



HAL
open science

Apport de l'Imagerie Raman et de la Photoluminescence à la Caractérisation de Carbure de Silicium (SiC) : Application à l'Etude de Composants Electroniques

Aurélie Thuaire

► **To cite this version:**

Aurélie Thuaire. Apport de l'Imagerie Raman et de la Photoluminescence à la Caractérisation de Carbure de Silicium (SiC) : Application à l'Etude de Composants Electroniques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Grenoble INPG, 2006. Français. NNT : 2006INPG0160 . tel-04229083

HAL Id: tel-04229083

<https://hal.science/tel-04229083v1>

Submitted on 5 Oct 2023

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

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

Copyright

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : « Sciences et Génie des Matériaux »

préparée au *Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI)*
et à l'*Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique (IMEP)*
dans le cadre de l'Ecole Doctorale « *Matériaux et Génie des Procédés* »

présentée et soutenue publiquement
par

Aurélie THUAIRE

le 23 Novembre 2006

**Apport de l'Imagerie Raman et de la Photoluminescence
à la Caractérisation de Carbure de Silicium (SiC)
Application à l'Etude de Composants Electroniques**

Directeur de thèse : M. MERMOUX
Co-encadrante : E. BANO

JURY

M. M. PONS,	Président
M. J. CAMASSEL,	Rapporteur
M. Y. MONTEIL,	Rapporteur
M. P. WELLMANN,	Examineur
Mme A. HENRY,	Examineur
M. M. MERMOUX,	Directeur de thèse
Mme E. BANO,	Co-encadrante

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Michel Mermoux et Edwige Bano, mes encadrants durant cette thèse. J'ai apprécié l'autonomie et la confiance qu'il m'ont témoignées ainsi que la liberté de décision qu'ils m'ont accordée tous les deux au cours de cette thèse. Je remercie particulièrement Michel pour son soutien et sa présence indéfectibles à chacun des "passages délicats" de cette thèse, son authenticité et sa sincérité; je remercie par ailleurs Edwige pour ses grandes qualités humaines et tous les bons moments passés ensemble en particulier à Bologne, New York ou Londres!

Même si elle ne figure pas officiellement parmi mes encadrants, je la considère comme tel et je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Anne Henry, non seulement pour le temps qu'elle m'a consacré quant à l'enseignement de la PL, mais également et surtout pour son accueil chaleureux à Linköping, sa participation active à mon intégration dans le groupe SiC ainsi que son formidable soutien et sa motivation très contagieuse! Encore merci Anne!

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury, qui m'ont fait l'honneur et le plaisir d'évaluer mon travail : je remercie Michel Pons d'avoir présidé ce jury, Jean Camassel et Yves Monteil, non seulement d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit, mais de l'avoir fait avec qualité et dans un délai extrêmement court! Je tiens par ailleurs à exprimer ma reconnaissance à Peter Wellmann, qui m'a fait la faveur de participer à ce jury.

Durant cette thèse, j'ai pu bénéficier d'une bourse Marie Curie, qui m'a permis d'effectuer un séjour de 6 mois à l'Université de Linköping en Suède. Que les personnes à l'origine de cette collaboration, en particulier Michel Pons, Erik Janzén et Bo Monemar, trouvent ici toute l'expression de ma gratitude. Durant ce séjour, j'ai eu l'occasion de travailler avec des personnes particulièrement enrichissantes, je re-cite Anne et Erik, mais j'aimerais également citer Peder Bergman, que je remercie entre autres pour les mesures de PL résolue en temps et Björn Magnusson, qui m'a certes fait venir au labo le dimanche (matin qui plus est!), mais que je remercie pour les mesures de PLE!

Ma reconnaissance va également à Kostantinos Zekentes, à qui je dois un certain nombre de mes échantillons, de même qu'à Véronique Soulière et Peter Wellmann pour les mêmes raisons. Je tiens de plus à remercier, notamment pour sa disponibilité, Dominique Planson, qui m'a introduite à la simulation.

Enfin, je me sens redevable aux "pères" de la communauté SiC à Grenoble : Michel Pons et Roland Madar, que je remercie particulièrement pour son oreille attentive.

Je remercie par ailleurs l'équipe CMESSIE qui m'a accueillie et je tiens à témoigner ma sympathie et ma reconnaissance à tous les chercheurs, techniciens et ingénieurs avec lesquels j'ai travaillé et qui ont contribué à l'avancement de mes travaux, aussi bien au Lepmi qu'à l'Imep. Je pense en particulier à Alexandre Crisci, certes assez coûteux en gâteaux, mais tellement efficace et astucieux, que je lui ferai un nouveau gâteau au chocolat sur simple demande, avec grand plaisir ! Je remercie également Francis Baillet, qui a aussi répondu présent à toutes les pauses gâteaux (merci!), et que je remercie pour son introduction à Matlab et ses conseils avisés. Et je n'oublie pas Martine Gri pour ses soudures, ni Xavier Mescot pour son soutien technique sur la manip de photoémission, ni Guy Espagnac pour ses leçons de souffleur de verre !

J'en arrive maintenant à saluer mes petits camarades, qui ont contribué chacun à leur façon à rendre mon quotidien agréable ! Merci Nikos, non seulement pour ce que tu m'as appris, mais également pour ton soutien à Bologne (!), nos conversations intéressantes, et tes qualités de guide touristique ! Merci Magali, en particulier pour tes leçons de perles et de feutrine ! Merci Guy, pour ta compagnie ce mois d'août, je ne sais pas si nous avons été au summum de notre efficacité, mais les desserts du Grand 8 étaient incontestablement délicieux ! J'exprime également toute mon amitié à Laurence, Eddy, François, Céline, Marie, Mathieu, Tominou, Nico B., Marlène et Wipa. J'ai passé de formidables moments à Linköping avec Annakarin, David, Jens, Gianpaolo, Torsten, Luminita, Anna, Dirk, Somenath, Linda et Matts : sachez que nos marchés de Noël, barbecues-volley, soirées sushis, movies ou caipirinha sont inoubliables pour moi !

Enfin, je remercie mes parents : merci du fond du coeur de m'avoir donné le goût de l'effort et de m'avoir soutenue dans les études de mon choix, sans limite de temps, c'est-à-dire jusqu'au bout, jusqu'à cette thèse !

Le dernier remerciement de cette page, et non le moindre, est pour toi, Benoit, pour ton amour, ta compréhension, ton soutien et ta patience extraordinaires...merci !

Table des matières

Introduction	1
1 Le Carbure de Silicium	5
1.1 Structure cristalline et propriétés du carbure de silicium	6
1.1.1 Structure cristalline	6
1.1.2 Propriétés physiques et intérêt technologique	9
1.2 Synthèse du carbure de silicium	12
1.2.1 Matériau massif	13
1.2.2 Épitaxie	17
1.3 Défis technologiques associés à la réalisation de composants électroniques à base de SiC	18
1.3.1 Dopage et oxydation	18
1.3.2 Contacts électriques	19
1.3.3 Fiabilité des composants	19
1.4 Problématique de l'étude proposée	20
2 L'étude de défauts	23
2.1 Les défauts	23
2.1.1 Les défauts ponctuels	24
2.1.1.1 Défauts profonds - Défauts peu profonds	24
2.1.1.2 Théorie de la masse effective	26
2.1.2 Les défauts étendus	27
2.1.2.1 Les défauts linéaires	27
2.1.2.1.1 Les dislocations	27
2.1.2.1.2 Les micropipes	28
2.1.2.2 Les défauts à deux et trois dimensions	29
2.1.2.2.1 Les fautes d'empilements	29
2.1.2.2.2 Autres défauts	30
2.2 Les techniques d'investigation	30
2.2.1 La spectroscopie Raman	31

2.2.1.1	Oscillations libres d'un cristal	31
2.2.1.1.1	Modèle linéaire	31
2.2.1.1.2	Cas des cristaux réels	34
2.2.1.2	Oscillations forcées d'un cristal : la spectroscopie Raman	36
2.2.1.2.1	Cas général : Exemple des cristaux cubiques	36
2.2.1.2.1.1	Effet Brillouin : couplage entre une onde électromagnétique et une onde élastique acoustique	36
2.2.1.2.1.2	Effet Raman : couplage entre une onde électromagnétique et une onde élastique optique	37
2.2.1.2.2	Cas des cristaux polaires	40
2.2.1.2.2.1	Cristal isotrope : exemple du cristal cubique	40
2.2.1.2.2.2	Cristal anisotrope uniaxial : exemple du cristal hexagonal	42
2.2.1.2.3	Règles de sélection	46
2.2.1.3	Application à la caractérisation des propriétés structurales et électroniques du carbure de silicium	48
2.2.1.3.1	Identification des polytypes du carbure de silicium	48
2.2.1.3.2	Investigation des propriétés structurales	51
2.2.1.3.3	Investigation des propriétés électroniques	52
2.2.2	La photoluminescence	56
2.2.2.1	La photoluminescence conventionnelle	57
2.2.2.2	Les excitons	60
2.2.2.2.1	Les excitons libres	61
2.2.2.2.2	Les excitons liés	61
2.2.2.2.2.1	Défauts donneurs et accepteurs	61
2.2.2.2.2.2	Centres isoélectroniques	64
2.2.2.3	Techniques dérivées de la photoluminescence	64
2.2.2.3.1	La PLE : <i>Photoluminescence Excitation</i>	64
2.2.2.3.2	La SPL : <i>Selective Photoluminescence</i>	66
2.2.2.3.3	La spectroscopie Zeeman	66
2.2.3	La Photoémission	68
2.2.3.1	Le principe de la photoémission	68
2.2.3.2	Fonctionnement d'une jonction PN	68
2.2.3.3	Mécanismes à l'origine de l'émission lumineuse	70
2.3	Conclusion	71
3	Techniques expérimentales	73
3.1	La spectroscopie Raman	73
3.1.1	Le banc de mesure	73
3.1.1.1	Présentation de l'équipement	73

