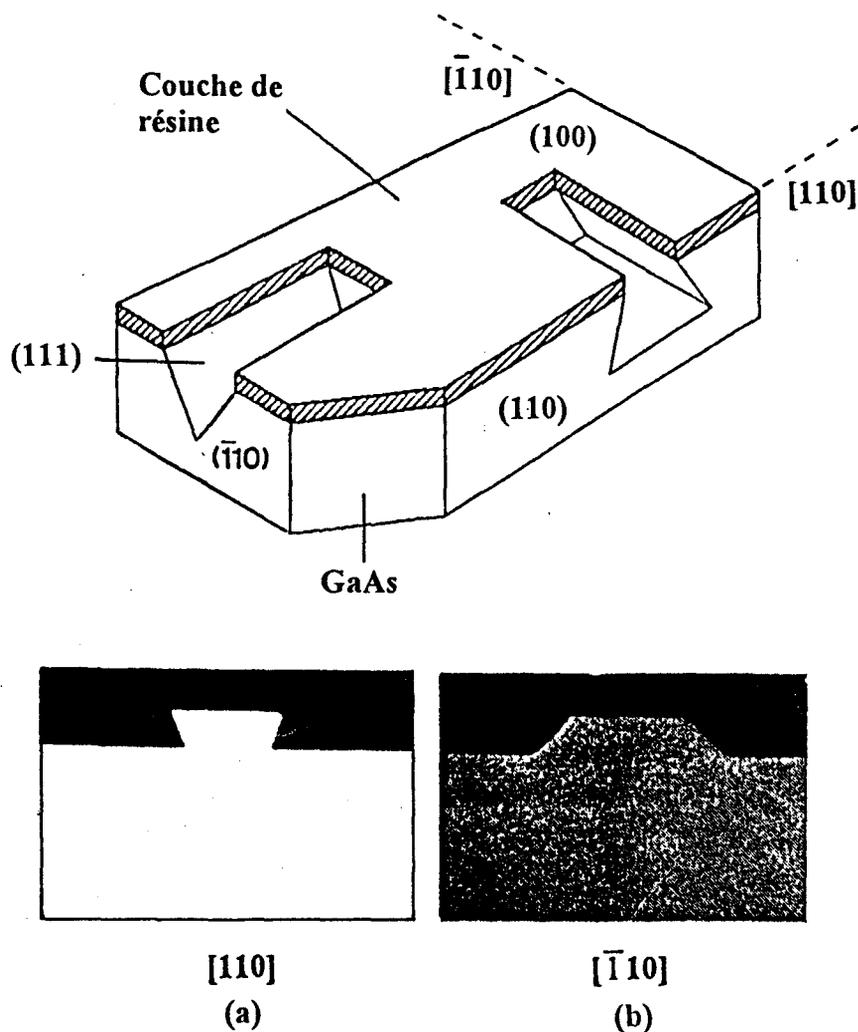


fig III.3 Attaque chimique basique: Profils d'attaque dans le matériau GaAs (100), masque orienté selon les directions des plans de clivage (a) [110], (b) $[\bar{1}10]$

-Attaque acide: $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$

Pour effectuer une attaque chimique du matériau GaAs on peut aussi utiliser un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dilué dans de l'eau désionisée. La morphologie des profils d'attaque en fonction des volumes d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène a été étudiée par D. W. Shaw [7]. Dans ce travail les attaques chimiques acide ont été effectuées à partir d'une solution constituée de 1 volume de H_2SO_4 et de 8 volumes de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dilués dans 300 volumes d'eau désionisée. Ce mélange donne une vitesse d'attaque de 130 nm/mn et un profil d'attaque représenté sur la figure III.4.

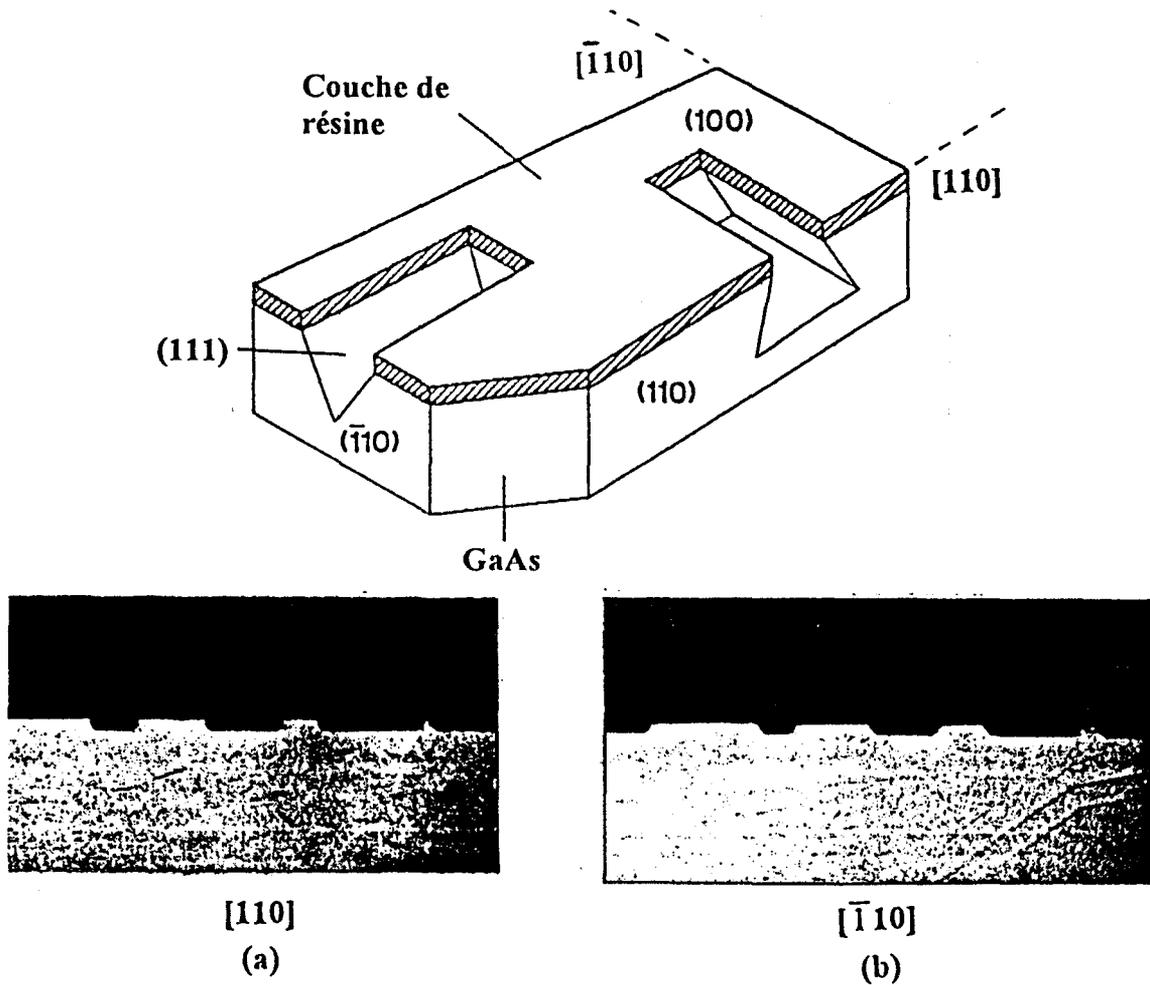


fig III.4 Attaque acide: Profils d'attaque dans le matériau GaAs (100), masque orienté selon les directions des plans de clivage (a) [110], (b) $[\bar{1}\bar{1}0]$

Ces deux solutions chimiques permettent un bon contrôle de la vitesse et du processus d'attaque mais ne permettent pas de s'affranchir des problèmes liés à l'anisotropie et à la sélectivité d'attaque. En effet, si les conditions des attaques ne sont pas bien maîtrisées, l'anisotropie d'attaque peut faire apparaître une sous gravure. Par ailleurs, ces deux solutions chimiques ne permettent pas d'effectuer des attaques sélectives dans des hétérostructures du type GaAs/GaAlAs. En effet, pour les deux solutions précitées les vitesses d'attaques de ces deux matériaux sont quasiment identiques. La gravure ionique réactive présentée dans le paragraphe suivant pallie à cet inconvénient.

III.2.2 Gravure ionique réactive: Plasma

La gravure utilisant la technique plasma est une gravure sèche [1]. Elle est utilisée pour graver une grande classe de matériaux comme les métaux, les semiconducteurs et les diélectriques. Le mécanisme de base de cette gravure est de créer une décharge dans un gaz moléculaire relativement inerte qui produit des espèces chimiquement réactives (atomes, radicaux moléculaires, ions atomiques et moléculaires). Le gaz de la gravure est choisi de telle sorte que les espèces produites réagissent chimiquement avec le matériau semiconducteur à graver et forme un produit volatil. Le produit de la réaction est évacué par pompage. Le composé volatil doit être suffisamment stable dans le plasma pour qu'il ne se décompose pas en formant des dépôts solides avant son évacuation. On peut donc considérer trois étapes dans le mécanisme du processus de gravure:

- l'absorption des espèces réactives à la surface du matériau
- la réaction chimique
- la décomposition du produit

La gravure du matériau GaAs par la technique plasma est assurée par la gravure ionique réactive "RIE" (Reactive Ion Etching), la réaction chimique étant assurée par l'action des ions selon la figure III.5.

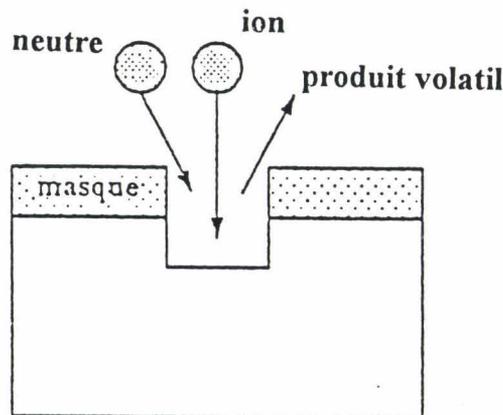


fig III.5 Physicochimie de l'attaque ionique réactive

Le schéma synoptique d'un réacteur RIE est présenté sur la figure III.6.

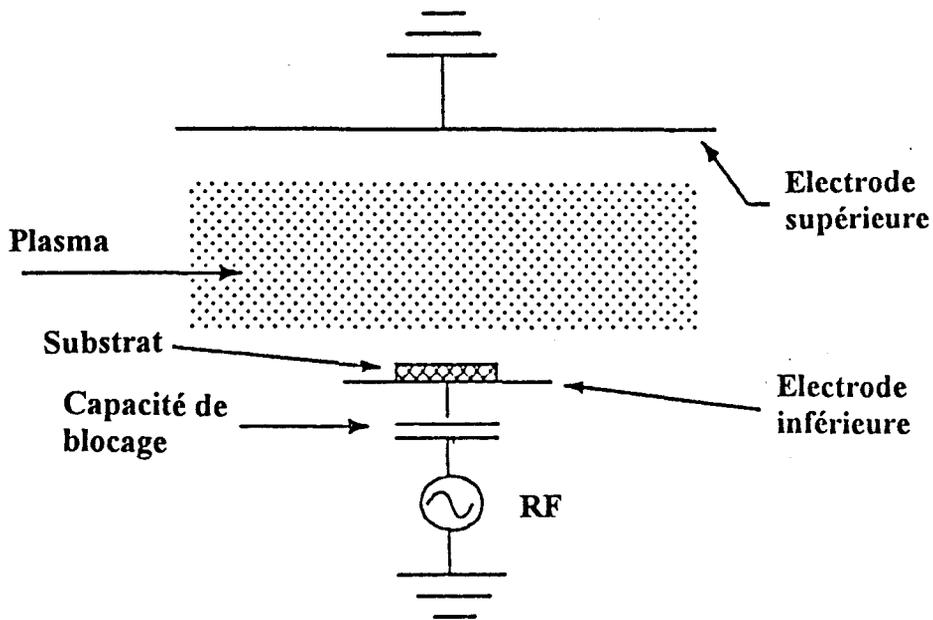


fig III.6

Une source de tension alternative de forte puissance et de fréquence 13.56 MHz est appliquée au réacteur et donne naissance à un gaz ionisé formant le plasma. Sa puissance est réglable de 0 à 350 Watts. Près des électrodes, apparaît une charge d'espace positive formant les gaines ioniques désestées d'électrons. Entre la source alternative et le réacteur, une capacité de blocage est mise en série pour éviter l'extraction du courant continu du plasma. Au niveau des deux électrodes se crée une tension continue d'autopolarisation V_{dc} . Ceci s'explique par la caractéristique du plasma assimilable à celle d'une diode PN (figure III.7). Sa non linéarité entraîne, après application de la tension RF, l'apparition d'un niveau continu qui sera compensé par V_{dc} .

La gravure RIE est réalisée au DHS dans un équipement "Plasma Technology" dont le synoptique est représenté figure III.8. Il comprend deux parties principales [9]:

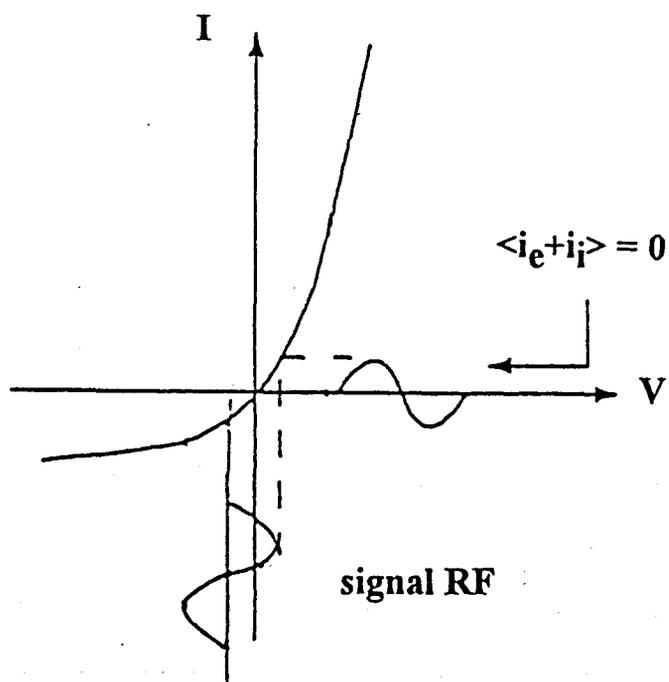
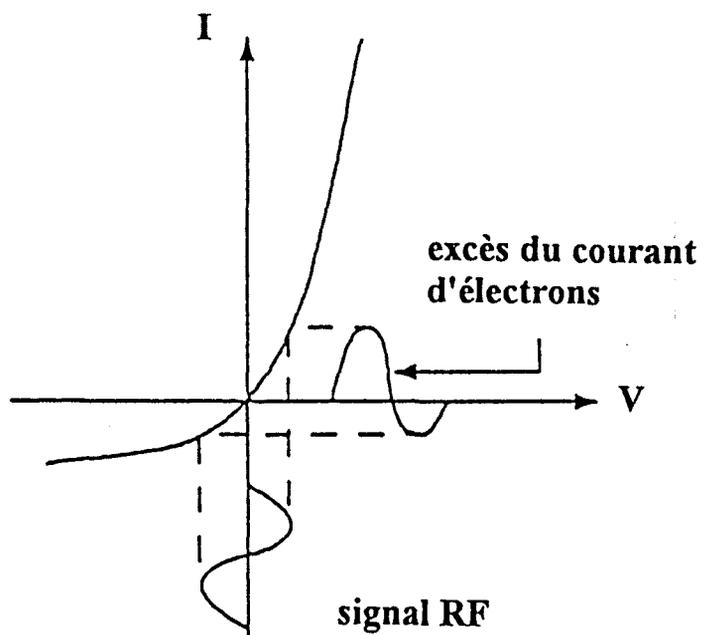


fig III.7 Caractéristique du plasma

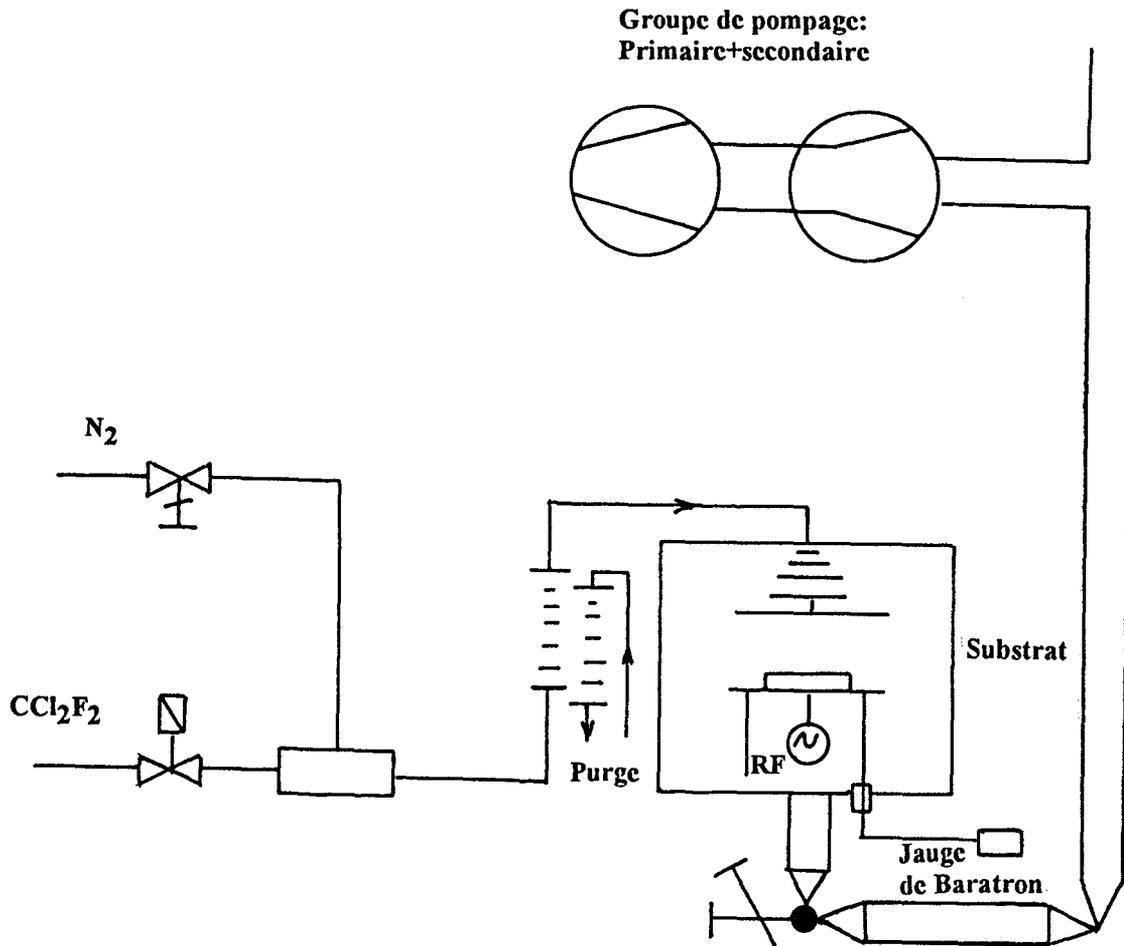


fig III.8 Synoptique de l'équipement "Plasma Technology" pour la gravure du matériau GaAs

- un ensemble d'alimentation en gaz, de mesure des débits et des pressions
- le réacteur plasma dans lequel est introduit le gaz réactif, le Fréon 12 (CCl_2F_2) pour l'attaque du matériau GaAs.

De plus l'ensemble possède une ligne d'azote permettant la mise à l'air de la chambre du réacteur et un système de pompage pour évacuer les gaz corrosifs et réaliser le vide. La répartition des potentiels dans le réacteur donnée sur la figure III.8 est telle que l'électrode supérieure (cathode) est connectée à la masse. L'électrode inférieure (anode) qui reçoit le substrat est reliée au générateur RF. Le diamètre des électrodes est de 17 cm. L'échantillon avant d'être placé dans la chambre du réacteur est nettoyé dans deux bains consécutifs d'acétone et d'alcool puis désoxydé avec HCl dilué à 37% durant 20 minutes. Après avoir

placé l'échantillon dans l'enceinte, un vide poussé est réalisé par pompage durant une demie journée. Pour réaliser la gravure plasma du matériau GaAs, les paramètres utilisés par la centrale de technologie du DHS sont les suivants:

- le substrat est maintenu à température ambiante
- la pression dans la chambre du réacteur est égale à 50 mTorrs
- le débit gazeux du Fréon 12 (CCl_2F_2) est fixé à quelques cm^3/min
- la puissance RF est égale à quelques dizaines de Watts

Ces conditions permettent d'obtenir une vitesse de gravure de $1,5 \mu\text{m}/\text{mn}$ dans GaAs et une bonne anisotropie quelle que soit la direction des masques. Comme la vitesse de gravure dans GaAlAs n'est que de $2 \text{ nm}/\text{mn}$, cela permet d'avoir une sélectivité d'attaque dans le cas d'une hétérostructure GaAs/GaAlAs de 750.

III.2.3 Dépôt de diélectrique Si_3N_4 par plasma "PECVD"

L'oxyde de silicium SiO_2 est le principal matériau utilisé pour passiver les composants électroniques. Cependant la perméabilité inhérente aux films de SiO_2 amorphe à la diffusion des ions alcalins contribue de façon non négligeable à l'instabilité des composants électroniques sur lesquels ils sont déposés [10].

A cause de ce défaut, un plus grand intérêt a été porté sur l'utilisation du nitrure de silicium comme diélectrique. Les films de Si_3N_4 déposés ont de nombreux avantages par rapport au SiO_2 (susceptibilité plus faible à la diffusion d'impuretés moléculaires et ioniques, perméabilité moindre à l'humidité, plus grande stabilité aux agents de gravure, plus grande résistivité électrique, grande dureté mécanique...).

La technique "PECVD" (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) est très souvent adoptée dans la technologie des composants pour déposer le nitrure de silicium sur le matériau GaAs. En effet, elle s'effectue à une température relativement basse par rapport à celle nécessaire dans la technique "CVD" (Chemical Vapour Deposition). Les mécanismes physiques liés aux dépôts par plasma se décomposent en trois étapes essentielles [1]:

- la génération des radicaux et des ions

- la réaction des radicaux et des ions entre eux et avec la surface du matériau
- l'incorporation d'espèces non volatiles à la surface

Le schéma synoptique de l'équipement "Plasma Technology" utilisé au DHS est représenté sur la figure III.9.

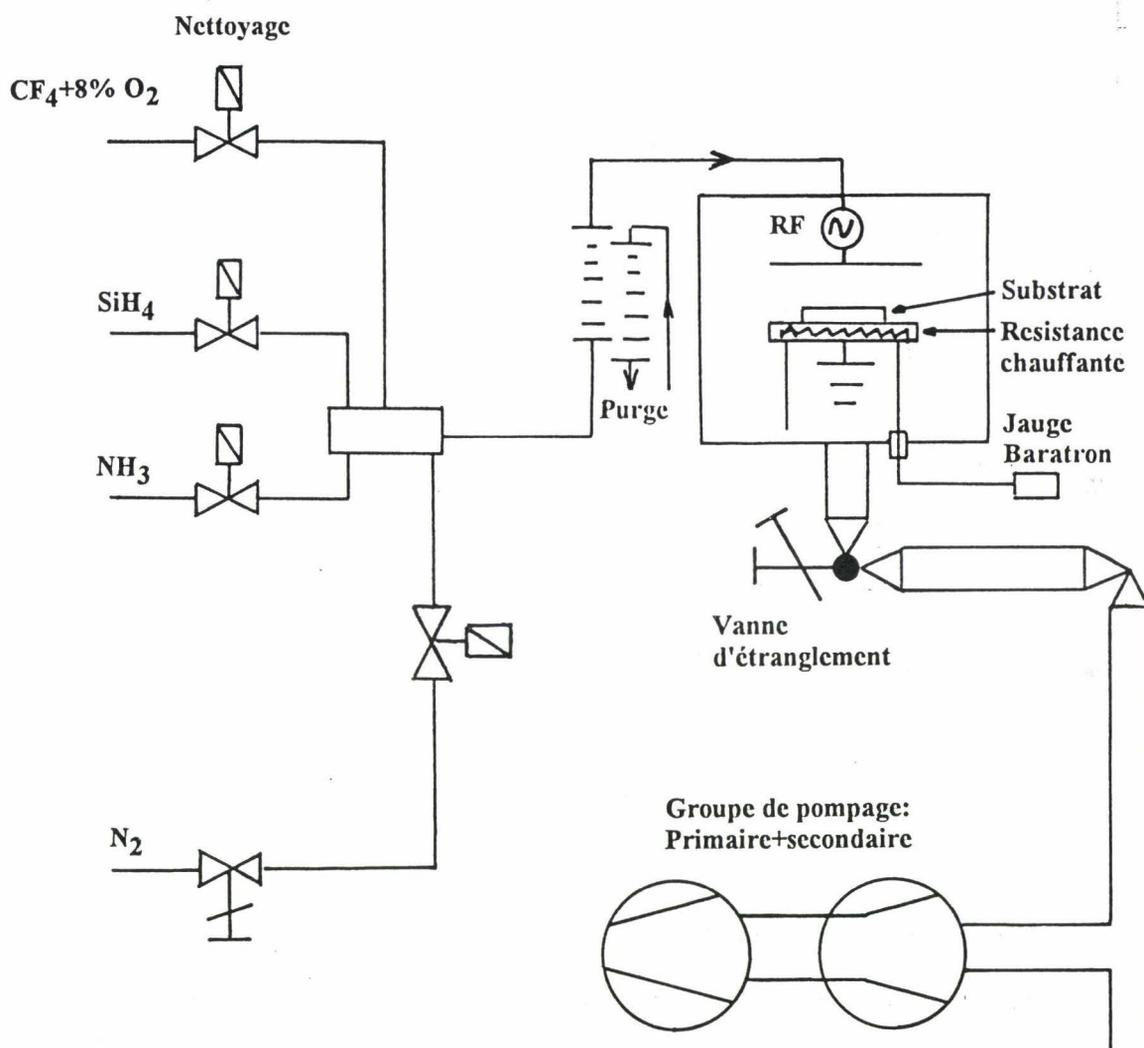


fig III.9 Schéma synoptique de l'équipement "Plasma Technology" utilisé au DHS pour le dépôt de Si_3N_4

Il diffère du schéma utilisé pour la gravure du matériau GaAs par l'emploi de gaz réactifs différents et par une autre répartition des potentiels dans le réacteur. En effet pour le dépôt de diélectrique Si_3N_4 l'électrode supérieure (cathode) est connectée au générateur RF, et l'électrode inférieure (anode) qui reçoit le substrat est reliée à la masse et est équipée

à sa base d'une résistance chauffante asservie en température ($20^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$). Les gaz réactifs utilisés pour réaliser le dépôt sont:

- le silane SiH_4 dilué à 4% dans l'azote
- l'ammoniac NH_3

En outre l'installation comprend une ligne de Fréon 14 " CF_4 " destinée au nettoyage du réacteur. Les études des mécanismes de dépôts de Si_3N_4 par la technique "PECVD" ont montré que les paramètres de dépôt sont: la température du substrat, la puissance du générateur (RF), le rapport des volumes des gaz utilisés et la pression dans la chambre. Les trois premiers facteurs confèrent au film diélectrique ses propriétés physicochimiques alors que la pression et le débit déterminent l'uniformité en épaisseur [11,12]. Les paramètres optimisés et utilisés par la centrale de technologie du DHS sont les suivants:

- | | |
|--|-----------------------------|
| -la température du substrat: | 275°C |
| -la pression: | 350 mTorr |
| -débit des gaz SiH_4/N_2 : | 89 cm^3/min |
| NH_3 : | 13 cm^3/min |
| - la puissance RF: | 20 Watts |

Ces paramètres permettent de déposer du nitrure de silicium Si_3N_4 avec une vitesse de dépôt de 8,7 nm/min et un indice de réfraction de 1.94.

III.2.4 Gravure de nitrure de silicium

La gravure du diélectrique Si_3N_4 est aussi assurée par la gravure ionique réactive (RIE) dont le principe a été expliqué dans le paragraphe III.2.2 dans le cas de gravure plasma du matériau GaAs. Pour des problèmes de pollution, l'attaque du nitrure de silicium est réalisée dans un autre équipement "GIR ALCATEL 100". Le plasma est composé d'un gaz réactif qui est le Fréon 14, spécifique à l'attaque du nitrure de silicium, pour former l'espèce volatile SiF_4 . Les différentes conditions utilisées par la centrale de technologie du DHS, pour réaliser la gravure du nitrure de silicium, sont les suivantes:

- la pression égale à 50 mTorr

- le débit du gaz CF_4 fixé à $95 \text{ cm}^3/\text{min}$
- le DC bias égal à 340 volts

Ces conditions permettent d'obtenir une vitesse d'attaque de $130 \text{ nm}/\text{mn}$.

III.2.5 Mesure de la profondeur de gravure

La profondeur de gravure des recess effectués en salle de technologie, peut être mesurée à partir de la valeur du courant électrique, mais cette méthode est peu précise car elle nécessite la connaissance des caractéristiques avant et après recess. Pour obtenir des données plus précises on préfère utiliser un appareil appelé "Alpha-Step Tencore" qui effectue les mesures de la profondeur des recess à partir des informations communiquées par un stylet très fin; ce dernier parcourant un trajet prédéterminé et communiquant toute perturbation rencontrée en surface. La précision de cet appareil est évaluée à $\pm 10 \text{ nm}$.

III.3 CARACTERISATION RAMAN DES EFFETS DES PROCESSUS TECHNOLOGIQUES



La réalisation des composants électroniques s'accompagne de plusieurs processus technologiques. Parmi ces processus, on peut citer la gravure chimique et plasma de matériaux III-V, le dépôt et la gravure de diélectrique, les métallisations...etc. Ces processus provoquent dans certains cas des effets indésirables qui diminuent les performances électroniques des composants. Nous avons voulu à travers ce chapitre montrer que la spectrométrie Raman qui est une technique non destructive peut être utilisée comme moyen d'analyse des propriétés structurales en surface et en profondeur des matériaux processés.

L'analyse des spectres Raman des structures processées, nous a permis de contrôler l'uniformité d'un recess, d'étudier les effets des gravures chimique et plasma sur les matériaux GaAs et GaAlAs et aussi d'étudier les effets de dépôt et d'attaque de diélectrique sur un matériau GaAs dopé n.

Par ailleurs, nous avons élaboré une procédure de simulation théorique simple. Celle-ci a été testée sur les spectres Raman relevés pour différents recess effectués par gravure chimique.

III.3.1 Attaque chimique

III.3.1.1 Uniformité d'un recess

L'étude de l'uniformité d'un recess réalisé sur l'épitaxie de type photoconducteur dont la structure est représentée à la figure III.10 a été effectuée par microanalyse Raman.

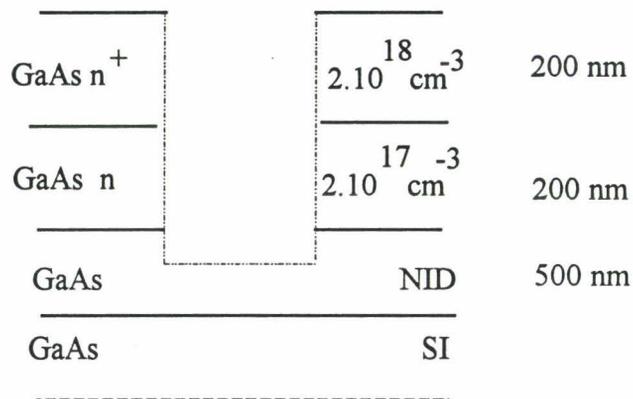


fig III.10 Structure de la couche de type photoconducteur

Le recess est réalisé à la température ambiante avec une solution d'attaque basique: $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans des proportions en volume 1/1/200 ml. L'échantillon est préalablement masqué par un plot de résine. Le masque utilisé permet d'avoir des recess de largeurs 5μ , 10μ et 20μ figure III.11.

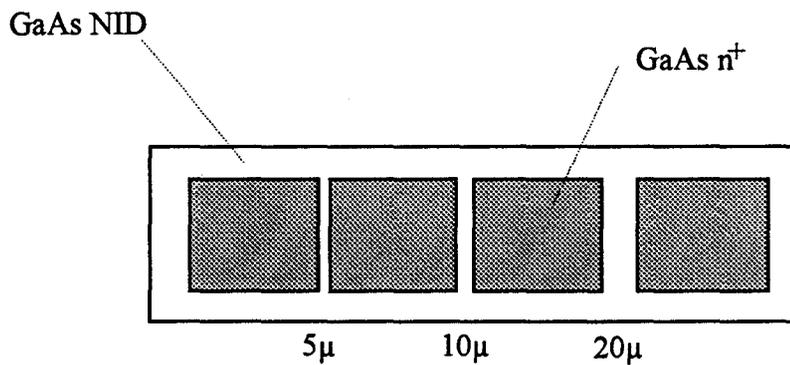


fig III.11 Recess de 5 μ m, 10 μ m et 20 μ m

L'échantillon est ensuite plongé dans la solution et maintenu verticalement sans agitation pendant 4 mn. L'arrêt de toute réaction chimique s'obtient par dilution dans une solution de NH_4OH diluée à 90% avec de l'eau désionisée, pour enlever les agents résiduels pouvant être présents à la surface, ensuite la plaquette est séchée à l'azote. Dans ces conditions on a attaqué l'épitaxie jusqu'à la couche de GaAs NID. La profondeur d'attaque mesurée par Alpha-Step est de l'ordre de 500 nm.

L'étude des recess par analyse Raman, a été effectuée sur le spectromètre multicanal DILOR XY. La longueur d'onde de la radiation utilisée $\lambda=514.5$ nm, permettant d'avoir une profondeur de pénétration de la lumière incidente de l'ordre de 100 nm. Les spectres ont été relevés dans une configuration de retrodiffusion $x(yz)\bar{x}$, sur la face (100). Selon les règles de sélection seuls doivent être observés les modes phonons LO et les modes couplés plasmon-phonon si le matériau est dopé. L'observation d'un mode TO est dû soit à un désordre cristallin de la face (100) soit à l'existence d'un plan (111) en surface. En effet d'après les règles de sélection, seule l'analyse Raman effectuée sur les plans (111) du matériau GaAs permet l'observation simultanée des modes LO et TO. Pour une interprétation correcte de nos résultats nous avons d'abord procédé à l'obtention de deux spectres de référence relatifs à des épitaxies épaisses de GaAs (NID) et de GaAs dopé à $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ reportés sur la figure III.12 et 13.

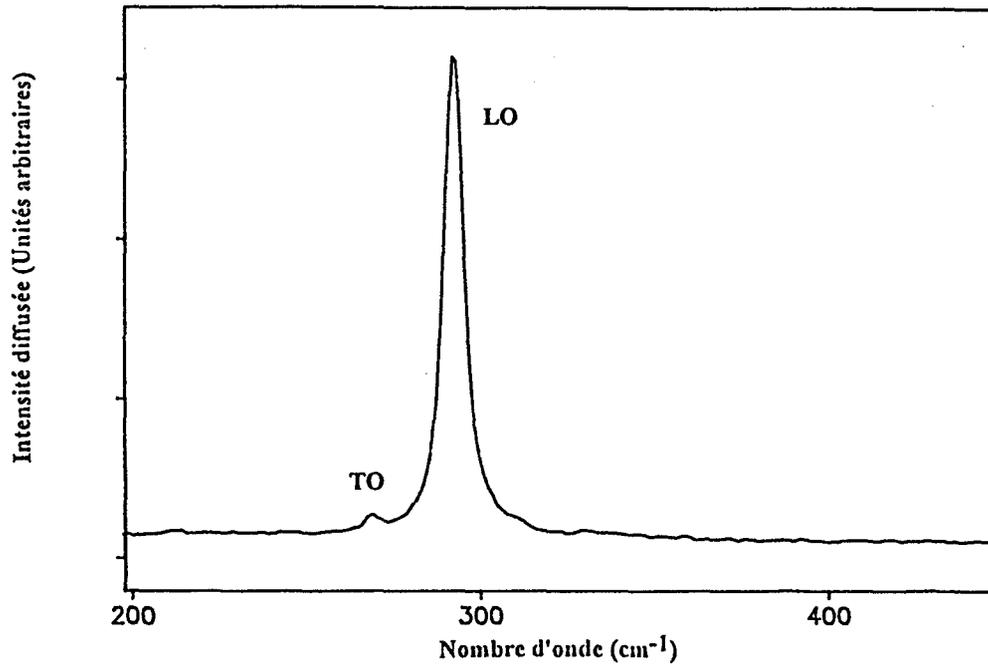


fig III.12 Spectre Raman de référence relatif à une épitaxie épaisse de GaAs NID

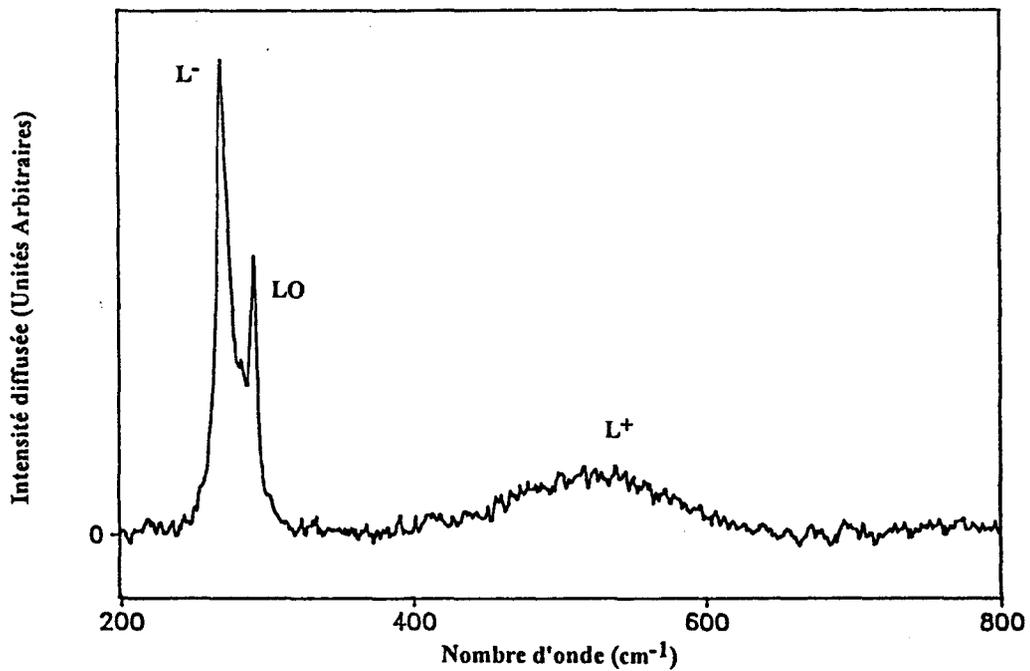


fig III.13 Spectre Raman de référence relatif à une épitaxie épaisse de GaAs dopé n à $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Le spectre Raman de la figure III.12 montre comme prévu une raie intense à 293 cm^{-1} correspondant au phonon LO et une raie plus faible située à 269 cm^{-1} que l'on peut attribuer au phonon transverse optique TO. Ce dernier est lié à une légère désorientation cristalline.

Si on examine le spectre Raman du GaAs dopé figure III.13 on observe une raie intense à 293 cm^{-1} correspondant au mode phonon LO de la zone déserte en surface et deux modes notés L^- et L^+ dus au couplage plasmon-phonon. La fréquence du mode L^+ égale à 550 cm^{-1} permet de confirmer un dopage de l'ordre de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Pour effectuer l'analyse Raman de l'uniformité des recess, on a installé une platine à déplacement micrométrique sur le spectromètre DILOR XY. Le recess de $10 \mu\text{m}$ a été analysé sur une distance de $26 \mu\text{m}$ avec des pas de $2 \mu\text{m}$ (figure III.14) et le recess de $20 \mu\text{m}$ a été étudié sur une distance de $60 \mu\text{m}$ avec un pas de $5 \mu\text{m}$ (figure III.15). On observe essentiellement deux types de spectres. En dehors du recess, les spectres relevés sont caractéristiques du matériau GaAs dopé à $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et correspondent, en raison de la profondeur de pénétration de 100 nm avec la radiation $\lambda=514.5 \text{ nm}$, aux spectres de la couche en surface qui est dopée dans la structure analysée (voir figure III.11). Par ailleurs, on remarque l'uniformité des intensités et des fréquences des modes L^- et L^+ dus aux couplages plasmon-phonon-LO. Ces caractéristiques indiquent que la surface analysée présente un dopage uniforme. De plus le rapport d'intensité I_{LO}/I_{L^-} directement lié à l'épaisseur de la zone déserte [13], permet de dire que cette dernière est uniforme sur toute la surface non recessée.