3.1.1.2	Mesures confocales	75
3.1.1.2.1	L'objectif du microscope	75
3.1.1.2.2	Le pinhole	79
3.1.1.3	L'acquisition de spectres et images	79
3.1.2	Modes de vibration autorisés en fonction de la configuration des observations	82
3.1.2.1	Etude des polytypes hexagonaux du SiC depuis la face (0001)	83
3.1.2.2	Etude des polytypes hexagonaux du SiC depuis de la face (11 $\bar{2}$ 0)	85
3.1.2.3	Conclusion	87
3.2	La photoluminescence	87
3.2.1	Cas de la photoluminescence conventionnelle	87
3.2.2	Techniques dérivées de la photoluminescence	90
3.2.3	Configuration des observations	90
3.3	La photoémission : l'équipement	92
3.4	La microscopie optique en lumière polarisée	93
3.5	Conclusion	95
4	Étude du matériau	97
4.1	Mise en évidence de défauts et impuretés ponctuels dans le carbure de silicium	97
4.1.1	Étude d'un défaut ponctuel : le UD-4	97
4.1.1.1	Étude du premier système de raies (système a)	99
4.1.1.1.1	Étude de la dépendance en température de la luminescence	99
4.1.1.1.2	Étude de la polarisation	101
4.1.1.1.3	Photoluminescence résolue en temps	101
4.1.1.1.4	Spectroscopie Zeeman	102
4.1.1.2	Étude du second système de raies (système b)	105
4.1.1.2.1	Étude de la dépendance en température de la luminescence	105
4.1.1.2.2	Étude de la polarisation	107
4.1.1.2.3	Spectroscopie Zeeman	108
4.1.1.3	Conclusion	110
4.1.2	Caractérisation du dopage de substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium	111
4.1.2.1	Étude du dopage de type n	112
4.1.2.2	Étude du dopage de type p	116
4.1.2.2.1	Étude du profil de raie du mode LOPC	116
4.1.2.2.2	Étude à basses fréquences	121
4.1.2.3	Conclusion	122
4.2	Étude en température	123
4.2.1	Étude du mode TO	124
4.2.2	Étude du mode LOPC	124
4.2.3	Conclusion	126

4.3	Étude de défauts étendus dans le carbure de silicium	126
4.3.1	Inclusion d'un polytype dans un autre	126
4.3.2	Le joint de grain	129
4.3.3	Les micropipes	131
4.3.3.1	Champ de déformation autour d'une micropipe dans un cristal semi-isolant	131
4.3.3.2	Étude de micropipes dans un cristal de type p	133
4.3.4	Mise en évidence de zones faiblement désorientées	134
4.3.5	Application à l'étude de défauts plus rares	137
4.3.5.1	Les hexagones	137
4.3.5.2	L'étoile	139
4.3.6	Les fautes d'empilement	142
4.3.7	Conclusion	145
4.4	Conclusion	145
5	Du matériau au dispositif électronique : étude de diodes PiN en fonctionnement	147
5.1	Mise au point d'une configuration et d'une structure de test	148
5.1.1	Influence de la configuration des observations	148
5.1.2	Simulations électriques des diodes PiN étudiées	163
5.1.3	Structures de test finales	166
5.1.3.1	Description	166
5.1.3.2	Caractéristiques électriques et spectroscopiques des structures PiN	167
5.1.3.2.1	Caractéristiques électriques	167
5.1.3.2.2	Caractérisation par spectroscopie Raman de la structure PiN étudiée	168
5.2	Étude des dispositifs polarisés	170
5.2.1	Étude de défauts dans les composants	171
5.2.1.1	Phénomènes à l'origine d'une émission lumineuse : fautes d'empi- lement et bandes lumineuses	171
5.2.1.2	Micropipe et gouttelette de silicium	173
5.2.1.3	Contact électrique et défauts	175
5.2.2	Caractérisation des diodes par spectroscopie Raman en fonction de leur ré- gime de fonctionnement	178
5.2.2.1	Étude du mode TO	178
5.2.2.2	Étude du mode LOPC	180
5.3	Études en cours et perspectives	182
5.3.1	Étude de composants en coupe	182
5.3.2	Application à la caractérisation de jonctions PN en diamant	187
5.3.2.1	Présentation des jonctions étudiées	187
5.3.2.2	Caractérisation des diodes en fonctionnement	188

5.3.2.3	Étude de la luminescence des jonctions <i>PN</i>	190
5.3.2.4	Mise en évidence de défauts structuraux dans les jonctions <i>PN</i>	191
5.4	Conclusion	193
Conclusion Générale		195
Annexe : Paramètres de simulation sous <i>Medici</i> pour <i>SiC-4H</i>		199

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

UN SIÈCLE. Il y a un siècle la première diode électroluminescente à base de carbure de silicium était réalisée [1] et le premier brevet était déposé. Depuis, de nombreuses étapes ont permis au carbure de silicium de se faire une place sur le marché et un nom dans le domaine des semiconducteurs à large bande interdite. Aujourd'hui, le carbure de silicium est commercialement disponible sous forme de larges substrats (10cm de diamètre), ou de composants électroniques de plus en plus puissants. Les applications visées concernent en effet les hautes températures, les fortes puissances et les hautes fréquences. L'histoire du carbure de silicium, en tant que semiconducteur de 3^e génération (après le silicium et le germanium d'une part, et les semiconducteurs III-V d'autre part) n'est néanmoins pas terminée : de nombreux défis restent encore à relever, particulièrement en matière de fiabilité des composants. En effet, les performances des dispositifs électroniques réalisés sont limitées par la présence de défauts. Ces derniers apparaissent à toutes les étapes du procédé, depuis la croissance de lingots de carbure de silicium et l'épitaxie de couches minces dopées (n ou p) ou semi-isolantes, jusqu'à la gravure de mésas et la pose des contacts électriques, sans oublier les défauts qui apparaissent au cours du fonctionnement des composants. La caractérisation des défauts, tant au niveau du matériau que du composant électronique, a donc un rôle crucial à jouer.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse intitulé "*Apport de l'imagerie Raman et de la photoluminescence à la caractérisation du carbure de silicium. Application à l'étude de composants électroniques*". En effet, l'une des problématiques liée à cette étude repose sur la caractérisation des défauts, dans les substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium et dans les dispositifs électroniques, en particulier les composants en fonctionnement. En ce qui concerne les outils d'investigation, il en existe de nombreux, dont la topographie X largement utilisée pour la caractérisation de défauts structuraux. Les techniques de caractérisation choisies sont cependant des méthodes optiques, non destructives : la spectroscopie Raman et la photoluminescence seront les principales techniques utilisées, auxquelles peuvent être ajoutées la photoémission et la microscopie optique en lumière polarisée. La spectroscopie Raman est un outil d'investigation des propriétés structurales, mécaniques, voire des propriétés électroniques des cristaux dans certaines conditions, dont les apports sont relativement connus [2]. En revanche, l'imagerie Raman est une technique assez nouvelle, et peu de travaux ont été publiés, en particulier sur la caractérisation du carbure de silicium. L'un des aspects de ce travail consistera donc à déterminer les apports et les limites de cette technique, appliquée à la caractérisation de défauts dans le carbure de silicium. Quant à

la photoluminescence, il s'agit d'une technique particulièrement adaptée à l'étude des impuretés et défauts présents dans la bande interdite des matériaux semiconducteurs. Elle sera l'outil de caractérisation principal lors de l'étude d'un défaut ponctuel profond observé dans le carbure de silicium, mais non identifié [3]. La spectroscopie Raman pourra par ailleurs être couplée soit à la microscopie optique en lumière polarisée, lors de l'étude de défauts structuraux dans les substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium, soit à la photoémission, lors de l'étude de composants polarisés. Très peu de travaux ont été rapportés à ce jour sur le couplage de la spectroscopie Raman avec l'une ou l'autre de ces techniques [4, 5].

Les objectifs de ce travail de thèse consistent d'une part à mettre en évidence et à étudier les défauts présents dans les substrats et épitaxies de carbure de silicium, et à réinvestir les connaissances ainsi acquises dans la caractérisation de composants en fonctionnement. Ils consistent par ailleurs à préciser les apports et les limitations des techniques de caractérisation utilisées. Cette thèse a bénéficié de la collaboration de trois laboratoires : le LEPMI (INP Grenoble - France), où la majorité du travail a été effectuée, et plus particulièrement les caractérisations par spectroscopie Raman, l'IFM (Université de Linköping - Suède) où les études en photoluminescence ont été réalisées (un séjour de 6 mois dans le cadre des échanges européens *Marie Curie* a été effectué à l'IFM), et l'IMEP (INP Grenoble - France), où les échantillons ont été caractérisés du point de vue optique (photoémission) et électrique. Par ailleurs, des échanges, reposant sur l'étude et la caractérisation d'échantillons de carbure de silicium dopés, ont été réalisées avec le LMI (Université Claude Bernard, Lyon - France) et le département de Science des Matériaux de l'Université d'Erlangen (Erlangen - Allemagne). Des collaborations avec l'Institut FORTH (Héraklion - Crète) et le CEGELY (INSA de Lyon - France) ont de plus permis de réaliser les composants électroniques étudiés et de simuler leur fonctionnement.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres suivis d'une annexe. Le chapitre 1 rappelle les principales propriétés du carbure de silicium, tant structurales que physiques, qui sont à la base de l'intérêt technologique suscité par ce matériau. Les principales voies d'élaboration du carbure de silicium (matériau massif et épitaxie) sont exposées ainsi que les défis technologiques associés à la réalisation de composants électroniques. La question de fiabilité est en particulier abordée. Le chapitre 2 s'attache à présenter les différents types de défauts, ponctuels et étendus, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées, spectroscopie Raman, photoluminescence et photoémission. Le principe de fonctionnement de ces techniques est détaillé de façon à en mesurer les apports et les limitations. Le chapitre 3 décrit les méthodes de caractérisation utilisées, cette fois d'un point de vue expérimental et renseigne sur les conditions d'observation choisies en fonction des informations recherchées. Le chapitre 4 a pour objet la caractérisation de défauts et impuretés dans des substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium, semi-isolants et dopés. Il inclut l'étude d'un défaut ponctuel particulier en photoluminescence, le défaut $UD - 4$, ainsi que l'analyse par spectroscopie Raman de couches épitaxiées et de substrats dopés (de type n et de type p). L'influence de la température sur les caractéristiques spectrales de ces échantillons est par ailleurs étudiée, et l'imagerie Raman est utilisée pour la caractérisation de défauts étendus, préalablement repérés en microscopie optique en lumière polarisée. Quant au chapitre 5, il permet d'appliquer les connais-

sances acquises en matière de caractérisation de défauts dans le matériau à la caractérisation de composants électroniques. Les conditions d'observation ainsi que la structure des composants électroniques étudiés sont définies et les dispositifs étudiés sont des diodes PiN à contact annulaire. Ces dernières sont caractérisées, en particulier au cours de leur fonctionnement, et les apports et limitations de la spectroscopie et de l'imagerie Raman sont mis en évidence. L'étude est étendue à la caractérisation de jonctions PN en diamant. Enfin, la conclusion générale, qui clôt ce manuscrit, met en avant les points forts et les réalisations de cette étude, ainsi que les perspectives que ce travail a ouvertes.

Chapitre 1

Le Carbure de Silicium

LE CARBURE DE SILICIUM (SiC) a été observé pour la première fois à l'état naturel en 1905 par le chimiste français H. Moissan [6] lors de l'étude d'un fragment de météorite provenant du Diablo Canyon (Arizona). Il avait par ailleurs été synthétisé quelques années auparavant (1891) en Pennsylvanie par E.G. Acheson [7] : ce dernier avait fait fondre du carbone et du silicate d'aluminium en faisant circuler un fort courant électrique, et avait obtenu un cristal brillant de carbure de silicium, qu'il avait identifié comme un alliage de carbone et d'aluminium (ou corundum dans sa forme oxydée Al_2O_3). Il l'avait ainsi injustement baptisé *carborundum*. Le premier à avoir mentionné la possibilité d'une liaison chimique entre le carbone et le silicium est cependant le chimiste suédois J.J. Berzelius [8] en 1824. Le carbure de silicium est ainsi aujourd'hui connu sous les noms de *moissanite*, nom principalement utilisé par les minéralogistes en joaillerie, et de *carborundum* lorsqu'il est plutôt fait référence à ses qualités abrasives. Le carbure de silicium, synthétisé en large quantité à l'aide du procédé d'Acheson, a en effet conquis le marché des matériaux durs et des abrasifs avant d'intéresser celui des matériaux semiconducteurs. Au début du XX^e siècle, l'intérêt pour les propriétés semiconductrices des matériaux a pris le pas sur l'étude de leurs propriétés mécaniques. Ainsi, bien que la première diode électroluminescente à base de SiC ait été réalisée en 1907 [1], le silicium et le germanium ont été les matériaux vedettes des années 1930 et 1940. Le carbure de silicium a connu un regain d'intérêt à la fin des années 1950 avec la mise au point d'un nouveau procédé d'élaboration (méthode de Lely) et l'ouverture de la première conférence dédiée à ce matériau (Boston, 1959). Depuis, le carbure de silicium a fait l'objet de nombreuses études, tant au niveau de la croissance du matériau qu'au niveau de ses applications en microélectronique. La création à la fin des années 1980 de la société *Cree Research*, dédiée au carbure de silicium, a ouvert la voie du marché à ce matériau, aujourd'hui principalement utilisé pour ses applications fortes puissances et hautes fréquences. L'objectif de ce chapitre est de présenter brièvement les principales propriétés du carbure de silicium, les voies d'élaboration du matériau et les applications en microélectronique de façon à exposer, dans la dernière partie de ce chapitre, la problématique à l'origine de ce travail de thèse.

1.1 Structure cristalline et propriétés du carbure de silicium

La révolution électronique du XX^e siècle s'est essentiellement appuyée sur le développement du silicium. La possibilité de croître de larges lingots de silicium, en grande quantité et à faibles coûts a permis de développer l'industrie microélectronique et de faire d'un composant électronique en silicium un basique du quotidien. L'intérêt technologique s'est ensuite porté sur les matériaux III-V, tels que l'arséniure de gallium (GaAs) ou le phosphure d'indium (InP). Ces matériaux, à gap direct, ont trouvé des applications essentiellement dans l'optoélectronique et l'électronique hyperfréquence. La troisième génération de semiconducteurs concerne les matériaux à large bande interdite, tels que le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de gallium (GaN). Ces semiconducteurs possèdent des propriétés qui font d'eux des matériaux adaptés à des applications électroniques à haute température, haute fréquence et haute puissance. Pour plus d'information, des revues généralistes permettent de comparer les propriétés relatives du carbure de silicium avec d'autres semiconducteurs [9, 10]. Cette section a pour but de présenter la structure du carbure de silicium, ses propriétés physiques et l'intérêt technologique qu'il suscite.

1.1.1 Structure cristalline

Le carbure de silicium peut cristalliser sous plusieurs structures différant les unes des autres par la séquence d'empilement des bicouches Si-C dans une direction donnée : ces différentes formes allotropiques sont appelées *polytypes*. Il existe plus de 150 polytypes de SiC, mais seule une poignée d'entre eux peuvent être élaborés de façon reproductible et avec une qualité acceptable pour la microélectronique. Les polytypes les plus courants sont les polytypes *3C*, *4H*, *6H* et *15R*. La notation utilisée (notation de Ramsdell) renseigne sur le nombre de bicouches de Si-C constituant le motif de la séquence d'empilement (il existe par exemple 3 bicouches Si-C par motif, pour le polytype *3C*), ainsi que sur la symétrie de la structure, qui peut être cubique (*C*), hexagonale (*H*) ou rhomboédrique (*R*). Le polytype *3C* est le seul polytype cubique, il est également parfois désigné sous le nom de β -SiC. Les autres polytypes (hexagonaux et rhomboédriques) sont regroupés sous le terme de α -SiC. Une bicouche Si-C est formée par un plan compact d'atomes de carbone couplé à un plan compact d'atomes de silicium. Quel que soit le polytype, chaque atome d'une espèce donnée, dans une bicouche, est lié à quatre atomes de l'autre espèce, trois atomes appartenant à la même bicouche et un atome appartenant à la bicouche suivante. Cette structure tétraédrique est illustrée sur la figure 1.1.

La liaison Si-C est essentiellement covalente, caractérisée par une énergie de liaison de l'ordre de 5eV. Elle présente néanmoins une composante ionique due à la différence d'électronégativité entre le carbone et le silicium ($\chi_{Pauling}(C) = 2.5 > \chi_{Pauling}(Si) = 1.9$), ce qui fait du carbure de silicium un cristal polaire caractérisé par son moment dipolaire interne \vec{P}_i . La notion de polarité est cruciale pour cette étude dont une partie importante est consacrée à la caractérisation par spectroscopie Raman. Il sera en effet expliqué dans la section 2.2.1.3.3 page 52 comment, grâce à la nature polaire du cristal, il est possible d'accéder à la densité de porteurs libres du cristal ainsi

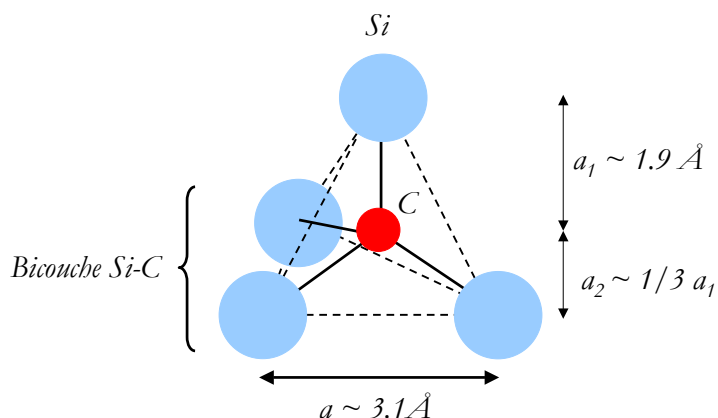


FIG. 1.1 – Structure tétraédrique du SiC - Les paramètres de maille sont donnés pour le polytype $4H$.

qu'à leur mobilité.

L'empilement des bicouches selon la direction de compacité maximale de la structure définit de façon unique chaque polytype. En appelant A la position de la première bicouche, il existe deux options possibles pour positionner la seconde bicouche : les sites B, et les sites C (voir figure 1.2).

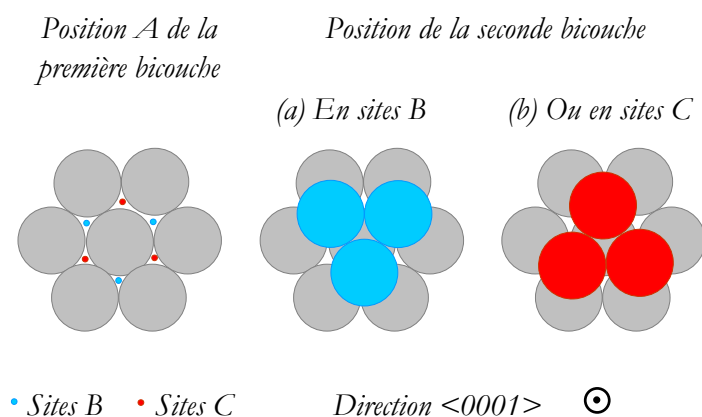


FIG. 1.2 – Empilement compact des bicouches

La séquence d'empilement des bicouches définit les propriétés électroniques et optiques du cristal. Elle permet d'identifier le polytype : la séquence d'empilement s'écrit ABC dans le cas du polytype $3C$, $ABCB$ pour le polytype $4H$ et $ABCACB$ pour le polytype $6H$. La séquence d'empilement des polytypes les plus communs est exposée sur la figure 1.3.

Une modification du motif d'empilement du cristal entraîne un changement des propriétés du matériau, plus particulièrement une modification de la largeur de la bande interdite du semicon-

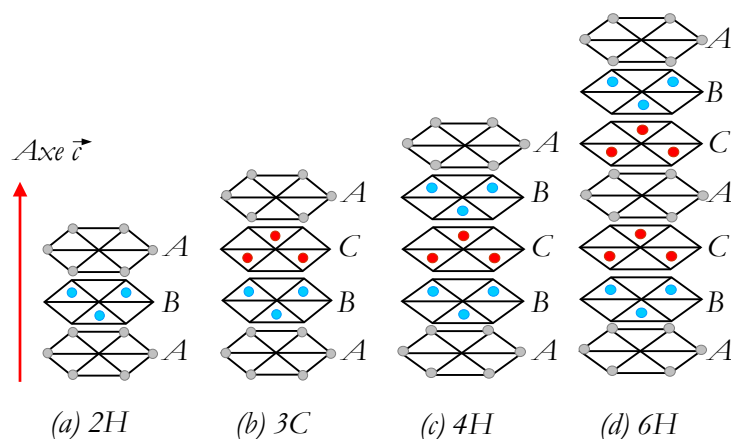


FIG. 1.3 – Séquence d’empilement de quelques polytypes communs du SiC

ducteur, et des caractéristiques de vibration du cristal. C’est ainsi qu’il sera possible d’identifier les différents polytypes, inclusions et autres défauts cristallins par spectroscopie Raman (voir sections 2.2.1.3.1 page 48 et 2.2.1.3.2 page 51). Une autre façon de visualiser les empilements de bicouches caractéristiques de chaque polytype est montrée sur la figure 1.4, les atomes sont représentés dans le plan $(11\bar{2}0)$ (voir figure 1.5).