Enfin si l'on examine attentivement les spectres de la figure III.14, on observe deux spectres différents des autres, notés par le signe (*). Ces spectres relevés sur le bord du recess présentent un mode TO d'intensité aussi importante que celle du mode LO.

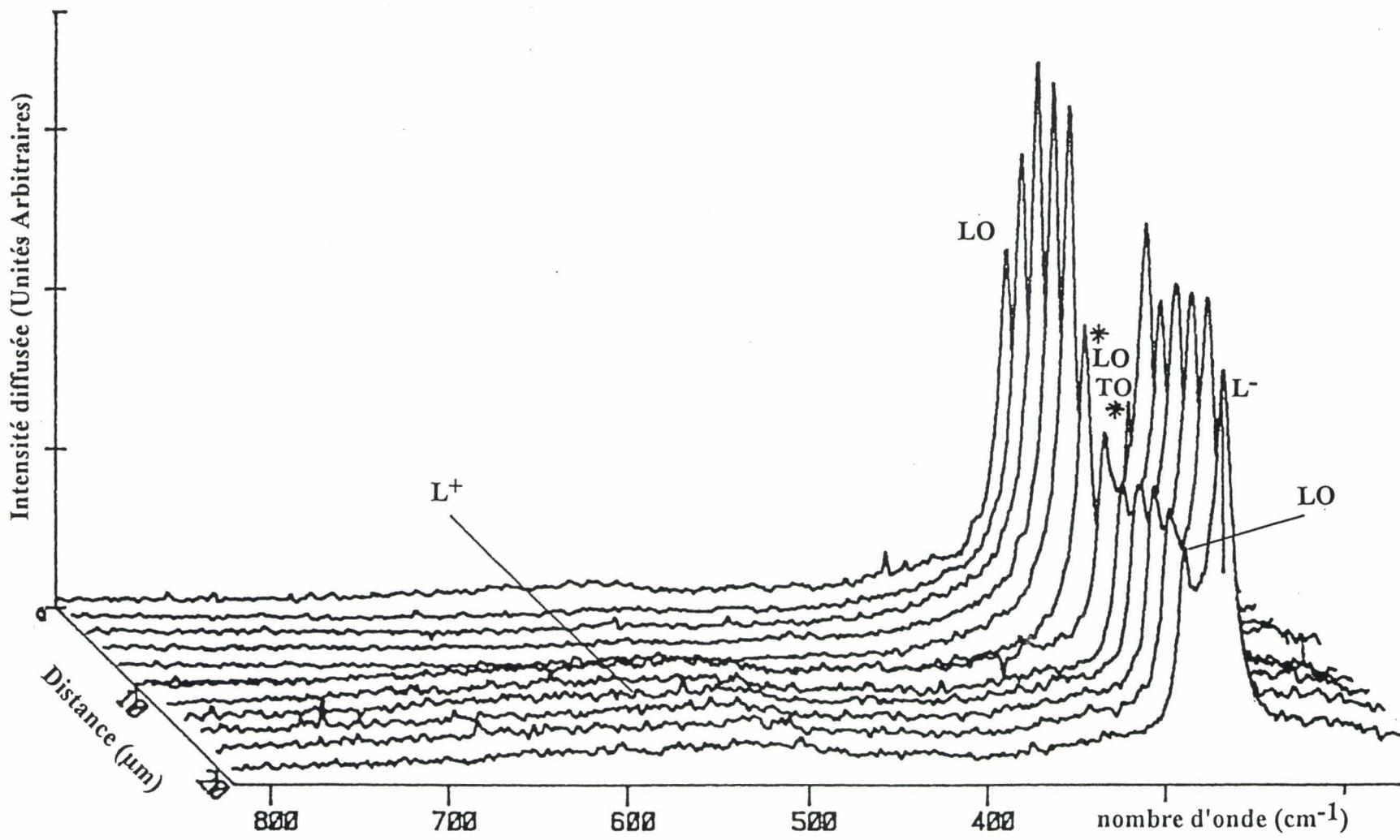


fig III.14 Spectres Raman des structures recessées: recess de 10 μm (pas de 2 μm)

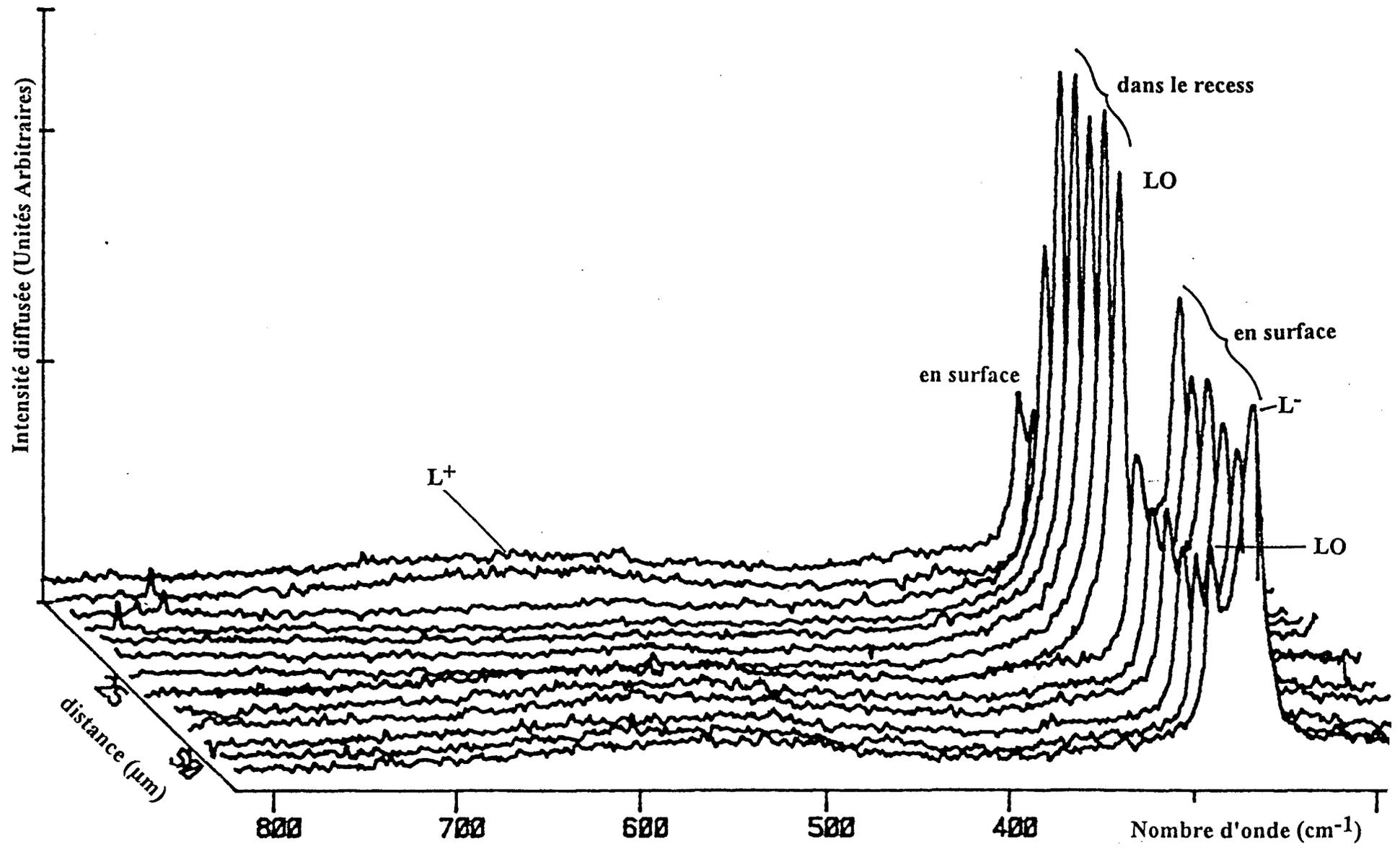


fig III.15 Spectres Raman des structures recessées: recess de 20 μm (pas de 5 μm)

Une interprétation possible est celle liée à l'existence d'un plan en surface autre que le plan (100) (plan de croissance de l'épitaxie en GaAs). Les règles de sélection établies en diffusion Raman pour les matériaux GaAs indiquent que ce plan n'est autre que le plan (111). Cette interprétation peut-être par ailleurs confirmée par l'étude des profils de gravure effectuée au paragraphe III.2.1 lorsqu'on réalise des recess à l'aide d'une solution chimique basique $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

III.3.1.2 Contrôle de la profondeur d'attaque

La spectrométrie Raman est un outil de caractérisation qui permet simultanément d'identifier les couches enterrées, de contrôler la qualité cristalline des couches épitaxiées, d'évaluer la profondeur attaquée, de connaître la répartition des porteurs libres au fur et à mesure que l'on creuse un recess.

Pour réaliser des recess de profondeurs différentes nous avons utilisé deux solutions chimiques: une solution acide $1:\text{H}_2\text{SO}_4/8:\text{H}_2\text{O}_2/300:\text{H}_2\text{O}$ et l'autre basique $1:\text{NH}_4\text{OH}/1:\text{H}_2\text{O}_2/200:\text{H}_2\text{O}$. L'analyse par spectrométrie Raman des recess effectués avec les deux solutions réactives n'a montré aucune différence liée au caractère acide ou basique de la solution chimique utilisée. Seuls les résultats relatifs aux recess réalisés par une attaque chimique basique sont donc reportés dans ce travail.

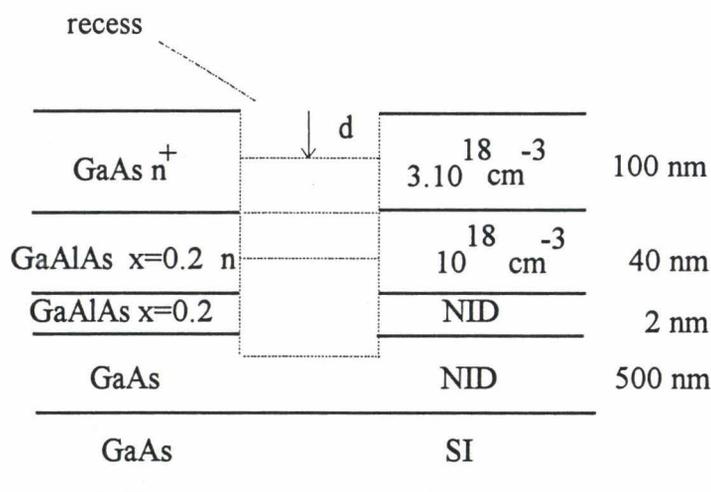


fig III.16 Structure de l'épitaxie étudiée

La figure III.16 montre une simulation des différents recess effectués sur l'épitaxie de type "TEGFET". Les profondeurs de gravure ont été mesurées à l'Alpha-Step avec une précision de ± 10 nm. Les analyses Raman de la structure processée ont été réalisées sur le spectromètre multicanal DILOR XY dans une configuration de rétrodiffusion. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante en utilisant la radiation 514.5 nm pour laquelle on a une profondeur de pénétration de 100 nm.

Spectre des matériaux en volume

Afin de bien interpréter les spectres Raman de l'hétéroépitaxie processée, il est utile de relever d'abord les signatures Raman caractéristiques des matériaux qui la composent dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons donc enregistré les spectres des couches épaisses de GaAs NID et dopé n à $3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et de $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ NID et dopé n à 10^{18} cm^{-3} . L'ensemble de ces spectres est représenté sur la figure III.17.

Le spectre figure III.17.(a) présente les caractéristiques du matériau GaAs NID, à savoir un mode phonon noté LO^1 étroit à 293 cm^{-1} et un mode TO^1 très faible à 269 cm^{-1} .

La figure III.17.(b) montre l'allure du spectre Raman du matériau GaAs dopé n à $3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. On observe deux modes dus au couplage plasmon-phonon. Un mode L_1^- très étroit à la fréquence 269 cm^{-1} et un mode L_1^+ très large à 660 cm^{-1} . De plus on peut noter la présence du mode phonon LO^1 à la fréquence 293 cm^{-1} caractéristique d'une zone désertée en surface.

Sur la figure III.17.(c) est présenté le spectre du matériau en volume GaAlAs NID de teneur en aluminium $x=0.2$. On observe un mode phonon noté LO^2 de type GaAs très étroit qui apparaît à la fréquence 284 cm^{-1} , un mode phonon TO^2 de type GaAs très peu intense et deux modes phonons LO^2 et TO^2 de type AlAs à 370 cm^{-1} et 362 cm^{-1} de faible intensité.

Enfin, le spectre de la figure III.17.(d) montre l'allure du matériau GaAlAs dopé n à 10^{18} cm^{-3} et de teneur en aluminium $x=0.2$. L'effet du dopage est nettement indiqué par la présence des modes couplés L_2^- , L_{12} et L_2^+ . Le mode L_2^- apparaît à la fréquence 265 cm^{-1} et le mode L_2^+ à 389 cm^{-1} . Le mode L_{12} apparaît comme un épaulement vers les

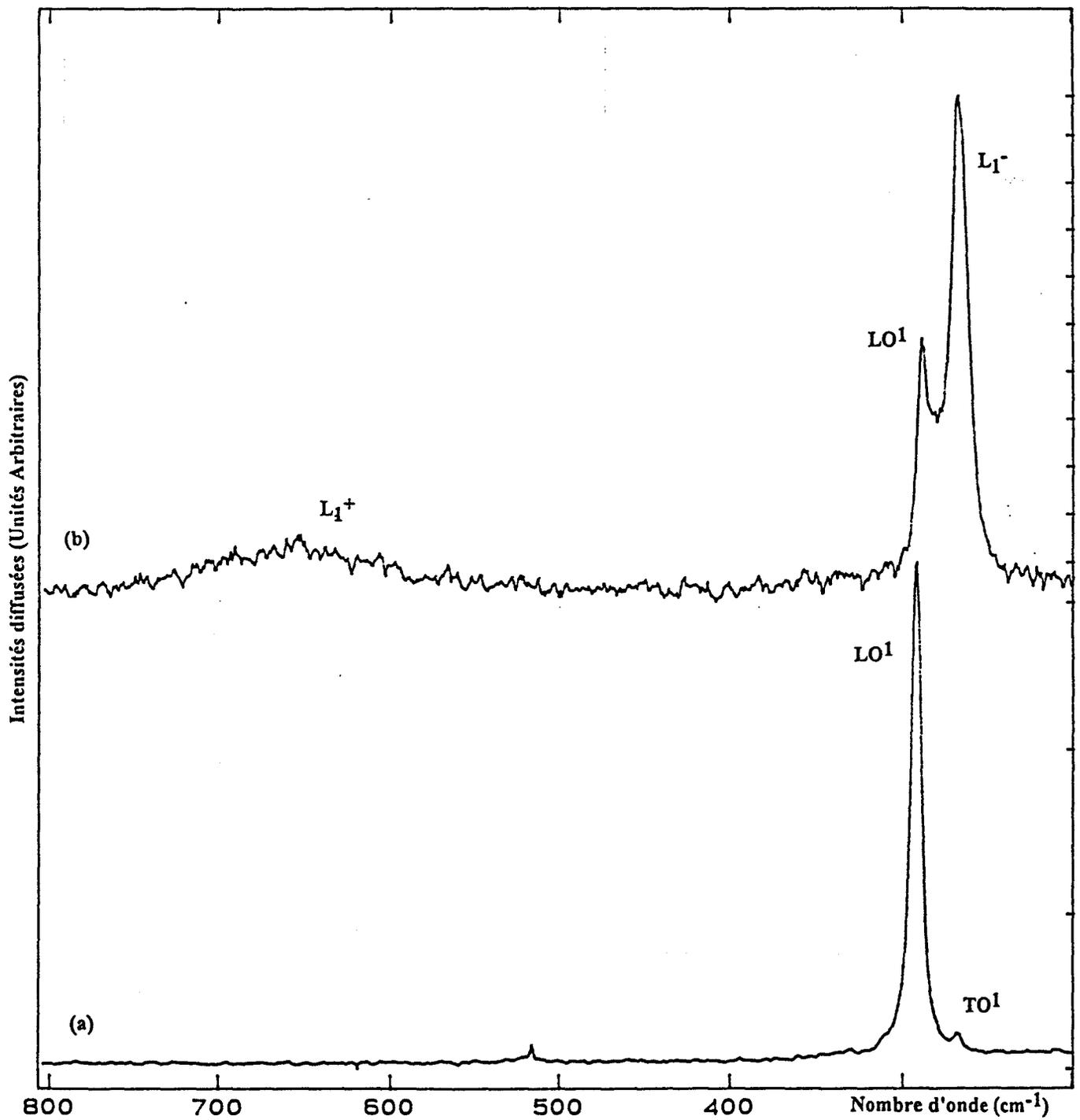


fig III.17 Spectres de référence des matériaux en volume: (a) GaAs NID, (b) GaAs dopé
 n à $3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

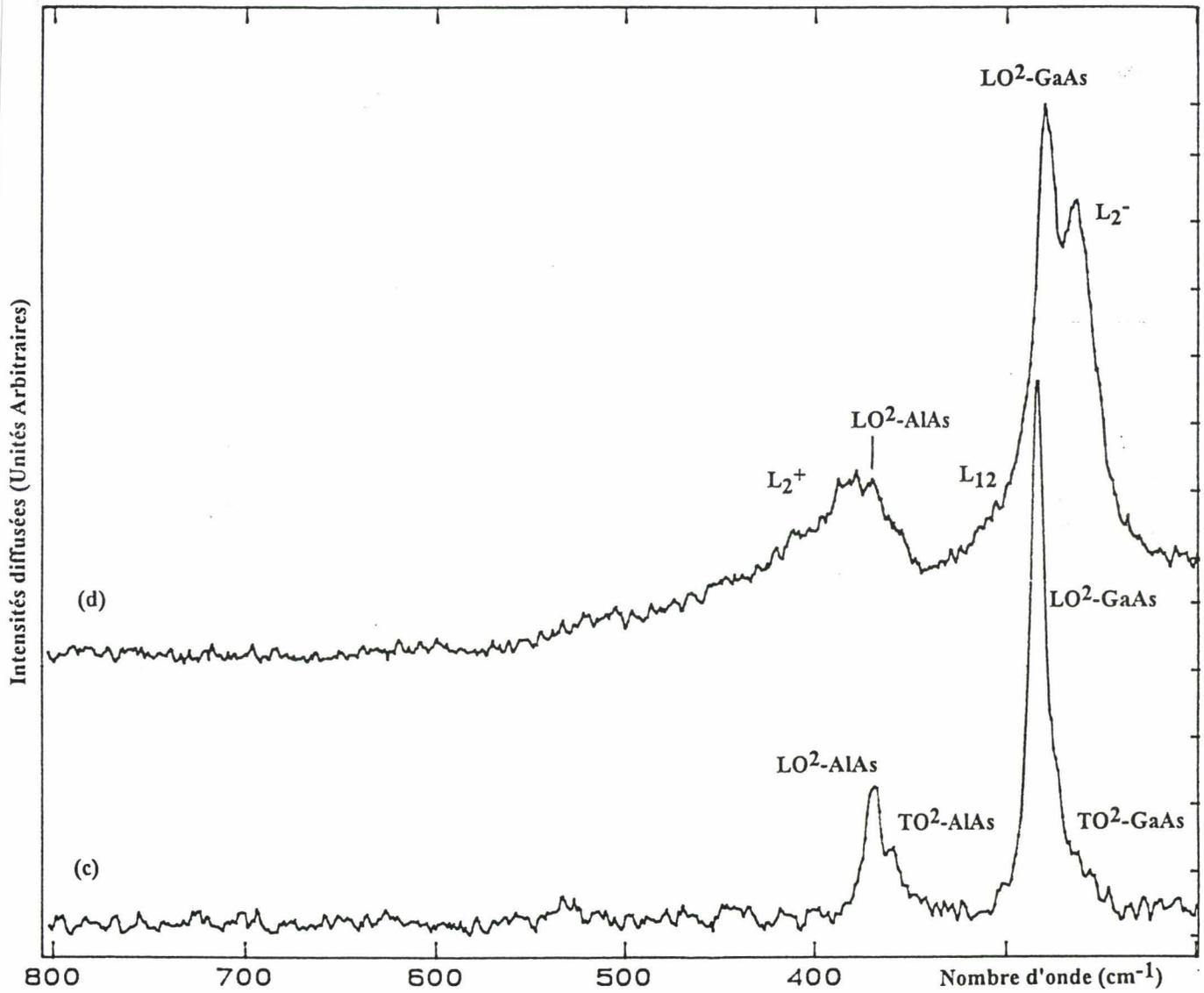


fig III.17 Spectres de référence des matériaux en volume: (c) $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ NID et (d) $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ dopé n à 10^{18} cm^{-3} .

hautes fréquences du mode LO^2 de type GaAs. A côté de ces modes couplés apparaissent deux modes notés LO^2 dus à la présence d'une zone déserte en surface: un mode phonon LO^2 de type GaAs à 284 cm^{-1} et un mode phonon LO^2 de type AlAs à 370 cm^{-1} .

L'ensemble des fréquences Raman des différents matériaux qui composent l'hétérostructure étudiée sont résumées dans le tableau III.1.

Epitaxies de référence	Fréquences Raman (cm^{-1})						
	GaAs	LO^1			TO^1		
NID	293			269			
$Ga_{0.8}Al_{0.2}As$	$LO^2\text{-GaAs}$	$TO^2\text{-GaAs}$	$LO^2\text{-AlAs}$	$TO^2\text{-AlAs}$			
NID	284	265	370	362			
GaAs	LO^1		L_1^-		L_1^+		
$n=3.2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	293		269		660		
$Ga_{0.8}Al_{0.2}As$	$LO^2\text{-GaAs}$	$TO^2\text{-GaAs}$	$LO^2\text{-AlAs}$	$TO^2\text{-AlAs}$	L_2^-	L_{12}	L_2^+
$n=10^{18}\text{ cm}^{-3}$	284	-	370	-	265	-	389

Tableau III.1

Sur la figure III.18 sont présentés les spectres Raman de la structure "TEGFET" pour différentes épaisseurs attaquées d dans un recess de largeur $20\text{ }\mu\text{m}$.

$d=0$

Par comparaison avec la signature Raman du matériau en volume GaAs dopé n à $3 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ représentée figure III.17.(b), le spectre Raman de l'hétérostructure étudiée avant gravure figure III.18.(a) montre que l'on observe bien la couche superficielle de GaAs dopé n à $3.2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. En effet, on observe un mode phonon LO^1 étroit à la fréquence

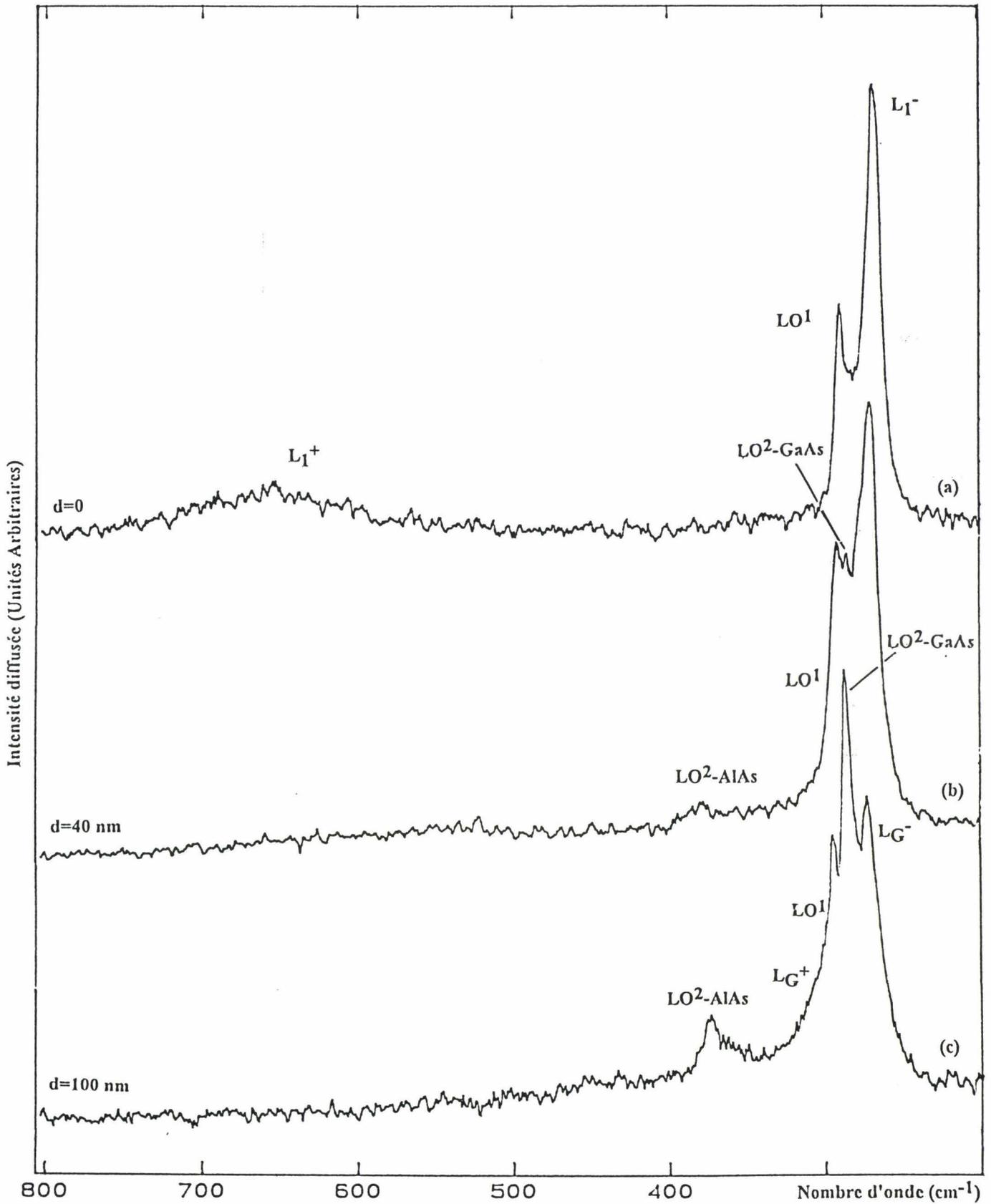


fig III.18 Spectres Raman dans un recess de $20\ \mu\text{m}$ creusé à différentes profondeurs:

(a) $d=0$, (b) $d=40\ \text{nm}$, (c) $d=100\ \text{nm}$

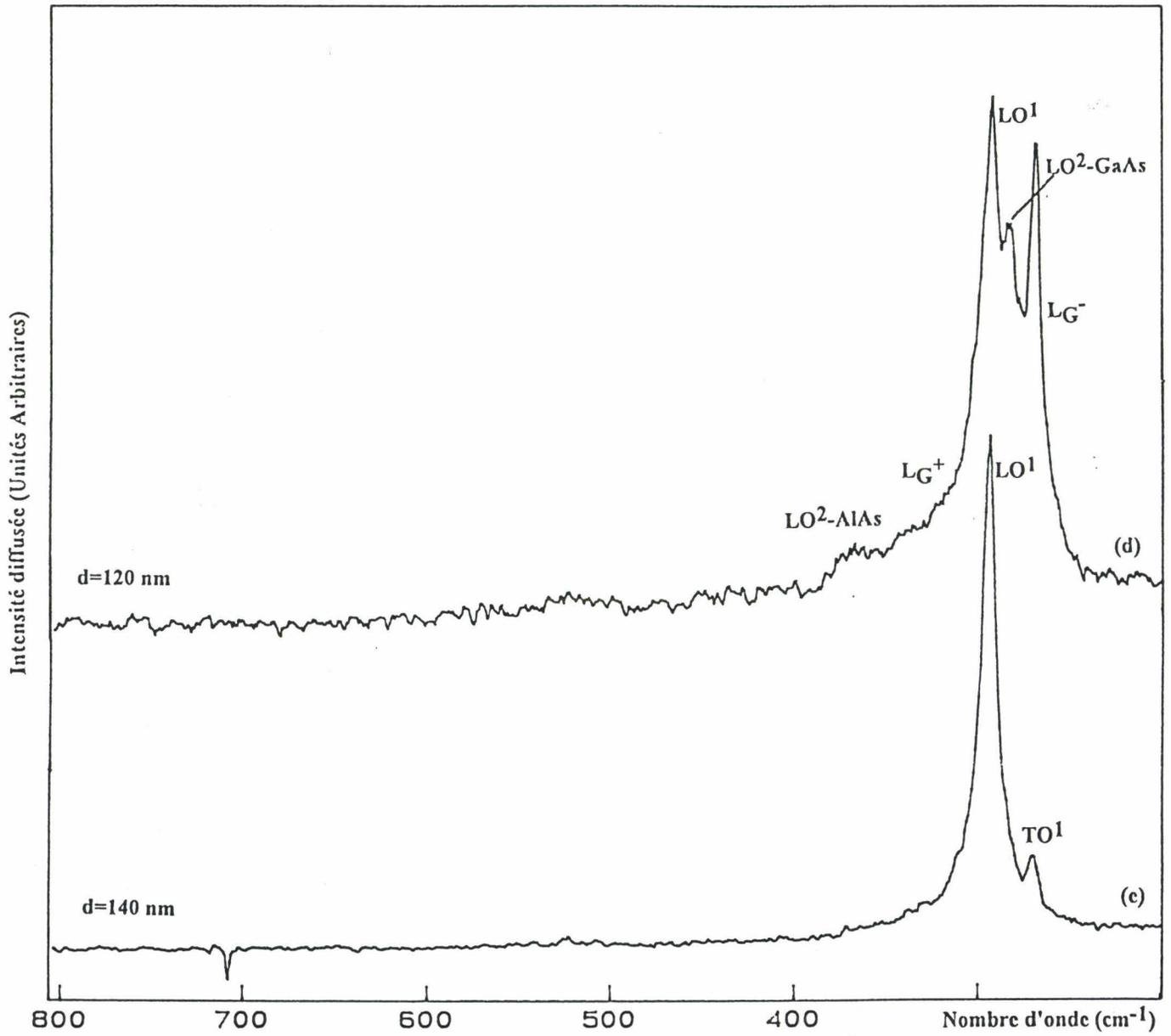


fig III.18 Spectres Raman dans un recess de 20 μm creusé à différentes profondeurs:

(d) d=120 nm et (e) d=140 nm

293 cm^{-1} caractéristique de l'existence d'une zone déserte en surface et deux modes couplés plasmon-phonon L_1^- et L_1^+ aux fréquences respectives 269 cm^{-1} et 660 cm^{-1} . D'après l'étude du dopage faite au chapitre II la fréquence du mode L_1^+ confirme bien la valeur du dopage annoncée par le DHS. Le spectre ne montre pas de raies supplémentaires dues aux couches enterrées, en accord avec la profondeur de pénétration de 100 nm environ pour la longueur d'onde utilisée $\lambda=514.5$ nm.

d=40 nm

En raison de la profondeur de pénétration, on doit s'attendre à observer deux types de contributions différentes: une due à la couche de GaAs très dopée en surface et une autre liée à l'existence de la couche enterrée de GaAlAs dopée n à 10^{18} cm^{-3} et de teneur en aluminium $x=0.2$. Le spectre Raman enregistré dans le recess pour cette attaque figure III.18.(b) montre une raie intense à la fréquence 269 cm^{-1} , fréquence à laquelle apparaît le mode couplé plasmon-phonon L_1^- dans le matériau en volume GaAs dopé n à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (voir figure III.17.b). On observe aussi le mode phonon LO^1 à la fréquence 293 cm^{-1} indiquant qu'il existe toujours une zone déserte en surface. Par ailleurs, il apparaît deux modes phonons LO^2 l'un de type GaAs positionné à 284 cm^{-1} et l'autre de type AlAs positionné à la fréquence 370 cm^{-1} . La présence du phonon LO^2 de type GaAs est quelque peu masquée par les modes LO^1 et L_1^- . Toutefois l'observation des deux modes LO^2 -GaAs et LO^2 -AlAs est la preuve évidente de l'existence de la couche enterrée de GaAlAs. Il est intéressant de souligner également que l'on n'observe pas le mode couplé L_2^+ qui devrait apparaître à la fréquence 389 cm^{-1} . La couche de GaAlAs dans l'hétérostructure semble donc partiellement désertée d'électrons.

100 nm

A cette profondeur, la couche de GaAs très dopée n à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a été complètement enlevée. En raison de la profondeur de pénétration de 100 nm on doit sonder la couche de $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ dopée n à 10^{18} cm^{-3} et d'épaisseur 40 nm, la couche $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ NID d'épaisseur 2 nm et la couche de GaAs NID d'épaisseur 500 nm. Le

spectre correspondant à cette profondeur d'attaque est représenté figure III.18.(c). On observe nettement les deux modes phonon LO^2 de type GaAs et AlAs de fréquences respectives 284 cm^{-1} et 370 cm^{-1} . Le mode LO^2 de type GaAs est à présent très intense. Ce qui est significatif d'une désertion dans la couche de GaAlAs. Par ailleurs, étant donné que la couche GaAs dopée n à $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a été complètement enlevée la raie étroite observée à 293 cm^{-1} est bien celle du phonon LO^1 de la couche GaAs NID. Outre les raies présentées, on remarque la présence d'une raie intense à la fréquence 269 cm^{-1} de même qu'un épaulement vers les hautes fréquences du mode phonon LO^1 . La structure étudiée étant constituée d'une hétérojonction entre un matériau à grand gap fortement dopé ($\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et d'un matériau à petit gap non intentionnellement dopé (GaAs NID), elle permet d'obtenir une séparation spatiale entre les impuretés donneuses et les électrons, ces derniers transférant vers le matériau à petit gap où ils forment une couche d'accumulation à l'interface [14]. La présence d'une raie à 269 cm^{-1} et d'un épaulement vers les hautes fréquences du mode phonon LO^1 peut être interprété comme l'existence d'un couplage plasmon-phonon entre le gaz d'électrons (2D) et les phonons LO^1 dans le GaAs NID. Dans la suite on notera ces deux modes par L_G^+ et L_G^- ; le mode L_G^- correspond à la raie de fréquence 269 cm^{-1} et L_G^+ à l'épaulement.

Afin de vérifier la validité de l'interprétation décrite ci-dessus nous avons décomposé le spectre Raman expérimental de la figure III.18.(c) correspondant à une profondeur d'attaque de 100 nm. Cette décomposition représentée figure III.19 a été faite en utilisant le logiciel de décomposition TRAV et montre l'existence de cinq raies. Parmi celles-ci on peut noter la présence de deux raies à 306 cm^{-1} et 269 cm^{-1} relatives aux modes couplés plasmon-phonon entre le gaz d'électron et le phonon dans le GaAs. La fréquence ω_G^+ du mode L_G^+ est située à 306 cm^{-1} . D'après l'étude du dopage dans le matériau GaAs, cette valeur de ω_G^+ donne une valeur de dopage volumique de $5.10^{17} \pm 20\% \text{ cm}^{-3}$. Dans la littérature [15] on estime que pour un dopage dans la couche réservoir $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ de 10^{18} cm^{-3} on a une accumulation d'électrons sur une épaisseur d'environ 10 nm. La valeur du dopage volumique correspond alors à une densité surfacique $n_s=5.10^{11} \pm 20\% \text{ cm}^{-2}$.

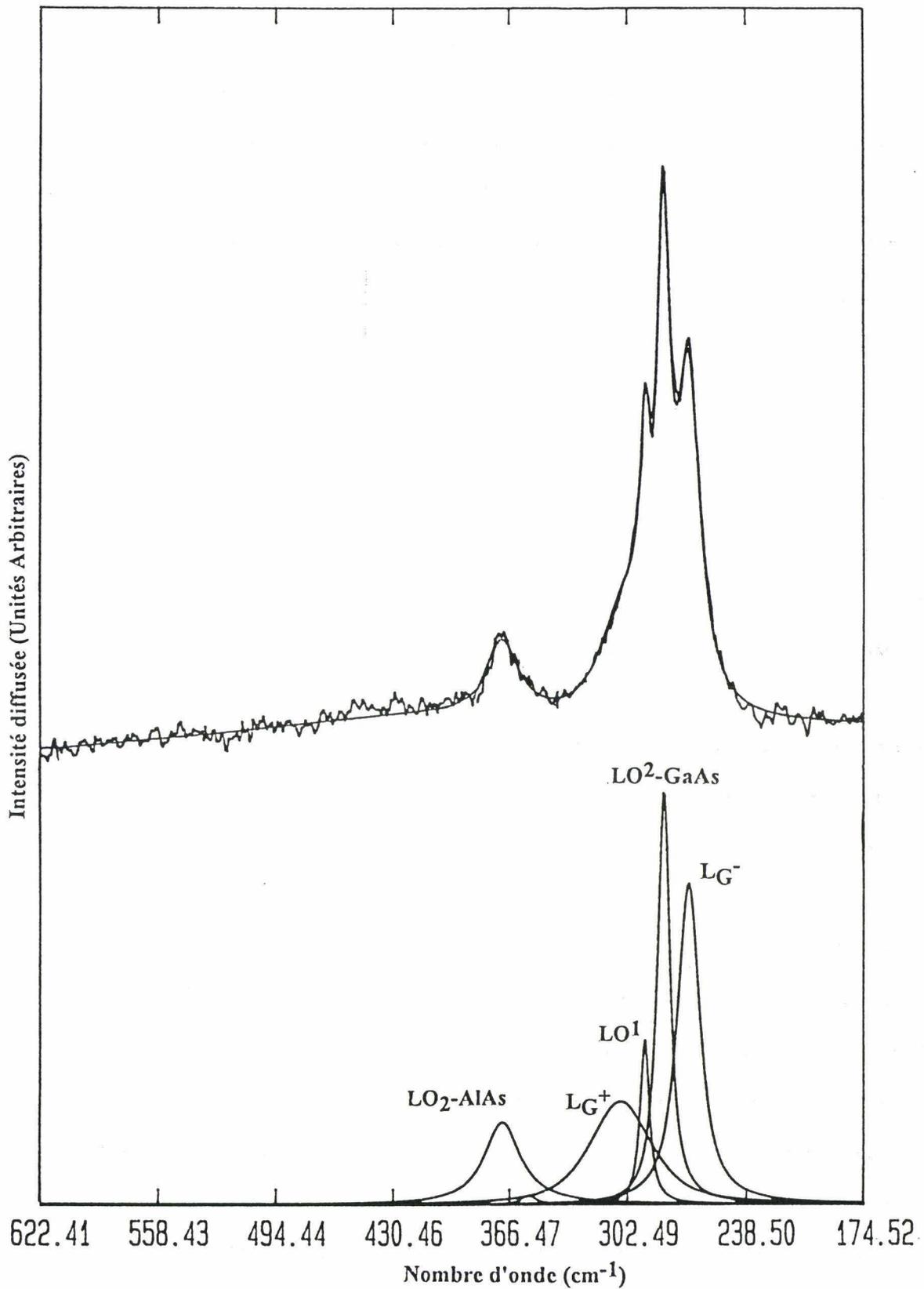


fig III.19 Décomposition du spectre Raman correspondant
à une profondeur de gravure de 100 nm

d=120 nm

Sur le spectre présenté sur la figure III.18.(d) correspondant à une épaisseur attaquée de 120 nm, on remarque que les fréquences des raies observées sont les mêmes que celles de l'attaque précédente (100 nm). Par ailleurs les intensités des modes LO² de type GaAs et AlAs dus à la zone déserte dans la couche de Ga_{0.8}Al_{0.2}As dopé n ont nettement diminué au profit des intensités des raies du mode phonon LO¹ de la couche GaAs NID et des modes couplés L_G⁻ et L_G⁺ dans la couche de GaAs.

d=140 nm

En raison de la profondeur attaquée (d=140 nm) le spectre Raman figure III.18.(e) montre la même allure que celle de la signature Raman d'un matériau GaAs NID, à savoir un mode phonon LO¹ très intense à la fréquence 293 cm⁻¹ et un mode phonon TO¹ de faible intensité à la fréquence 269 cm⁻¹.

III.3.2 Gravure plasma du matériau GaAs

Après gravure plasma, la qualité cristalline de la surface du matériau GaAs est d'une grande importance pour certaines applications électroniques. D. Kirillov et al [16] ont montré, en utilisant la diffusion Raman, que la gravure plasma RIE (Reactive Ion Etching) du matériau GaAs utilisant les gaz réactifs Ar⁺ ou SiCl₄ modifie les états de surface. Les effets de ces derniers augmentent d'autant plus que l'on augmente la puissance RF. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé la microanalyse Raman pour analyser les effets de ce processus de gravure sur un recess réalisé dans la structure hétéroépitaxiée de type "TEGFET" déjà étudiée en attaque chimique basique. L'attaque plasma est cette fois réalisée avec un gaz réactif: le Fréon 12 (CCl₂F₂). Les conditions de gravure ont été définies au paragraphe III.2.2. Le choix du gaz réactif CCl₂F₂ nous permet d'avoir une valeur de sélectivité d'attaque de 750 dans le cas d'une hétérostructure de type GaAs/GaAlAs. En utilisant l'Alpha-Step, on a relevé une profondeur d'attaque de 100±10 nm. La figure III.20 montre la structure hétéroépitaxiée après gravure plasma.