Les liaisons entre les atomes d’une bicouche donnée et leurs plus proches voisins dans le plan $(11\bar{2}0)$ apparaissent comme des lignes droites dans le cas du polytype cubique et comme des zig-zags dans le cas des polytypes hexagonaux et rhomboédriques (voir figure 1.4). Les couches qui correspondent à un changement d’orientation du zig-zag, c’est-à-dire les couches encadrées de deux couches de position identique, sont dites hexagonales ; à l’inverse, les couches correspondant à une ligne droite, c’est-à-dire encadrées par deux couches de positions différentes, sont dites cubiques. Cette représentation met en évidence *l’hexagonalité* des polytypes : celle-ci est de 100% pour le polytype $2H$, 0% pour le polytype $3C$ et vaut 50% pour le polytype $4H$ et 33% pour le polytype $6H$ (40% pour le $15R$). Autrement dit, la moitié des sites occupés par les atomes de carbone ou de silicium sont cubiques, notés c (ils appartiennent à une couche cubique) dans le polytype $4H$. Un tiers seulement des sites occupés par les atomes dans le cristal de polytype $6H$ sont hexagonaux (h). Cette différenciation entre sites cubiques et hexagonaux sera reprise en photoluminescence (voir section 2.2.2.2.2 page 61) : l’énergie de liaison des dopants installés dans l’un ou l’autre de ces sites est différente, et permet par ailleurs d’identifier les différents polytypes (notation P_0 pour un atome d’azote dopant en site hexagonal, Q_0 en site cubique pour le polytype $4H$, et R_0 et S_0 pour un atome d’azote dopant en site cubique pour le polytype $6H$).

Du point de vue cristallographique, plans et directions cristallines sont repérés, dans la maille hexagonale, à l’aide d’un système de quatre vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, -(\vec{a}+\vec{b}), \vec{c})$, dont les orientations relatives sont précisées sur la figure 1.5.

Le carbure de silicium de polytype $4H$ appartient au groupe de symétrie C_{6v} , tandis que les polytypes cubique et rhomboédriques appartiennent respectivement aux groupes T_d et C_{3v} . Le

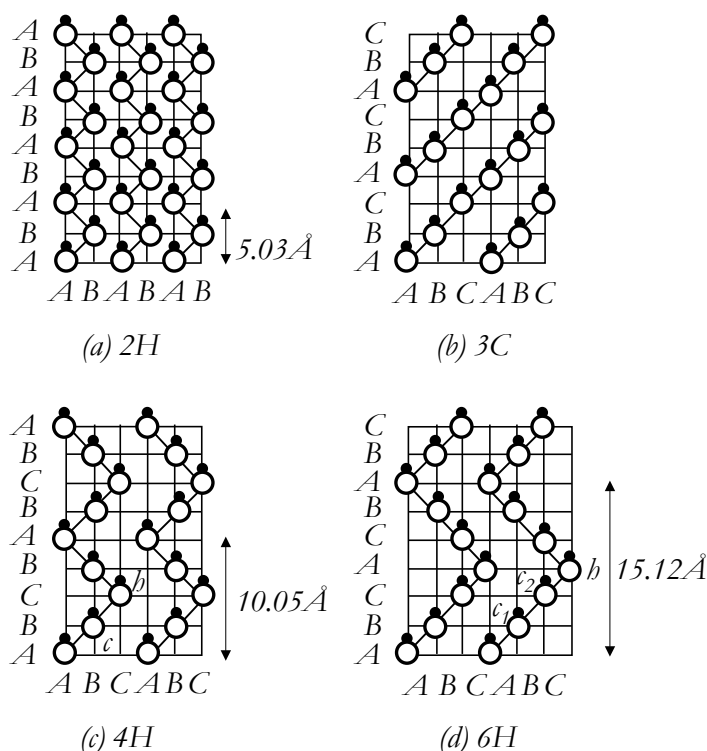


FIG. 1.4 – Polytypes 2H, 3C, 4H et 6H représentés dans le plan $(11\bar{2}0)$ (h et c désignent respectivement les sites hexagonaux et cubiques)

groupe C_{6v} a pour principaux éléments de symétrie un axe de rotation d'ordre 6, un plan de symétrie vertical σ_v contenant l'axe principal (c'est-à-dire l'axe \vec{c}) ainsi qu'un plan de symétrie vertical σ_d contenant l'axe principal et perpendiculaire au plan précédent (voir figure 1.6).

La symétrie du polytype est déterminante quant aux propriétés de vibration du cristal (voir section 2.2.1.2.3 page 46). La maille élémentaire du polytype cubique (de forme cubique) contient deux atomes, un de carbone et un de silicium. La maille élémentaire des cristaux de symétrie hexagonale (polytypes de formule générale nH) ou rhomboédrique (polytypes de formule générale $3nR$), de forme parallélépipédique à base losange, contient n unités Si-C. Les mailles primitives des cristaux de polytype 4H et 6H contiennent ainsi respectivement 8 et 12 atomes. Ces considérations permettront d'introduire dans l'espace réciproque le concept de *repliement de zone de Brillouin*, utilisée en spectroscopie Raman pour représenter les fréquences de vibrations en fonction de la nature du polytype (voir section 2.2.1.3.1 page 48).

1.1.2 Propriétés physiques et intérêt technologique

Les propriétés électroniques prometteuses du carbure de silicium tirent leur origine de la structure de bande du cristal. Le carbure de silicium est un semiconducteur à large bande interdite; celle-ci vaut 2.4eV pour le polytype 3C, 3.02eV pour le polytype 6H et 3.26eV pour le polytype

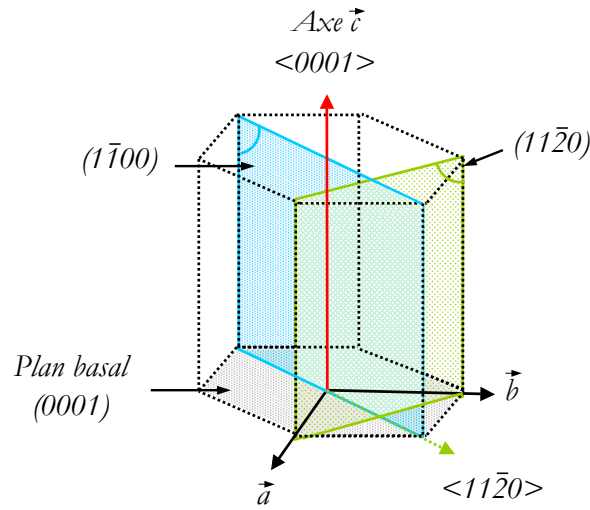
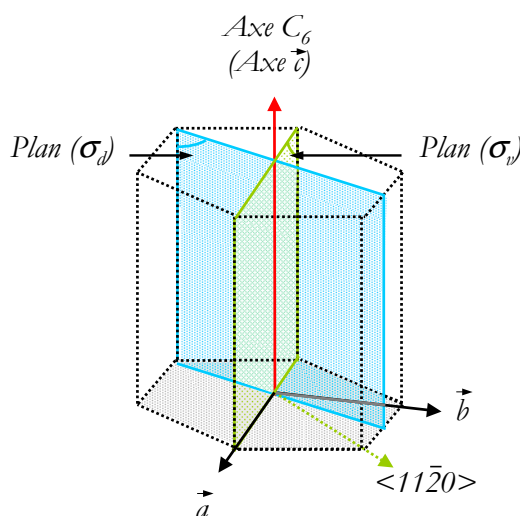


FIG. 1.5 – Principaux plans et directions de la maille hexagonale

$4H$ (valeurs du gap excitonique à 300K). Les structures de bande des polytypes les plus communs sont présentées sur la figure 1.7. Dans le cas du carbure de silicium, les bandes de conduction et de valence sont formées à partir des orbitales s et p des atomes de silicium et de carbone. Il en résulte que la bande de valence est décrite par des orbitales de type p , tandis que la bande de conduction est décrite par des orbitales de type s .

Ces modélisations (figure 1.7) mettent en évidence la nature indirecte de la bande interdite du carbure de silicium : le maximum de la bande de valence est en effet localisé au point Γ de la zone de Brillouin quel que soit le polytype, tandis que le minimum de la bande de conduction, spécifique du polytype considéré, est situé au point X de la zone de Brillouin pour le $3C$ (voir figure 1.7 (a)), en M pour le polytype $4H$ (voir figure 1.7 (c)), et le long de la ligne ML pour le polytype $6H$ (voir figure 1.7 (d)). Il existe par ailleurs plusieurs minima équivalents de la bande conduction : 3 minima équivalents pour les polytypes $3C$ et $4H$, 6 minima équivalents pour le polytype $6H$. En ce qui concerne la structure de la bande de valence, celle-ci dépend de la symétrie du polytype considéré. Le polytype cubique, dont la maille élémentaire contient deux atomes, possède 8 électrons de valence, qui donnent naissance à 4 branches dans la bande de valence à cause de la dégénérescence de spin (voir figure 1.8 (a)). L'une de ces branches, de faible énergie, est de type s , tandis que les trois autres branches sont décrites par des orbitales de type p . La dégénérescence de ces trois branches p est partiellement levée à cause du couplage spin-orbite (voir section 2.2.2.3.3 page 66) : l'une des branches p est abaissée en énergie (de l'ordre de 10meV [12]), tandis que les deux autres sont dégénérées en centre de zone (au point Γ). La dégénérescence de ces deux branches est cependant levée pour $k \neq 0$, et les deux branches se séparent en une composante appelée *bande de trous légers* (bande lh pour *light hole*) et en une composante appelée *bande de trous lourds* (bande hh pour *heavy hole*). La structure de la bande de valence du polytype $3C$ est illustrée sur la figure 1.8 (a).


 FIG. 1.6 – Principaux éléments de symétrie du groupe C_{6v}

Les mailles élémentaires des polytypes $4H$ et $6H$, contiennent respectivement 8 et 12 atomes, qui génèrent respectivement 16 et 24 branches dans la bande de valence, en tenant compte de la dégénérescence de spin. Les trois branches de plus haute énergie de la bande de valence du polytype $4H$ sont présentées sur la figure 1.8 (b). Ces trois branches apparaissent non dégénérées : en effet, outre la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite (de l'ordre de 7meV pour le $4H$ [12]), une levée de dégénérescence supplémentaire (de l'ordre de 70meV pour le $4H$ et 50meV pour le $6H$ [11]) conduit à la séparation des deux autres branches p . Cette levée de dégénérescence est liée à l'existence d'un champ cristallin dans les polytypes hexagonaux.

Cette structure de bande particulière confère au carbure de silicium des propriétés uniques. La valeur élevée de la bande interdite, 2 à 3 fois supérieure à celle du silicium¹, assure une densité de porteurs intrinsèques particulièrement faible dans le semiconducteur à température ambiante, et permet d'envisager des applications à des températures élevées (supérieures à 500°C). La vitesse de saturation des électrons, également 2 fois supérieure à celle du silicium, fait du carbure de silicium un candidat de choix pour les applications hyperfréquences. Son champ critique, 10 fois plus important que celui du silicium, le destine aux applications fortes puissances. Quant à la conductivité thermique du SiC, 3 fois plus élevée que celle du silicium, elle permet de résoudre les problèmes de dissipation de la chaleur au sein des composants hautes puissances. Ces caractéristiques électriques sont regroupées dans le tableau 1.1, où figurent à titre comparatif les données concernant quelques semiconducteurs qui ont suscité ou qui suscitent actuellement un intérêt technologique notable.

Outre ces caractéristiques électriques, la stabilité physique et chimique du carbure de silicium, due à la forte énergie de cohésion entre les atomes ($\approx 5\text{eV}$), en fait un matériau adapté aux applications électroniques et/ou mécaniques en milieu hostile (milieu soumis à des radiations,

¹Les semiconducteurs sont souvent évalués à l'aune du silicium, puisque ce dernier appartient à la première génération de semiconducteurs étudiés.

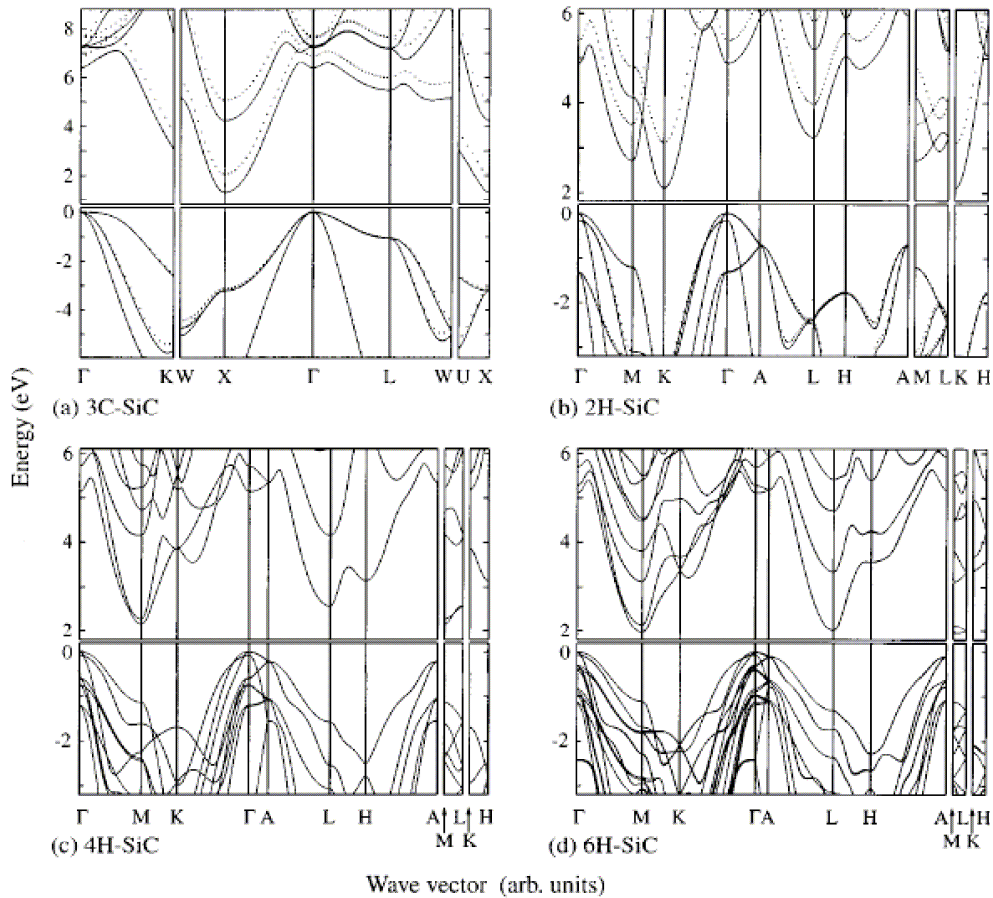


FIG. 1.7 – Modélisation de la structure de bande des polytypes $3C$, $2H$, $4H$ et $6H$ du carbure de silicium [11]

environnement corrosif, fortes pressions), y compris en milieu vivant (le SiC est biocompatible).

1.2 Synthèse du carbure de silicium

A l'avènement de l'ère des semiconducteurs et des applications électroniques, le carbure de silicium avait été retenu, de même que le silicium et le germanium, comme matériau de test pour la réalisation des premiers composants électroniques. Cependant des cristaux de carbure de silicium de qualité suffisante pour la réalisation de dispositifs électroniques n'ont été réellement disponibles qu'à la fin des années 1980. En effet, l'élaboration de carbure de silicium est compliquée par le fait que celui-ci n'existe pas sous forme liquide, il se sublime entre 1600 et 2000°C. Les méthodes de croissance standard, tel le procédé Czochralski², ne peuvent donc pas être utilisées dans le

²Cette technique consiste à mettre en contact un germe monocristallin avec la surface d'un bain de cristal fondu et à tirer le germe à vitesse continue de façon à obtenir un lingot monocristallin.

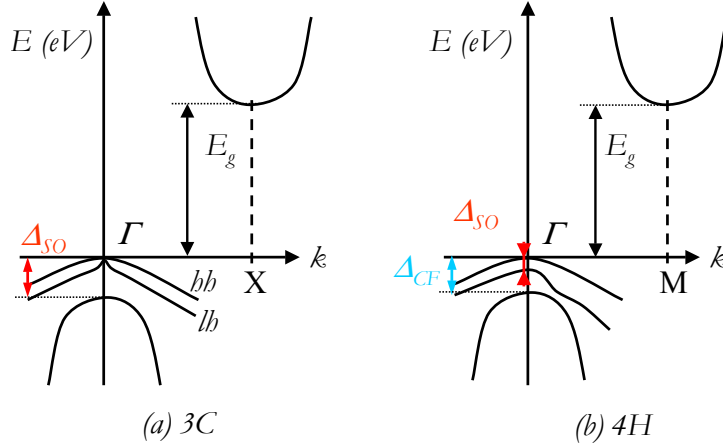


FIG. 1.8 – Structure de bande des polytypes 3C et 4H en tenant compte du couplage spin-orbite (Δ_{SO}) et du champ cristallin (Δ_{CF})

	Si	GaAs	SiC-4H	SiC-6H	SiC-3C	GaN	Diamant
E_g (eV)	1.1	1.4	3.26	3.02	2.4	3.4	5.5
V_{sat} (cm.s ⁻¹)	1.10 ⁷	0.8.10 ⁷	2.10 ⁷	2.10 ⁷	2.5.10 ⁷	1.5.10 ⁷	2.7.10 ⁷
E_c (V.m ⁻¹)	0.4.10 ⁶	0.4.10 ⁶	4.10 ⁶	4.10 ⁶	3.10 ⁶	5.10 ⁶	10.10 ⁶
μ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	1100	6000	800	370	1000	900	2200
$\sigma_{therm.}$ (W.K ⁻¹ .cm ⁻¹)	1.5	0.5	4.9	4.9	4.9	1.3	20

TAB. 1.1 – Caractéristiques électriques du carbure de silicium et comparaison avec d'autres semi-conducteurs. Ces données sont établies à 300K pour un cristal présentant un dopage de type n compris entre 10^{16} et 10^{17} cm⁻³ (E_g désigne la largeur de bande interdite, V_{sat} est la vitesse de saturation des électrons, E_c le champ critique, μ la mobilité électronique et $\sigma_{therm.}$ la conductivité thermique).

cas du carbure de silicium. Avant la commercialisation de substrats de SiC au début des années 1990, celui-ci était élaboré grâce au procédé d'Acheson (1891), et à la méthode de Lely (1955) (applications essentiellement mécaniques). Ces méthodes, dédiées à la synthèse de cristaux massifs de carbure de silicium, ainsi que les méthodes d'élaboration qui ont suivi et qui ont permis le développement de la filière SiC en microélectronique, seront brièvement exposées dans la première partie de cette section, tandis que l'épitaxie fera l'objet de la seconde partie.

1.2.1 Matériau massif

Le procédé d'Acheson, qui a été le premier à permettre la fabrication de carbure de silicium, est aujourd'hui encore utilisé pour produire des poudres abrasives de SiC. Il consiste à placer dans un four traversé par deux électrodes, un mélange à base de carbone très pur et de silice, et à faire passer un courant électrique entre ces deux électrodes [7, 13]. Chauffé à plus de 2700°C, le carbure de silicium cristallise sous forme de plaquettes de quelques cm², dont la qualité est relativement

médiocre (présence de nombreux défauts).

Des cristaux de carbure de silicium de bonne qualité cristalline ont vu le jour à partir des années 1950 avec la mise au point de la méthode de croissance par sublimation, développée par J.A. Lely [14]. Dans ce procédé, de la poudre de SiC est disposée entre deux cylindres concentriques de graphite, le cylindre intérieur étant poreux, et l'ensemble est chauffé de façon à créer un gradient thermique entre les deux parois de graphite (la paroi extérieure étant chauffée à plus haute température). Le SiC, porté à environ 2600°C, se sublime, traverse le cylindre de graphite intérieur (poreux) et se condense sur la paroi interne de ce même cylindre. Cette technique permet de synthétiser des cristaux présentant une faible densité de dislocations; cependant, la taille des cristaux élaborés reste assez réduite (de l'ordre du cm^2), et le contrôle des polytypes formés n'est pas possible.

Une modification majeure a été apportée à cette technique à la fin des années 1970 par Y.M. Tairov et V.F. Tsvetkov [15] : ceux-ci ont introduit un germe monocristallin de SiC dans la chambre de croissance. De radial, le gradient thermique est devenu vertical (voir figure 1.9), entre la poudre de carbure de silicium et le germe monocristallin de SiC. Dans ce procédé, la poudre de SiC se sublime et les espèces gazeuses libérées se condensent au niveau du germe monocristallin, dont la température est inférieure à celle de la poudre. De spontanée, sur les parois du tube de graphite poreux, la condensation devient contrôlée sur le germe de SiC, dont l'orientation est déterminée à l'avance.