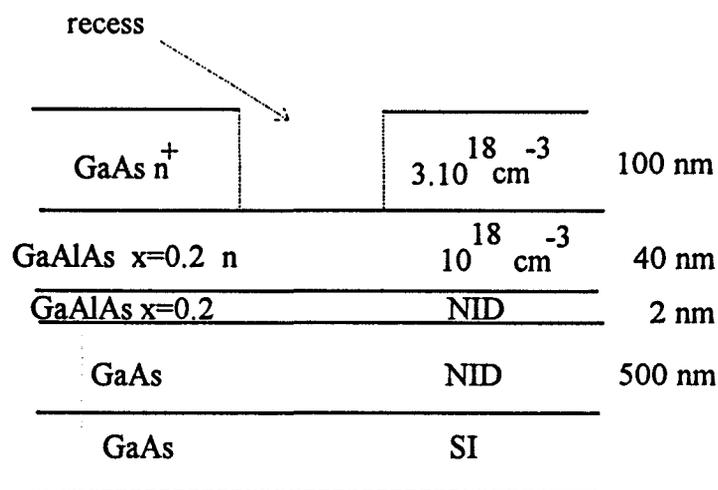


fig III.20 Structure de l'hétéroépitaxie TEGFET après gravure plasma

Les spectres Raman ont été relevés dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées dans le paragraphe III.3.2 en gravure basique. Ils ont été enregistrés sur le spectromètre multicanal DILOR XY dans une configuration de polarisation favorisant l'observation du mode phonon LO et des modes couplés phonon-plasmon-LO. La diffusion Raman est excitée avec la radiation $\lambda=514.5 \text{ nm}$, ce qui correspond à une profondeur de pénétration de 100 nm.

Sur la figure III.21 sont représentés les spectres Raman des recess réalisés par une gravure chimique basique figure III.21.(a) et une gravure plasma figure III.21.(b), pour une même profondeur d'attaque de 100 nm.

L'observation du spectre Raman de la structure attaquée par plasma figure III.21.(b) montre que l'on retrouve les mêmes caractéristiques Raman que celles observées pour la gravure chimique. Ce spectre présente trois groupes de raies. Un premier groupe constitué de deux raies, une raie intense de fréquence 284 cm^{-1} et une autre à 370 cm^{-1} qui se rapportent respectivement aux modes phonons LO^2 de type GaAs et AlAs dans $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$. Leur présence est liée à une désertion de porteurs libres dans la couche $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ dopée n. Un deuxième groupe de raies constitué par une raie à la fréquence 293 cm^{-1} représentative du mode phonon LO^1 dans la couche de GaAs NID et deux raies, notées L_G^- et L_G^+ . La raie L_G^+ apparaît comme un épaulement vers les hautes fréquences

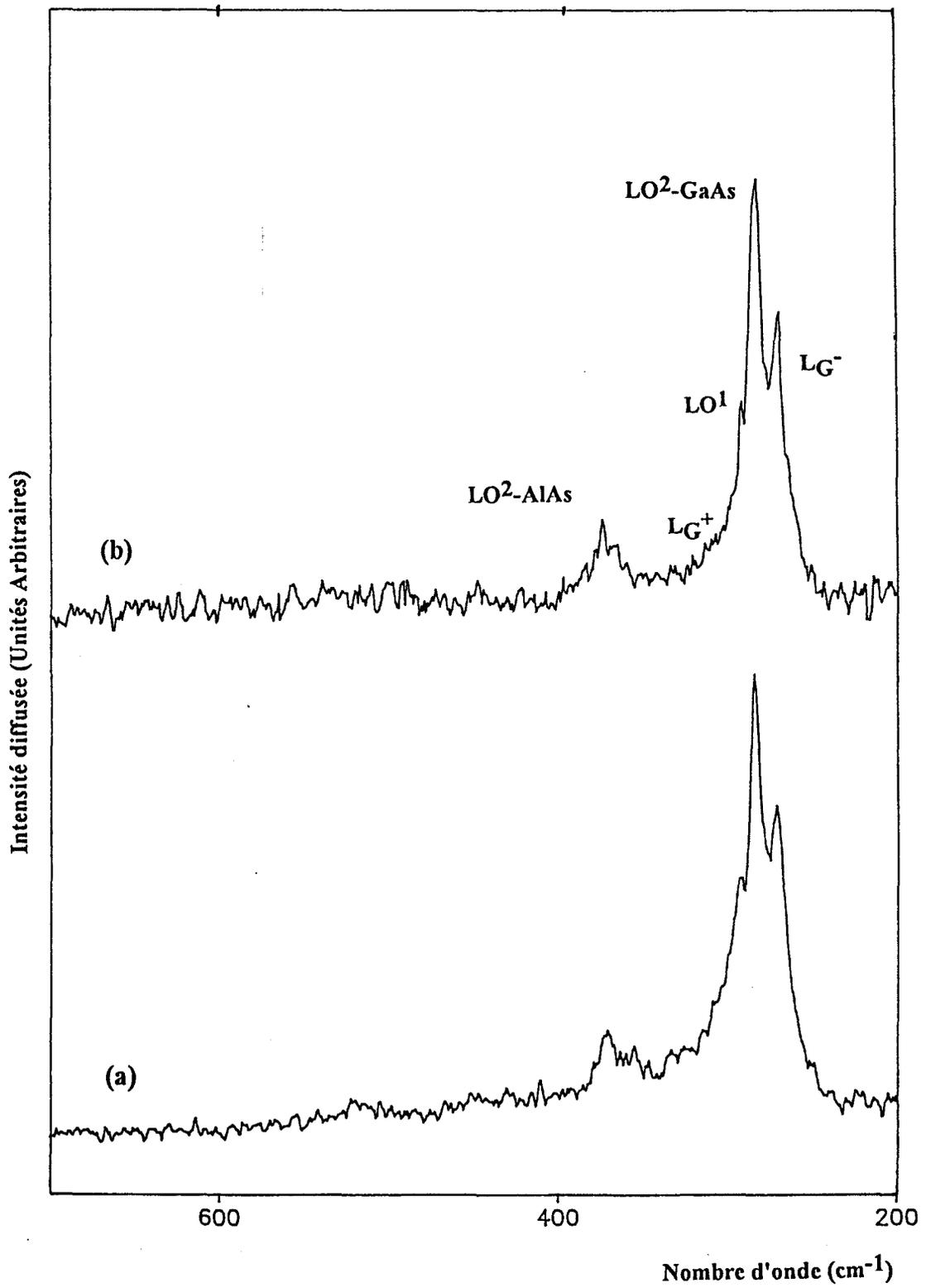


fig III.21 Spectres Raman des recess de 20 μm et de profondeur 100 nm réalisés par:

(a) gravure chimique basique et (b) gravure plasma

du mode phonon LO^1 alors que la raie LG^- est positionnée à la fréquence 269 cm^{-1} . Ces deux dernières se rapportent au couplage plasmon-phonon-LO entre le gaz 2D et le mode phonon LO^1 dans la couche de GaAs NID. On remarque que les rapports d'intensités $I(LG^-)/I(LO^1)$ et $I(LO^2)/I(LO^1)$ sont pratiquement les mêmes. Ceci confirme la sélectivité de la gravure plasma utilisant le gaz réactif CCl_2F_2 . Par ailleurs, l'intensité relative du mode couplé LG^- n'a pas diminué, ce qui indique que les effets de désertion provoqués par les bombardements ioniques sont négligeables. On peut donc dire que l'attaque plasma du matériau GaAs avec le gaz réactif CCl_2F_2 , dans les conditions expérimentales définies au paragraphe III.2.2, permet de réaliser une attaque sélective en gardant une bonne qualité cristalline du matériau.

III.3.3 Effets d'un dépôt de nitrure de silicium Si_3N_4 par plasma "PECVD"

De nombreuses applications technologiques réalisées à partir des matériaux semiconducteurs nécessitent le dépôt d'un oxyde ou d'une couche métallique sur leurs surfaces. Dans la fabrication de composants sur substrat de silicium, l'oxyde de silicium SiO_2 est très largement utilisé. Dans le cas du matériau GaAs, le dépôt d'oxyde sur sa surface peut conduire à la création d'états de surface qui modifient le niveau de Fermi et par conséquent l'épaisseur de la zone déserte et le potentiel de surface Φ [17,18]. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la spectrométrie Raman pour étudier les effets d'un dépôt de nitrure de silicium Si_3N_4 sur du matériau GaAs, en termes de contrainte et de modification du potentiel de surface. Pour étudier à la fois les propriétés électroniques et mécaniques de ce matériau, le dépôt de la couche Si_3N_4 est réalisé sur une épitaxie de GaAs très dopée n. Les conditions de dépôt par plasma "PECVD" (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) de ces couches sont données dans le paragraphe III.2.3. Les analyses Raman sur les structures processées ont été réalisées à l'aide du spectromètre multicanal DILOR XY, dans une configuration de polarisation $z(xy)\bar{z}$. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante et en utilisant la radiation 514.5 nm . Afin de mesurer avec une bonne précision les décalages en fréquences des raies Raman nous avons pris comme références les fréquences parfaitement connues des raies plasma du laser.

Les spectres Raman avant et après dépôt de diélectrique Si_3N_4 sur l'épitaxie de type "TEGFET" sont représentés sur la figure III.22.

Sur la figure III.22.(a) est présenté le spectre Raman de l'épitaxie non traitée et sur la figure III.22.(b) et (c) sont reportés les spectres de la même épitaxie traitée par le dépôt d'une couche de diélectrique Si_3N_4 respectivement de 75 nm et 150 nm. Le spectre de référence figure III.22.(a) montre la signature Raman d'un matériau GaAs dopé n. En effet, on observe la présence d'une raie étroite à la fréquence 293 cm^{-1} se rapportant au mode phonon LO dans GaAs. La présence de cette raie est liée à l'existence d'une région en surface désertée de porteurs libres. De plus, on observe une raie très étroite à la fréquence 269 cm^{-1} et une raie large à 630 cm^{-1} . Celles-ci se rapportent aux modes couplés plasmon-phonon LO, notés L^- et L^+ . La fréquence du mode L^+ est directement liée au niveau de dopage. En utilisant la courbe de la figure II.15 donnée au chapitre II on trouve une valeur de dopage $n=3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Les spectres Raman reportés figures III.22.(b) et III.22.(c) montrent d'importantes modifications liées aux effets du dépôt de diélectrique Si_3N_4 . On remarque tout d'abord que le rapport des intensités entre le mode phonon LO et le mode couplé plasmon-phonon L^- est profondément modifié. Il diminue au fur et à mesure que l'on augmente l'épaisseur de la couche de diélectrique. Par ailleurs, le mode couplé plasmon-phonon L^+ ne se décale pas en fréquence. Comme la valeur de cette dernière est directement liée au niveau de dopage n dans l'épitaxie de GaAs, on peut dire que le dépôt de nitrure de silicium n'influe pas sur la valeur du dopage de la couche de GaAs dopé n. De plus, la largeur à mi-hauteur de cette raie qui est directement liée à la mobilité des électrons [19] n'a pas changé. On peut donc dire que le dépôt par plasma du nitrure de silicium ne modifie pas la mobilité des porteurs libres.

Pour évaluer de manière quantitative l'épaisseur de la zone désertée avant et après process, Farrow et al [20] ont établi une relation qui détermine l'épaisseur de cette zone à partir du rapport des intensités $I(\text{LO})$ et $I(L^-)$ mesurées expérimentalement. L'expression du rapport est la suivante:

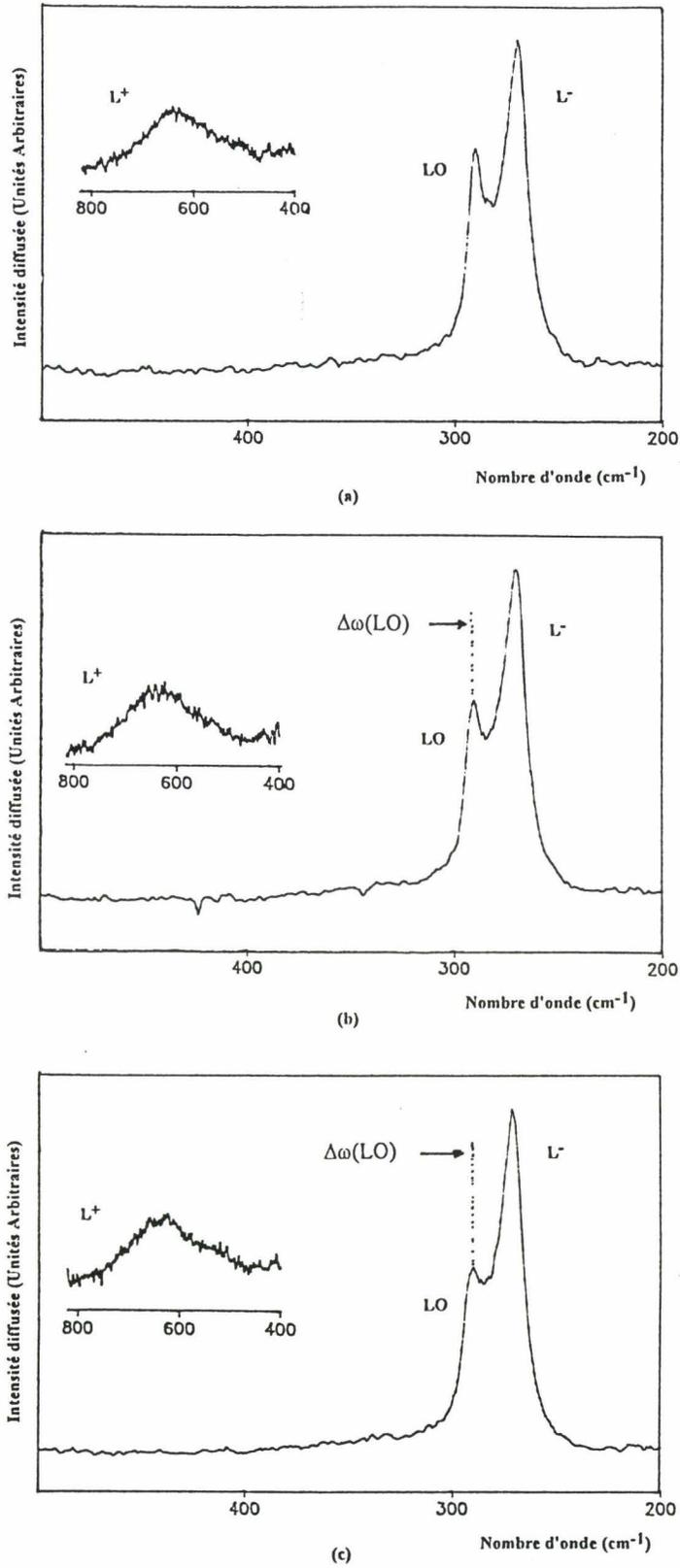


fig III.22 Spectres Raman de l'épitaxie de type "TEGFET": (a) sans process, (b) avec dépôt de diélectrique d'épaisseur 75 nm, et (c) d'épaisseur 150 nm.

$$\frac{I(\text{LO})}{I(\text{L}^-)} = \frac{I_0(\text{LO})}{I_0(\text{L}^-)} \left(\exp\left(\frac{2d}{\delta}\right) - 1 \right) \quad (\text{III.3.1})$$

$$\text{avec } R_0 = \frac{I_0(\text{LO})}{I_0(\text{L}^-)}$$

où d est l'épaisseur de la zone désertée en surface, $\delta=1/\alpha$ la profondeur de pénétration de la radiation utilisée, $I(\text{LO})$ et $I(\text{L}^-)$ représentent les mesures expérimentales des intensités diffusées respectivement du mode phonon LO et du mode couplé plasmon-phonon L^- et $R_0 = \frac{I_0(\text{LO})}{I_0(\text{L}^-)}$ désigne le rapport des intensités entre le mode phonon LO d'un matériau non

dopé et le mode couplé plasmon-phonon L^- en considérant que ce dernier ne possède pas de zone désertée en surface. L'épaisseur d de la zone désertée est reliée à la valeur du potentiel de surface Φ par la relation:

$$d = \left(\frac{\epsilon_s \Phi}{2 \pi e n} \right)^{1/2} - \Delta d \quad (\text{III.3.2})$$

où Δd représente l'épaisseur de la région de transition entre la zone désertée et la zone "activée" évaluée à 5 nm [13], ϵ_s est la constante diélectrique statique, ϕ le potentiel de surface exprimée en Volts, n la densité de porteurs libres, et e la charge élémentaire de l'électron.

Il est possible de déterminer la valeur du rapport R_0 à partir du rapport expérimental $I(\text{LO})/I(\text{L}^-)$ de l'épitaxie non processée en utilisant la relation III.3.1. La valeur de d est déterminée par la relation III.3.2 en prenant la valeur du potentiel de surface ϕ du matériau GaAs égale à 0.78 ± 0.02 V. Le rapport R_0 est calculé à partir des intensités des raies $I(\text{LO})$ et $I(\text{L}^-)$ de la figure III.22.(a) et l'on trouve $R_0 = 2.00 \pm 0.15$. Ensuite, à partir des rapports $I(\text{LO})/I(\text{L}^-)$ des épitaxies processées, de la valeur R_0 et en utilisant les relations III.3.1 et III.3.2 on peut calculer les valeurs des épaisseurs des zones désertes d ainsi que les potentiels de surface des épitaxies processées. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau III.1.

	épitaxie non processée	épitaxie avec dépôt de Si ₃ N ₄ d'une épaisseur de 75 nm	épitaxie avec dépôt de Si ₃ N ₄ d'une épaisseur de 150 nm
I(LO)/I(L ⁻)	0.64±0.05	0.60±0.05	0.54±0.05
d(nm)	14.5±1	13.8±1	12.5.5±1
Φ(V)	0.78±0.02	0.73±0.15	0.64±0.15

Tableau III.1

On remarque que le dépôt d'un diélectrique Si₃N₄ s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de la zone désertée et par conséquent du potentiel de surface. De plus, ces paramètres diminuent au fur et à mesure qu'on augmente cette épaisseur.

La spectrométrie Raman permet aussi de quantifier les contraintes appliquées à l'interface entre le diélectrique Si₃N₄ et le matériau GaAs. En effet, sur les spectres Raman des figures III.22.(b) et (c) correspondant aux épitaxies processées par un dépôt plasma de nitrure de silicium, on observe des décalages en fréquences du mode phonon LO représentatifs comme nous l'avons montré dans le chapitre I, de l'existence d'une contrainte [21]. Les déplacements vers les basses fréquences du mode phonon LO révèlent la présence d'une contrainte extensive dans l'épitaxie processée. Les spectres Raman ont été enregistrés dans une configuration de polarisation $z(xy)\bar{z}$ telle que la polarisation du champ incident E_i soit parallèle à [100] et la polarisation du champ diffusé E_d soit parallèle à [010]. L'observation des raies Raman dans une telle configuration permet d'évaluer l'amplitude X de la contrainte de manière quantitative selon la relation I.6.16 définie au chapitre I soit:

$$\Delta\omega(\text{LO}) = -3.9 X \quad (\text{III.3.3})$$

Dans le tableau III.2 sont données les valeurs des contraintes X calculées à partir des décalages en fréquences $\Delta\omega(\text{LO})$ des modes LO.

	Epitaxie avec dépôt de Si_3N_4 Epaisseur déposée=75 nm	Epitaxie avec dépôt de Si_3N_4 Epaisseur déposée=150 nm
X (GPa)	0.26±0.1	0.49±0.1

Tableau III.2

On remarque que l'amplitude de la contrainte augmente avec l'épaisseur de la couche de diélectrique déposée sur le matériau GaAs. L'existence de cette contrainte à la surface du matériau peut aussi expliquer la diminution de la région désertée et du potentiel de surface.

III.3.4 Gravure plasma du nitrure de silicium

Dans cette partie nous présentons les effets d'une gravure plasma d'une couche de nitrure de silicium qui a été déposée sur l'épitaxie de type "TEGFET" et dont les effets ont été étudiés dans le paragraphe précédent. L'attaque plasma a été effectuée à l'aide de l'équipement "GIR ALCATEL 100" en utilisant comme gaz réactif le CF_4 et dans les conditions expérimentales définies au paragraphe III.2.4.

La caractérisation Raman des effets sur la surface GaAs du processus de gravure plasma du nitrure de silicium a été réalisée sur le spectromètre multicanal DILOR XY, les spectres ont été enregistrés à température ambiante, en utilisant toujours la même configuration de polarisation. La radiation excitatrice utilisée est de longueur d'onde $\lambda = 514.5 \text{ nm}$.

Pour obtenir des informations sur une modification éventuelle de la qualité cristalline du GaAs, nous avons d'abord relevé le spectre Raman d'une épitaxie de GaAs NID sur laquelle on a déposé du nitrure de silicium que l'on a attaqué par plasma.

Le spectre Raman du GaAs NID non traité puis celui obtenu après attaque du nitrure sont représentés figure III.23.(a) et III.23.(b).

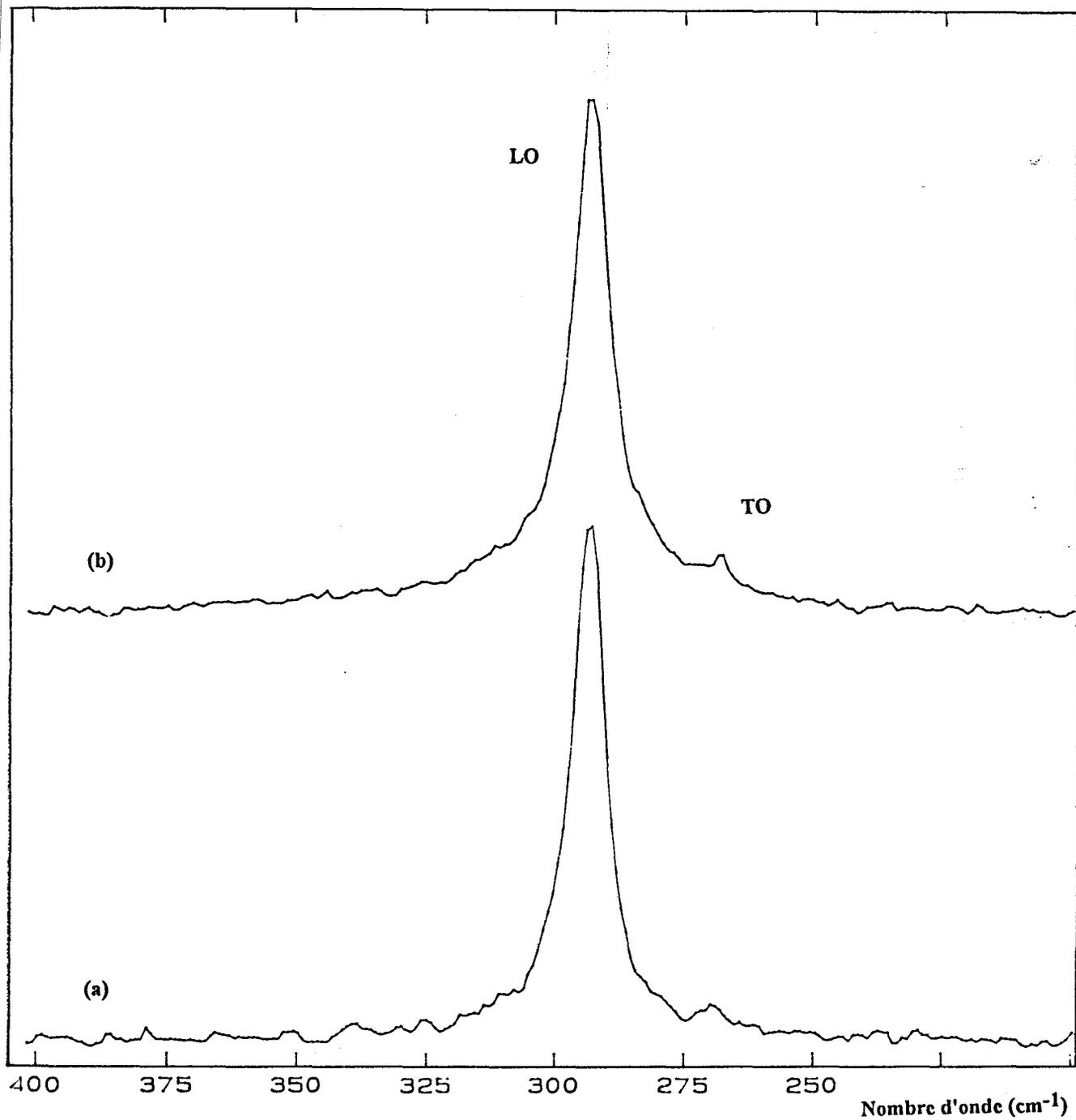
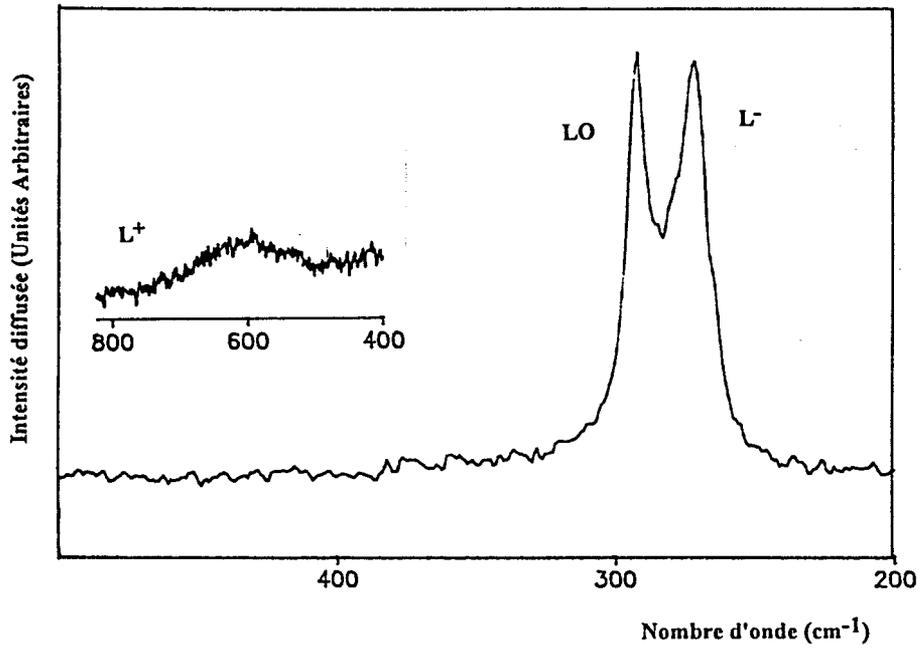


fig III.23 Spectres Raman du GaAs NID: (a) non traité et (b) traité

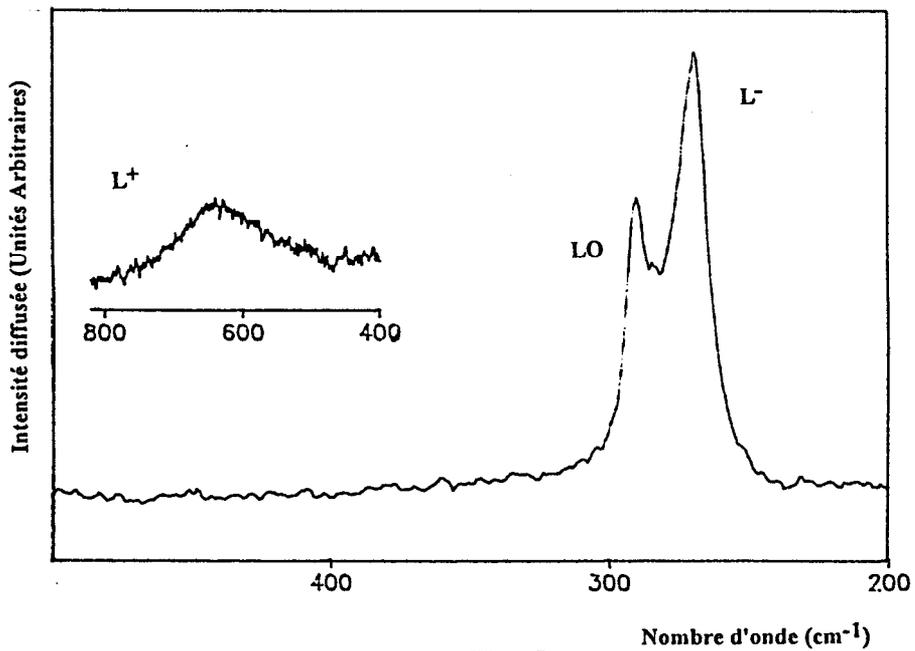
Le spectre relevé sur la structure non processée montre une raie très intense à la fréquence 293 cm^{-1} due au mode phonon LO dans GaAs et une raie très faible à la fréquence 269 cm^{-1} dont la présence est probablement due à une légère désorientation cristalline. Le spectre de l'épitaxie processée montre les mêmes caractéristiques Raman. On n'observe pas d'élargissement de la raie du mode phonon LO, et le rapport d'intensité $I(\text{LO})/I(\text{TO})$ reste constant. Ceci indique que les conditions de gravure plasma du nitrure de silicium, à savoir une valeur élevée de la tension DC-Bias de 340 Volts correspondant à une énergie maximale de bombardement ionique de 340 eV, n'introduisent pas de changements importants sur les propriétés structurales du matériau GaAs. Cependant, ces effets sont suffisants pour provoquer un changement des caractéristiques des modes couplés plasmon-phonon observés sur le spectre Raman d'un matériau GaAs fortement dopé n^+ .

En effet, sur les figures III.24 (a) et (b) sont présentés les spectres Raman de l'épitaxie de type "TEGFET" sans process figure III.24.(a) et après process figure III.24.(b).

On observe sur le spectre de référence (avant process) une raie étroite à la fréquence 293 cm^{-1} due au mode phonon LO. Ce mode provient de la zone désertée de porteurs libres en surface. De plus, on observe deux raies: une première raie notée L^- très intense à la fréquence 269 cm^{-1} et une deuxième notée L^+ très large à la fréquence 630 cm^{-1} . Elles se rapportent au couplage plasmon-phonon. La fréquence du mode couplé plasmon-phonon L^+ varie en fonction du niveau de dopage (voir chapitre II). Pour une fréquence de ce mode $\omega^+=630 \text{ cm}^{-1}$, on trouve un niveau de dopage dans cette épitaxie égal à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Sur le spectre de l'épitaxie processée figure III.24.(b), on remarque que la diffusion Raman est sensible aux effets de l'attaque plasma du nitrure de silicium. En effet on observe un élargissement de la raie L^+ qui se traduit par une diminution de la mobilité des électrons [19] et un décalage vers les basses fréquences de celle-ci correspondant à une diminution du niveau de dopage n . La fréquence du mode L^+ positionnée à 608 cm^{-1} , correspond à un niveau de dopage de $2.85 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Par ailleurs, on observe aussi une augmentation importante du rapport d'intensité $I(\text{LO})/I(L^-)$ significatif d'une augmentation de l'épaisseur de la zone désertée de porteurs libres [13]. Toutefois le rapport $I(\text{LO})/I(L^-)$ est supérieur à celui attendu pour un dopage de $2.85 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. L'augmentation de la zone



(b)



(a)

figure III.24 Spectres Raman de l'épitaxie de type "TEGFET": (a) sans process et (b) après le processus de gravure de Si_3N_4

désertée semble donc liée à la fois à une légère diminution du dopage et à une modification importante des états de surface sous l'effet de la gravure plasma.

En conclusion l'attaque plasma du nitrure de silicium réalisée dans l'équipement "GIR ALCATEL 100" en utilisant le gaz réactif CF_4 endommage la surface des matériaux dopés n. Ces dommages sont probablement liés aux effets du bombardement ionique causés par une tension d'autopolarisation importante (340 volts).

III.4 MODELE DE SIMULATION DES SPECTRES RAMAN

III.4.1 Présentation du modèle

Les spectres Raman caractéristiques des matériaux III-V de la filière GaAs sont composés d'un nombre important de raies très voisines, ce qui rend leur interprétation délicate. Il en est de même à fortiori des spectres Raman des structures multicouches. Pour faciliter l'attribution des raies observées sur les spectres Raman des hétérostructures, nous avons élaboré une procédure de simulation théorique simple. Celle-ci a été testée sur les spectres Raman relevés dans les différents recess effectués par la gravure chimique décrite précédemment et reportés dans le paragraphe III.3.1.

Notre modèle de simulation est basé sur le principe de l'absorption de la lumière par le matériau semiconducteur. L'atténuation du faisceau incident et diffusé de longueur d'onde λ est donnée dans un matériau absorbant en fonction de la profondeur x par la loi:

$$I_{d,i}(x) = I_{d,i}(0) e^{-\alpha_{d,i}x} \quad (\text{III.4.1})$$

où $I_{d,i}(0)$ sont les intensités incidentes et diffusée en $x=0$ et α le coefficient d'absorption du milieu considéré.

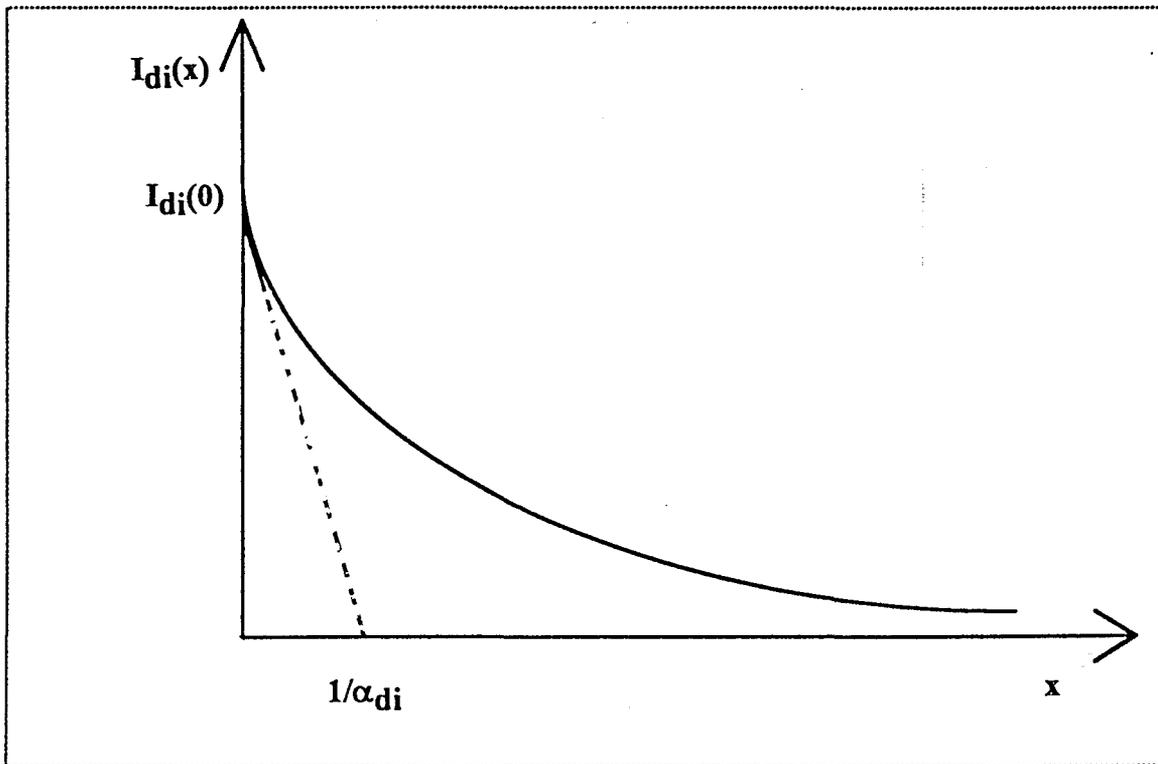


fig III.25 Variation de l'intensité incidente et diffusée
en fonction de l'épaisseur du matériau x

Si on désigne par I^1 l'intensité diffusée par une couche d'épaisseur infinie, l'intensité diffusée par une couche d'épaisseur d_1 est donnée par la relation suivante:

$$I_d = I^1 - I^1 \exp(-2\alpha_1 d_1) = I^1 (1 - \exp(-2\alpha_1 d_1)) \quad (\text{III.4.2})$$

On pose $K_1 = 1 - e^{-2\alpha_1 d_1}$, et ce facteur est appelé par la suite poids ou constante de pondération de la couche. Pour simplifier le modèle de simulation on suppose que les coefficients d'absorption et de diffusion sont les mêmes pour chaque couche et pour les longueurs d'onde incidente et diffusée. On néglige aussi les coefficients de réflexion aux

interfaces GaAs/GaAlAs et GaAlAs/GaAs. En effet, on sait que les coefficients de réflexion r sont très faibles de l'ordre de grandeur de 10^{-3} [22].

Sur la figure III.26 est représentée une structure constituée de n couches de natures différentes d'épaisseurs d_1, d_2, \dots, d_n .

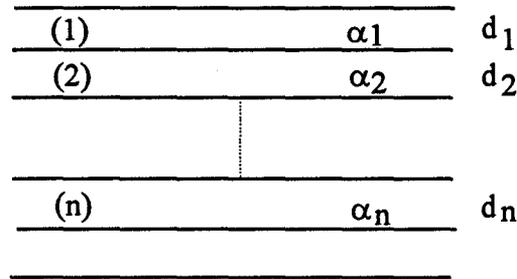


fig III.26 Structure multicouche formée par des couches j d'épaisseur d_j

En tenant compte de l'absorption due aux différentes couches, le poids K_j de la couche (j) devient:

$$K_j = (1 - \exp(-2\alpha_j d_j)) \exp\left(-2 \sum_{k=1}^{j-1} \alpha_k d_k\right) \quad (\text{III.4.3})$$

où d_j désigne l'épaisseur de la couche j .

Dans ce cas, l'intensité diffusée par l'ensemble des couches est donnée par la relation suivante:

$$I = \sum_{j=1}^n K_j I^j \quad (\text{III.4.4})$$

où I^j est l'intensité diffusée par la couche j si son épaisseur d_j est infinie.

Si on introduit à présent la notion de fréquence, la relation précédente devient:

$$I(\nu) = \sum_{j=1}^n K_j I^j(\nu) \quad (\text{III.4.5})$$

où $I(\nu)$ est l'intensité Raman diffusée à la fréquence ν par une couche j d'épaisseur infinie.

III.4.2 Adaptation du modèle à l'étude de la structure hétéroépitaxiée d'un "TEGFET"

Pour affiner l'étude de l'hétéroépitaxie de type "TEGFET" représentée figure III.27, à partir de notre modèle nous avons tenu compte d'un certain nombre d'hypothèses supplémentaires déjà discutées dans le paragraphe précédent et qui sont les suivantes:

- La présence d'un potentiel à la surface de la couche épitaxiée GaAs dopée n à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entraîne l'existence d'une zone désertée de porteurs libres d'épaisseur d_1 donnée par la relation théorique suivante [23]:

$$d_1 = \left(\epsilon_s \frac{\Phi}{2\pi en} \right)^{1/2} \quad (\text{III.4.6})$$

où ϵ_s est la constante diélectrique statique, Φ la hauteur de barrière de potentiel exprimée en Volts, n la densité de porteurs libres et e la charge élémentaire de l'électron. Pour un dopage n de la couche GaAs de $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ d_1 est de l'ordre de 180 nm.

- La juxtaposition d'un matériau semiconducteur à grand gap et très dopé (GaAlAs $x=0.2$ dopé à 10^{18} cm^{-3}) et d'un matériau à petit gap et non dopé (GaAs NID) entraîne le transfert des électrons de la couche dopée vers le matériau à petit gap pour y former une couche d'accumulation. Ces porteurs accumulés à l'interface dans le GaAs NID forment un gaz bidimensionnel (gaz 2D). L'épaisseur du gaz 2D dépend du dopage de la couche de $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$. Pour un dopage dans cette couche de 10^{18} cm^{-3} , la théorie prévoit pour le gaz 2D une épaisseur de 10 nm et une densité surfacique n_s de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} [15].

- Il n'y a pas de confinement à l'interface entre le GaAs (dopé n à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et le GaAlAs (dopé à 10^{18} cm^{-3}) puisque les deux matériaux sont très dopés. Les électrons auront plutôt tendance à se confiner dans la couche GaAs NID.

- On suppose que la couche de $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ dopée n à 10^{18} cm^{-3} est désertée suite au confinement des électrons dans le gaz 2D.