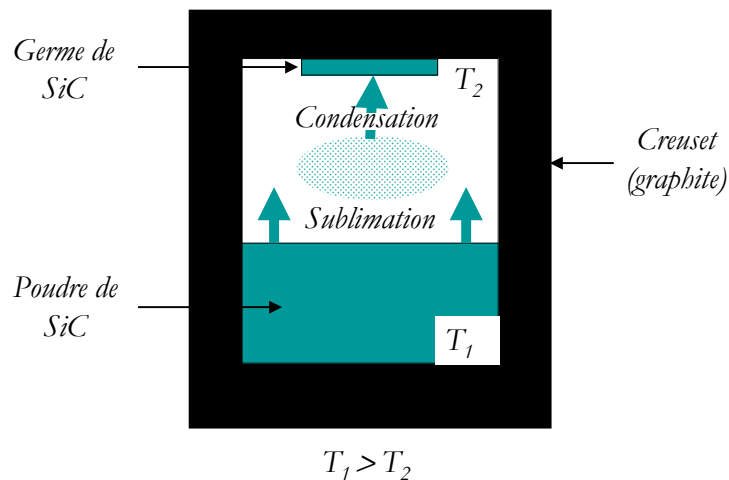


FIG. 1.9 – Méthode de Lely modifiée - Creuset de croissance du SiC

Cette technique, également connue sous le nom de *méthode de Lely modifiée*, est la méthode principalement utilisée aujourd'hui pour synthétiser du carbure de silicium massif. Elle permet d'obtenir des lingots de forme plus ou moins arrondie et de diamètre plus large que les techniques antérieures. L'intérêt majeur de ce procédé repose sur la possibilité d'obtenir de nombreux substrats de SiC à partir de la croissance d'un lingot. Cette méthode a ainsi permis de produire des cristaux

de carbure de silicium en masse. Parallèlement à l'accroissement de la quantité de cristaux de SiC disponible, ces derniers ont également vu leur diamètre quintupler en l'espace de 20 ans : alors qu'au début des années 1980 le diamètre moyen d'un substrat de carbure de silicium était de l'ordre de 1.5 à 2 cm [16,17], des substrats de 10 cm de diamètre sont aujourd'hui synthétisés [18–21] et commercialisés [22].

Les cristaux de carbure de silicium élaborés à l'aide de la méthode de Lely modifiée n'offrent cependant pas la qualité structurale des cristaux synthétisés à partir de la méthode de Lely (croissance naturelle, sans contrainte). Un nouveau type de défaut a d'ailleurs été mis en évidence dans ces cristaux : *la micropipe*. Les micropipes sont des tubes creux de quelques microns de diamètre et de plusieurs dizaines voire centaines de microns de longueur, qui se propagent dans les cristaux suivant la direction de croissance (direction $\langle 0001 \rangle$). Ces défauts ont particulièrement attiré l'attention de la communauté scientifique, étant donnée leur influence dramatique sur le fonctionnement des composants électroniques (fuites de courant, claquage prématuré des dispositifs [23]) (voir chapitre 2 section 2.1.2.1.2 page 28). La réduction de la densité de micropipes ainsi que l'amélioration générale de la qualité cristalline des substrats de carbure de silicium ont alors fait l'objet de nombreuses recherches à la fin des années 1990, le but étant de réaliser des dispositifs électroniques fiables. La densité de micropipes est ainsi passée de $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-2}$ pour des cristaux de 5 cm de diamètre maximum en 1994 [24], à 0.5 cm^{-2} en moyenne pour des cristaux de même taille en 2004 [25], et à 30 cm^{-2} maximum pour des cristaux de 10 cm de diamètre en 2004 [20,26] (voir figure 1.10). En 2006, la société *Intrinsic Semiconductor* a par ailleurs mis sur le marché les premiers substrats sans micropipe issus du procédé *ZMP* (pour *Zero MicroPipe*) [27].

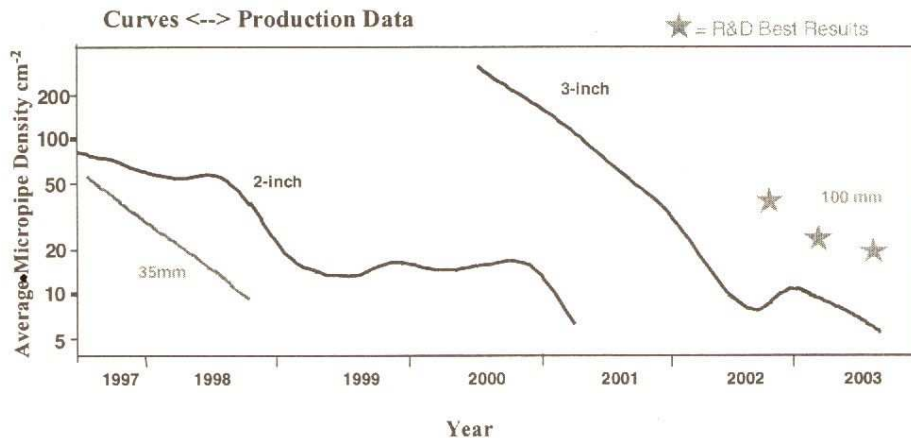


FIG. 1.10 – Évolution de la densité moyenne de micropipes dans les substrats produits par *Cree Research*, au cours des dix dernières années, d'après [26].

Néanmoins, d'autres défauts, en particulier les dislocations, freinent la réalisation de dispositifs électroniques fiables [28–30]. Cet obstacle est cependant en passe d'être surmonté avec la mise au point par la société *Toyota* d'une technique de synthèse basée sur la croissance répétée selon l'un

des axes \vec{a} du cristal. Cette méthode, exposée sur la figure 1.11, consiste en effet à amorcer la croissance d'un lingot à partir de la face a d'un germe de SiC (ce germe étant issu d'un lingot élaboré suivant l'axe \vec{c} du cristal), puis à prendre pour germe un wafer du cristal précédemment élaboré et à synthétiser un nouveau lingot en utilisant l'autre face a de ce germe. Cette étape est répétée N fois en utilisant alternativement l'une et l'autre des faces a du cristal.

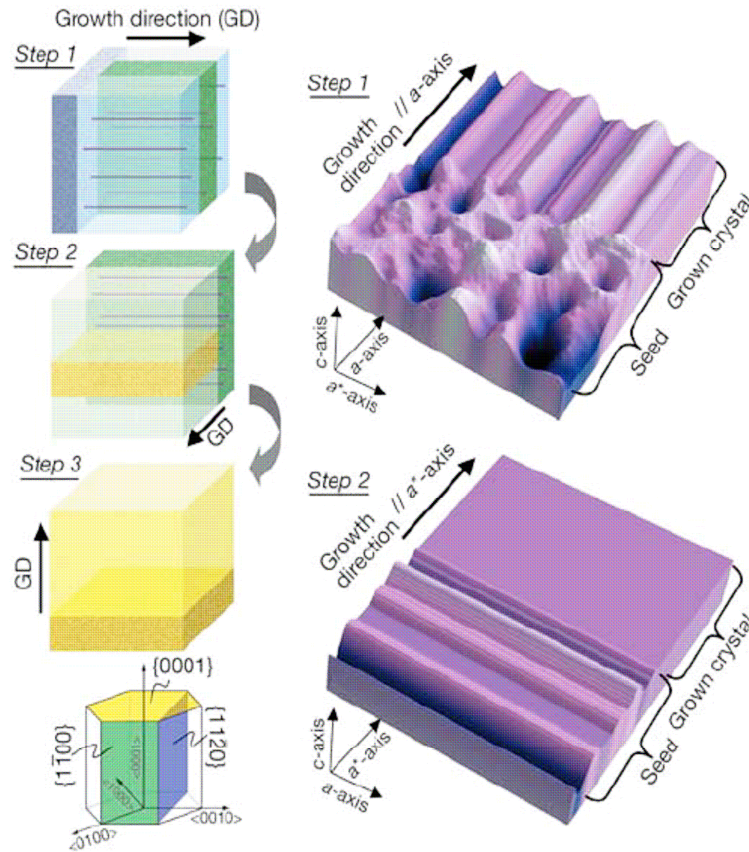


FIG. 1.11 – Procédé de croissance RAF [31]

La première phase du procédé permet d'éliminer une grande partie des dislocations, celles-ci étant majoritairement orientées parallèlement à l'axe \vec{c} du cristal [31]. La seconde phase assure, par la répétition des étapes de croissance sur l'une ou l'autre des faces a , l'élimination des dislocations basales à l'origine des fautes d'empilement présentes dans le plan de base [32]. Ce procédé est appelé *procédé de croissance "repeated a-face"* (RAF). Quant à la phase finale, elle reprend le processus classique de croissance suivant l'axe \vec{c} du germe. Cette technique, étudiée par J. Takahashi dans les années 1990 [32–34], a été développée par D. Nakamura en 2004 [31], et a permis de réduire le nombre de dislocations dans le carbure de silicium de deux à trois ordres de grandeur. Il est désormais possible, selon D. Nakamura *et al.* [35] d'obtenir des cristaux qui ne présentent en théorie aucune dislocation.

1.2.2 Épitaxie

Les composants électroniques ne sont généralement pas réalisés directement sur le substrat de SiC élaboré par sublimation, mais ils sont fabriqués à partir de couches déposées par épitaxie. Il s'agit d'une technique de croissance qui permet d'obtenir des couches de dopage et d'épaisseur contrôlés, sur un substrat de même nature (homoépitaxie) ou de nature différente (hétéroépitaxie). La qualité des couches épitaxiées influence directement les performances des composants électroniques, puisqu'elles constituent en général la zone active des dispositifs.

Plusieurs techniques d'épitaxie sur SiC ont été développées, parmi lesquelles l'épitaxie en phase liquide (aussi appelée LPE pour *Liquid Phase Epitaxy*), l'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*), la sublimation (ou méthode "sandwich") et la CVD (pour *Chemical Vapor Deposition*). L'épitaxie en phase liquide [36] consiste à dissoudre un cristal de SiC dans un bain de silicium fondu dans lequel est entretenu un gradient thermique. Un autre cristal de SiC, qui joue le rôle de germe, est introduit dans la zone froide du bain de silicium et initie la solidification du liquide (riche en carbone), c'est-à-dire le dépôt d'une fine couche de carbure de silicium. Il est également possible de s'affranchir du creuset, qui interagit avec le silicium fondu et déplace les équilibres thermodynamiques des espèces principales, en maintenant le bain de silicium en lévitation grâce à l'application d'un champ magnétique [37].

Initialement utilisée pour les composés III-V (GaAs et AlGaAs), l'épitaxie par jet moléculaire est une technique de croissance sous ultravide, basée sur l'évaporation de matériaux sources solides, portés à haute température, et sur leurs décompositions sur un substrat dont la température est plus faible. Avec cette technique, les atomes se déposent quasiment l'un après l'autre à la surface du cristal, si bien qu'il est possible de contrôler très finement la croissance de la couche; par contre les vitesses de dépôt sont relativement faibles. Quant à la croissance par sublimation (aussi appelée méthode "sandwich"), elle s'inspire directement des techniques de croissance de SiC massif; elle permet d'obtenir des couches présentant un faible taux de dislocations.

La technique généralement reconnue comme la plus efficace à la fois en terme de qualité (densité de défauts, reproductibilité) et en terme de vitesse de croissance, est la CVD. Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à chauffer le substrat de SiC (généralement entre 1400 et 1600°C) à pression atmosphérique (ou légèrement inférieure) en présence de gaz contenant les espèces à déposer. Ces derniers se décomposent et les atomes s'adsorbent à la surface du substrat, générant ainsi la couche épitaxiée. Ce procédé est caractérisé par des vitesses de croissance de quelques microns par heure. Lorsque le substrat est porté à plus haute température (de l'ordre de 2000°C), des vitesses de croissance de 0.1 à 1 mm par heure peuvent être atteintes [38] : c'est le principe de la CVD à haute température ou HTCVD [39, 40] développée au milieu des années 1990. Les progrès ainsi réalisés ont permis par ailleurs d'obtenir des couches semi-isolantes de très grande pureté, ce qui représente une avancée notable dans le domaine des hautes fréquences. Les premiers MESFETs (*Metal Semiconductor Field Effect Transistors*) à base de SiC, stables, ont de ce fait pu être réalisés [41] (voir section 1.3.3 page 19).

1.3 Défis technologiques associés à la réalisation de composants électroniques à base de SiC

D'après ses propriétés physiques et électriques, le carbure de silicium est un matériau semiconducteur de choix pour les applications hautes puissances, hautes fréquences et hautes températures. Bien que la première diode SiC ait vu le jour au début du XX^e siècle, c'est au début du XXI^e que les composants SiC ont réellement pris leur place sur le marché. Il est désormais possible de trouver aussi bien des diodes Schottky, que des MESFETs, ou des capteurs à base de SiC. La situation n'est cependant pas exempte de défis, et des études sont menées de façon à débloquer ou surmonter les noeuds technologiques existants, et à utiliser le plein potentiel du carbure de silicium. Cette section a pour objet d'exposer brièvement les défis technologiques à relever, ainsi que les composants SiC en cours de développement.

1.3.1 Dopage et oxydation

Dans la plupart des cas, le dopage des couches épitaxiées est effectué *in situ* pendant la croissance des couches, en injectant les dopants spécifiques : l'azote de façon générale pour un dopage de type n, et l'aluminium ou le bore pour un dopage de type p. Un dopage sélectif supplémentaire est néanmoins souvent nécessaire lors de la fabrication de dispositifs : celui-ci peut être réalisé par diffusion des dopants³ ou par implantation ionique. Cependant, dans le cas du SiC, les coefficients de diffusion des principaux dopants sont extrêmement faibles (même à des températures avoisinant les 2000°C) : l'énergie de cohésion entre les atomes constitutifs du SiC est en effet trop forte pour laisser diffuser les dopants au sein du cristal. L'implantation ionique est donc la technique généralement utilisée, même si elle présente un inconvénient majeur : le bombardement de la surface du cristal par les espèces dopantes peut générer des zones qui restent défectueuses, voire amorphisées, même après recuit.

Outre le dopage, l'oxydation des composants est une étape clé lors de la fabrication de dispositifs électroniques, notamment lors de la réalisation de structures MOS (pour *Metal Oxide Semiconductor*), ou lors de la réalisation de l'oxyde de grille des transistors, mais également lors de la passivation des composants de puissance. Le carbure de silicium présente l'avantage de disposer d'un oxyde natif, la silice SiO₂ comme le silicium, la vitesse d'oxydation étant toutefois beaucoup plus faible dans le cas du carbure de silicium⁴. Les principaux travaux liés à l'étude des oxydes et de la passivation concernent la réduction des défauts situés à l'interface SiC/SiO₂ [42–44], l'accroissement de la mobilité des porteurs dans le canal d'inversion des MOSFETs [45, 46] et l'amélioration de la fiabilité des oxydes [47, 48].

³En pratique, cette méthode n'est plus utilisée, même dans le cas du silicium.

⁴Le carbure de silicium et le silicium sont les seuls semiconducteurs sur lesquels il est possible de croître un oxyde thermique stable.

1.3.2 Contacts électriques

Plusieurs paramètres importants sont à prendre en compte lors du choix du contact métallique à déposer sur le semiconducteur : outre la très faible résistance de contact exigée, le coefficient de dilatation thermique du métal doit être compatible avec celui du cristal semiconducteur de façon à réduire au maximum les contraintes mécaniques à l'interface, le contact doit présenter une adhésion satisfaisante avec le cristal, et étant données les applications du SiC, il doit offrir une bonne tenue en température et à forte puissance.

Parmi les études menées sur les contacts, une attention particulière est apportée à l'amélioration des contacts de type Schottky : le courant de saturation dans la diode en régime inverse devient souvent excessif lorsque la température dépasse 400°C et le contact redresseur a tendance à devenir ohmique ou à être fortement endommagé [49].

La réussite d'un contact ohmique dépend de la différence entre les travaux de sortie du métal et du semiconducteur. Dans le cas d'un cristal de SiC de type n , le travail de sortie du semiconducteur est de l'ordre de 4 eV et il est relativement aisé de trouver un métal avec un travail de sortie comparable. Les contacts ohmiques de type n sur SiC sont généralement réalisés à partir de nickel ; l'alliage Ni₂Si s'avère particulièrement stable à haute température [50]. La réalisation de contacts ohmiques est plus délicate dans le cas d'un cristal de SiC de type p : en effet, le travail de sortie est de l'ordre de 7 eV et il n'existe pas de métal présentant un tel travail de sortie. Le contact est naturellement de type Schottky. Dans ce cas, le cristal est fortement dopé au voisinage du contact, de façon à réduire la hauteur de la barrière de potentiel et à favoriser la circulation des porteurs de charge par effet tunnel. L'aluminium, et en particulier l'alliage AlTi, sont les métaux les plus couramment utilisés pour réaliser des contacts ohmiques de type p . L'amélioration de la résistivité et de la tenue en température des contacts de type p [51–53] font l'objet de nombreuses études.

1.3.3 Fiabilité des composants

Les premiers composants commercialisés à base de SiC, à la fin des années 1980, étaient destinés à l'optoélectronique : il s'agissait de diodes électroluminescentes bleues (ou LEDs pour *Light Emitting Diodes*) réalisées sur des cristaux de polytype 6H. L'efficacité lumineuse de ces diodes était limitée (le SiC est un matériau à gap indirect) et ces composants ont depuis été remplacés par des diodes à base de GaN, beaucoup plus efficaces. Les premiers dispositifs SiC réellement destinés à des applications microélectroniques ont été des diodes PiN, dans les années 1990 : les tensions maximales atteintes étaient alors de l'ordre de 2 à 4 kV [54, 55]. Les diodes Schottky ont été commercialisées au début des années 2000 par Infineon et Cree ; elles supportaient une tension maximale de 300V. Des diodes Schottky de 1.2 kV sont désormais disponibles sur le marché, tandis que des diodes supportant 5 kV [56] ont été présentées. De même, l'amélioration de la qualité des épitaxies et la possibilité de croître des couches semi-isolantes ont permis de commercialiser les premiers MESFETs au début des années 2000 pour des systèmes d'amplification hautes puissances à des fréquences de 600 MHz à 10 GHz (fréquences RF).

Aujourd'hui, en plus des diodes PiN, Schottky et des MESFETs développés en laboratoire

puis commercialisées, d'autres dispositifs de puissances tels que MOSFETs (pour *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors*), JFETs (pour *Junction Field Effect Transistors*), BJTs (pour *Bipolar Junction Transistors*) ont également été présentés [57]. Les MOSFETs SiC sont des composants de puissance attrayants ; cependant des problèmes de faible mobilité électronique dans le canal d'inversion ainsi que de fiabilité de l'oxyde de passivation [58] nécessitent des études complémentaires [59]. Des diodes PiN atteignant des tensions de 19 kV ont également été réalisées [60].

Les composants SiC ont par ailleurs conquis de nouveaux domaines d'application, avec notamment le développement des MEMS (pour *Micro-Electro-Mechanical Systems*) [61–64] et des détecteurs : détecteurs de flamme pour le contrôle des turbines à gaz dans des centrales électriques [65], détecteur UV [66], détecteur des gaz d'émission des moteurs à combustion, en particulier les gaz d'échappement automobiles [67,68] avec la mise au point de structures MIS (pour *Metal Insulator Semiconductor*) [69].

Ces résultats sont très encourageants quant aux débouchés du carbure de silicium dans l'industrie microélectronique. Néanmoins, les performances de ces dispositifs sont encore limitées par la présence de défauts au sein du matériau [25,70] (voir section 2.1.2.1 page 27). En particulier, les micropipes entraînent le claquage prématuré des diodes en régime inverse [23,71] tandis les dislocations et fautes d'empilement sont à l'origine de courants de fuite dans les dispositifs polarisés en inverse, de chutes de tension importantes en régime direct et de la dégradation prématurée des composants [72–74]. Des études sont par exemple menées sur le procédé de croissance des couches épitaxiées pour limiter la dérive en tension observée dans les diodes PiN sous l'influence de dislocations et de fautes d'empilement [75–77]. Les travaux actuellement en cours sur le carbure de silicium visent à accroître la fiabilité des composants SiC : amélioration de la qualité du matériau, passivation, contacts et interconnexions, *etc.*

1.4 Problématique de l'étude proposée

Ce travail de thèse a pour objet *la caractérisation de défauts dans le carbure de silicium, à l'état de matériau ou de composant en fonctionnement, par des méthodes optiques complémentaires*. Ces dernières incluent la spectroscopie Raman et la photoluminescence, techniques particulièrement adaptées à la caractérisation de défauts dans le matériau d'une part, et la spectroscopie Raman et la photoémission d'autre part pour l'étude de composants électroniques. Ce travail s'inscrit à la fois dans la recherche de fiabilité des composants SiC, à travers l'étude et la caractérisation des défauts existants au sein du cristal et dans les dispositifs électroniques, et il s'inscrit de façon plus générale dans la caractérisation des matériaux semiconducteurs par des méthodes optiques non destructives. La littérature fait état de très peu de travaux sur l'utilisation conjointe de ces techniques d'investigation, de même que sur leur utilisation pour la caractérisation de composants électroniques polarisés.

Le carbure de silicium est un semiconducteur particulièrement adapté à cette étude. La filière

SiC est en effet suffisamment jeune pour que subsistent encore des défauts facilement identifiables tels que les micropipes, dont la densité moyenne est de plus en plus faible, mais qui réapparaissent en quantité non négligeable à chaque augmentation de la taille standard de croissance. La technologie SiC est en même temps suffisamment mature pour élaborer des composants électroniques sans micropipes par exemple. Cependant, les performances de ces dispositifs sont limitées par la présence de défauts plus difficiles à caractériser (fautes d'empilement notamment). Le carbure de silicium, avec sa large "gamme" de défauts, est ainsi un matériau adapté à la mise au point d'un système de caractérisation optique des défauts. Celui-ci pourra ensuite être appliqué à l'étude d'autres cristaux semiconducteurs, à l'état de matériau ou de dispositifs en fonctionnement. Le semiconducteur le plus susceptible de bénéficier des avancées en matière de caractérisation de défauts réalisées sur le carbure de silicium est le diamant, dont les propriétés très attractives pour les applications hautes températures, fortes puissances (voir tableau 1.1), en feraient le semiconducteur de la prochaine génération [9]. Les premiers composants électroniques à base de diamant, des jonctions PN, ont d'ailleurs été récemment réalisés [78, 79], mais comme le carbure de silicium, le développement technologique du diamant est freiné par la disponibilité, la qualité et la taille des cristaux élaborés.