Ces différentes remarques permettent de tenir compte de la répartition physique des porteurs libres et par conséquent d'affiner notre modèle pour l'étude de l'hétéroépitaxie étudiée. Les simulations seront effectuées selon le schéma représenté figure III.27

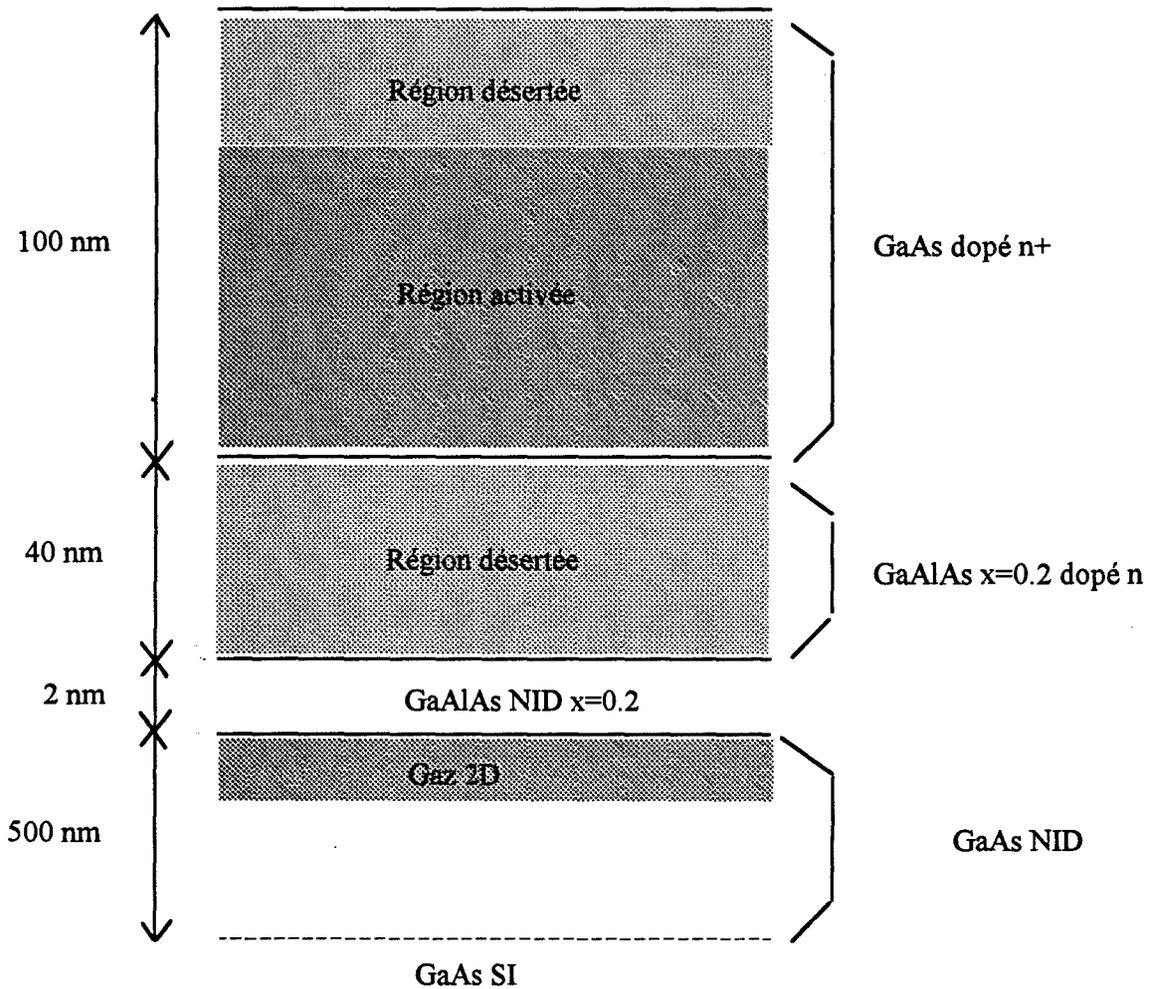


fig III.27 Schéma de la structure épitaxiée de type "TEGFET" compte tenu de la répartition physique des porteurs de charges.

III.4.3 Catalogue des spectres

Pour utiliser notre modèle de simulation nous avons d'abord créé des fichiers de données contenant les spectres Raman calculés en tenant compte des fréquences, des intensités et des formes des raies observées expérimentalement. Les intensités maxima des raies ont été normalisées. C'est ainsi que nous avons créé les spectres théoriques des couches d'épaisseurs infinies correspondants:

- aux matériaux GaAs et $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ non dopés (figure III.28 a et b) sur lesquels seuls apparaissent les phonons LO et TO.

- aux régions activées des matériaux GaAs et $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ dopés respectivement à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et 10^{18} cm^{-3} et à la région activée du matériau constitué par le gaz 2D en considérant un dopage volumique de $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (figure III.28 c, d et e). Sur l'ensemble de ces derniers spectres seuls apparaissent les modes liés aux couplages phonons-plasmons.

III.4.4 Synoptique du programme utilisé

Le synoptique du programme utilisé est reporté figure III.29. Il a permis d'obtenir les spectres Raman simulés pour différentes profondeurs du recess de la structure multicouches étudiée.

III.4.5 Résultats des simulations

Dans la figure III.30 nous avons reporté les spectres Raman simulés pour différentes épaisseurs attaquées. Les profondeurs de ces dernières ont été choisies de façon à comparer les spectres théoriques aux évolutions des fréquences et des intensités des raies Raman observées sur les spectres expérimentaux relevés dans des recess effectués lors de la gravure chimique basique décrite dans le paragraphe III.3.1.

d=0 nm

Avant attaque et par comparaison avec le spectre expérimental de la figure III.18.(a), le spectre simulé de la figure III.30.(a) représente avec un bon accord la signature Raman de GaAs dopé n à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. On observe le mode phonon LO^1 à la fréquence 293 cm^{-1} dû à la zone déserte et deux modes couplés plasmon-phonon: un mode couplé L_1^- très intense à la fréquence 269 cm^{-1} et un deuxième mode L_1^+ très large à la fréquence 660 cm^{-1} . De plus on n'observe pas de raies relatives aux couches enterrées.

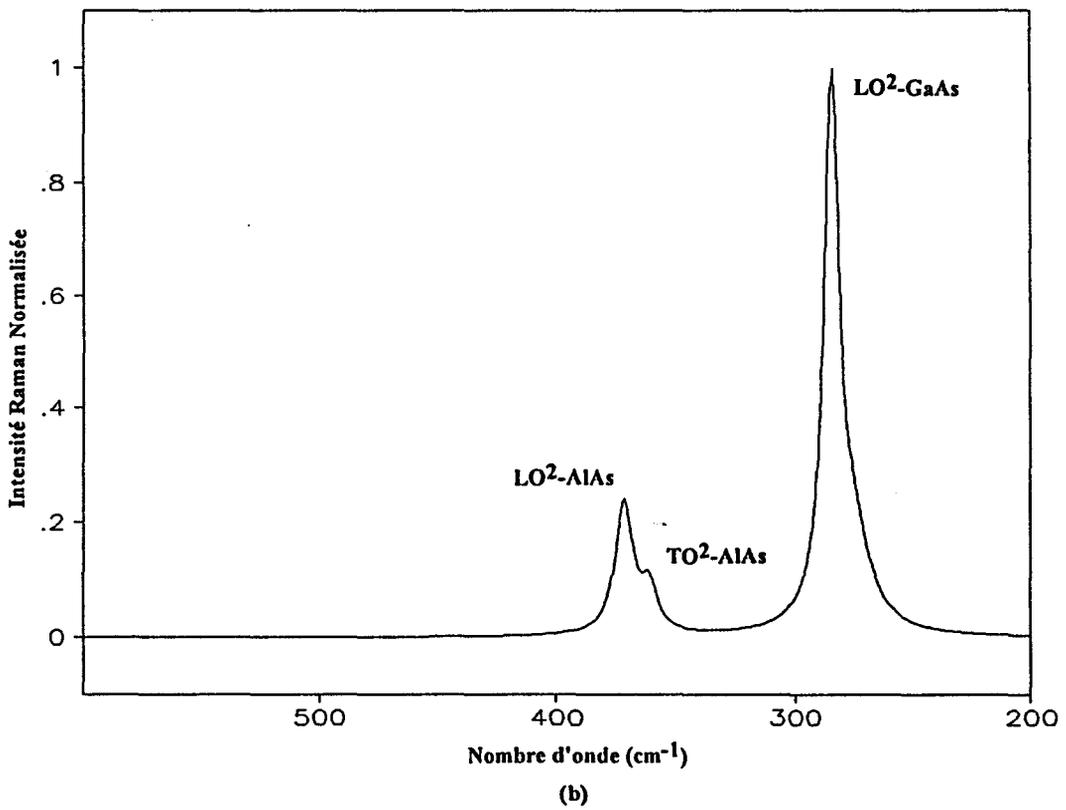
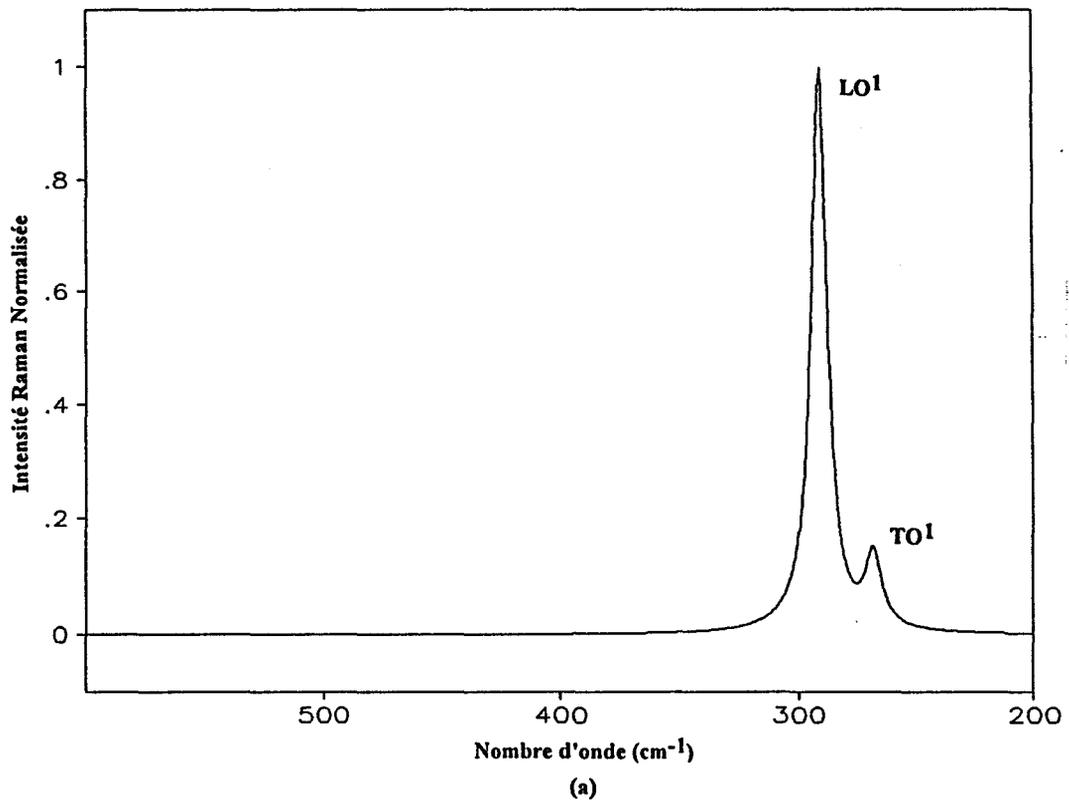


fig III.28 Spectres Raman théoriques des couches d'épaisseurs infinies: (a) GaAs NID,
(b) Ga_{0.8}Al_{0.2}As NID

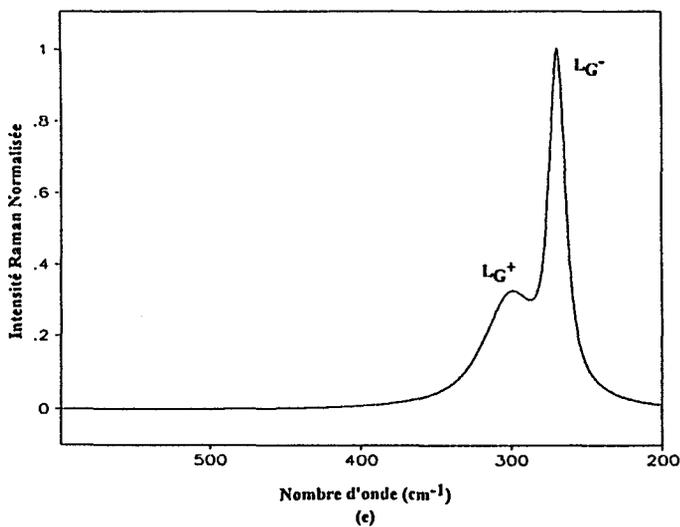
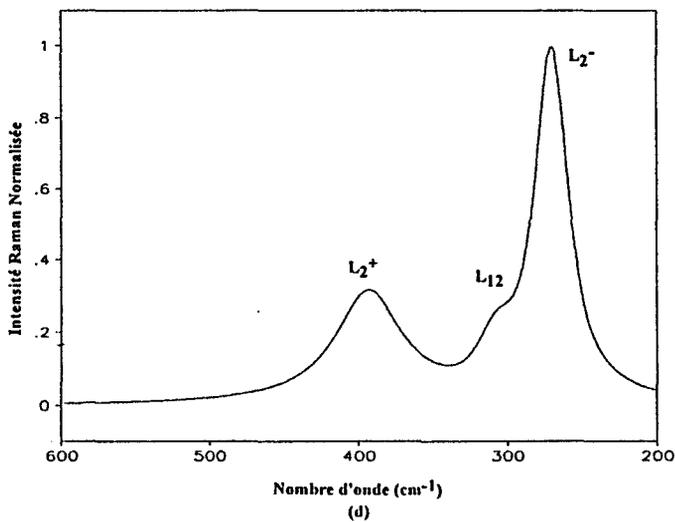
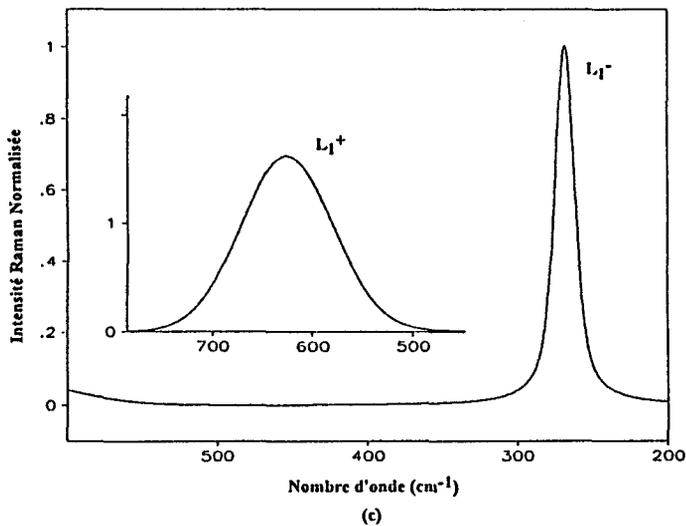


fig III.28 Spectres Raman théoriques des couches d'épaisseurs infinies: (c) région activée du GaAs pour un dopage n de $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (d) région activée du $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ pour un dopage n de 10^{18} cm^{-3} et (e) région activée du GaAs par le gaz 2D.

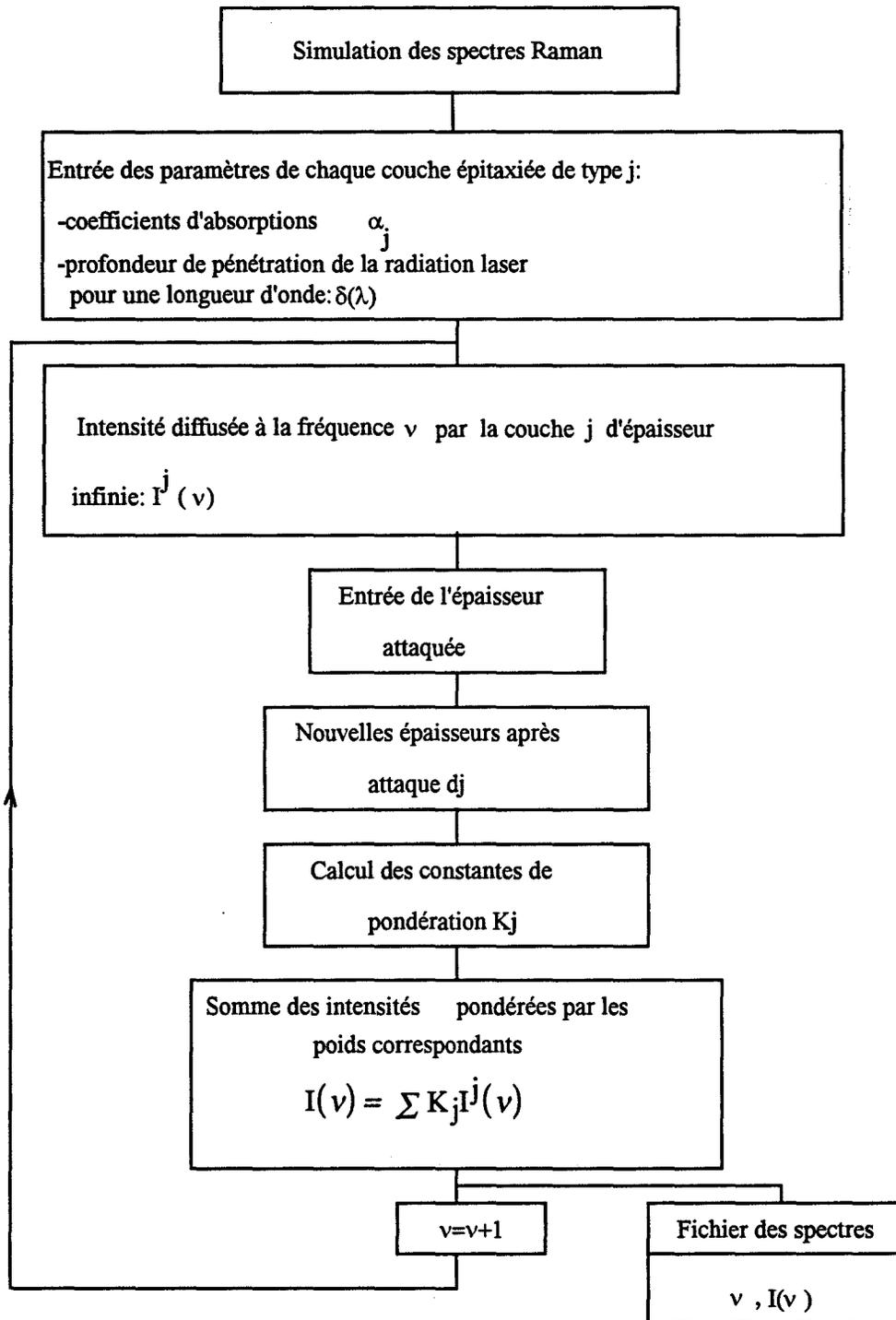


fig III.29 Synoptique du programme utilisé

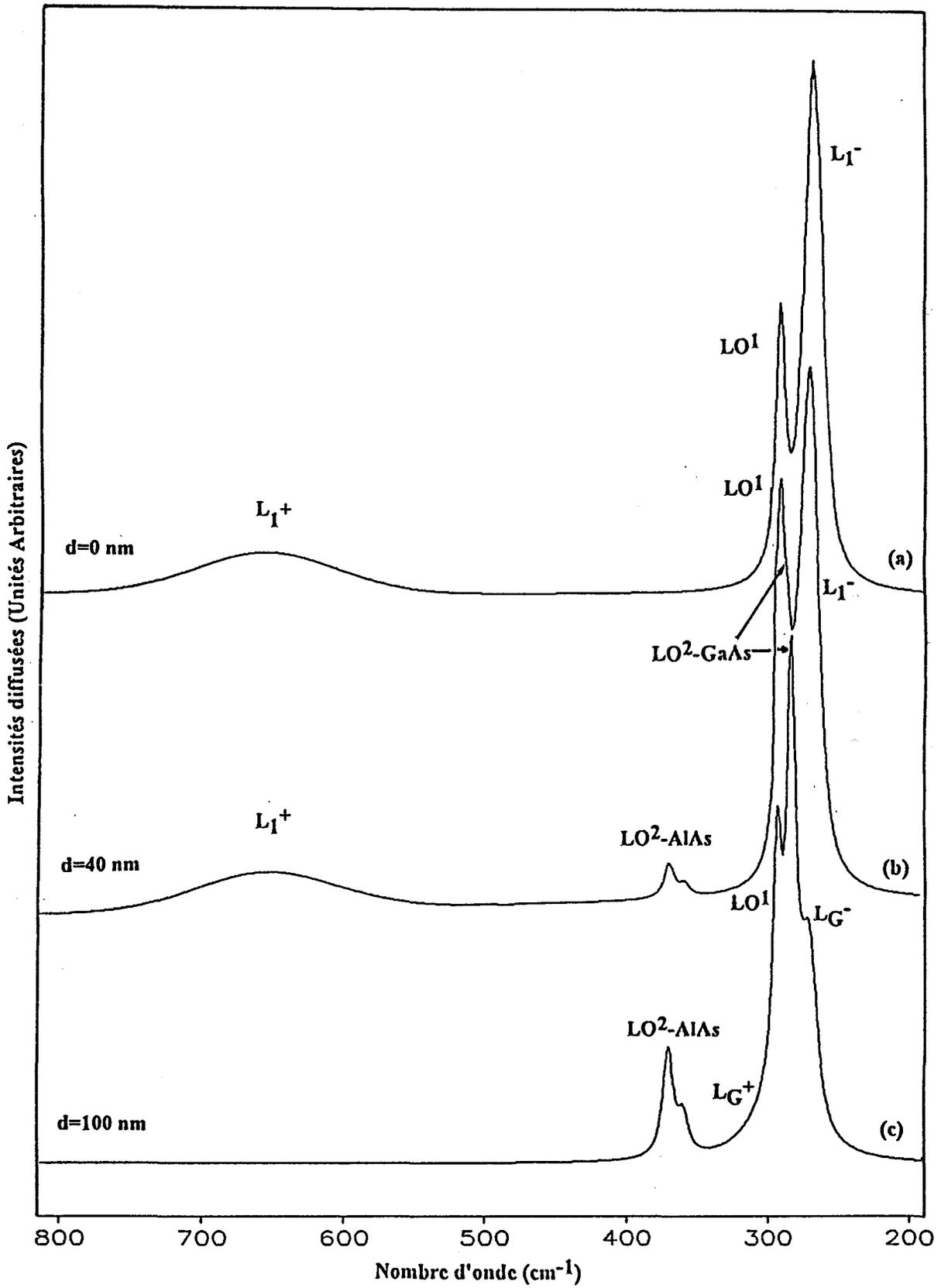


fig III.30 Spectres Raman simulés pour différentes épaisseurs attaquées

$d=0$, $d=40$ nm, $d=100$ nm

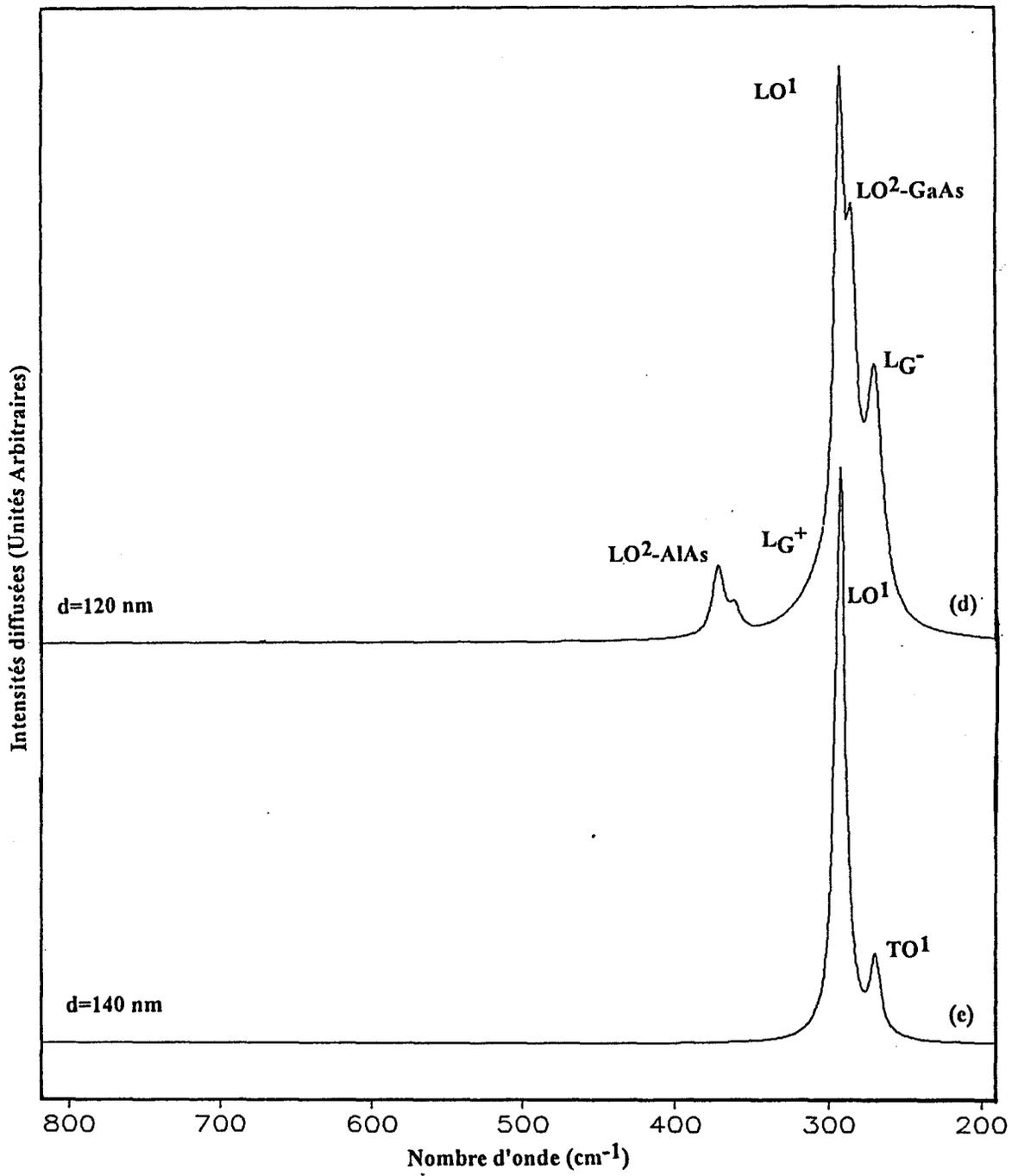


fig III.30 Spectres Raman simulés pour différentes épaisseurs attaquées

$d=120$ nm et $d=140$ nm

d=40 nm

L'observation du spectre simulé correspondant à cette épaisseur attaquée met en évidence deux groupes de raies. Le premier groupe composé du mode phonon LO^1 de fréquence 293 cm^{-1} dû à la zone désertée dans la couche de GaAs dopé n et de deux modes couplés L_1^- et L_1^+ dus au couplage plasmon-phonon aux fréquences 269 cm^{-1} et 660 cm^{-1} . Ces trois modes sont représentatifs de la couche de GaAs dopé n à 3.10^{18} cm^{-3} . Par ailleurs, on observe un mode phonon de type AlAs à la fréquence 370 cm^{-1} et comme sur le spectre expérimental de la figure III.18.(b), le mode phonon LO^2 de type GaAs est masqué par le mode phonon LO^1 et par le mode couplé L_1^- .

d=100 nm

On retrouve les mêmes raies que celles obtenues expérimentalement figure III.18.(c) pour une même profondeur de gravure. Ce sont les deux modes phonons LO^2 de fréquences 284 cm^{-1} et 370 cm^{-1} se reportant aux modes de type GaAs et AlAs dans GaAlAs et qui sont représentatifs de la désertion de porteurs libres dans la couche de $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ et le mode de fréquence 293 cm^{-1} correspondant au phonon LO^1 de la couche GaAs NID. De plus, on retrouve aussi une raie de fréquence 269 cm^{-1} et un faible épaulement vers les hautes fréquences du phonon LO^1 qui se rapportent au couplage entre le plasmon et le phonon LO^1 (notés L_G^+ et L_G^-). Ces deux modes sont liés à l'existence d'accumulation (gaz 2D) de porteurs libres.

d=120 nm

On remarque que l'on observe les mêmes groupes de raies que ceux observés pour la gravure ($d=100\text{nm}$), avec cette fois une présence plus marquée du mode couplé L_G^+ qui se rapporte au couplage entre le gaz d'électrons et le phonon LO^1 du GaAs NID.

d=140 nm

Compte tenu de l'épaisseur attaquée, on observe comme dans le cas du spectre expérimental figure III.18.(e), un seul groupe de raies. Deux modes de fréquences 269

cm^{-1} et 293 cm^{-1} qui se reportent aux phonons TO^1 et LO^1 et qui sont représentatifs de la couche GaAs NID.

Ainsi, la comparaison des spectres expérimentaux et simulés en fonction de la profondeur de gravure montre que le modèle de simulation décrit assez bien les évolutions des fréquences et des intensités Raman des modes phonons observés expérimentalement. Cependant les intensités des modes couplés plasmon-phonon simulés sont plus faibles que celles observées sur les spectres Raman expérimentaux. Cet écart est peut-être lié aux hypothèses de départ. En effet, pour élaborer notre modèle on a considéré que les coefficients de diffusion et d'absorption sont les mêmes entre une couche dopée ou non dopée pour des matériaux identiques. A priori, on ne trouve pas dans la littérature d'informations sur les propriétés optiques des matériaux semiconducteurs dopés. La plupart des auteurs [22] présentent les valeurs des coefficients d'absorption et de diffusion de ces matériaux sans tenir compte de leur dopage.

Afin d'affiner notre modèle il serait donc intéressant d'avoir de meilleures connaissances des propriétés optiques des matériaux dopés. Cependant l'ensemble des résultats obtenus permet de valider, dans une première approximation, les hypothèses retenues pour élaborer notre modèle.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] R. Williams, Modern GaAs Processing Methods, Artech House, London (1990)
- [2] S. Adachi, K. Oe, J. Electrochem. Soc: Solid. State. Science and Technology, 130(2), 2427(1983)
- [3] W. Kem, C. A. Deckert, Thin Film Process, J. L. Vossen and W. Kem, Academic Press, New York (1978)
- [4] R. Tyburg, COMOPTEC: Course on Technology of III-V Optoelectronic Devices, University of Lille-IEMN(1992)
- [5] F. Kuhn et al, J. Electrochem. Soc, 107, 810(1972)
- [6] P. D. Green, Solid. State. Electronics,19, 815(1976)
- [7] D. W. Shaw, J. Electrochem. Soc: Solid. State. Science and Technology, 128(4), 874(1981)
- [8] M. Ceran, Mémoire CNAM, Lille(1988)
- [9] Manuel Technique de l'équipement "Plasma Technology"
- [10] J. P. Luongo, Applied Spectroscopy, 38(2), 195(1984)
- [11] P. Van Daele, COMOPTEC, Course on Technology of III-V Optoelectronic Devices, University of Lille-IEMN (1992)
- [12] A.C. Adams, Solid. State. Technology, 135(1983)
- [13] A. Pinczuk, A. A. Ballman, R. E. Nahory, M; A. Pollak, J; M. Warlock, J. Vac. Sci. Technol, 16,1168(1979)
- [14] R. L. Anderson, Solid State Electronics,5, 341,(1962)
- [15] D. Delagebeaudeuf, N. Link, IEEE. Trans. Electron. Devices, vol ED-29(6), 955(1983)
- [16] D; Kirillov, C. B. Cooper, R. A. Powell, J. Vac. Sci. Technol, B4(6), 1316(1986)
- [17] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol, 16, 1422(1979)
- [18] T. E. Kazior, J. Lągowski, H. C. Gasto, J. App. Phys, 54, 2533(1983)
- [19] A. Abstreiter, E. Bauser, A. Ficher, K. Ploog, App. Phys, 16, 345(1978)

[20] L. A. Farrow, C. J. Sandroff, M. C. Tamargo, *App. Phys. Lett*, 51(23), 1931(1987)

[21] G. Landa, R. Carles, C. Fontaine, E. Bedel, A. Munoz-Yagüe, *J. App. Phys*, 66(1),
196(1989)

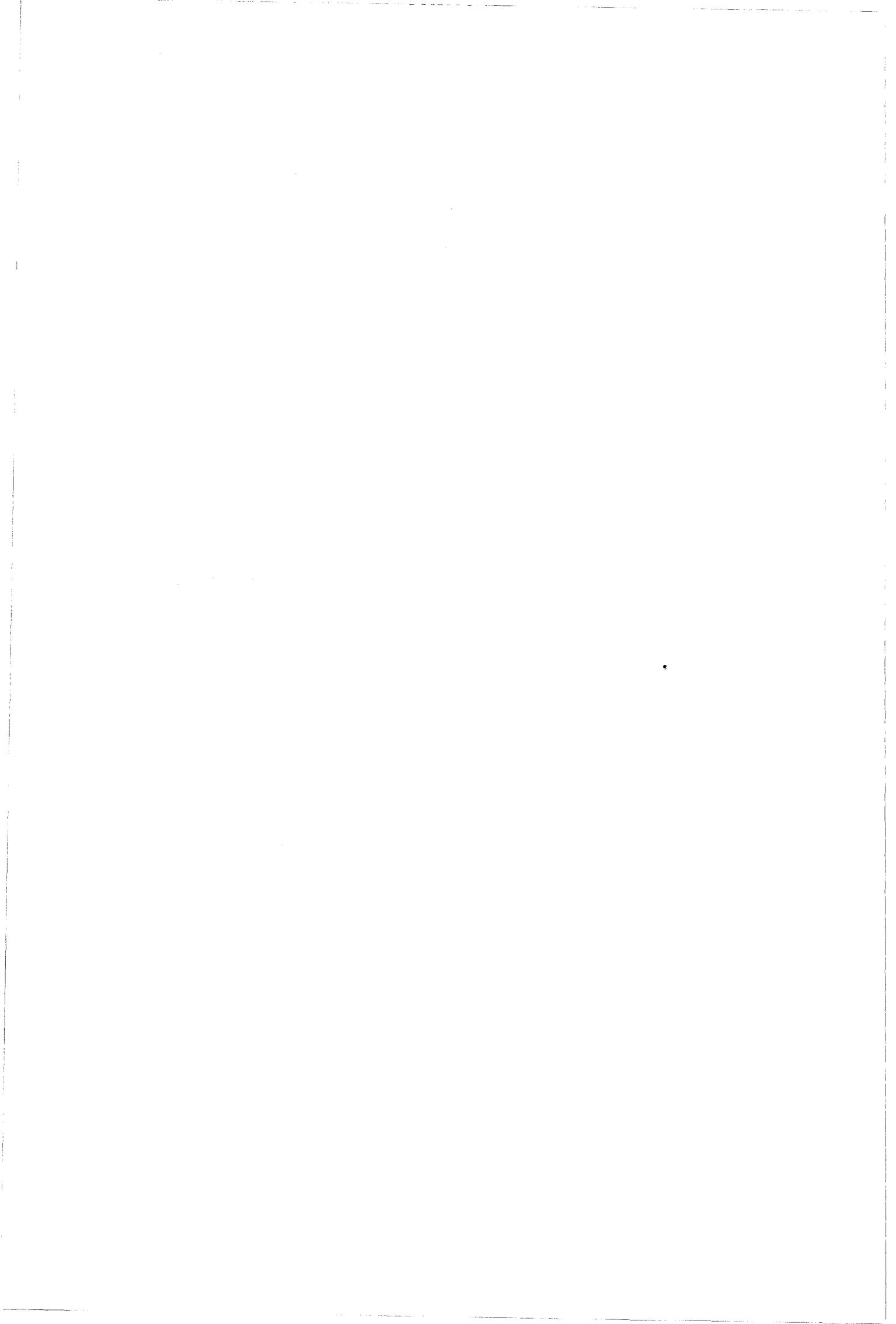
[22] D. E. Aspnes, S. M. Logan, R. Bhat, *J. App. Phys*, 60(2), 754(1986)

[23] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, Wiley, New York(1969)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

CHAPITRE 4

ETUDE DE STRUCTURES PHOTOCONDUCTRICES EN GaAs ET DE TRANSISTORS TEGFET GaAlAs/GaAs



INTRODUCTION

Ce chapitre présente le suivi de la réalisation de photoconducteurs planaires et de transistors TEGFET (Two dimensional Electron Gas Field Effect Transistor) 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. Le but est ainsi d'obtenir, en effectuant une corrélation avec les performances électriques des dispositifs réalisés, une meilleure compréhension des phénomènes observés durant la réalisation des composants.

Dans une première partie, nous avons étudié plus particulièrement les conséquences engendrées par une gravure chimique et un dépôt de nitrure de silicium puis par la gravure plasma de ce dernier, sur les caractéristiques de la couche photosensible constituée de GaAs dopé n d'un photoconducteur. Cette étude s'intègre dans le cadre d'une étude plus générale qui a pour but d'optimiser la réalisation technologique de barrettes de photoconducteurs en GaAs destinées à la détection de bas niveaux lumineux dans le domaine de la spectrométrie optique [1].

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation par effet Raman d'un transistor TEGFET. Dans un premier temps, nous abordons les processus technologiques effectués sur ces composants. Par analyse Raman, on explicite les principaux problèmes rencontrés lors de leur réalisation. Dans un deuxième temps, nous avons analysé l'effet d'un dépôt de grille puis nous avons enregistré les spectres de diffusion d'un transistor en fonctionnement en différents points du recess. Les résultats Raman concernant les évolutions de la densité de porteurs ont été comparés à ceux de la simulation de la densité surfacique de porteurs dans le gaz bidimensionnel, le long du canal du transistor.

IV.I APPLICATION A L'ETUDE DES PHOTOCONDUCTEURS EN GaAs

IV.I.1 PRESENTATION DES COMPOSANTS REALISES

IV.I.1.1 Présentation d'un photoconducteur planaire

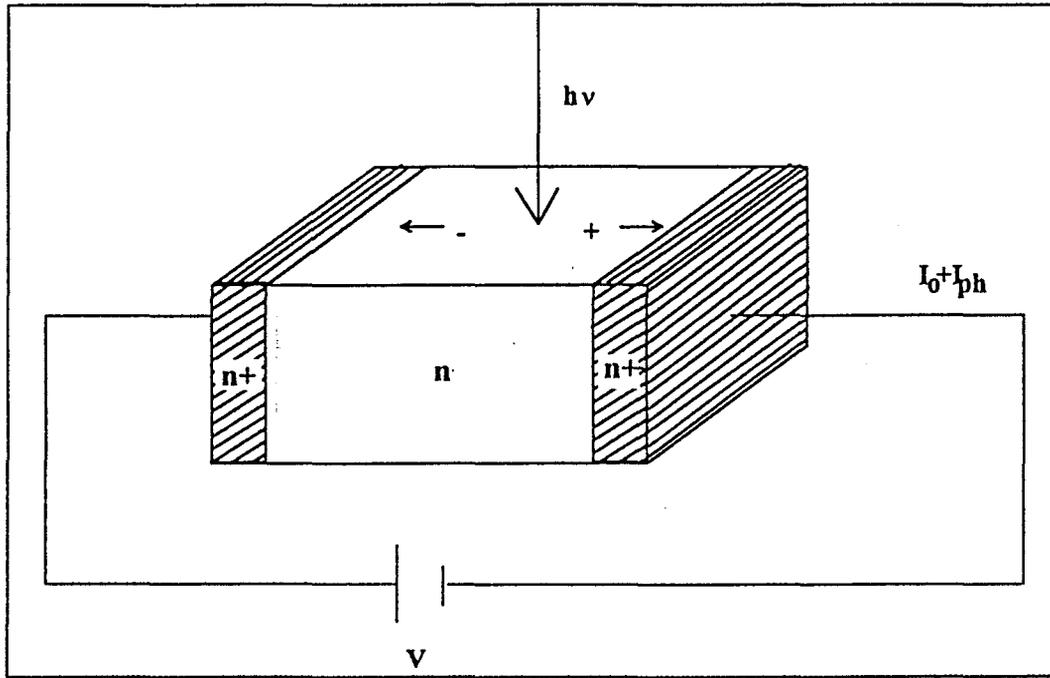
Avant de définir le rôle de chaque couche constituant un photoconducteur planaire, il est intéressant de rappeler le principe de la photodétection. En effet, on appelle photodétecteur tout dispositif transformant un signal lumineux en un signal électrique. Concernant les photoconducteurs à base de matériaux semiconducteurs, cette transformation nécessite deux types de processus:

- la génération des paires électron-trou en illuminant le composant
- le transfert des porteurs photocréés suivi de leur injection dans un circuit extérieur

Pour qu'un rayonnement lumineux soit absorbé par un semiconducteur, son énergie doit satisfaire la relation suivante [2]:

$$h \nu > E_g \quad (IV.I.1)$$

où h est la constante de Planck, ν la fréquence de la radiation lumineuse incidente et E_g l'énergie de la bande interdite du semiconducteur. Dans sa structure la plus simple un photoconducteur est un barreau homogène de semiconducteur dont la liaison avec le circuit extérieur se fait grâce à deux contacts ohmiques. Ainsi, un photoconducteur est une structure de type n^+n^+ ou p^+p^+ . Toutefois, comme la vitesse des électrons est supérieure à celle des trous, nous nous sommes intéressés aux seules structures de type planaire n^+n^+ réalisées sur GaAs et dont le schéma de la structure de base est présenté figure IV.I.1.

fig IV.I.1 Structure d'un photoconducteur $n^+n n^+$

La couche de matériau GaAs dopé n joue le rôle de couche active et les couches GaAs très dopées n^+ servent à la réalisation des contacts ohmiques.

IV.I.1.2 Présentation des structures réalisées

Les composants photoconducteurs ont été fabriqués par la centrale de technologie du DHS à partir de structures épitaxiées déposées sur un substrat semi-isolant en GaAs. Cette structure représentée figure IV.I.2 est la même que celle utilisée pour réaliser un transistor à effet de champ FET (Field Effect Transistor).

GaAs n^+	$2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	200 nm
GaAs n	$2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	200 nm
GaAs	NID	500 nm
GaAs	SI	

fig IV.I.2 Structure épitaxiée

Elle consiste en une première couche de 500 nm de GaAs non intentionnellement dopée (NID) déposée sur un substrat semi-isolant de GaAs, d'une deuxième couche de 200 nm de GaAs dopé n à $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ constituant la couche active et enfin d'une couche de 200 nm de GaAs fortement dopé n à $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ permettant de réaliser les contacts ohmiques.

Dans le but de différencier les effets liés aux gravures de ceux liés au dépôt de diélectrique, trois structures différentes de photoconducteurs notées SN353, AN344 et SN344 ont été réalisées. Les surfaces photosensibles localisées entre les deux contacts ohmiques sont constituées de GaAs dopé n à 2.10^{17} et ont pour dimension $5\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, $10\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ en accord avec le schéma donné figure IV.I.3.

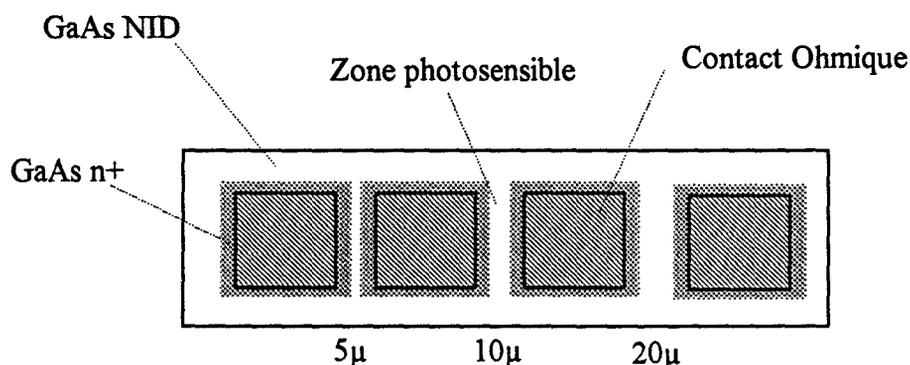


fig IV.I.3 Présentation schématique des photoconducteurs (vue en surface)

Tous les dispositifs ont été fabriqués en utilisant le procédé de photolithographie [3] et les séquences des processus technologiques effectués pour chacune des réalisations sont reportées figure IV.I.4.

- La première étape est la réalisation des méso d'isolement effectuée par une attaque chimique basique à l'aide d'une solution 1:NH₄/1:H₂O₂/200:H₂O.

- La seconde étape consiste en la fabrication des contacts ohmiques par dépôt d'une couche métallique de Ni(2 nm)/AuGe(150 nm)/Ni(50 nm) après décapage de la surface par des ions argon. Les contacts sont recuits 40 secondes à 400 °C.

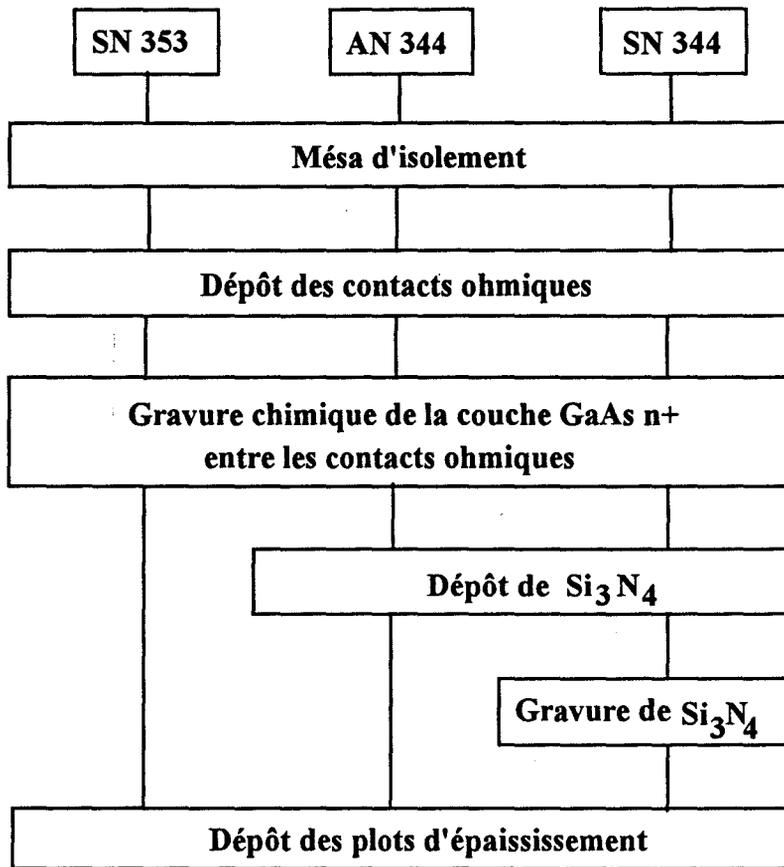


fig IV.I.4 Séquences des processus technologiques effectués sur les photoconducteurs
SN353, AN344 et SN 344

- La troisième opération est la réalisation des recess entre les contacts ohmiques par une gravure chimique basique (1:NH₄/1:H₂O₂/200:H₂O) de la couche GaAs n⁺, jusqu'à la couche active de GaAs n.

Ces trois étapes permettent de réaliser un élément photoconducteur n'ayant subi aucun processus de dépôt et de gravure de diélectrique. Il est désigné par la référence SN353 et sa structure est représentée figure IV.I.5.

- L'étape suivante est le dépôt d'une couche de diélectrique Si₃N₄ sur la couche active de GaAs dopé n. L'épaisseur déposée est de 200 nm. Le choix de l'épaisseur est optimisée pour éliminer au maximum les réflexions en surface pour une détection dans le visible. L'opération de dépôt est réalisée par la technique plasma "PECVD" dans l'équipement "Plasma Technology". Les conditions de dépôt sont celles données dans le

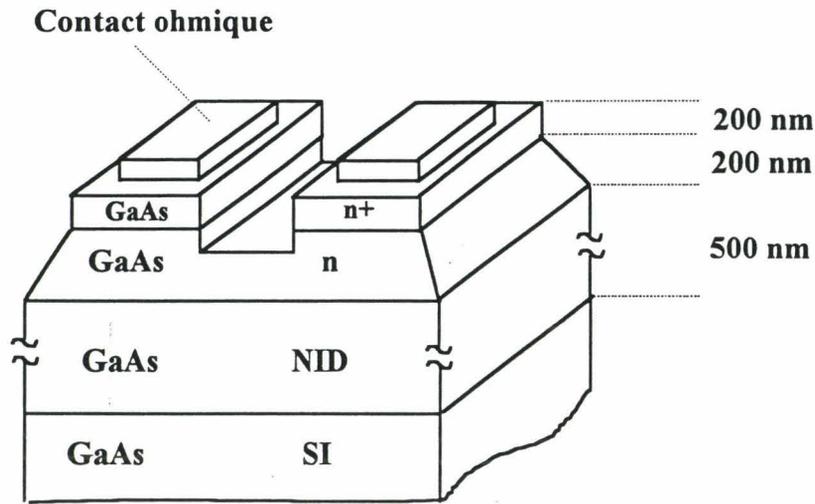


fig IV.I.5 Présentation schématique de la structure du photoconductor SN353

paragraphe III.2.3 du chapitre III. Le photoconductor ainsi réalisé est désigné par la référence AN344 et sa structure est représentée figure IV.I.6.

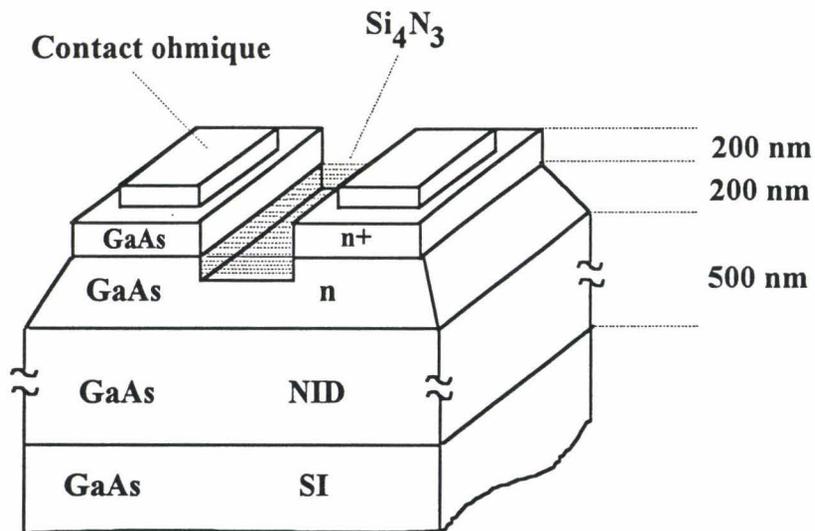


fig IV.I.6 Présentation schématique de la structure du photoconductor AN344

-Le dépôt de nitrure de silicium a ensuite été enlevé par gravure ionique réactive "RIE" sur l'équipement "GIR ALCATEL 100". Les conditions de gravure sont données dans le paragraphe III.2.4 du chapitre III. Le photoconductor ainsi réalisé est désigné par la référence SN344 et sa structure est donnée figure IV.I.7.

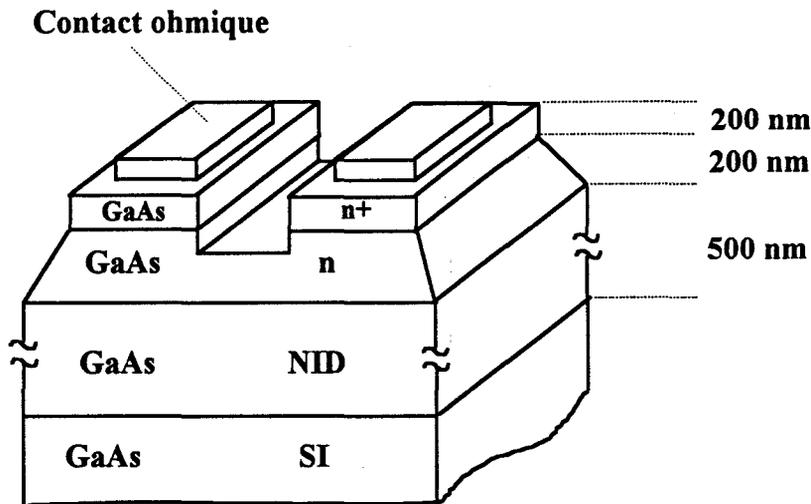


fig IV.I.7 Présentation schématique de la structure du photoconducteur SN344

- Enfin sur les contacts ohmiques des trois composants photoconducteurs SN353, AN344 et SN344 sont déposés les plots d'épaissement qui vont permettre le câblage de ces photoconducteurs pour les mesures électriques. Ils sont réalisés à partir de deux dépôts de 100 nm de titane et de 400 nm d'or.

IV.I.2 Caractérisation par microanalyse Raman

La caractérisation Raman des photoconducteurs processés nécessite l'utilisation des techniques de microanalyse. Les spectres présentés dans la suite de ce chapitre ont été enregistrés à l'aide du spectromètre multicanal DILOR XY. Les spectres Raman sont obtenus à température ambiante en utilisant une géométrie de rétrodiffusion $z(xy)\bar{z}$. Le choix de cette configuration implique que seuls les modes phonons LO et les modes couplés plasmon-phonon peuvent apparaître sur les spectres. La radiation excitatrice $\lambda=514.5$ nm du laser Ar^+ est focalisée sur la surface photosensible du photoconducteur avec un objectif de grossissement X80 à grande frontale. La puissance laser arrivant sur l'échantillon est limitée

à 3 mW. Le diamètre du spot est environ $1\mu\text{m}$. La résolution fréquentielle est approximativement 3.5 cm^{-1} pour une ouverture de fentes de $100\mu\text{m}$.

Les spectres des différents photoconducteurs ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales afin de permettre une meilleure comparaison des caractéristiques Raman.

IV.I.2.1 Spectres Raman de référence

Avant d'étudier les effets des processus technologiques mis en jeu lors de la réalisation des photoconducteurs, nous avons enregistré les spectres Raman des matériaux qui constituent la structure utilisée pour leur fabrication, à savoir les spectres du GaAs NID et du GaAs dopé n à 2.10^{17} cm^{-3} et à 2.10^{18} cm^{-3} . Ces spectres représentés figure IV.I.8 vont servir de références lors de l'analyse des spectres Raman enregistrés sur les composants processés.

L'observation du spectre du GaAs NID figure IV.I.8.(a) met en évidence deux raies de fréquences respectives 293 cm^{-1} et 269 cm^{-1} qui se rapportent aux modes phonon LO et TO. La présence du mode TO est liée à une très légère désorientation cristalline. Les spectres Raman de la figure IV.I.8 (b) et (c) sont caractéristiques de matériaux dopés sur lesquels on observe à la fois un mode phonon LO dû à l'existence d'une zone déserte en surface, et deux modes L^+ et L^- dus au couplage plasmon-phonon. Les fréquences des modes L^+ , et les intensités des modes L^- par rapport à celles des modes phonons LO sont accord avec les dopages annoncés, c'est à dire 2.10^{17} cm^{-3} et 2.10^{18} cm^{-3} .

IV.I.2.2 Analyse Raman des photoconducteurs processés

Les différents spectres présentés dans cette partie ont été relevés en focalisant le faisceau laser au centre de la surface photosensible des photoconducteurs.

-Analyse Raman du photoconducteur SN353

La figure IV.I.9 présente les spectres Raman de la surface photosensible du photoconducteur SN353 et celui d'un matériau GaAs en volume dopé n à 2.10^{17} cm^{-3} .

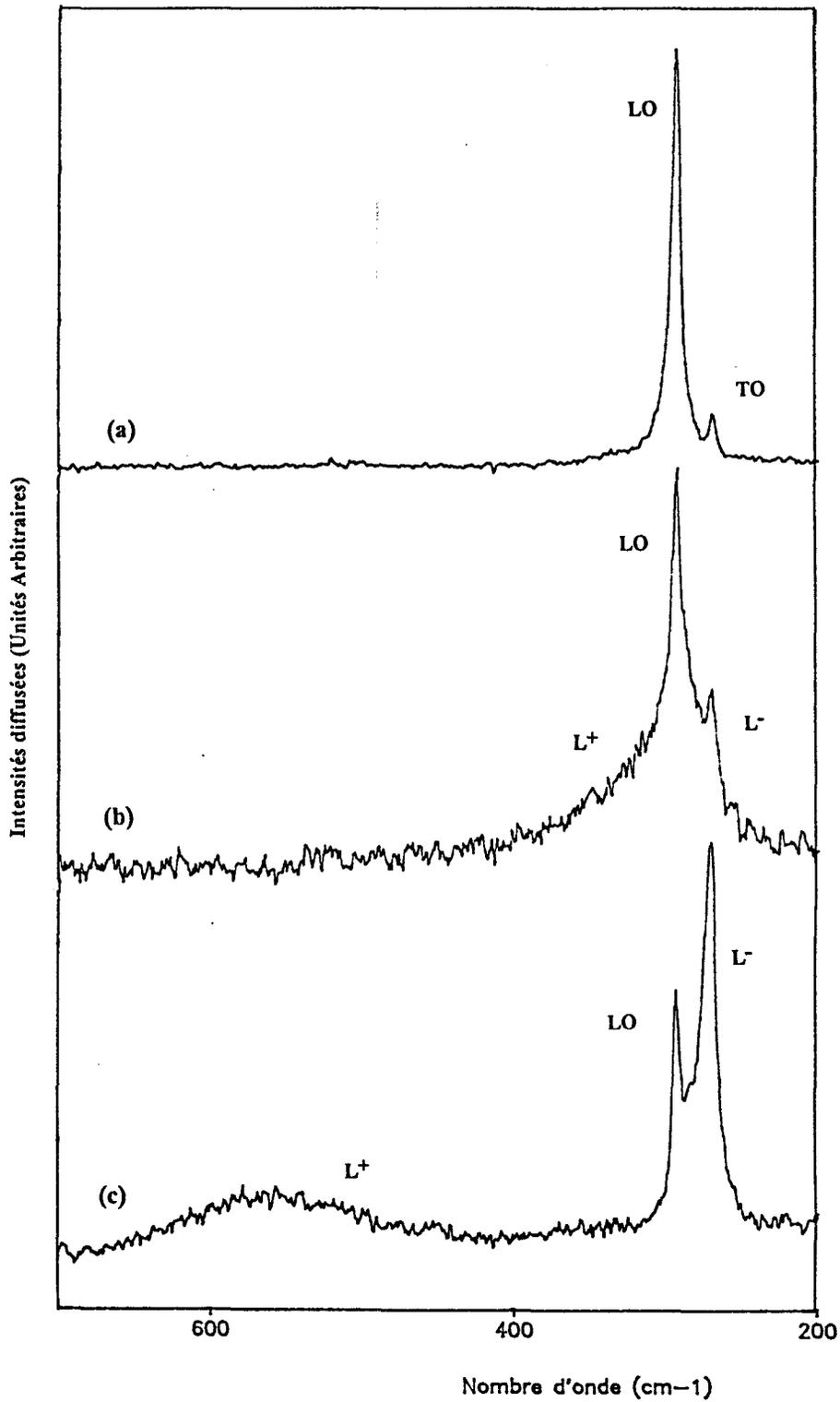


fig IV.I.8. Spectres Raman des matériaux: (a) GaAs NID, (b) GaAs dopé n à $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
 et (c) GaAs dopé n à $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

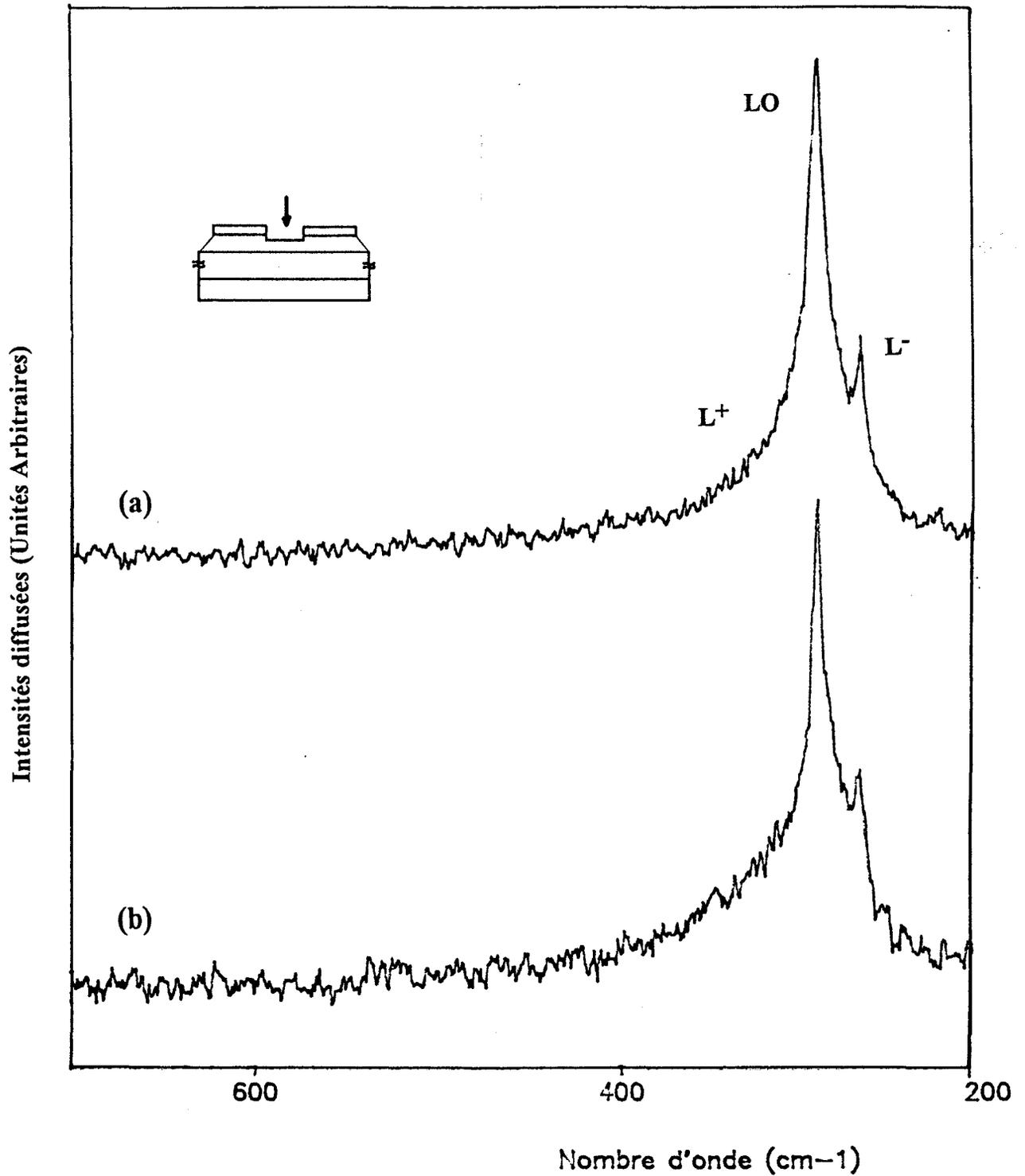


fig.IV.I.9 Spectres Raman: (a) surface photosensible du photoconducteur SN353 et (b) du matériau GaAs dopé n à $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Les caractéristiques Raman observées sur les deux spectres sont semblables, à savoir un mode phonon LO à la fréquence 293 cm^{-1} et deux modes dus au couplage plasmon-phonon L^- et L^+ de fréquences respectives 269 cm^{-1} et 300 cm^{-1} . Ce résultat confirme bien que la couche superficielle de GaAs dopé à $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a été enlevée et que la gravure chimique utilisant la solution basique $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ n'a pas endommagé la surface photosensible.

-Analyse Raman du photoconducteur AN344

Sur la figure IV.I.10 sont présentés les spectres Raman de la surface photosensible du photoconducteur AN344 et celui du GaAs en volume dopé n à $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

La comparaison de ces spectres montre une modification importante des caractéristiques Raman causée par le dépôt de la couche de nitrure de silicium sur la surface photosensible du photoconducteur AN344. Ces modifications se manifestent par une augmentation importante de l'intensité relative de la raie Raman L^- de fréquence 269 cm^{-1} par rapport à celle du mode phonon LO. Par ailleurs, la fréquence du mode L^+ est inchangée.

Dans le chapitre III nous avons montré que le spectre Raman du GaAs NID sur lequel a été déposé une couche de nitrure de silicium ne présente pas d'augmentation significative du mode TO normalement interdit par les règles de sélection, ni un élargissement du mode phonon LO. En d'autres termes, le dépôt de nitrure de silicium n'engendre pas de désordre cristallin en surface. Compte tenu par ailleurs que la valeur du dopage reste inchangée puisque la fréquence du mode L^+ ne varie pas, l'augmentation de l'intensité relative de la raie L^- par rapport à celle du phonon LO peut être interprétée comme une diminution de l'épaisseur de la zone déserte associée à une réduction du potentiel de surface. Une mesure quantitative de la variation du potentiel de surface, peut être effectuée en utilisant la théorie de Farrow [4] déjà décrite au chapitre III. Les résultats obtenus montrent une diminution de l'ordre de 0.34 V .

Par ailleurs, le shift vers les basses fréquences du mode phonon LO traduit la présence d'une contrainte à l'interface entre le diélectrique et la couche de GaAs

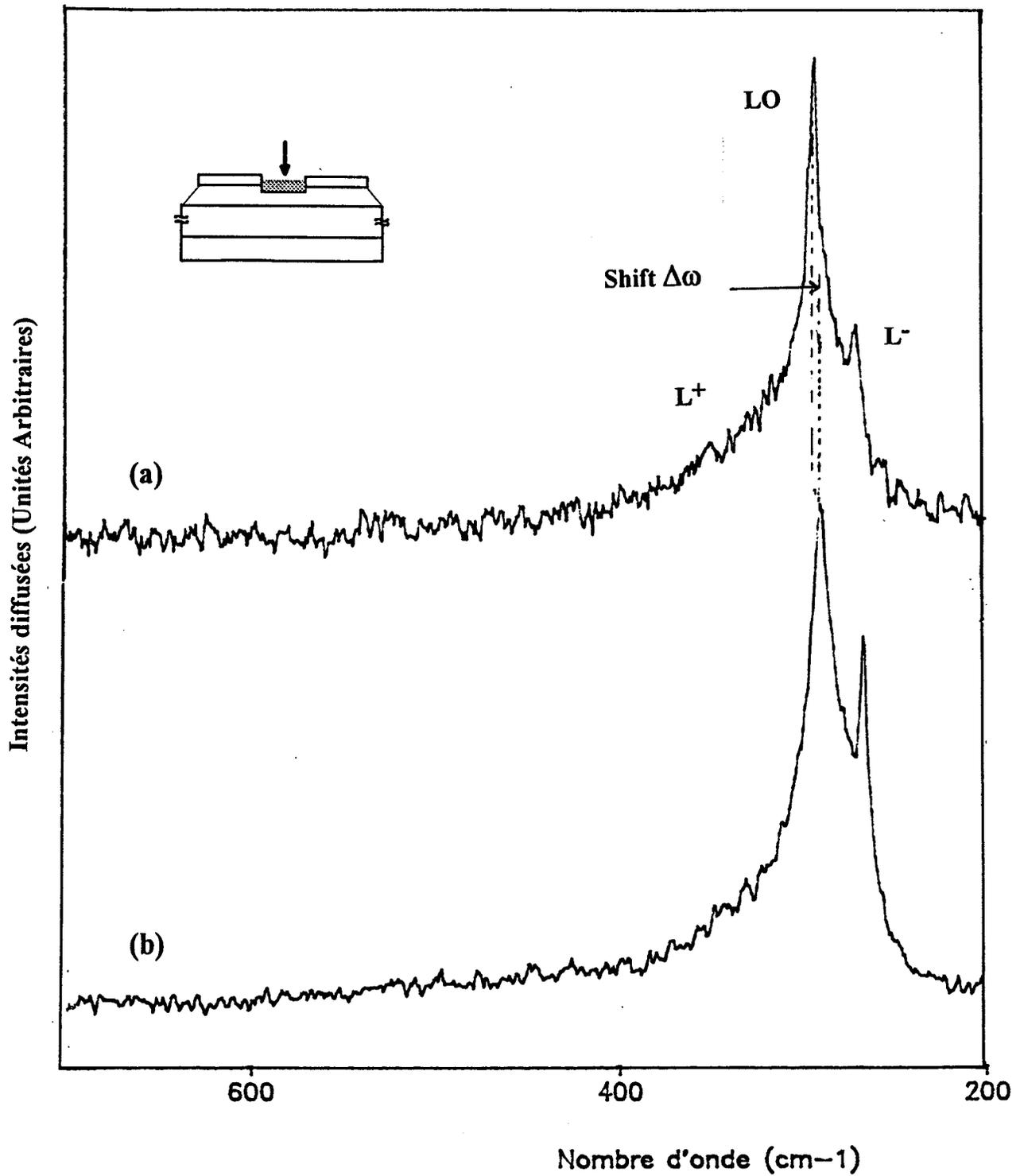


fig.IV.I.10 Spectres Raman: (a) surface photosensible du photoconducteur AN344 et (b) du matériau GaAs dopé n à $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

photosensible [5]. La valeur du décalage en fréquence du mode phonon LO relevé sur le spectre expérimental de la figure IV.I.10 est de $\Delta\omega(\text{LO}) \approx -0.9 \text{ cm}^{-1}$. On en déduit à partir de la valeur de la formule I.6.14 donnée au chapitre I les valeurs de la déformation et de la contrainte dans le plan, au voisinage de la surface, soit:

$$\varepsilon_{//} = 1.84 \cdot 10^{-3} \text{ et } X = 0.23 \text{ GPa}$$

L'effet du dépôt de nitrure de silicium sur la surface photosensible du photoconducteur AN344 est étudié de manière plus approfondie sur toute la surface photosensible qui se trouve entre les contacts ohmiques. Les spectres Raman ont été relevés entre les deux contacts en différents points de l'axe x en effectuant un déplacement micrométrique avec un pas de $2\mu\text{m}$ selon le schéma représenté figure IV.I.11.

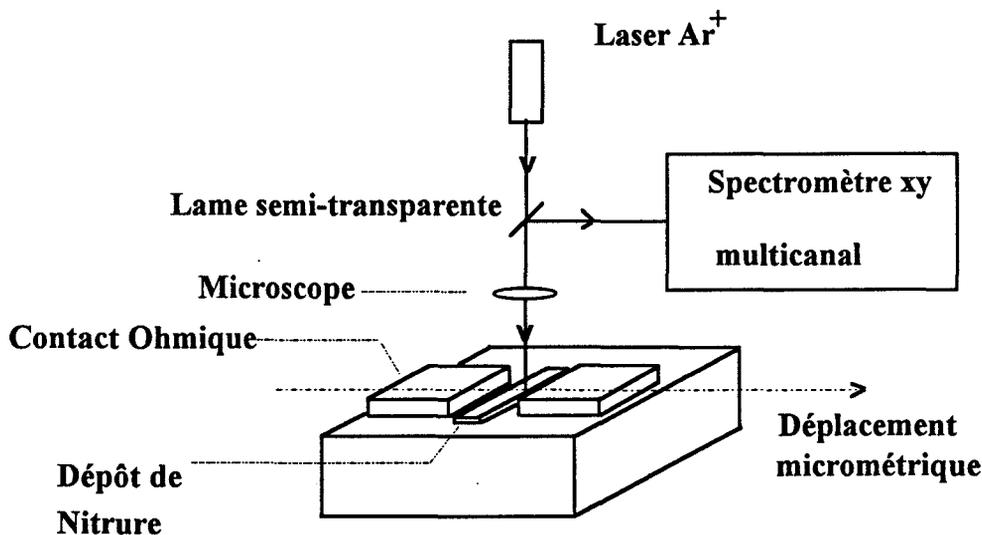


fig IV.I.11 Schéma du montage utilisé pour étudier l'effet de Si_3N_4 en différents points d'illumination entre les contacts ohmiques

La variation de la fréquence Raman du mode phonon LO de GaAs en fonction de la position x du point d'illumination est reportée sur la figure IV.I.12. La position $x=0$ est celle du point se trouvant au centre de la surface photosensible.

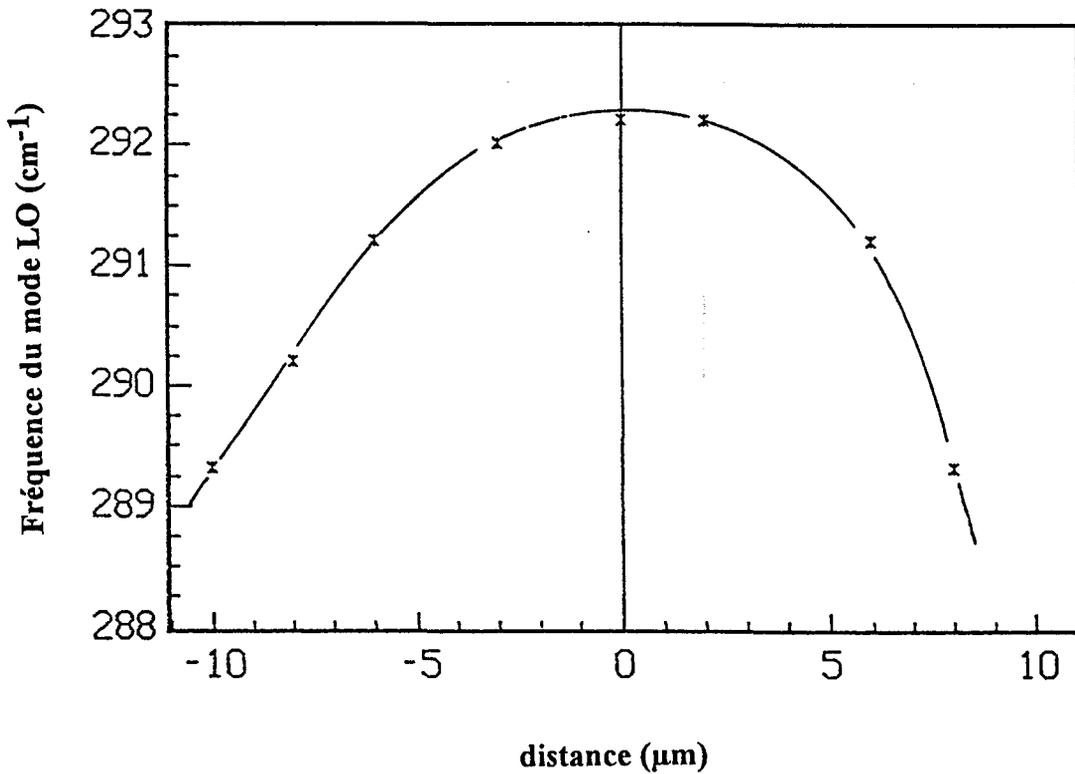


fig IV.I.12 Variation de la fréquence du mode phonon LO de GaAs en fonction de la position du point d'illumination x sur la surface photosensible du photoconducteur AN344.

La courbe représentée montre que la variation de la fréquence du mode phonon LO augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la zone photosensible. Ceci indique que la déformation induite par le dépôt de nitrure de silicium n'est pas uniforme sur la surface photosensible et que la contrainte est plus élevée sur les bords qu'au centre.

-Analyse du photoconducteur SN344

Pour étudier l'effet de l'attaque plasma du nitrure de silicium sur la surface photosensible du photoconducteur, nous avons enregistré le spectre Raman figure IV.I.13 correspondant à la surface photosensible du composant photoconducteur SN344 ayant subi ce processus technologique et nous l'avons comparé à celui du matériau GaAs en volume dopé n à $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

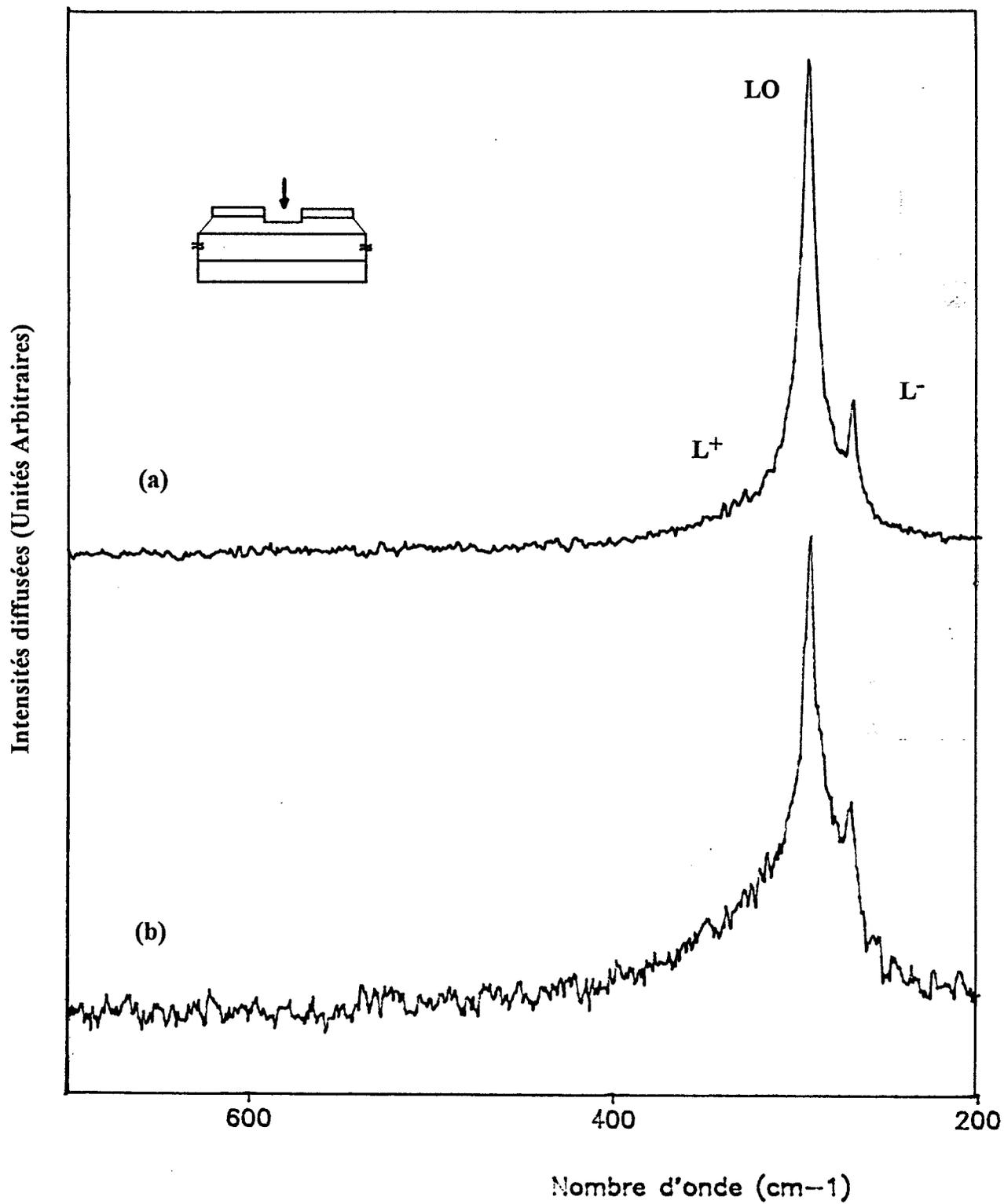


fig.IV.I.13 Spectres Raman: (a) surface photosensible du photoconducteur SN344 et (b) du matériau GaAs dopé n à $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

On remarque que, après attaque plasma de la couche de nitrure de silicium, le mode LO non écranté apparaît toujours à la même fréquence 293 cm^{-1} . Cependant la raie Raman observée dans la partie haute fréquence attribuée au mode couplé plasmon-phonon L^+ s'est déplacée légèrement vers les basses fréquences si on la compare à celle observée dans le cas du matériau GaAs en volume dopé n à $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. On observe aussi une diminution de l'intensité relative du mode L^- par rapport à celle du mode LO. Ces deux modifications peuvent être reliées à une diminution de la valeur du dopage. Par ailleurs, un faible élargissement du mode L^+ a été également observé en relation avec une légère diminution de la mobilité des électrons causée par la gravure plasma du nitrure de silicium.

IV.I.3 PERFORMANCES ELECTRIQUES DES PHOTOCONDUCTEURS ET CORRELATION AVEC LA CARACTERISATION RAMAN

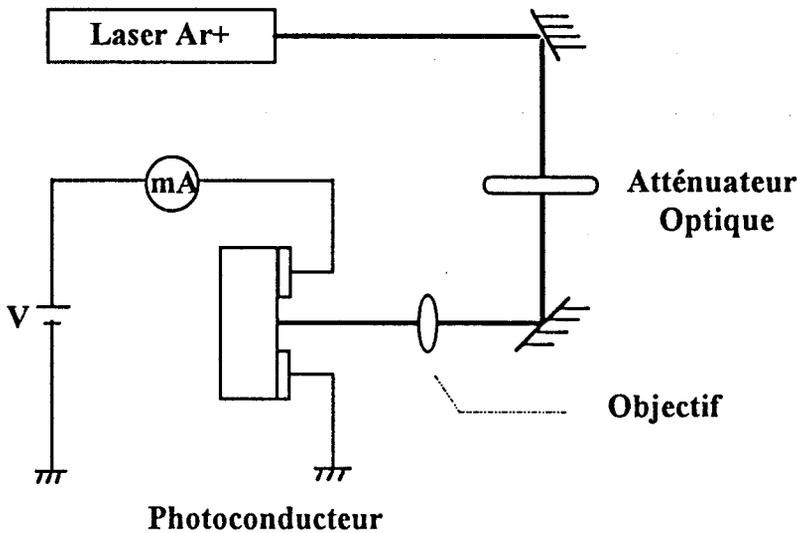
Les performances électriques des photoconducteurs sont données en termes de coefficient de réponse statique, et de durée de vie des paires électron-trou photocréées mesurée à partir des réponses impulsionnelles.

IV.I.3.1 Coefficient de réponse statique

Pour les photoconducteurs, le coefficient de réponse statique $R(0)$ est défini comme étant le rapport du courant photocréé I_{ph} à la puissance lumineuse incidente P . Cette caractéristique électrique est mesurée en éclairage continu et s'exprime par:

$$R(0) \approx \frac{I_{ph}}{P} \quad (IV.I.1)$$

Sur la figure IV.I.14 est présenté le banc de mesure utilisé dans lequel la puissance lumineuse est fixée à l'aide de filtres optiques.



IV.I.14 Banc de caractérisation en éclairage continu

Les variations des coefficients de réponse statique en fonction de la puissance lumineuse incidente pour les trois photoconducteurs SN353, AN344 et SN344 sous une tension de polarisation continue de 2 volts sont reportées figure IV.I.15.

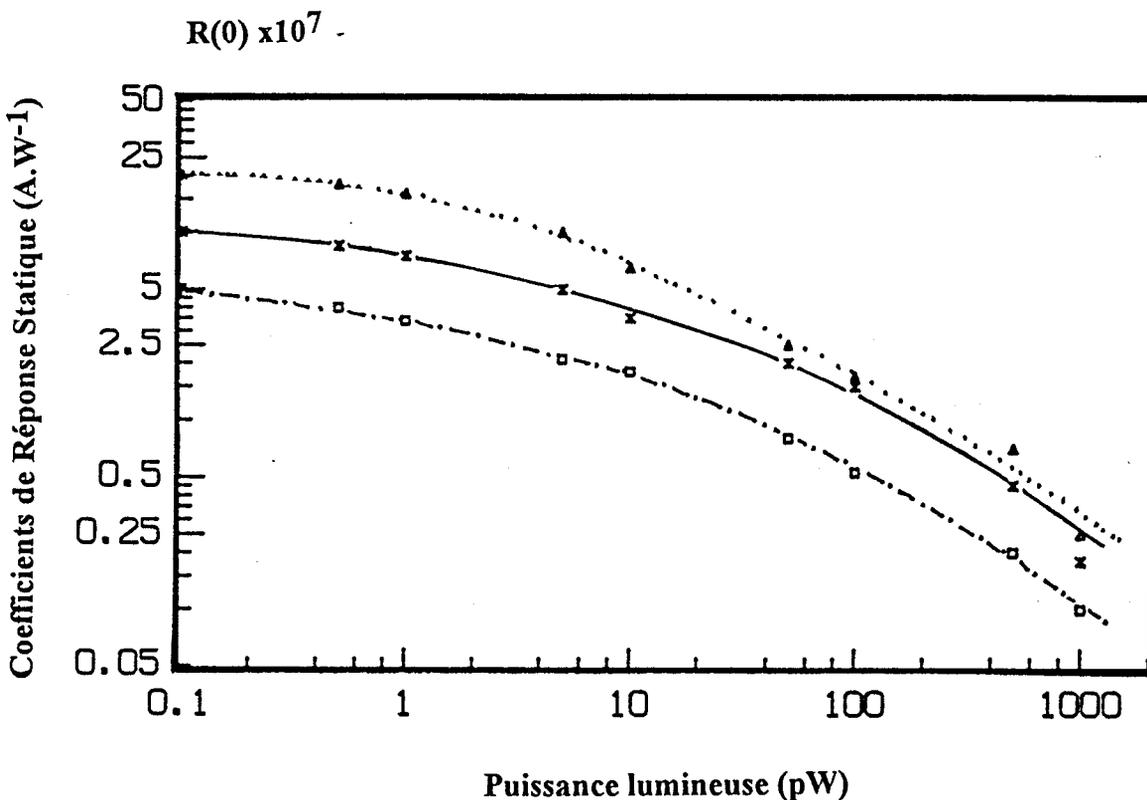


fig IV.I.15. Coefficients de réponse statique en fonction de la puissance lumineuse: Δ photoconducteur SN353, x photoconducteur AN344 et \square photoconducteur SN344. La tension de polarisation $V=2$ Volts.

On constate d'après les courbes relevées que:

- pour des puissances lumineuses faibles, les valeurs des coefficients de réponse statique sont très élevées de l'ordre de 10^6 à 10^7 A/W
- les coefficients de réponse statique diminuent lorsqu'on augmente la puissance lumineuse.

Pour une meilleure interprétation des résultats obtenus, il est utile de rappeler l'expression théorique du coefficient de réponse statique $R(0)$ [6]:

$$R(0) = \frac{\tau_v}{\tau_t} \frac{q}{h\nu} \quad (\text{IV.I.2})$$

où τ_t est le temps de transit des électrons, τ_v la durée de vie des paires électron-trou, ν la fréquence de la lumière incidente et q et h sont respectivement la charge de l'électron et la constante de Planck.

Les résultats obtenus figure IV.I.15 sur les réponses statiques peuvent être interprétés aisément à partir de l'hypothèse d'un phénomène de piégeage des trous photocréés. Nous avons vu que dans le cas du semiconducteur GaAs dopé n, la structure de bande au voisinage de la surface est caractérisé par une courbure très prononcée (chapitre II, figure II.12). Il en résulte à la fois une zone désertée d'électrons et un phénomène de piégeage des trous dans le puits de potentiel correspondant, entraînant une séparation spatiale des trous et des électrons.

Dans le cas des puissances lumineuses très faibles, on peut considérer que l'ensemble des trous photocréés est piégé à la surface et dans ces conditions la durée de vie des paires électron-trou photocréées est longue. Ceci explique les valeurs très élevées du coefficient de réponse statique observées.

Si au contraire les puissances lumineuses sont élevées, tous les trous photocréés ne sont plus piégés en surface. En effet, on peut considérer que les états de surface sont saturés par les trous, ce qui permet à l'excédent de se recombiner avec les électrons libres dans le matériau. Dans ce cas, il n'y a plus de séparation spatiale de l'ensemble des trous et des

électrons photocréés ce qui entraîne une diminution de la durée de vie des paires électron-trou photocréées et par conséquent la diminution du coefficient de réponse statique.

IV.I.3.2 Durée de vie des paires électron-trou photocréées

L'équipement expérimental utilisé pour la mesure des durées de vie met en jeu une source d'éclairage impulsionnel. Il est schématisé figure IV.I.16.

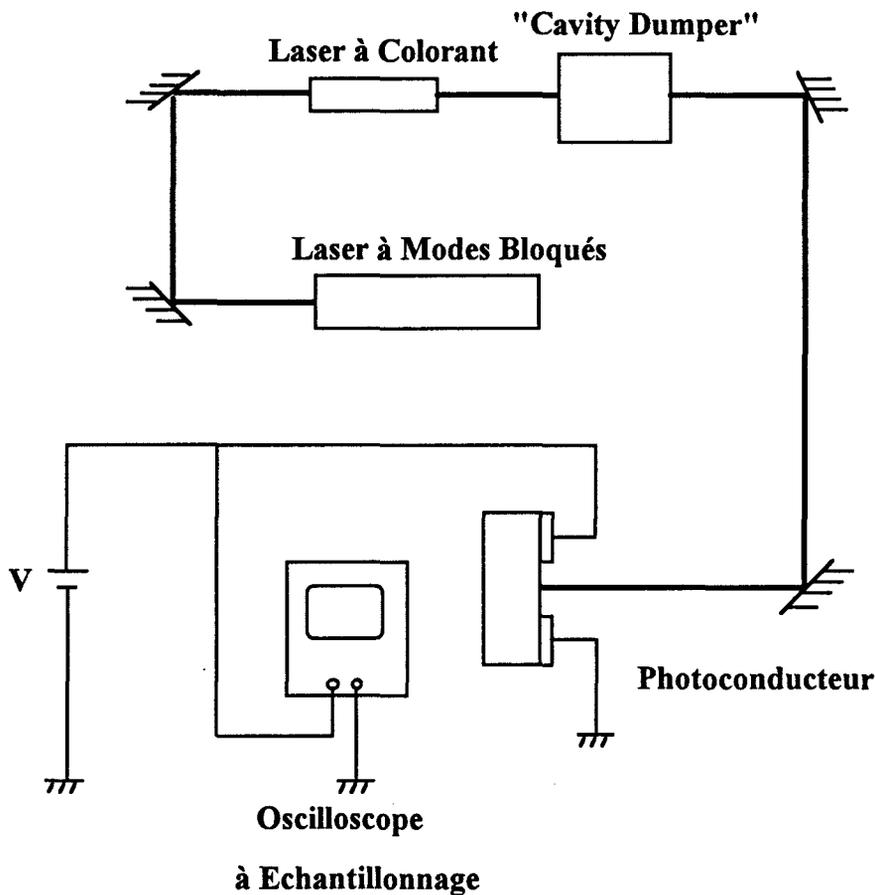


fig IV.I.16 Banc d'éclairage impulsionnel

Il est constitué:

- d'un laser Argon qui fonctionne en modes bloqués fournissant des impulsions lumineuses à la longueur d'onde $\lambda=514.5$ nm d'une durée comprise entre 150 et 200 ps à la fréquence de répétition de 80 MHz.

- d'un laser à colorant pompé en synchronisme par le laser Argon à modes bloqués à la sortie duquel on obtient des impulsions d'une durée typique de l'ordre de 5 ps et de longueur d'onde comprise entre 540 nm et 650 nm. Leurs taux de répétition est piloté par un "Cavity Dumper". Il peut varier entre le coup par coup et 4 MHz.

La puissance lumineuse moyenne sortant du laser à colorant est de l'ordre de 30 mW à 800 KHz, la puissance crête et alors de 2.5 KW et varie en large proportion selon le taux de répétition choisi. L'éclairement sur l'échantillon est uniforme. La réponse du composant est visualisée sur un oscilloscope à échantillonnage. Pour pouvoir utiliser la pleine sensibilité de l'oscilloscope à échantillonnage, on s'affranchit de la composante continue liée au courant d'obscurité du photoconducteur par un Té de polarisation à large bande passante.

Les réponses impulsionnelles obtenues avec une puissance lumineuse incidente de 2 nW pour les trois photoconducteurs étudiés SN 353, AN344 et SN344 sont représentées sur la figures IV.I.17.

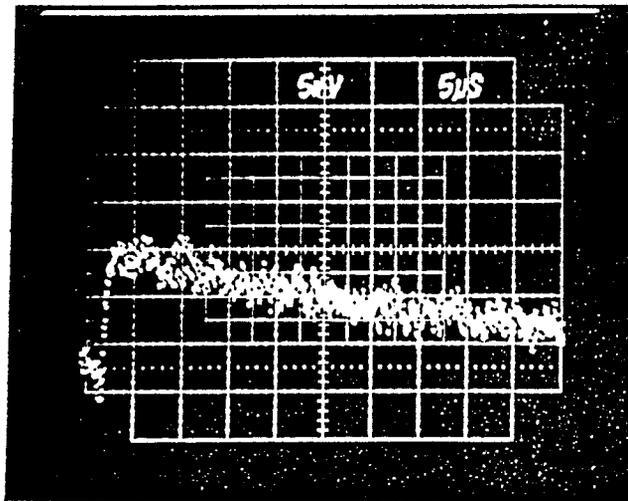
Les durées de vies déduites à partir de la décroissance temporelle des réponses impulsionnelles sont données dans le tableau IV.I.1.

Photoconducteurs	SN353	AN344	SN344
Durée de vie $\tau_v(\mu s)$	25	20	15

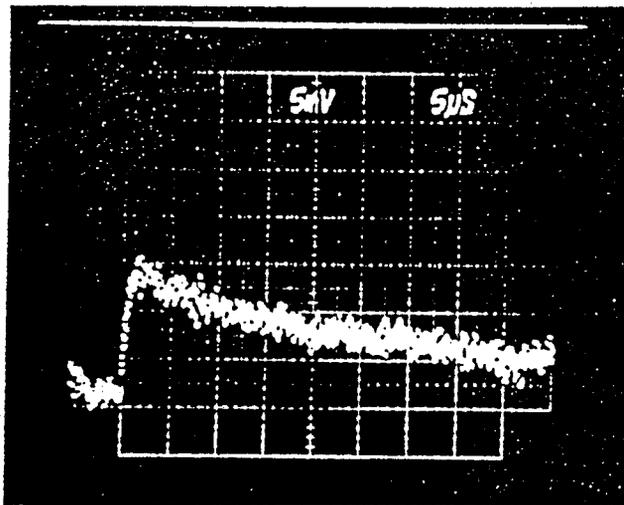
Tableau IV.I.1

IV.I.3.3 Corrélation des résultats

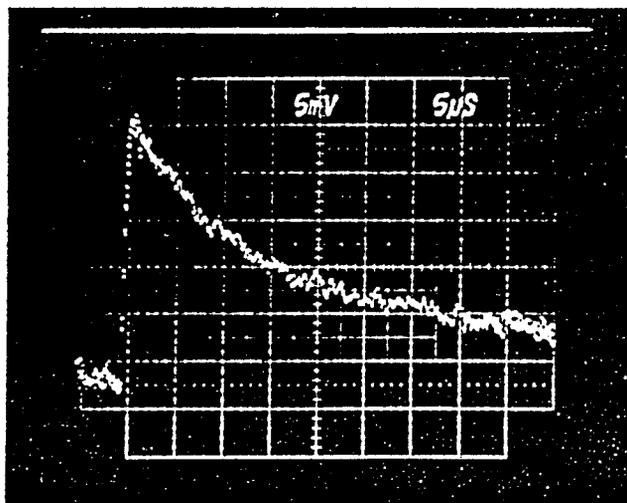
La corrélation des mesures électriques et des résultats Raman montre que les coefficients de réponse statique sont élevés pour les trois composants photoconducteurs SN353, AN344 et SN344. Cette observation indique qu'il n'y a pas de modification importante de la valeur du potentiel de surface sous les effets des processus utilisés pour réaliser les photoconducteurs. Néanmoins, le photoconducteur SN353 qui a subi un seul processus technologique, celui d'une gravure chimique, présente les meilleures performances électriques.



SN 353



AN 344



SN 344

fig IV.I.17 Réponses impulsionnelles: (a) photoconducteur SN353, (b) photoconducteur AN344 et (c) photoconducteur SN344.

Les caractéristiques observées sur les spectres Raman de la surface photosensible du photoconducteur AN344 ont été interprétées en termes de diminution du potentiel de surface et d'existence d'une contrainte extensive à l'interface du GaAs et du dépôt de nitrure de silicium. Sachant le rôle important joué par le potentiel de surface sur la durée de vie des paires électron-trou photocréées, la diminution du potentiel de surface peut expliquer les valeurs plus faibles du coefficient de réponse statique observées pour ce photoconducteur. De plus, la valeur de durée de vie plus faible (20 μ s) obtenue à partir des réponses impulsionnelles est en accord avec l'interprétation donnée ci-dessus.

Enfin, les spectres relevés à partir de l'analyse Raman de la surface photosensible du photoconducteur SN344 ont montré un élargissement et un déplacement vers les basses fréquences du mode couplé L^+ que nous avons relié à une diminution à la fois de la mobilité des électrons et du dopage. Cette interprétation est en accord avec les faibles valeurs du coefficient de réponse statique obtenues pour cette structure SN344. En effet, la diminution de la mobilité des électrons entraîne une augmentation de leur temps de transit dans la structure, et par conséquent une diminution du coefficient de réponse statique $R(0)$. Par ailleurs, la légère diminution de la valeur du dopage, qui a un effet sur la courbure de bande au voisinage de la surface donc sur le puits de potentiel qui piège les trous photocréés, engendre quant à elle une diminution de la durée de vie mise en évidence également à partir de la réponse impulsionnelle puisque nous avons relevé une valeur de durée de vie de 15 μ s.

En conclusion, les résultats de caractérisation des structures par spectrométrie Raman reflètent les performances électriques mesurées sur les composants.

IV.II APPLICATION A L'ETUDE DU TRANSISTOR "TEGFET" EN FONCTIONNEMENT

IV.II.1 PRESENTATION DU "TEGFET"

La structure de base du TEGFET (Two Electron Gaz Field Effect Transistor) GaAlAs/GaAs est présentée figure IV.II.1

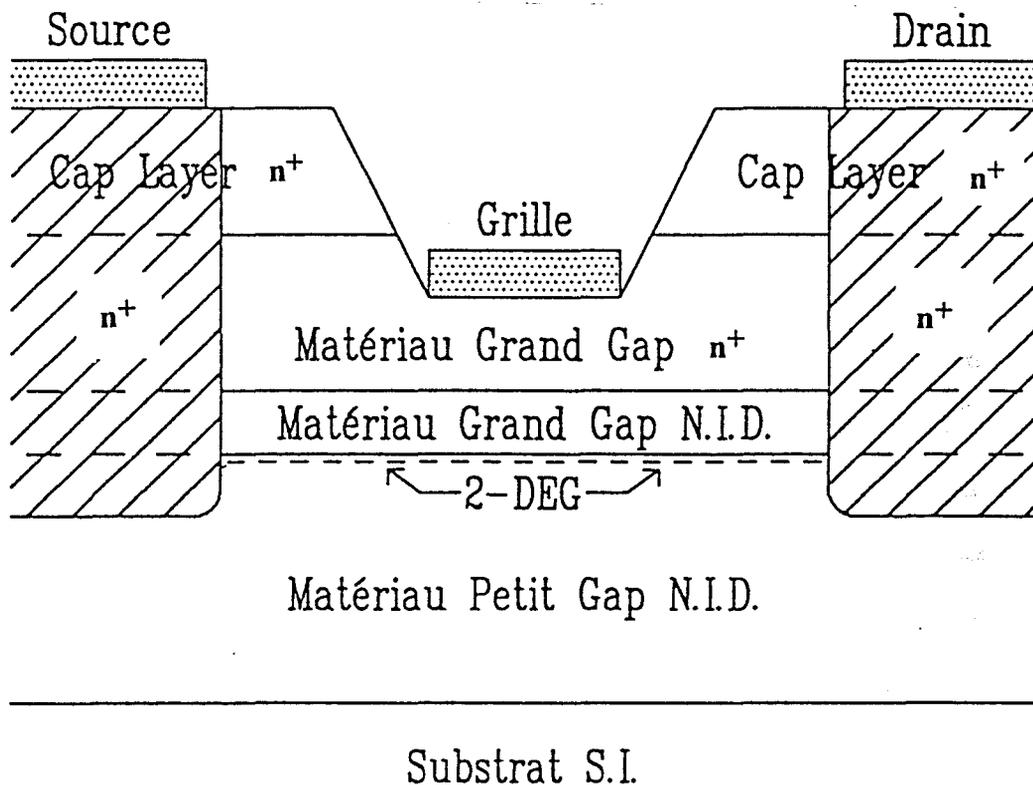


fig IV.II.1 Structure de base du TEGFET

Elle est constituée essentiellement de deux matériaux de nature différente ayant des paramètres de maille quasiment identiques, et de trois contacts métalliques qui permettent de contrôler le courant circulant dans la structure.

La couche superficielle très fortement dopée de GaAs sert à la fabrication de deux contacts ohmiques source et drain. Elle permet de réduire les résistances d'accès et d'améliorer les résistances de contacts.

La couche de matériau à grand gap GaAlAs dopée n 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 gravure de la couche épitaxiée GaAs dopée n^+ . On trouve ensuite une couche de matériau à grand gap non intentionnellement dopée 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 GaAs NID 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 dont l'épaisseur est généralement choisie de façon à pouvoir réaliser les gravures chimiques des mésas d'isolement jusqu'au substrat semi-isolant.

Le principe de fonctionnement du TEGFET 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 semiconducteur, et donc au courant entre la source et le drain.

Dans le cas du TEGFET, 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 de valeurs discrètes. Les électrons qui transfèrent du matériau à grand gap vers celui à petit gap s'accumulent dans le puits. Pour un dopage de 10^{18} cm^{-3} dans le matériau à grand gap GaAlAs cette largeur est de l'ordre de 10 nm. Le mouvement des électrons dans ce puits 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 déserrer totalement la couche supérieure par le potentiel de grille. Ainsi, la commande de grille agit directement sur les porteurs accumulés à l'interface. En vue d'améliorer les performances des TEGFET, il convient d'utiliser des structures à grille courte, associées à des matériaux présentant de bonnes mobilités, tel que GaAs, de façon à réduire le temps de transit entre la source et le drain.

IV.II.2 REALISATION TECHNOLOGIQUE

Dans le but de comparer les effets des processus technologiques sur les performances des TEGFET nous avons réalisé deux types de transistors pour lesquels les recess de grille ont été effectués soit par gravure chimique basique soit par gravure plasma.

Tout d'abord, nous avons réalisé deux séries d'échelles de résistances de distances interélectrodes de $3\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$. Cette série a été destinée à la caractérisation Raman des recess. Sur l'autre série, nous avons déposé une grille semi-transparente en titane dans le recess de $20\mu\text{m}$. Afin d'obtenir un transistor "Jumbo" de dimensions suffisantes pour effectuer son analyse par spectrométrie Raman. Sur la même série d'échelles nous avons aussi déposé une grille de $0.3\mu\text{m}$ de longueur dans le recess le plus étroit ($3\mu\text{m}$) pour avoir un transistor destiné aux mesures des caractéristiques électriques nécessaires lors du processus technologique.

Ensuite, nous avons réalisé des transistors "en cascade" à grille courte destinés aux mesures des performances électriques en hyperfréquences. Cette deuxième étape n'a malheureusement pas abouti à la réalisation de composants présentant les performances attendues pour des raisons qui seront exposées par la suite. Néanmoins, la réussite de la

première étape consistant à réaliser des transistors "Jumbo" nous a permis de les caractériser par spectrométrie Raman et d'établir une corrélation entre les informations Raman et leurs caractéristiques électriques.

IV.II.2.1 Echelles de résistances et transistors à grille longue et courte

Les étapes technologiques sont effectuées sur la structure épitaxiée (référence 930415) dont le schéma est représenté figure IV.II.2.

GaAs n ⁺ 3.10 ¹⁸ cm ⁻³	100 nm
Ga _{1-x} Al _x As x=0.2 n 10 ¹⁸ cm ⁻³	40 nm
Ga _{1-x} Al _x As x=0.2 NID	2 nm
GaAs	NID
GaAs	500 nm
GaAs	SI

fig IV.II.2 Structure de l'épitaxie pour TEGFET (référence 930415)

Les échelles de résistances sont constituées d'une suite de quatre éléments. L'espacement des contacts ohmiques varie de 3 μm à 20 μm. Les différentes phases du processus technologique sont les suivantes:

Mésa

Il s'agit d'une gravure des couches actives de façon à accéder au substrat semi-isolant pour isoler électriquement les unes des autres les échelles de résistances. L'isolation par méssa utilise une solution chimique basique NH₄OH/H₂O₂/H₂O. La profondeur de gravure est de 250 nm. Le méssa se trouve alors dans la couche de GaAs NID.

Contacts ohmiques

Ils sont fabriqués par un dépôt de Ni(2 nm)/AuGe(150 nm)/Ni(50 nm) après décapage de la surface par les ions argon. Les contacts sont recuits 40 secondes à 420 °C.

Recess

La réalisation des recess a été effectuée selon deux processus différents. Un par attaque chimique basique $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et l'autre par attaque plasma de la couche GaAs n^+ . Les conditions de gravure ont été déjà précisées au chapitre III.

Gravure plasma

La réalisation des recess par attaque plasma GIR a été effectuée en trois étapes. Une première étape qui consiste à déposer une couche de nitrure de silicium par plasma "PECVD", d'une épaisseur de 80 nm. La deuxième étape consiste à réaliser des ouvertures de grille dans le nitrure par utilisation d'un masqueur électronique et en effectuant une gravure ionique réactive à l'aide du gaz réactif CF_4 . Enfin, on effectue une gravure sélective par plasma RIE en présence du gaz réactif le Fréon 12. Le résultat de cette gravure est la réalisation d'un recess permettant le dépôt de la grille. L'épaisseur attaquée est d'environ 100 nm.

Gravure chimique

Une fois les ouvertures de grille dans le nitrure effectuées comme précédemment, on réalise une gravure chimique en utilisant la solution basique 1: NH_4OH /1: H_2O_2 /200: H_2O , et puisque cette solution n'est pas sélective pour une hétérostructure GaAs/GaAlAs, on contrôle l'épaisseur attaquée en prenant comme référence le courant de saturation mesuré lors de l'attaque plasma. L'épaisseur attaquée est de l'ordre de 100 nm.

Sur la figure IV.II.3 est présenté une photographie de l'échelle de résistances réalisée sur la plaquette.

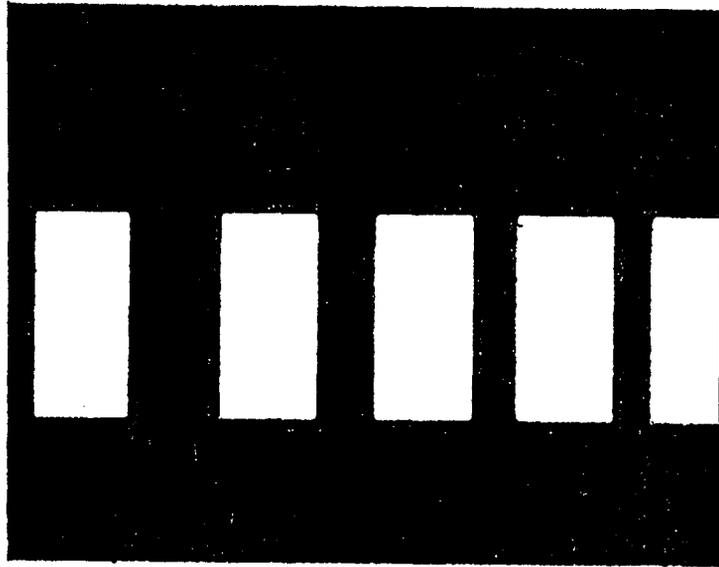


fig IV.II.3 Photographie de l'échelle de résistances en fin de processus

Contacts redresseurs semi-transparents des transistors à grille longue

Les contacts semi-transparents sont réalisés en vue de l'étude par spectrométrie Raman des composants finis en état de fonctionnement. La grille de longueur $5\ \mu\text{m}$ est déposée au centre du recess de $20\ \mu\text{m}$ réalisé par attaque plasma ou par attaque chimique. Elle est constituée de $15\ \text{nm}$ de titane recuit à $300\ ^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes sous atmosphère d'azote hydrogéné.

Contacts redresseurs classiques des transistors à grille courte

Ils sont destinés à la caractérisation électrique des composants. En effet, la grille transparente à canal très large ne peut donner que de médiocres performances électriques. La grille de longueur $0.3\ \mu\text{m}$ est placée entre les plots séparés de $3\ \mu\text{m}$ de l'échelle de résistances, et ceci pour les deux types de recess réalisés par attaque plasma et chimique. L'alliage utilisé est Ti/Pt/Au ($50\ \text{nm}/25\ \text{nm}/300\ \text{nm}$) déposé après décapage par des ions argon. Le recuit de $300\ ^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes est effectué sous atmosphère d'azote hydrogéné afin d'allier les contacts.

Plots d'épaissement

Avant de réaliser les plots d'épaissement, on a enlevé par gravure ionique réactive le nitrure se trouvant sur les contacts ohmiques. Ensuite on a déposé des épaisseurs de 80 nm de titane et 300 nm d'or afin de permettre le câblage éventuel des échelles.

La figure IV.II.4 représente une photographie du transistor "Jumbo" et du transistor à grille courte réalisés sur l'échelle de résistances.

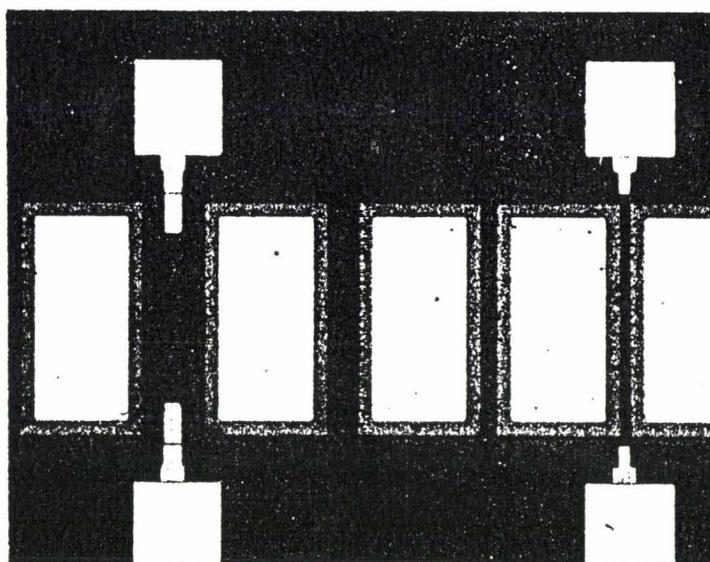


fig IV.II.4 Photographie des transistors à grille longue et à grille courte réalisés respectivement sur les recess $20\ \mu\text{m}$ et $3\ \mu\text{m}$

IV.II.2.2 Transistors à grille courte en cascade

La réalisation des transistors à grille courte en cascade est utile pour la caractérisation en hyperfréquences. Les étapes technologiques de fabrication de ces composants sur la couche épitaxiée (référence 930415) sont les mêmes que celles de la réalisation décrite précédemment des transistors de longueur de grille $0.3\ \mu\text{m}$. Toutefois le contact redresseur est une grille en T. La figure IV.II.5 représente une photographie de ces transistors.

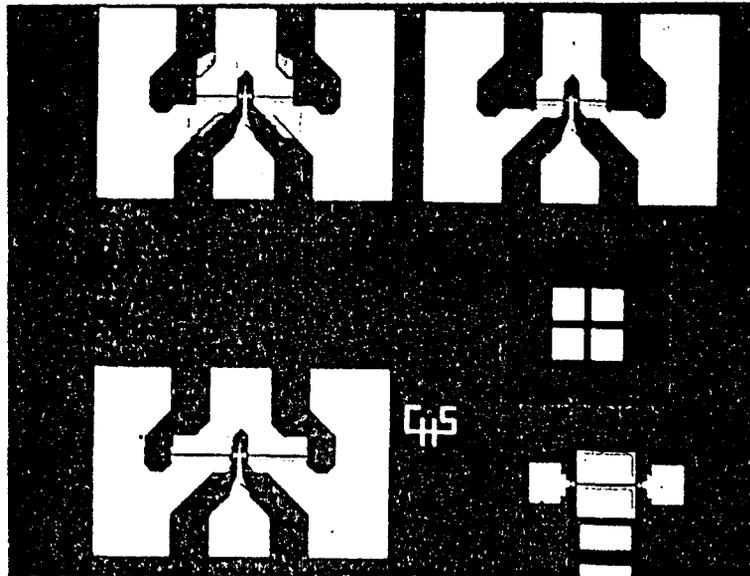
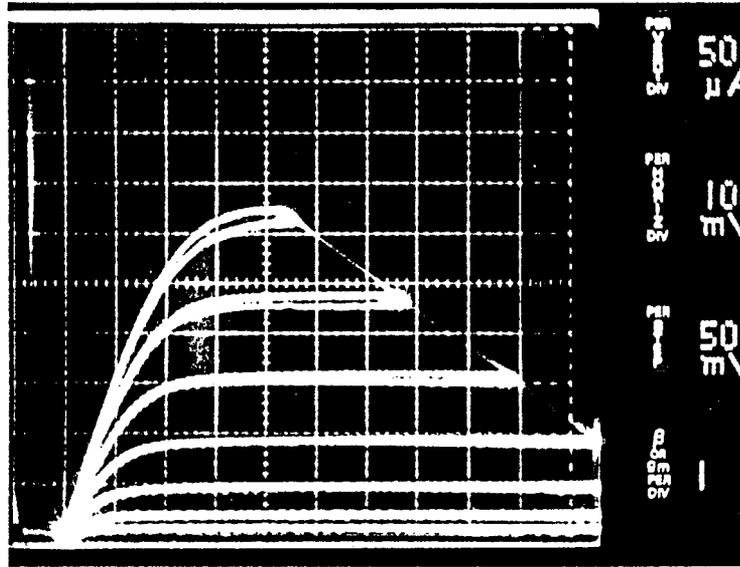


fig IV.II.5 Transistors à grille courte en cascade

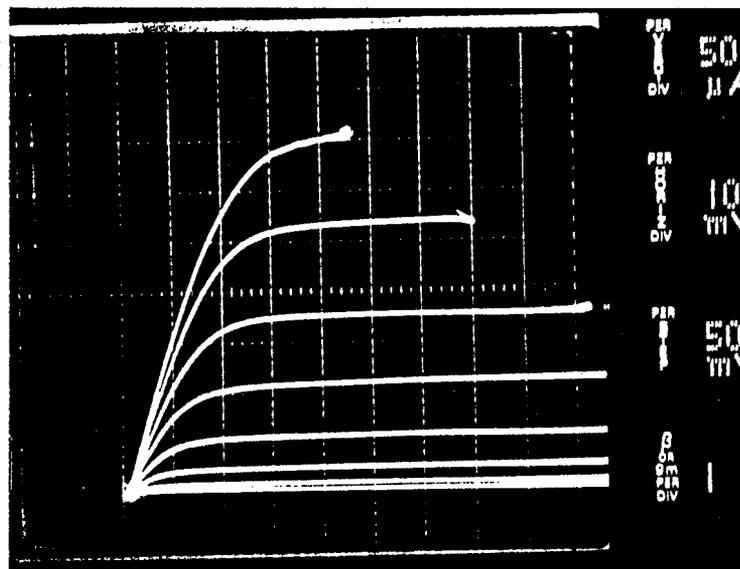
IV.II.2.3 Caractérisation électrique des composants

Les composants ainsi réalisés sont caractérisés sous pointes en régime statique. Les transistors ayant des grilles de $0.3 \mu\text{m}$ déposées dans des recess de $3 \mu\text{m}$ n'ont pas fonctionné correctement. Les mauvaises performances de ces transistors ont pu être expliquées à partir des spectres Raman. L'analyse de ces derniers a en effet montré que le matériau GaAs dopé constituant la couche superficielle de l'épitaxie n'a pas été enlevé correctement dans les recess de $3 \mu\text{m}$ lors des gravures chimique et plasma. Les contacts redresseurs de grille ont donc été déposés sur une couche de GaAs de dopage trop élevée. Contrairement aux transistors précédents, les transistors "Jumbo" pour lesquels la grille est déposée dans un recess de $20 \mu\text{m}$ fonctionnent correctement. Les caractéristiques statiques $I_{ds}(V_{ds}, V_{gs})$ relevées sur ces transistors sont présentées figure IV.II.6.

Ces caractéristiques représentent les variations du courant I_{ds} entre la source et le drain en fonction des tensions V_{ds} et V_{gs} appliquées entre source et drain et source et grille. Malgré des courants I_{ds} faibles, on observe un bon "pincement" du transistor lorsqu'on applique une tension grille source négative. Les performances des deux types de transistors dont les recess de grille sont réalisés soit par gravure chimique soit par gravure



(a)



(b)

fig IV.II.6 Caractéristiques en inverse $I_{DS}(V_{DS}, V_{GS})$ relevées sur le transistor "Jumbo" dont le recess est réalisé par: (a) gravure chimique et (b) gravure plasma.

plasma sont quasiment identiques. Pour $V_{gs}=0$ V, les courants de saturation sont voisins de 350 μ A. Les transconductances sont d'environ 25 mS/mm. Les faibles valeurs des courants drain source I_{ds} peuvent être liées aux dimensions importantes du transistor et en particulier à l'importance des résistances d'accès.

IV.II.3 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 d'un spectromètre Raman DILOR XY multicanal possédant une détection CCD refroidie à l'azote liquide. Cette dernière présente une grande sensibilité et un très faible bruit interne. Par ailleurs, on utilise la radiation $\lambda=514.5$ nm permettant d'avoir une profondeur de pénétration de la lumière incidente de l'ordre de 100 nm. Selon les règles de sélection, la configuration de polarisation choisie $x(yz)\bar{x}$ permet d'observer seulement le mode phonon LO, et les modes couplés plasmon-phonon si le matériau est dopé. Afin d'éviter tout phénomène d'échauffement excessif, la puissance laser arrivant sur l'échantillon est limitée à 3 mW. L'objectif de microscope utilisé présente une grande frontale et un grossissement $\times 80$. L'acquisition du signal Raman se fait en une accumulation unique de 300 secondes.

IV.II.3.1 Spectres des matériaux en volume

Afin de mieux comprendre les spectres Raman des hétérostructures processées, il est utile de connaître les signatures Raman relevées dans les mêmes conditions expérimentales, des différents matériaux qui les composent. Sur la figure IV.II.7 sont présentés les spectres des épitaxies épaisses de GaAs NID et dopé de type n à 3.10^{18} cm^{-3} et de $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ NID et dopé de type n à 10^{18} cm^{-3} , relevés avec le spectromètre DILOR XY équipé de la détection CCD. Ces spectres ont les mêmes caractéristiques que ceux présentés dans le chapitre III, paragraphe III.3.1.

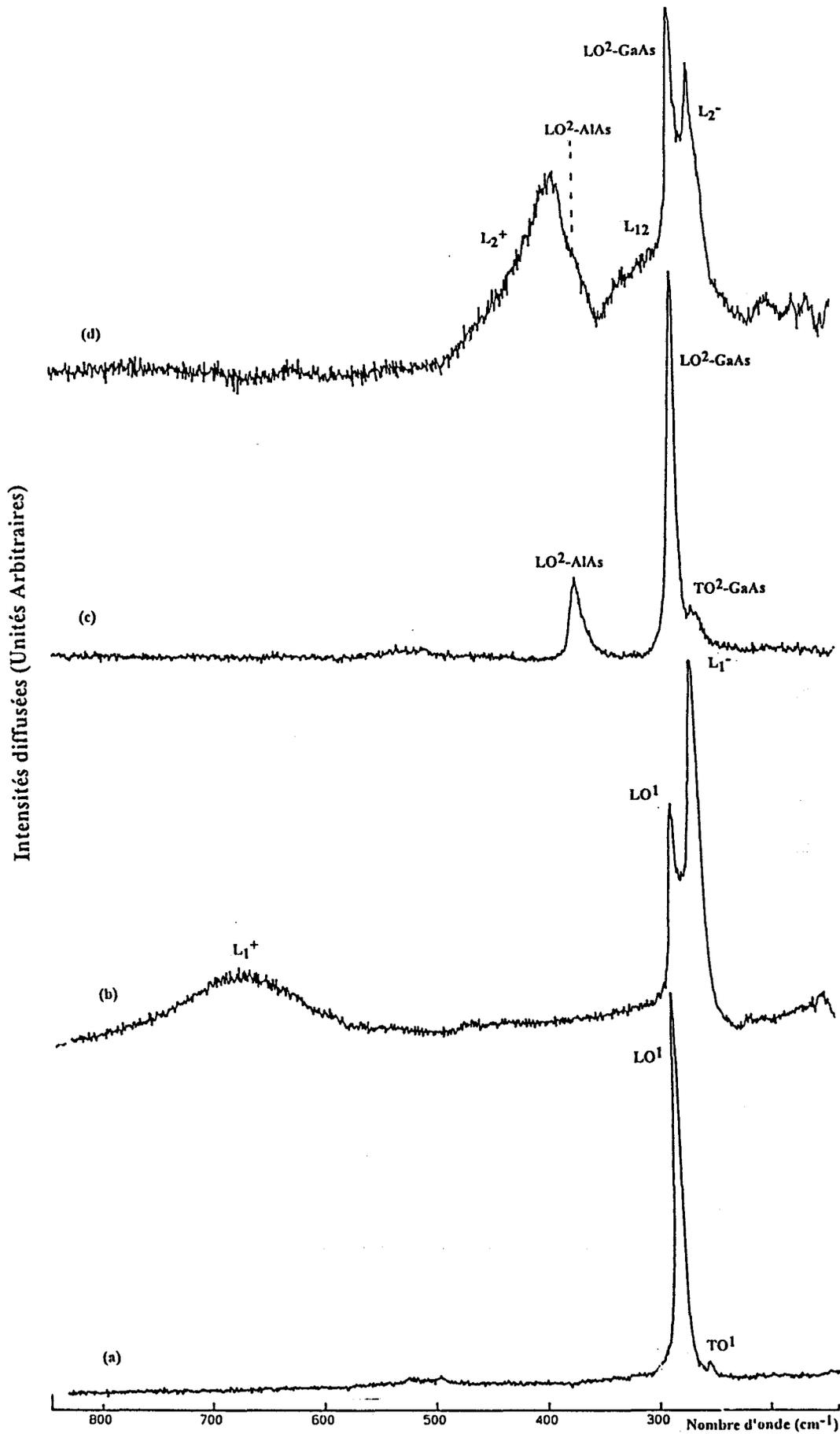


fig IV.II.7 Spectres des épitaxies épaisses de: (a) GaAs NID, (b) GaAs dopé n à $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (c) Ga_{0.8}Al_{0.2}As NID et (d) Ga_{0.8}Al_{0.2}As dopé n à 10^{18} cm^{-3} .

IV.II.3.2 Caractérisation de l'épitaxie non processée

Sur la figure IV.II.8 est présenté le spectre Raman de la structure épitaxiée (référence 930415) non processée. On observe des raies caractéristiques d'un matériau GaAs dopé n^+ . En effet, on remarque la présence d'un mode phonon LO^1 à la fréquence 293 cm^{-1} dû à la présence d'une zone déserte en surface et deux modes couplés plasmon-phonon L_1^- et L_1^+ de fréquences 269 cm^{-1} et 677 cm^{-1} . La valeur du dopage calculée à partir de la fréquence du mode L_1^+ permet de l'estimer à $3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

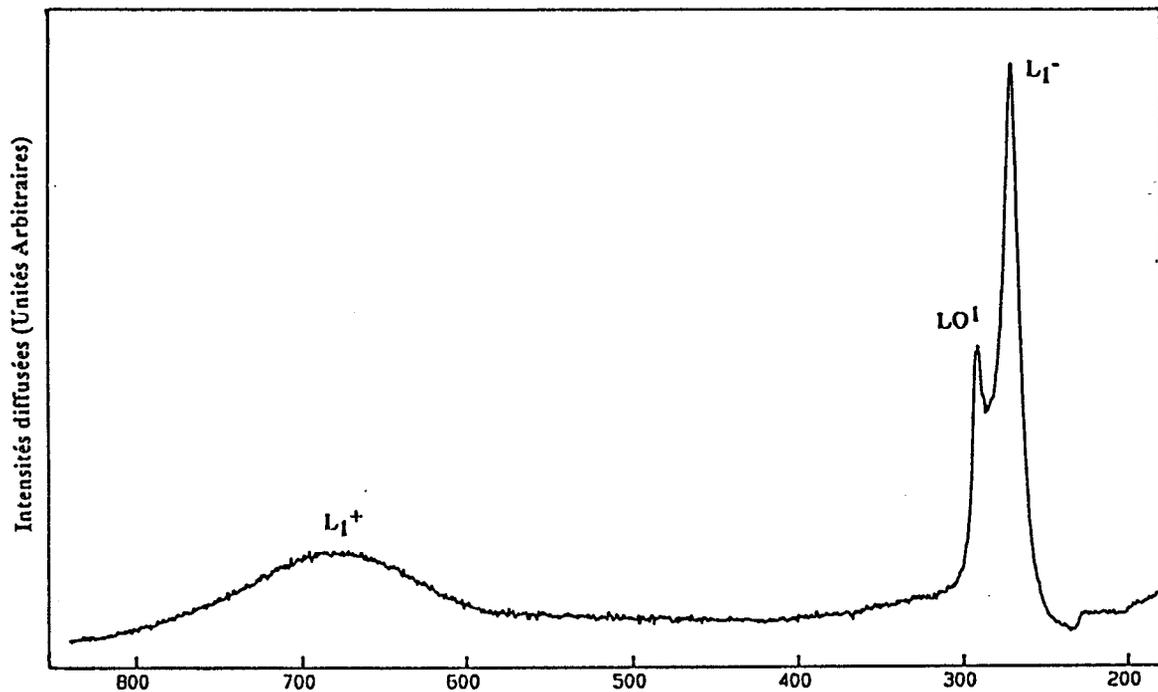


fig IV.II.8 Spectre Raman de la structure (référence 930415) non processée

IV.II.3.3 Caractérisation des recess des échelles de résistances

Echelle de résistances réalisée par gravure chimique

Sur la figure IV.II.9 sont présentés les spectres Raman relevés au centre des recess de 3 μm et de 20 μm de l'échelle de résistances.

L'analyse du spectre Raman relevé dans le recess de 3 μm montre que la couche très dopée de GaAs n'a pas été enlevée par la gravure chimique effectuée. En effet, on observe les mêmes caractéristiques Raman que celles déjà décrites pour la structure non traitée (figure IV.II.8).

Par opposition, le spectre relevé dans le recess de 20 μm présente les mêmes caractéristiques que celui enregistré pour une gravure de 100 nm dans un recess réalisé sur la même structure épitaxiée (référence 910705). On observe les deux phonons LO^2 de fréquences 284 cm^{-1} et 370 cm^{-1} se rapportant aux modes de types GaAs et AlAs dans GaAlAs qui sont représentatifs de la désertion de porteurs libres dans la couche de $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ dopé n, et un mode de fréquence 293 cm^{-1} lié au phonon LO^1 de la couche de GaAs NID. De plus on retrouve aussi une raie de fréquence 269 cm^{-1} et un faible épaulement vers les hautes fréquences du phonon LO^1 . Ces deux raies se rapportent au couplage entre le plasmon et le phonon LO^1 du GaAs. Elles sont notées L_G^- et L_G^+ et sont représentatives de la couche d'accumulation du gaz 2D. Notons également la faible intensité du mode LO^1 par rapport à celle du mode L_G^- , ce qui confirme la présence d'électrons dans la couche de GaAs au niveau de l'interface avec le GaAlAs.

Echelle de résistances réalisée par gravure plasma

La figure IV.II.10 montre les spectres relevés dans les recess de 3 μm et de 20 μm après gravure plasma de la couche GaAs n^+ .

Le spectre relevé dans le recess de 3 μm montre qu'effectivement la gravure plasma n'a pas enlevé la couche de GaAs dopée n^+ . En effet, on remarque la similitude de ce spectre à celui obtenu après attaque chimique (figure IV.II.9). Par contre le spectre relevé

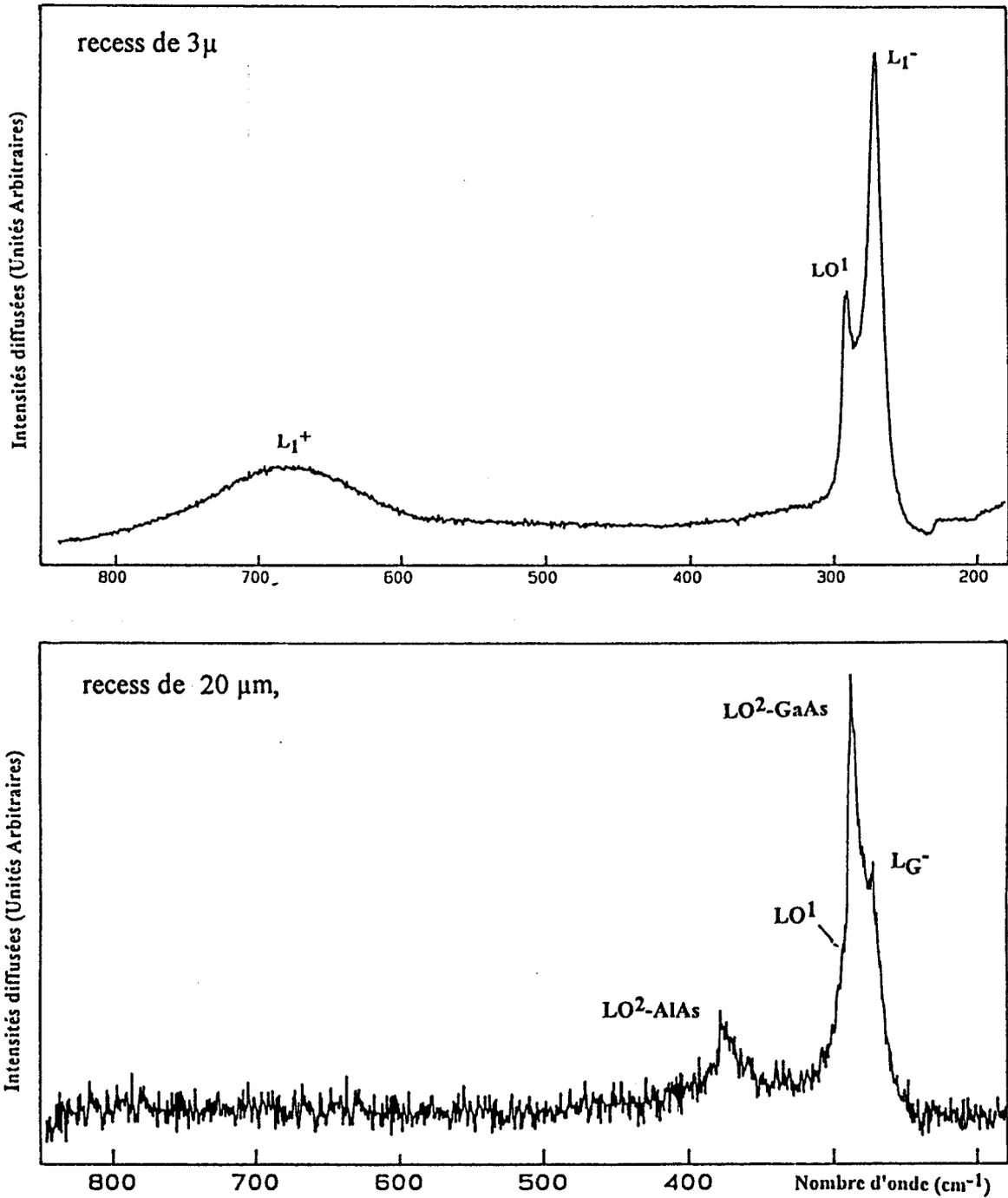


fig IV.II.9 Spectres Raman relevés dans les recess de 3μ et de 20 μm, réalisés par gravure chimique.

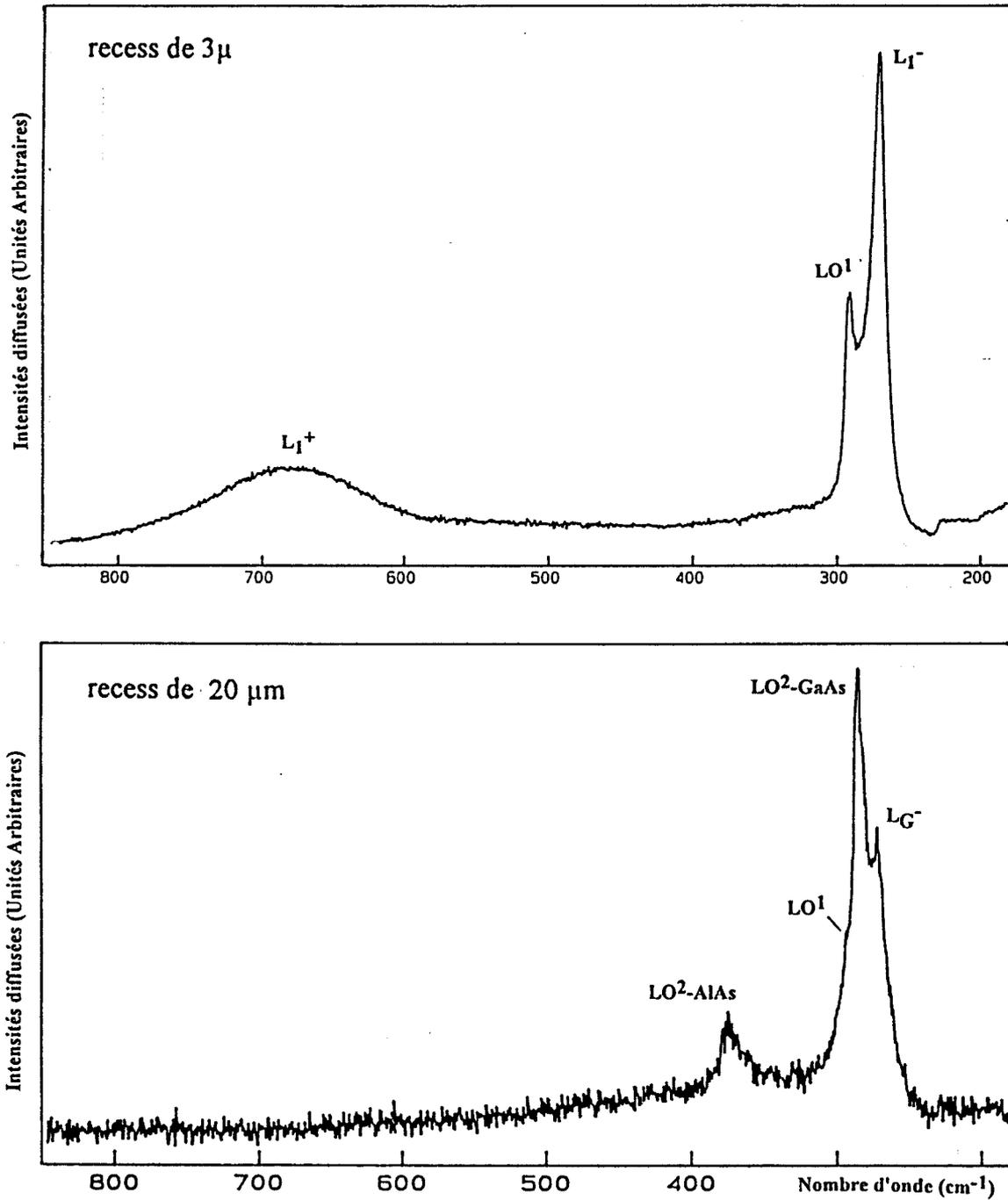


fig IV.II.10 Spectres Raman après gravure plasma relevés
dans les recess 3 μ et 20 μm.

dans le recess de 20 μm a la même allure que celle déjà observée dans le cas d'une gravure chimique pour une profondeur d'attaque de 100 nm.

En conclusion, on peut dire que quelle que soit le type d'attaque effectuée, le matériau GaAs dopé n à $3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ constituant la couche superficielle n'a pas été enlevé correctement dans les recess de 3 μm . On ne peut expliquer la raison pour laquelle la gravure plasma a échoué dans ces recess. Par contre dans le cas de la gravure chimique, ceci peut être dû aux vitesses d'attaques qui sont différentes selon les dimensions des recess. Ces résultats montrent donc la difficulté d'obtenir une bonne homogénéité entre des recess de dimensions différentes en utilisant les mêmes processus technologiques.

Toutefois, dans les recess de 20 μm la couche de matériau GaAs dopé n⁺ a été correctement enlevée quelque soit le mode de gravure utilisé et ce résultat est en parfait accord avec les performances statiques du transistor "Jumbo" reportées au paragraphe IV.II.2.

IV.II.3.4 Caractérisation par spectrométrie Raman d'un transistor en fonctionnement-Corrélation avec la modélisation électrique

La caractérisation par spectrométrie Raman des transistors à grille semi-transparente dont les recess ont été réalisés par attaque chimique ou plasma n'a pas montré de différences spectrales significatives. Pour simplifier la présentation et la discussion des résultats nous ne présentons dans ce chapitre que ceux relatifs aux transistors dont les recess de grille ont été réalisés par gravure plasma.

La caractérisation du transistor par effet Raman s'est effectuée en deux étapes. Après avoir étudié les effets du dépôt de grille, nous avons essayé de mettre en évidence l'influence d'une polarisation de grille 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 transistor "Jumbo" à grille transparente de longueur 5 μm déposée dans le recess de 20 μm réalisés sur la plaquette (référence 930415). Quelques transistors ont été

sélectionnés selon leur caractéristiques $I_{ds}(V_{ds}, V_{gs})$ mesurées sous pointes, puis sont montés dans des boîtiers BMH pour permettre leur polarisation par un générateur de tension continue réglable. Sur la figure IV.II.11 est présenté le banc de mesure utilisé pour analyser les transistors en fonctionnement.

Les résultats seront explicités à partir de la mesure du rapport des intensités LO^1 et LO^2 par rapport à celle du mode lié au couplage plasmon-phonon L_G^- . De façon plus précise, ces rapports quantifient la répartition des porteurs dans la structure et une augmentation de l'intensité des modes LO^1 ou LO^2 par rapport à L_G^- est représentative d'une désertion d'électrons.

Effet d'un dépôt de grille

Pour analyser les effets du contact redresseur de grille utilisé pour réaliser le transistor, nous avons enregistré les spectres Raman dans le recess de $20 \mu\text{m}$ sous la grille semi-transparente et comparé le spectre obtenu à celui enregistré dans le recess de $20 \mu\text{m}$ de l'échelle de résistances (figure IV.II.12).

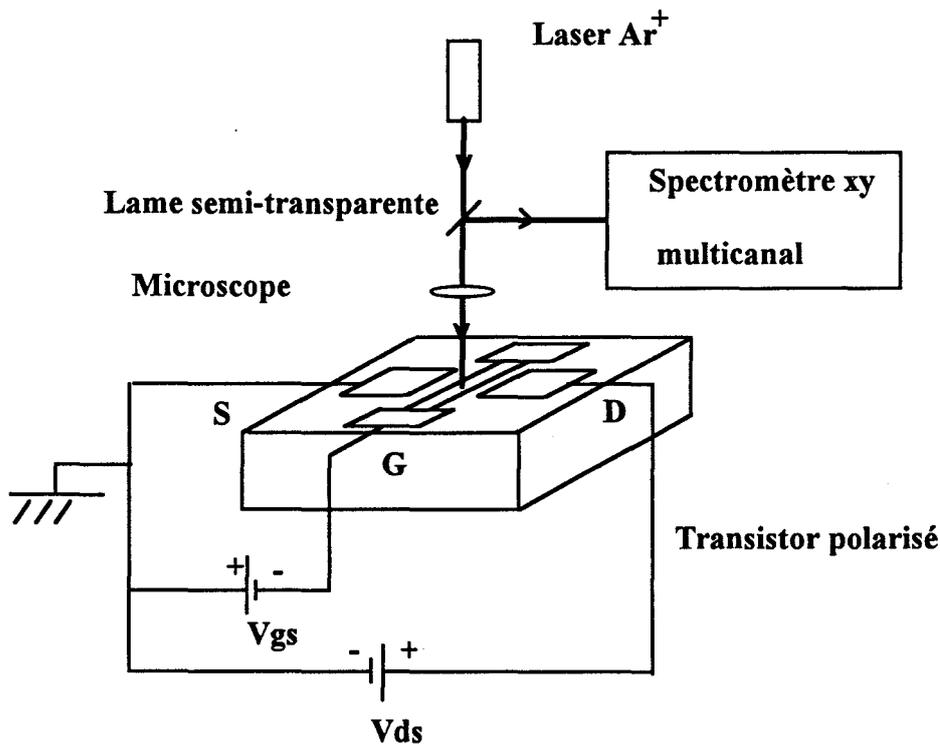


fig IV.II.11 Banc de mesure utilisé

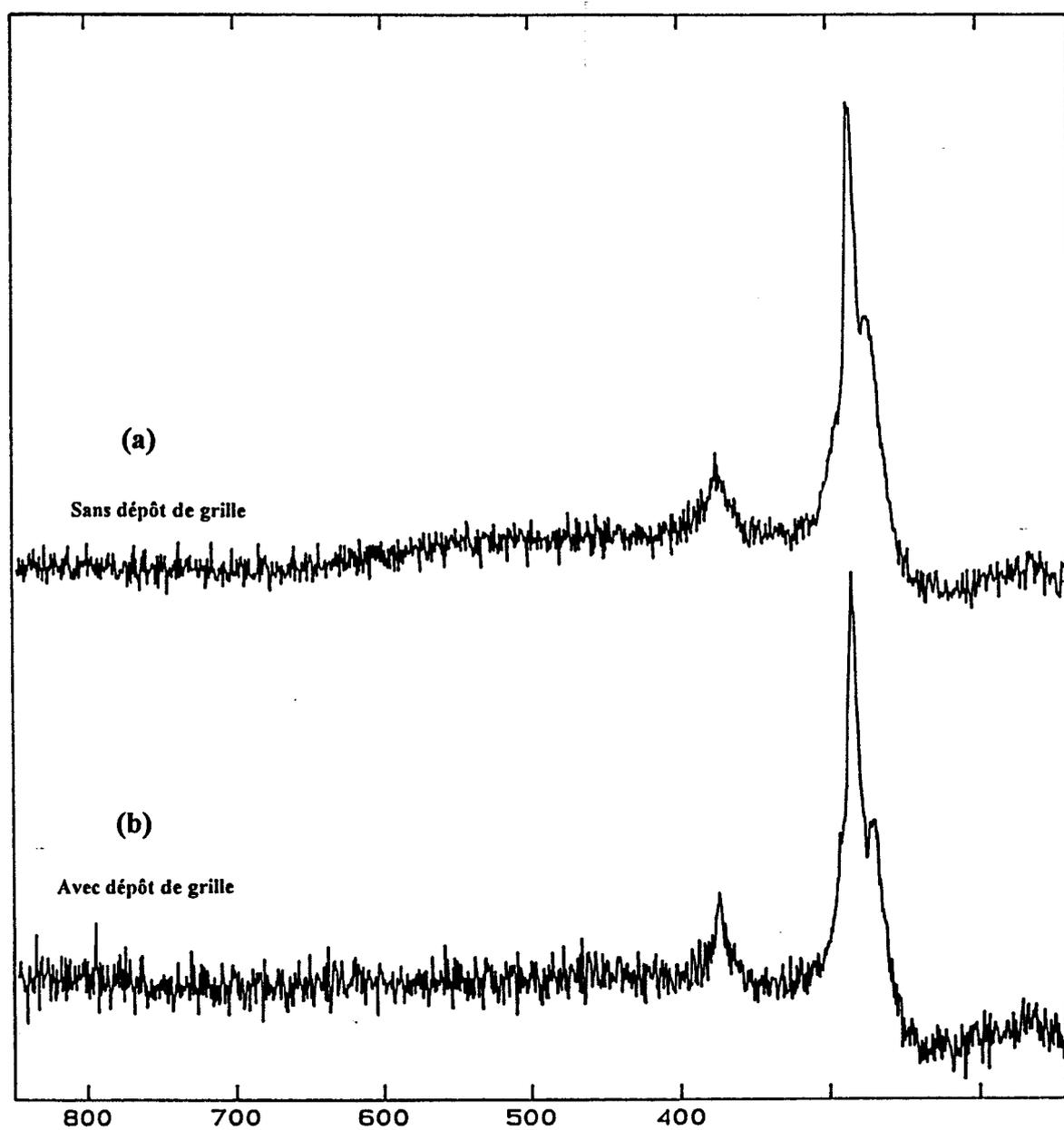


fig IV.II.12 Comparaison entre les spectres: (a) sans dépôt de titane et
(b) avec dépôt de titane

Les caractéristiques du spectre Raman enregistré dans l'échelle de résistance ont déjà été explicitées. Pour la compréhension des phénomènes on peut rappeler l'existence de deux raies de fréquences 284 cm^{-1} et 370 cm^{-1} correspondant aux phonons LO^2 de type GaAs et AlAs dans la couche GaAlAs. On observe également une raie située à 293 cm^{-1} représentant le mode phonon LO^1 de la couche de GaAs. Enfin on remarque aussi très nettement une raie de fréquence 269 cm^{-1} qui représente un mode couplé L_G^- lié à la présence des électrons dans la structure.

Le spectre Raman enregistré sous la grille semi-transparente réalisée en titane montre une sensible modification des intensités relatives du mode couplé L_G^- et du mode phonon LO^2 de type GaAs de la couche GaAlAs. La diminution de l'intensité du mode couplé L_G^- par rapport à celle du mode phonon LO^2 peut être expliquée par les effets de désertion du GaAlAs qui se trouvent accentués à cause du dépôt du contact Schottky.

Grille polarisée en inverse à $V_{ds}=0$

Le principe de fonctionnement des transistors à gaz d'électrons bidimensionnel est la modulation du courant drain-source par la 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 séries de spectres sont enregistrés en trois points différents 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 -0.6 V . La valeur de la tension de grille est choisie selon la caractéristique $I_{ds}(V_{ds}, V_{gs})$ du transistor présentée figure IV.II.6, la source étant reliée à la masse du générateur. Les spectres obtenus en ces différents points sont rassemblés figure IV.II.13.

On remarque du côté source et du côté drain que l'application d'une tension négative ne change pas l'allure du spectre. De façon plus précise les rapports d'intensités entre le mode couplé L_G^- et le mode phonon LO^1 de GaAs et LO^2 de type GaAs dans GaAlAs sont pratiquement constants sous l'effet de la polarisation électrique V_{gs} .

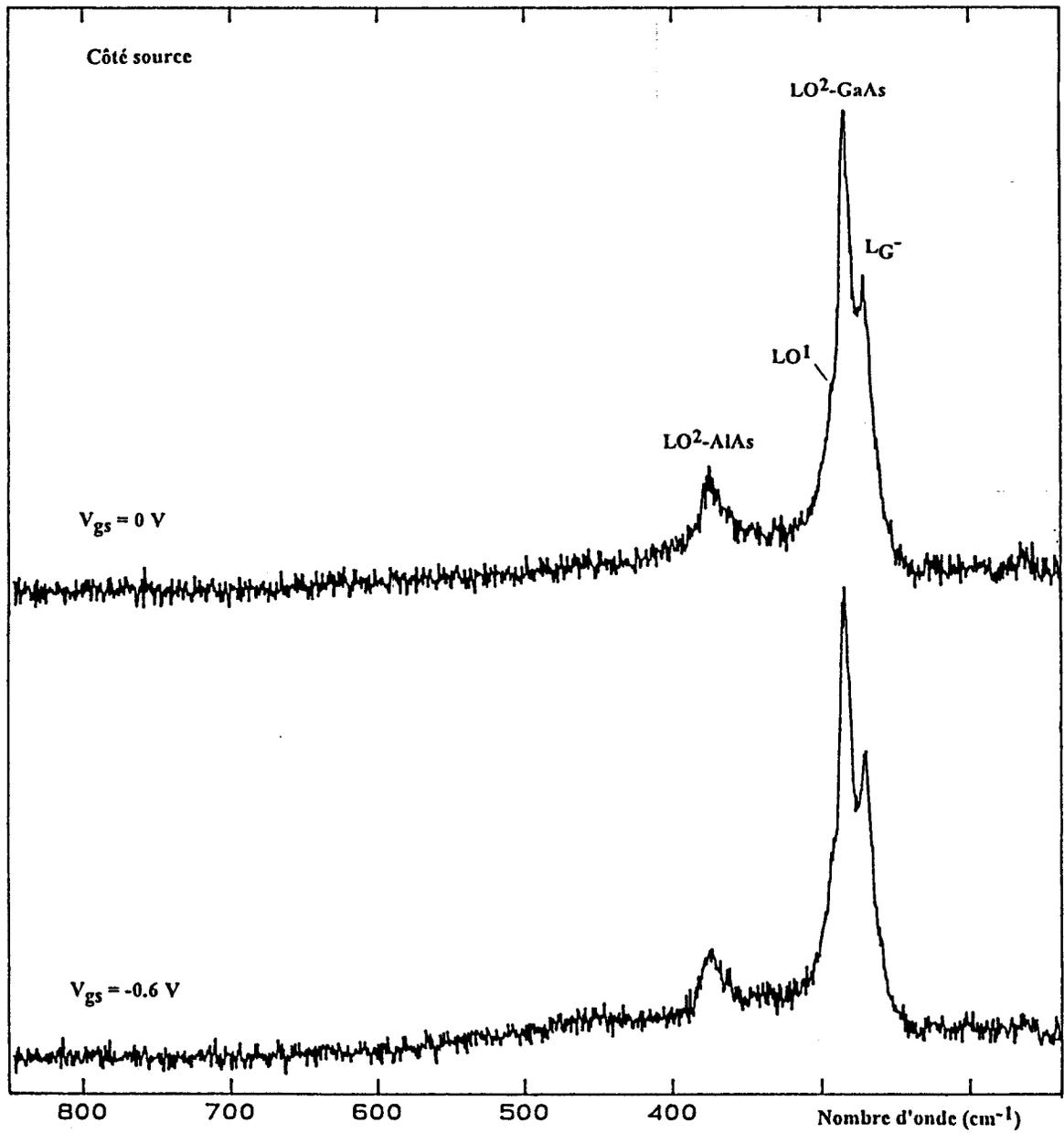


fig IV.II.13 Spectres du transistor à grille semi-transparente pour $V_{gs} \leq 0$ et $V_{ds} = 0$ volts.

Côté source

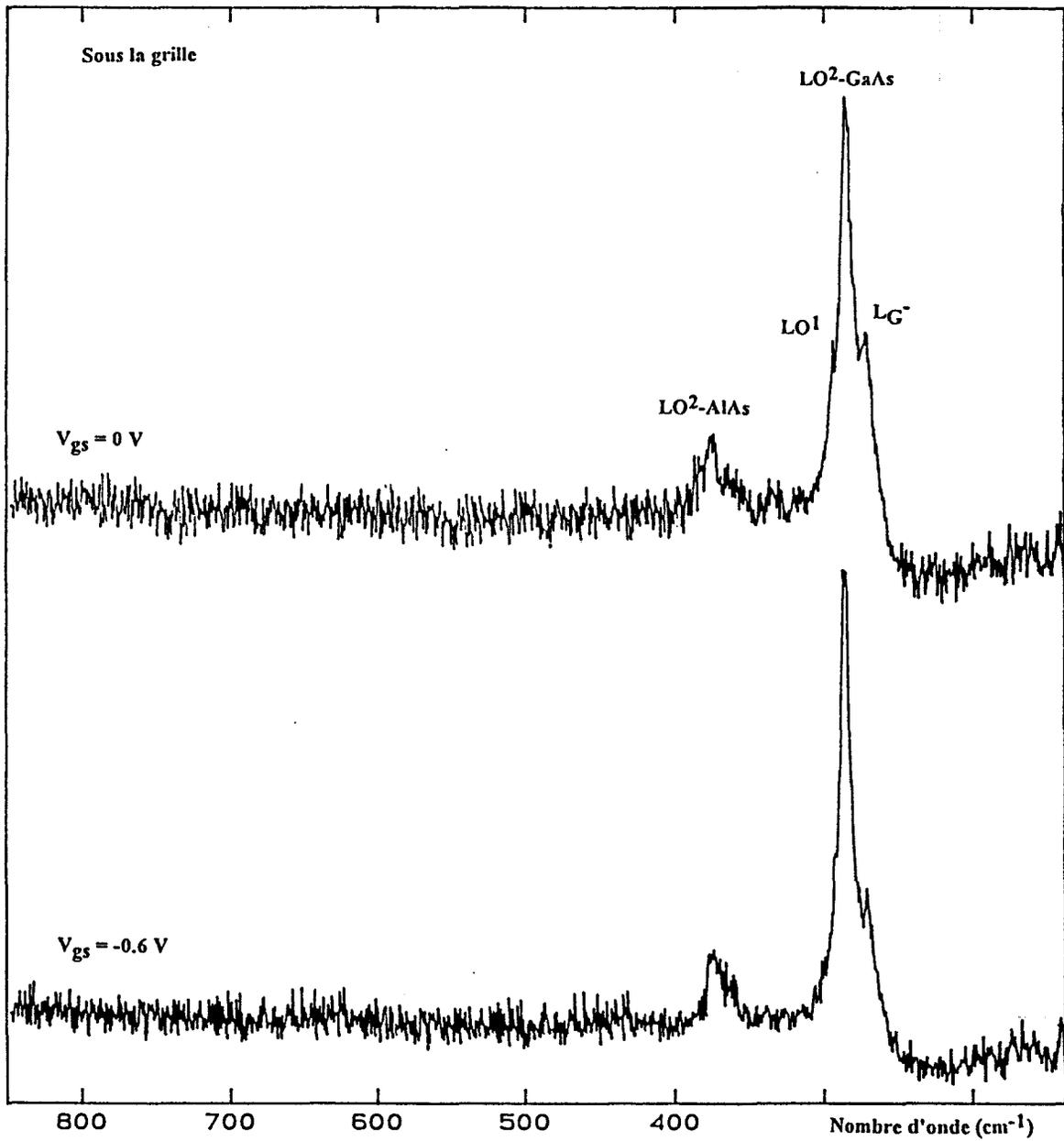


fig IV.II.13 Spectres du transistor à grille semi-transparente pour $V_{gs} \leq 0$ et $V_{ds} = 0$ volts.

Sous la grille

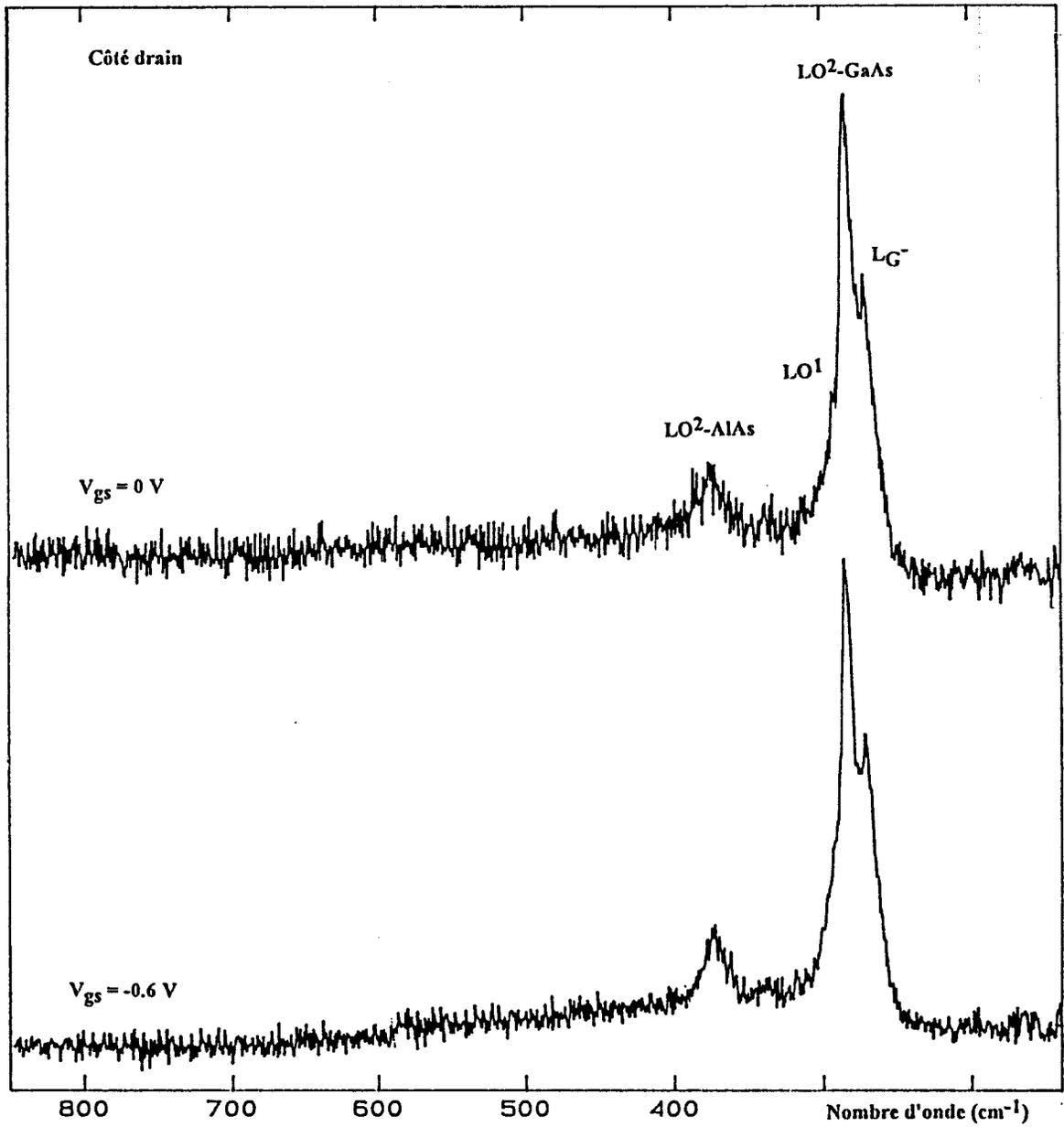


fig IV.II.13 Spectres du transistor à grille semi-transparente pour $V_{gs} \leq 0$ et $V_{ds} = 0$ volts.

Côté drain

Il n'en est pas de même pour les spectres Raman relevés sous la grille semi-transparente. Lorsqu'une tension négative est appliquée sur la grille on observe une modification importante de l'allure du spectre en terme de diminution de l'intensité relative de la raie du mode couplé L_G^- par rapport à celle du mode phonon LO^1 . Par ailleurs l'intensité du mode LO^2 de type GaAs dans GaAlAs reste pratiquement constante puisque cette couche a été désertée par le dépôt du contact de grille.

Pour interpréter ces observations nous avons reporté sur la figure IV.II.14 la variation du rapport d'intensité $I(L_G^-)/I(LO^1)$ le long du canal du transistor c'est à dire entre source et grille, sous la grille et entre grille et drain.

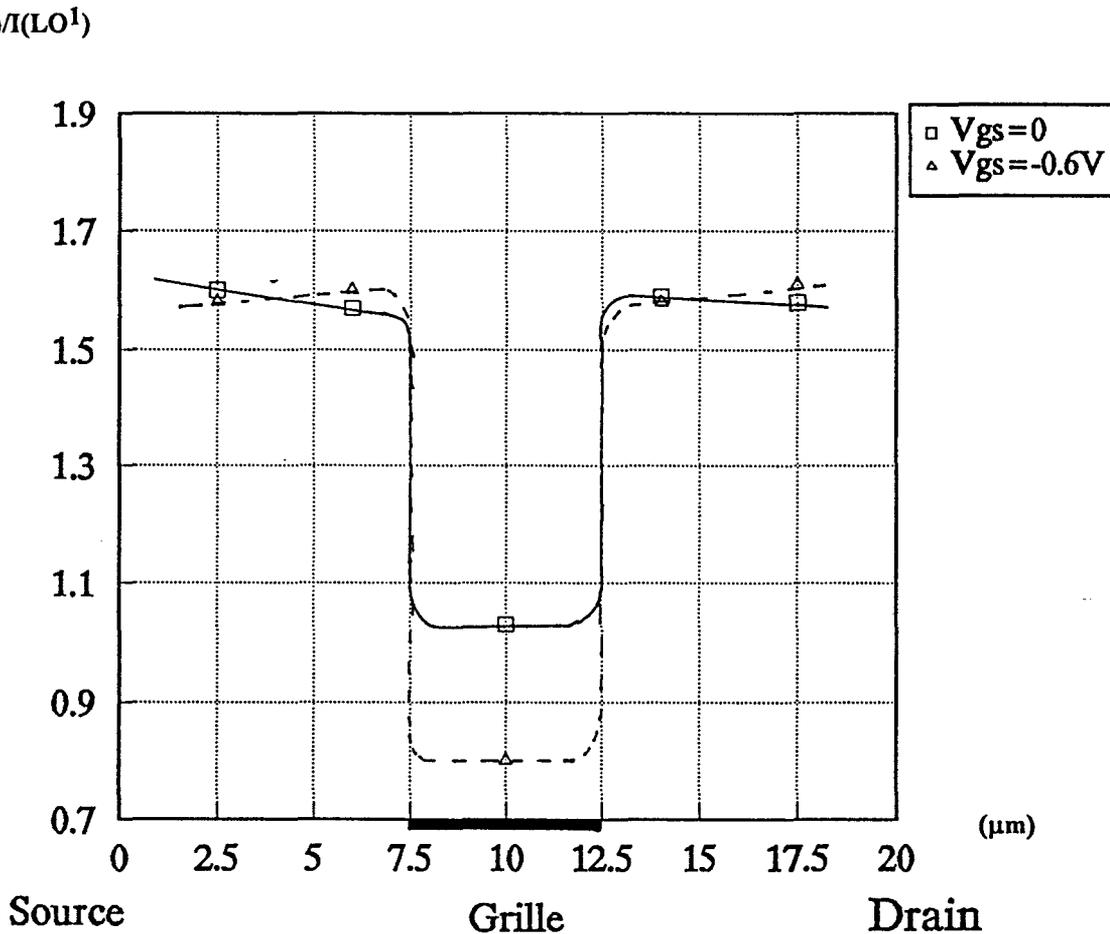
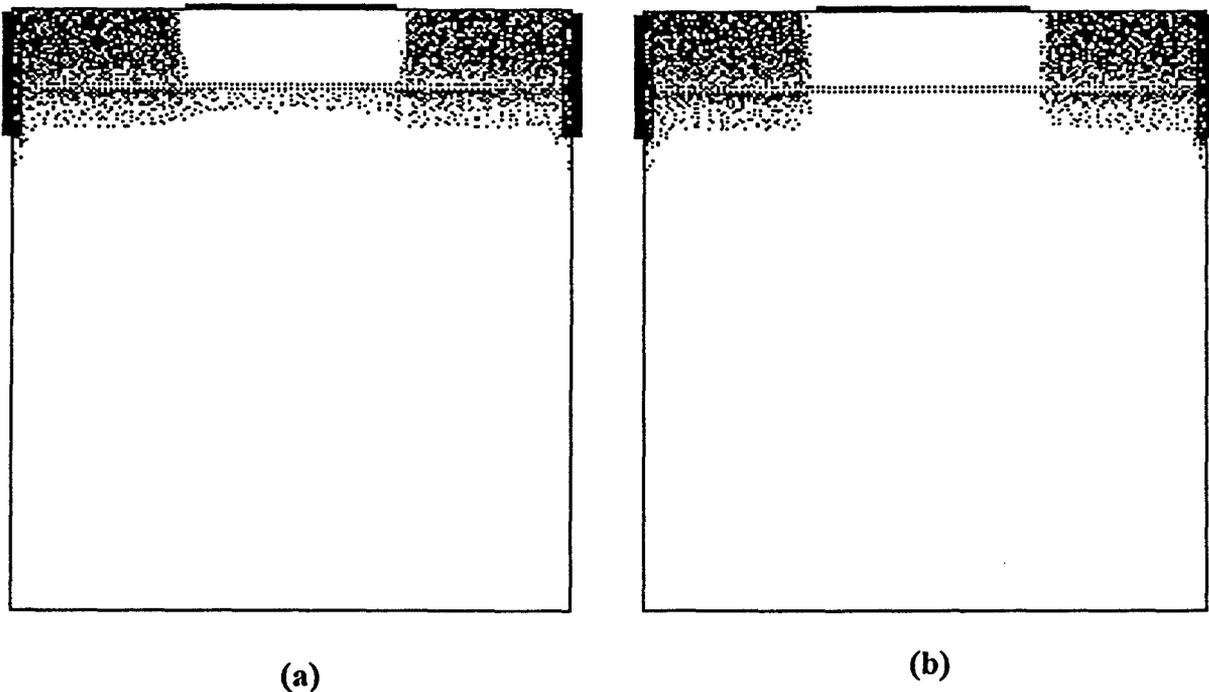


fig IV.II.14 Variations du rapport d'intensité $I(L_G^-)/I(LO^1)$ le long du canal pour une tension $V_{ds}=0$ V.

L'analyse de ces variations dans le cas où la grille est polarisée en inverse montre une diminution de la densité de porteurs dans le canal GaAs sous la grille, et donc le pincement du canal sous l'effet du champ électrique du contact redresseur qui repousse les électrons. De plus, pour une tension V_{ds} égale à zéro, l'application d'une tension électrique sur la grille n'a pas changé les caractéristiques des spectres que l'on soit du côté source ou du côté drain. La répartition des porteurs est toujours la même des deux côtés.

L'ensemble des effets observés est confirmé par les résultats obtenus en effectuant une simulation de la répartition des porteurs libres par la méthode de Monte Carlo dans une structure de transistor "TEGFET" [7] de même nature mais ayant des dimensions submicroniques. Les résultats de la simulation sont représentés sur les figures IV.II.15 sous forme de la répartition des électrons dans la structure et sous forme de l'évolution de la densité surfacique de charges le long du canal du transistor. Les résultats obtenus par cette simulation montrent le pincement du transistor mais aucune modification de la densité des porteurs, côté source et côté drain, sous l'effet de potentiel de grille.



IV.II.15 Répartition des porteurs libres dans la structure "TEGFET" à $V_{ds}=0$:

(a) $V_{gs}=0$ V et (b) $V_{gs}=-0.6$ V

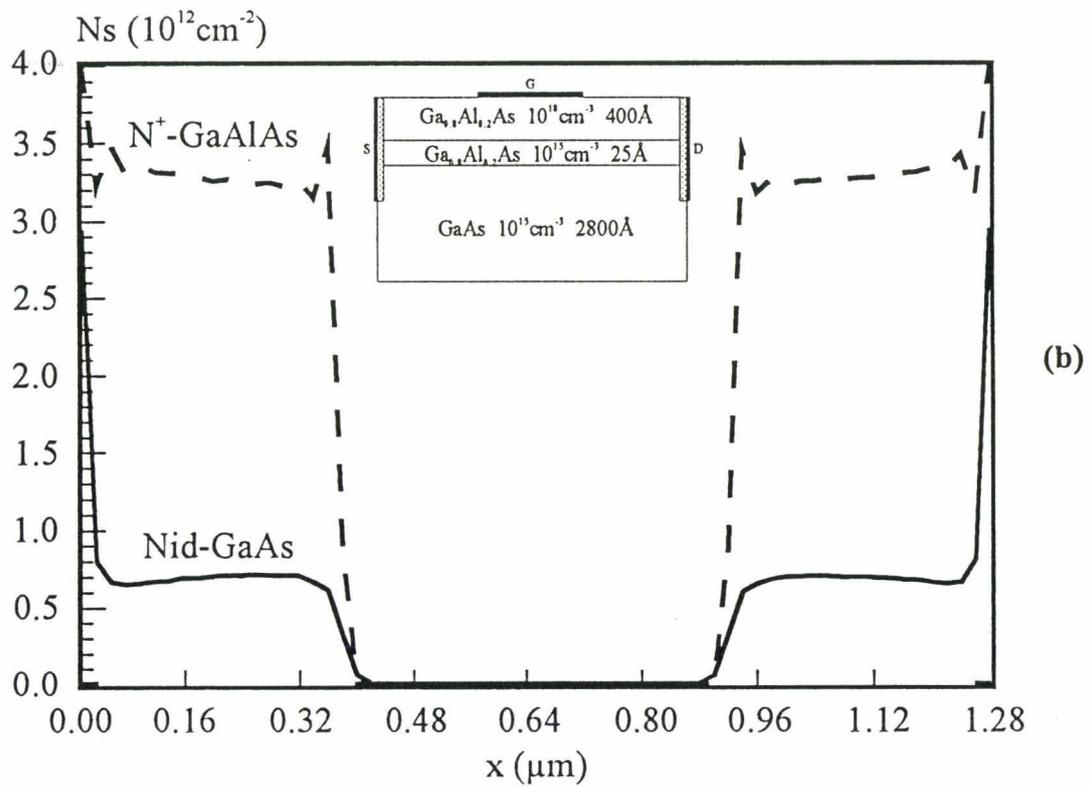
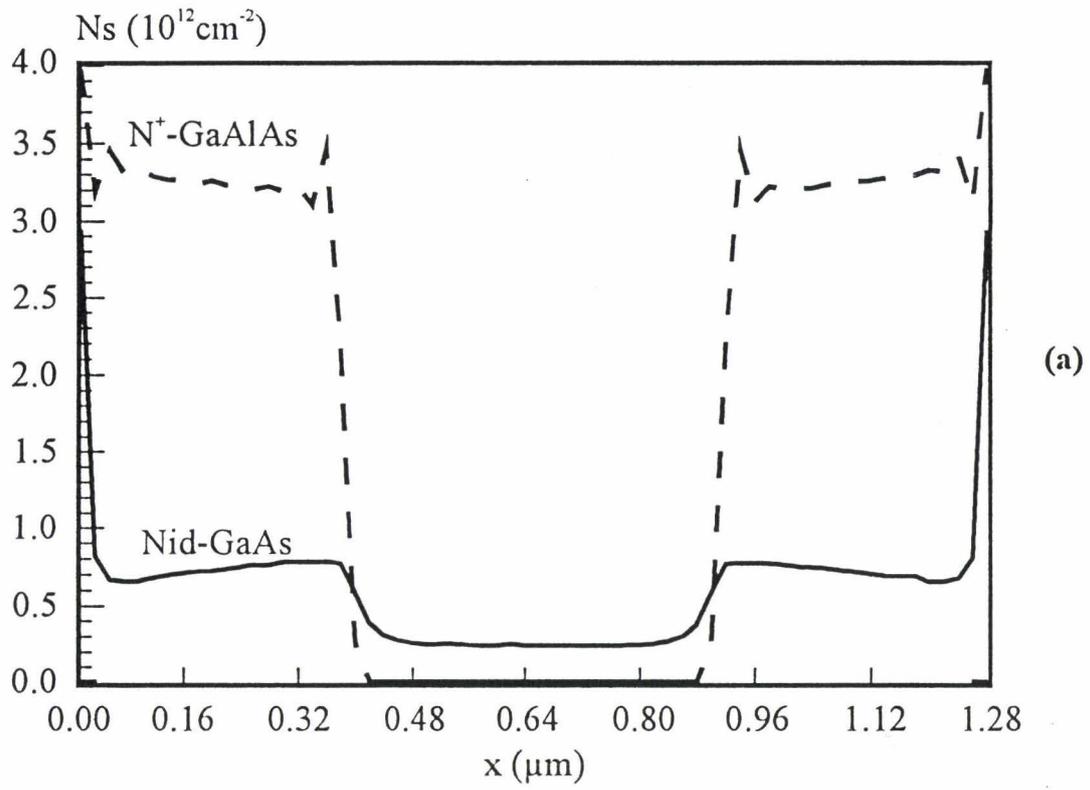


fig IV.II.15 Densité de porteurs par couche suivant source-drain à $V_{ds}=0V$:

(a) $V_{gs}=0 V$ et (b) $V_{gs}=-0.6 V$

Transistor 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 2 volts. La tension de grille est limitée à -0.6 volt 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 $V_{ds}=2$ V et V_{gs} égale à 0 V ou -0.6 V sont présentés figure IV.II.16.

L'observation des spectres enregistrés pour différentes tensions de polarisation V_{gs} ne montre pratiquement aucun changement de la densité de porteurs dans la structure à l'entrée et à la sortie de la grille. En effet, les rapports d'intensités entre raies sont quasiment toujours constants.

Cependant, il n'en est pas de même pour les spectres Raman relevés sous la grille semi-transparente. L'application d'une tension négative sur la grille pour un transistor en fonctionnement se manifeste par une modification importante de l'allure du spectre. Plus précisément l'intensité du mode L_G^- diminue nettement par rapport à celle du mode phonon LO^1 sous l'action d'une polarisation négative.

Comme précédemment, nous avons reporté figure IV.II.17 la variation du rapport d'intensité entre le mode couplé L_G^- et le mode phonon LO^1 dans la couche de GaAs le long du canal.

On remarque que l'effet le plus important causé par l'application d'une polarisation de grille et d'une tension drain-source est observé sous la grille. En effet, la diminution du rapport d'intensité $I(L_G^-)/I(LO^1)$ se traduit par une diminution très importante de la densité de porteurs sous la grille et montre donc le pincement du canal sous l'effet du champ électrique du contact redresseur qui repousse les électrons. Ce résultat est en accord avec les caractéristiques électriques $I_{ds}(V_{ds}, V_{gs})$ du composant (figure IV.II.6) qui montrent le pincement du canal pour une tension $V_{gs}=-0.6$ V.

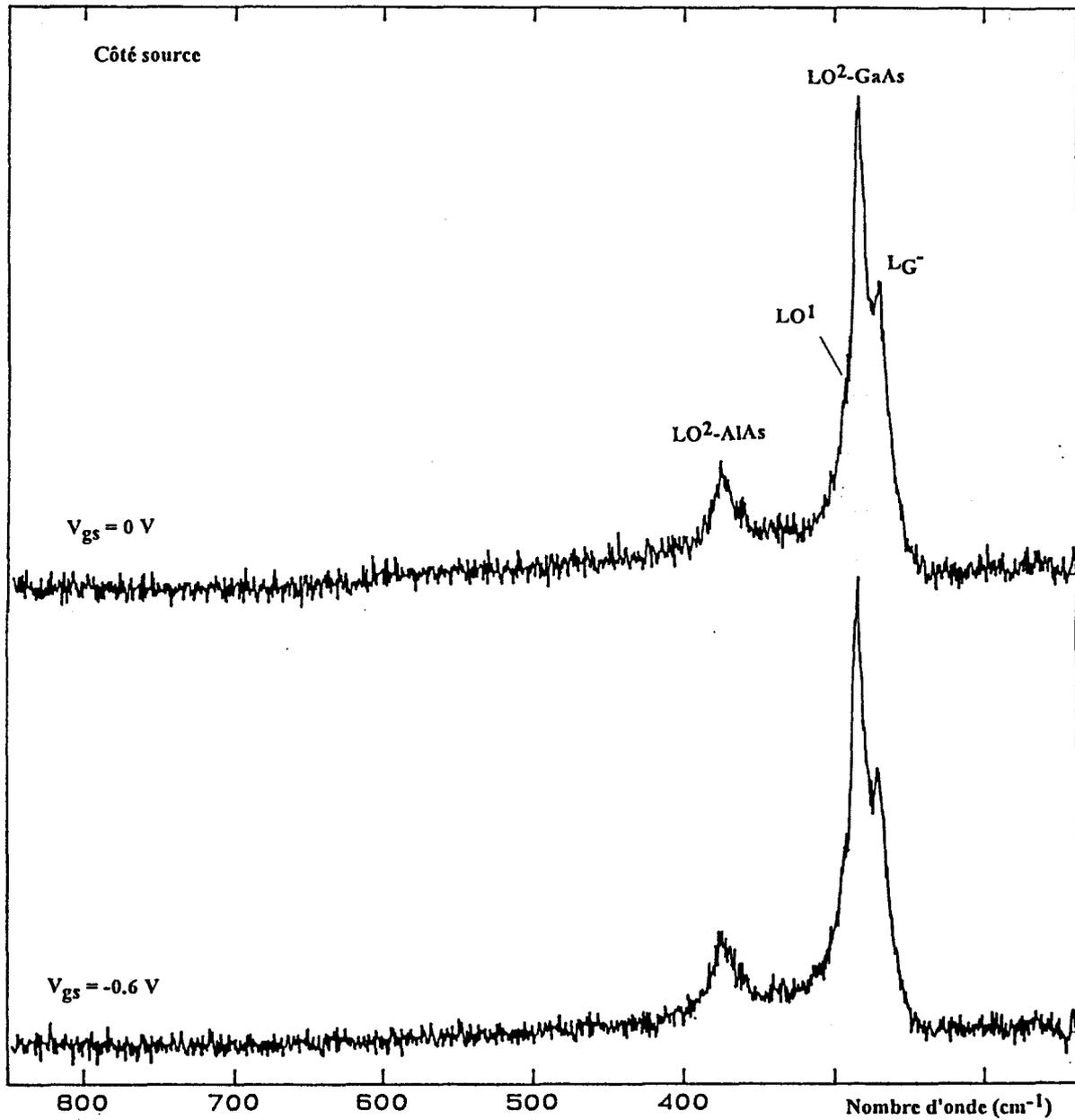


fig IV.II.16 Spectre du transistor à grille semi-transparente côté source en fonctionnement pour $V_{gs} \leq 0$ et $V_{ds} = 2$ Volts.

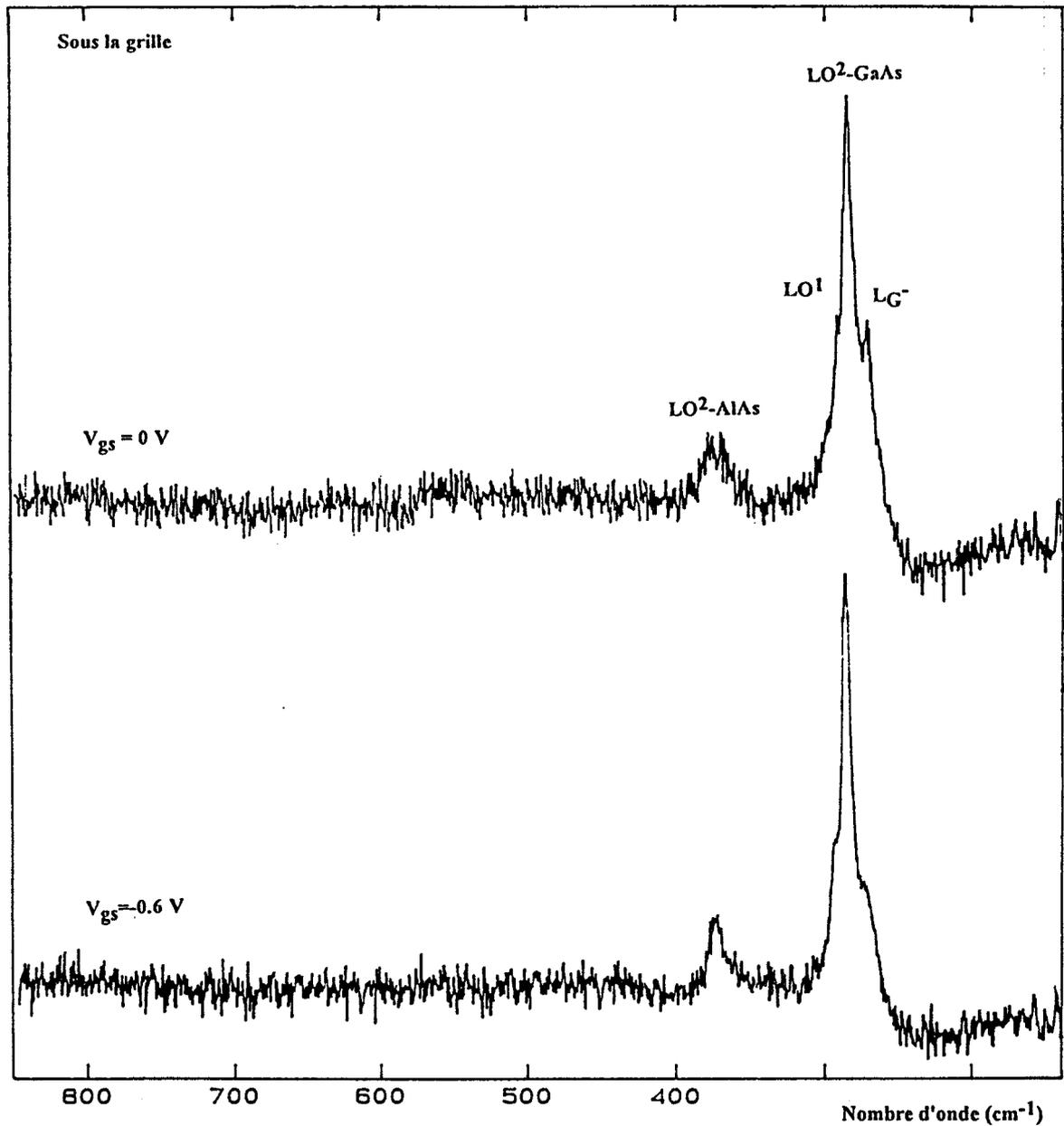


fig IV.II.16 Spectres du transistor à grille semi-transparente sous la grille en fonctionnement pour $V_{gs} \leq 0$ et $V_{ds} = 2$ Volts.

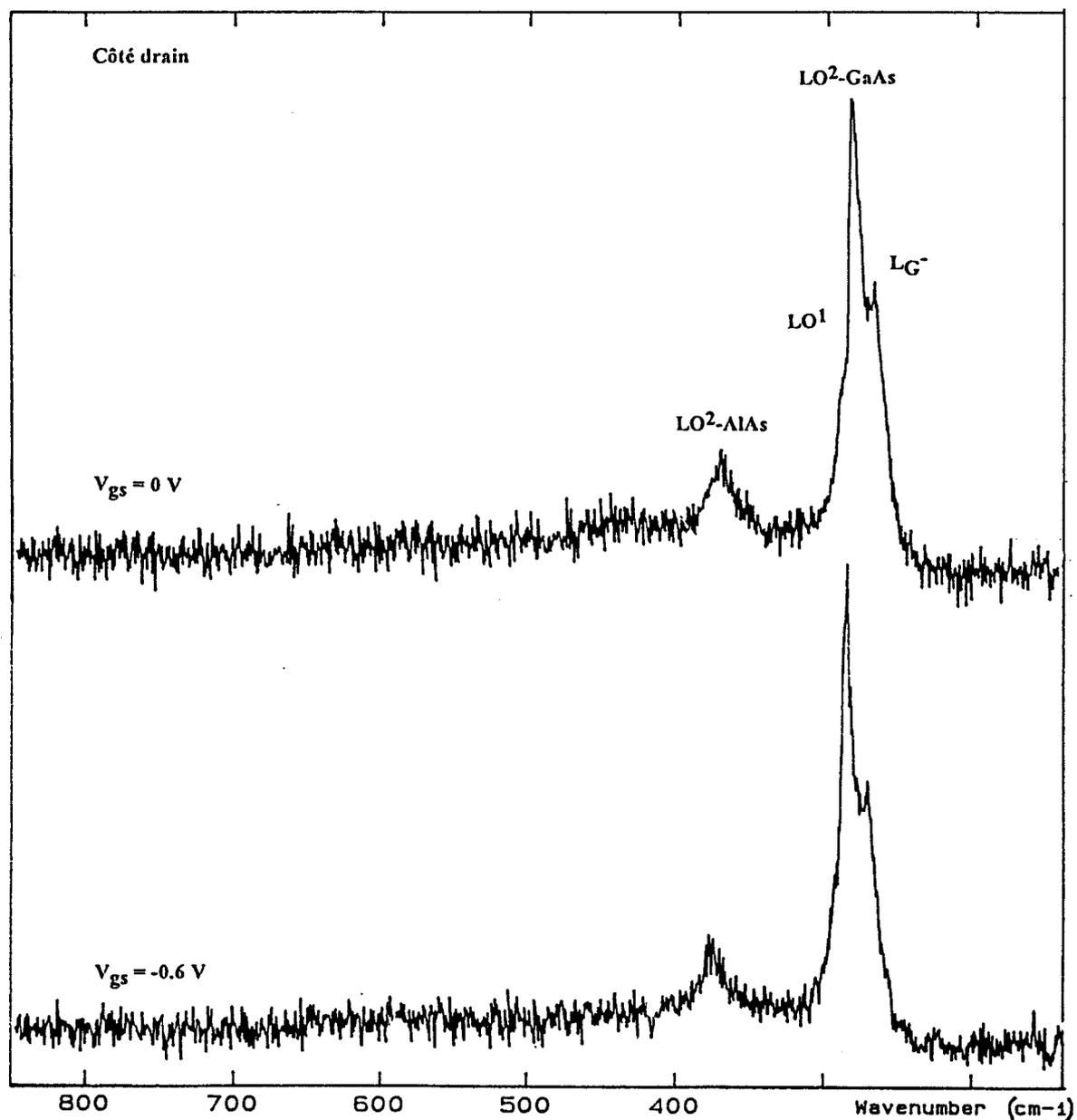


fig IV.II.16 Spectres du transistor à grille semi-transparente côté drain en fonctionnement pour $V_{gs} \leq 0$ et $V_{ds} = 2$ Volts.

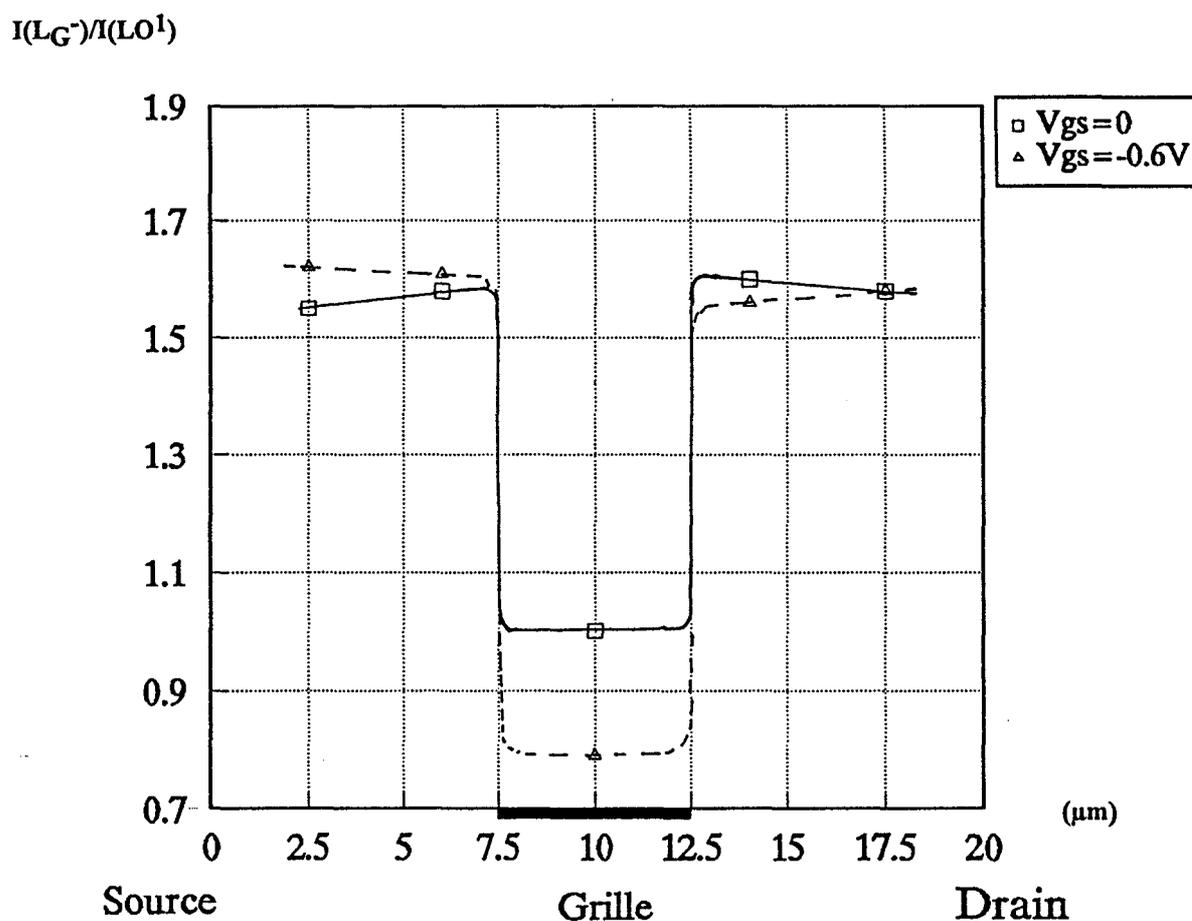


fig IV.II.17 Variation du rapport d'intensité $I(LG^-)/I(LO^1)$ le long du canal pour une tension $V_{ds}=2$ Volts.

Les résultats obtenus par la simulation théorique pour $V_{ds}=2$ V et pour $V_{gs}=0$ V et -0.6 V sont reportés figure IV.II.18. Ils montrent le pincement du transistor mis en évidence également par les spectres Raman. Toutefois ils indiquent une légère dissymétrie de la répartition des porteurs dans le gaz 2D entre le côté source et le côté drain. Cette dissymétrie n'a pas été observée à partir des spectres Raman. Ceci peut s'expliquer par les dimensions importantes du transistor "Jumbo" par rapport à celles du transistor simulé.

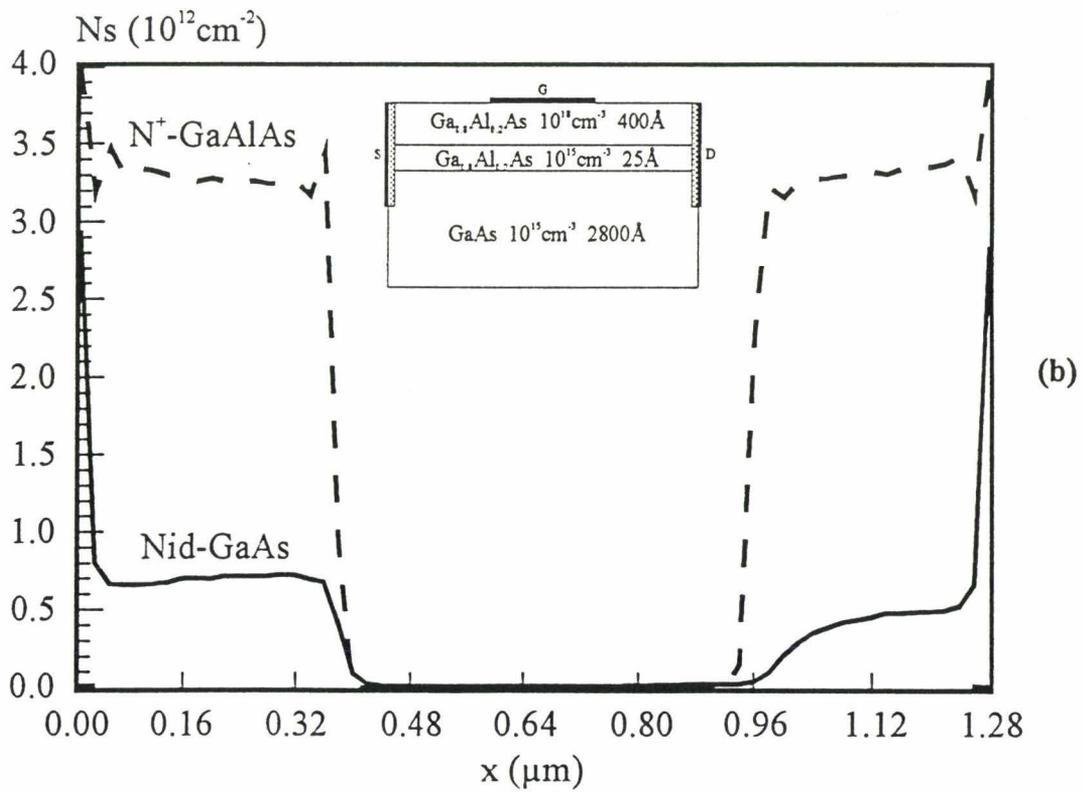
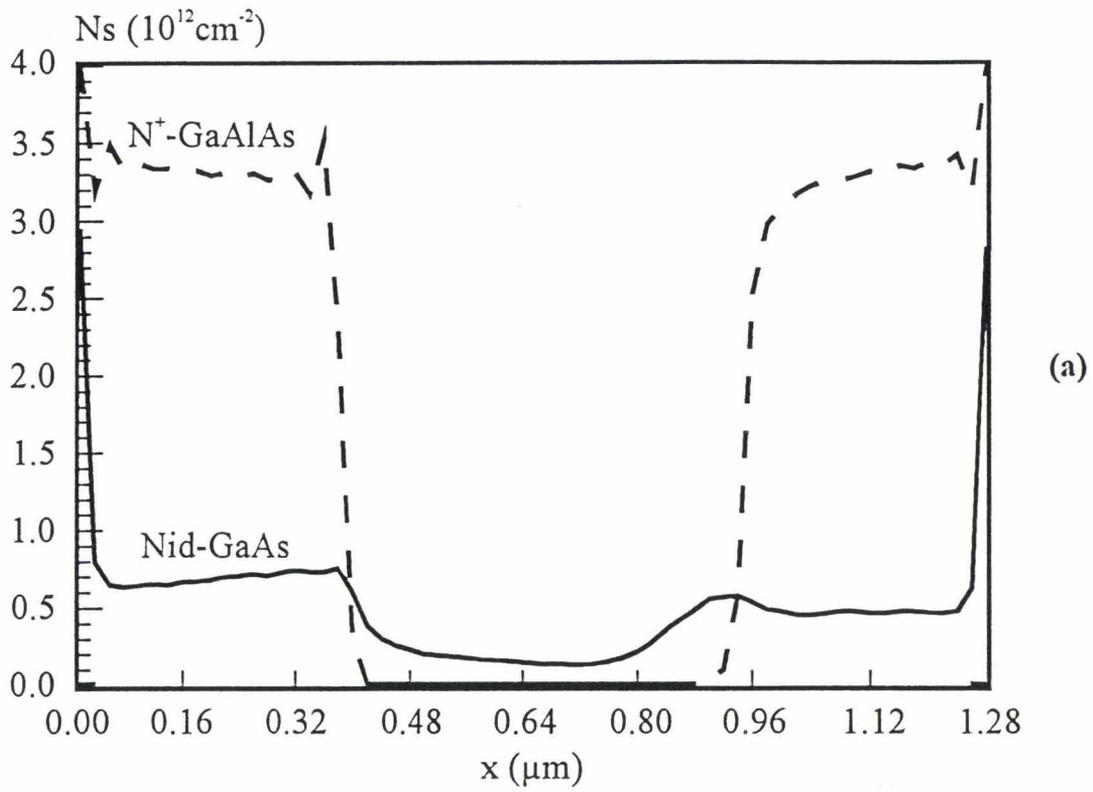


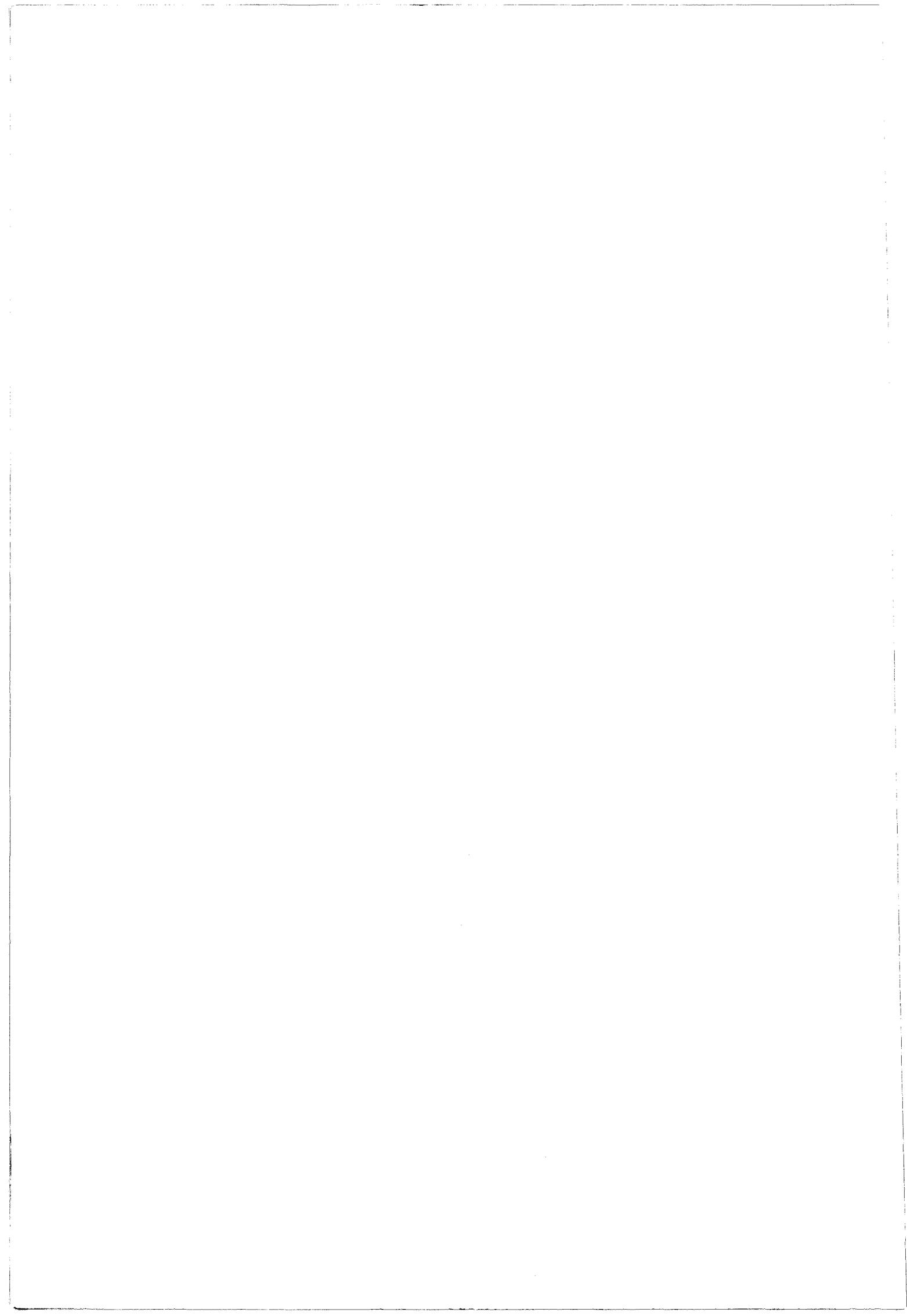
fig IV.II.18 Densité de porteurs par couche suivant source-drain à $V_{DS}=2V$:

(a) $V_{GS}=0 V$ et (b) $V_{GS}=-0.6 V$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Constant, A. Bellarbi, A. Lorriaux, B. Grimbert, Raman Scattering Characterization of Processing Effects on GaAs Planar Photoconductors, SPIE's Symposium, vol 1678(1992).
- [2] S. M. Sze, Physics of Semiconductors Devices, Wiley, New York (1969)
- [3] R. Castagné, J. P. Duchemin, M. Gloanec, Ch. Rumelhard, Circuits Intégrés en Arséniure de Gallium, Masson, Paris(1989)
- [4] L. A. Farrow, C. J. Sandroff, M. C. Tamargo, App. Phys. Lett, 51(23), 1931(1987)
- [5] G. Landa, R. Carles, C. Fontaine, E. Bedel, A. Munoz-Yagüe, J. App. Phys, 66(1), 196(1989).
- [6] J. C. Gammel, G. M. Metze, G. Ballantyne, IEEE, vol ED28(7), 841(1981)
- [7] P. Bourel, Thèse de Doctorat, Lille(1991)

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons tenté d'appliquer la spectrométrie Raman à l'étude des processus technologiques nécessaires à la réalisation de composants microélectroniques de la filière GaAs, en particulier à l'étude de ceux réalisés à partir du matériau GaAs et du ternaire GaAlAs. Pour atteindre cet objectif, nous avons commencé par une analyse des deux matériaux en volume ce qui a permis d'obtenir les données de base indispensables à l'exploitation des spectres d'hétérostructures. Afin de permettre une analyse quantitative de nos spectres Raman nous nous sommes inspirés dans un premier temps, du modèle de Samson pour obtenir une loi de variation en fréquence des modes de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ en fonction de la composition x d'aluminium. Dans un deuxième temps, nous avons associé à ce modèle la théorie de Pinczuk et al, établie pour le matériau binaire GaAs dopé n , afin de modéliser les variations en fréquence des modes de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ dopé n en fonction de la composition x d'aluminium et du niveau de dopage n . Les résultats obtenus à partir de ces deux simulations sont en parfait accord avec nos résultats expérimentaux et permettent une détermination précise de la teneur en aluminium et du niveau de dopage n .

Muni de ces premiers résultats quantitatifs nous avons poursuivi notre travail sur des épitaxies destinées à la réalisation de composant microélectroniques. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'étude de l'influence des processus technologiques sur les propriétés structurales et électriques de ces épitaxies. Plus précisément l'analyse des spectres Raman des structures processées nous a permis de contrôler l'uniformité d'un recess, d'étudier les effets d'une gravure chimique ou plasma sur les matériaux GaAs et GaAlAs et aussi d'étudier les effets d'un dépôt et d'une gravure de diélectrique sur du matériau GaAs dopé n . Parmi les résultats les plus marquants on peut citer la mise en évidence d'une contrainte et de l'observation de la variation du potentiel de surface sur une épitaxie de GaAs ayant subi un dépôt de nitrure de silicium. Nous avons aussi contrôlé de façon quantitative la profondeur d'une attaque dans différents recess dans une échelle de résistances et à ce propos, nous avons élaboré une procédure de simulation simple qui a été testée sur les spectres Raman relevés pour différents recess effectués par gravure chimique. Enfin

l'originalité de ce travail réside dans l'utilisation de la microanalyse Raman comme technique de caractérisation non destructive des propriétés structurales et de surface de photoconducteurs planaires en GaAs et de transistors TEGFET GaAlAs/GaAs.

Dans un premier temps, nous avons effectué l'étude des propriétés structurales de photoconducteurs planaires ayant subi des processus technologiques différents. Les résultats obtenus corrélés avec leurs performances électriques ont permis de montrer que l'effet de la contrainte et la diminution du potentiel de surface liés à un dépôt de nitrure de silicium sur la surface photosensible d'un photoconducteur ne modifie pas de façon considérable les caractéristiques électriques du composant. Toutefois une attaque par gravure ionique en utilisant le gaz réactif CF_4 d'une couche de nitrure de silicium déposée sur la surface photosensible d'un tel composant modifie d'avantage ses propriétés électriques. Enfin, cette étude permet de conclure que plus on augmente le nombre de processus technologiques, lors de la réalisation d'un composant, plus ses performances diminuent. Ces résultats très intéressants nous ont permis d'optimiser la réalisation d'une barrette de photoconducteurs capable de détecter de très faible flux lumineux, inférieurs à 1 pWatt.

En dernier lieu, nous avons enregistré les spectres de diffusion Raman d'un transistor à grille longue en fonctionnement en différents points du recess. Grâce à ces expériences nous avons pu observer les variations de densité des porteurs selon les valeurs et le signe des tensions de grille-source et drain-source. Les résultats Raman comparés à ceux de la simulation de la densité surfacique de porteurs dans le gaz bidimensionnel d'électrons d'un transistor de même type sont tout à fait cohérents par rapport au principe de fonctionnement d'un transistor TEGFET. Les résultats obtenus sont toutefois qualitatifs mais constituent un premier pas vers la caractérisation par spectrométrie Raman de transistors. L'approfondissement de la connaissance des spectres des matériaux en volume NID et dopés de type n, l'augmentation des résultats expérimentaux ainsi que l'amélioration du modèle proposé pour la simulation de la diffusion Raman 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.