Chapitre 2

L'étude de défauts

CERTAINES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX sont très sensibles à la présence de défauts et impuretés. En particulier, les matériaux semiconducteurs doivent leurs propriétés électriques à l'incorporation contrôlée d'impuretés. Cependant, ces mêmes propriétés sont souvent limitées par la présence de défauts non intentionnels. Ceux-ci peuvent apparaître pendant la croissance du cristal, pendant les étapes technologiques liées à l'élaboration de dispositifs microélectroniques, ou après irradiation du matériau par des particules énergétiques. Les défauts, selon leur nature, peuvent entraîner l'altération de la qualité structurale du cristal, ainsi que la modification de ses propriétés électroniques et optiques. Il s'en suit une modification et parfois une dégradation des caractéristiques électriques et/ou optiques des composants microélectroniques. Il existe de multiples façons d'étudier les défauts en fonction de la nature des informations recherchées : techniques de caractérisation utilisant un faisceau d'électrons, un faisceau d'ions, ou un faisceau de photons (lumière). Les études exposées dans les prochains chapitres ont été réalisées à l'aide de plusieurs méthodes optiques, parfois couplées entre elles : la spectroscopie Raman, la photoluminescence et la photoémission. Ces techniques présentent l'avantage d'être non destructives, et offrent par ailleurs la possibilité d'être couplées à une perturbation électrique, magnétique ou mécanique. Ce chapitre a pour objectif d'une part de présenter les principaux défauts, ponctuels et étendus, qui seront étudiés dans les chapitres suivants, et d'autre part les méthodes d'investigation optiques utilisées pour détecter et comprendre ces défauts : la spectroscopie Raman, la photoluminescence et la photoémission.

2.1 Les défauts

Un cristal parfait consiste en un réseau d'atomes, arrangés périodiquement selon les trois directions de l'espace. Un défaut cristallin est une entité, intrinsèque ou extrinsèque, qui interrompt la périodicité du réseau d'atomes. Un défaut intrinsèque consiste en une perturbation dans l'empilement du réseau atomique, sans l'intervention d'espèces différentes de celles du réseau hôte, alors qu'un défaut extrinsèque met en jeu des espèces différentes. Les défauts peuvent être classés

en deux catégories principales, les *défauts ponctuels* et les *défauts étendus*. La première catégorie inclut sites vacants, atomes en position interstitielle et antisites, tandis que la seconde comprend dislocations, micropipes, fautes d'empilement et agrégats d'impuretés. Les défauts ponctuels seront exposés dans la première partie de cette section, tandis que la seconde aura pour objet la présentation des défauts étendus.

2.1.1 Les défauts ponctuels

La propriété de périodicité du cristal parfait permet de décrire la structure électronique du cristal à l'aide de fonctions d'onde étendues de même probabilité sur tout le cristal. La perte de périodicité du cristal réel inhérente à la présence de défauts ponctuels entraîne la perte de symétrie de translation et donne ainsi naissance à des états électroniques localisés [80]. Très souvent l'énergie correspondant à ces états électroniques se situe dans la bande interdite du semiconducteur. Deux types de défauts peuvent être distingués selon la position en énergie de ces états : les *défauts peu profonds*, dont le niveau se situe près des bandes de valence ou de conduction, et les *défauts profonds*, dont le niveau énergétique est situé dans la partie centrale de la bande interdite. Les entités donnant naissance à des états électroniques peu profonds sont assez bien décrites par un modèle de type hydrogénoïde, la *théorie de la masse effective (EMT)* (voir section 2.1.1.2 page 26). Par ailleurs, un état électronique introduit par une entité possédant plus d'électrons de valence que le réseau hôte est un état *donneur*. C'est un état *accepteur* s'il résulte de la présence d'une espèce possédant moins d'électrons de valence que le réseau hôte, et un *état neutre* ou *isoélectronique* s'il correspond à une entité de même valence. Ces états peuvent également être décrits comme des particules faiblement liées à leurs atomes de référence (électron ou trou selon la nature, donneur ou accepteur, du défaut), et caractérisés par leurs énergies de liaison. Celle-ci est de l'ordre de plusieurs dizaines de meV pour les défauts peu profonds introduits dans le carbure de silicium, et de quelques eV pour les défauts profonds. A titre d'exemple, dans le cas du carbure de silicium, l'azote (N) et le phosphore (P) créent des états donneurs peu profonds [81, 82], l'aluminium (Al) crée des états accepteurs peu profonds [83, 84], tandis que l'introduction de vanadium (V) est à l'origine d'un défaut isolélectronique profond [85, 86] (voir figure 2.1).

De nombreuses études de défauts ponctuels ont été publiées dans la littérature : les thèses et publications de M. Wagner, T. Egilsson, W.M. Chen, E. Janzén, B. Monemar et S.T. Pantelides en sont des exemples [88–95], en même temps que de riches sources de références sur le sujet.

2.1.1.1 Défauts profonds - Défauts peu profonds

Les défauts peu profonds jouent un rôle très important dans les matériaux semiconducteurs puisqu'ils contrôlent la conductivité électrique du matériau : étant donnée la position des états électroniques correspondants dans la bande interdite, une proportion non négligeable des dopants est ionisée à température ambiante et contribue de ce fait à la conductivité. Les défauts peu profonds sont pour cette raison très souvent introduits intentionnellement dans le matériau. Une attention particulière est ici portée sur les défauts profonds, qui jouent un rôle non moins im-

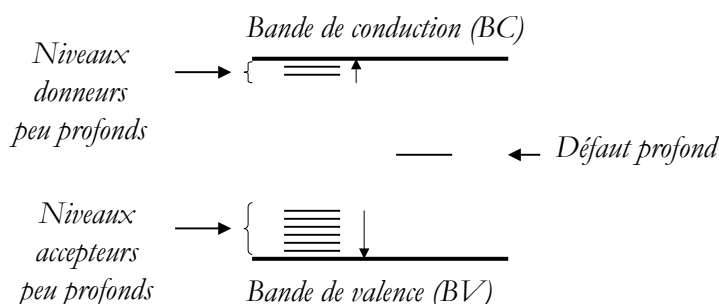


FIG. 2.1 – Illustration des états électroniques créés par des défauts ponctuels (impuretés) dans le carbure de silicium. Par exemple, dans le polytype $4H$, l’azote, qui remplace un atome de carbone, crée deux niveaux donneurs peu profonds (correspondant aux deux sites inéquivalents du cristal) à respectivement 45 et 95meV maximum sous la bande de conduction [87]. L’aluminium, qui remplace un atome de silicium, est caractérisé par six niveaux accepteurs peu profonds (3 niveaux par site dûs au valley-orbit splitting et 2 sites inéquivalents) à approximativement 200meV de la bande de valence [83, 84]. Le vanadium crée un niveau profond à 2.1eV sous la bande de conduction [85, 86].

portant puisqu’ils activent le processus de recombinaison électron-trou. Ils peuvent en effet se conduire comme des pièges pour les porteurs libres ou comme des centres recombinants. Dans le premier cas, le défaut interagit fortement avec la bande de conduction (piège à électrons) ou avec la bande de valence (piège à trous) : après avoir piégé la particule, le défaut la réemet vers la bande correspondante. La densité de porteurs libres est donc momentanément réduite dans le cristal. La constante de capture qui caractérise un tel piège peut être déterminée par DLTS (*Deep Level Transcient Spectroscopy*) [88, 96]. Dans le cas d’un centre recombinant, la première étape de capture des porteurs libres est identique à celle du piège à porteurs. Cependant la probabilité de capture d’une seconde particule de charge opposée par attraction coulombienne est plus élevée que la probabilité de réémission de la première particule piégée vers la bande correspondante. Le défaut provoque de ce fait la recombinaison de la paire électron-trou. Celle-ci est d’autant plus probable que la dissipation de l’énergie de recombinaison est fractionnée : l’électron cascade d’état excité en état excité en dissipant son énergie au réseau (émission de phonons dont l’énergie est égale à la séparation énergétique entre deux niveaux excités). Les centres recombinants entraînent une réduction significative du temps de vie des porteurs minoritaires (voir le modèle de Schokley, Read et Hall [97, 98] pour la description des temps de vie). La présence de défauts profonds peut ainsi sévèrement affecter les propriétés électriques des composants qui nécessitent une longue durée de vie des porteurs minoritaires. A l’opposé, ces défauts se révèlent bénéfiques pour l’électronique hyper-fréquence par exemple, où la réduction du temps de commutation nécessite la suppression des porteurs minoritaires.

Les défauts amphotères (*i.e.* qui possèdent à la fois un niveau donneur et un niveau accepteur dans la bande interdite du cristal) sont très intéressants du point de vue technologique. En effet, il existe bien souvent un dopage résiduel (dopage non intentionnel) dans les substrats ou les épitaxies malgré les progrès des techniques de croissance. La présence de défauts amphotères est alors tout

à fait bénéfique puisqu'introduits en concentration supérieure à celles des espèces dopantes résiduelles, les défauts profonds amphotères permettent de piéger les porteurs libres issus des dopants résiduels. Ce type de défauts est parfois utilisé pour réaliser des échantillons semi-isolants ; c'est une des raisons de l'incorporation de vanadium dans le carbure de silicium.

Des informations plus complètes sur les défauts profonds pourront être consultées dans des ouvrages spécialisés [99–101].

2.1.1.2 Théorie de la masse effective

Ce modèle a pour but la description des états électroniques introduits dans la bande interdite d'un cristal semiconducteur par une impureté. Les bases de ce modèle ont été jetées par G. Wannier [102] dans les années 1930 : l'idée directrice consiste à décrire le déplacement des électrons situés au minimum de la bande de conduction et des trous situés au sommet de la bande de valence en introduisant le concept de *masse effective* et d'*exciton*. La masse effective permet de décrire le comportement d'un électron de la bande de conduction comme celui d'un électron libre de masse m_e^* , en incluant dans la masse de la particule l'effet du potentiel lié au réseau cristallin (effet d'écrantage). L'exciton est une quasi-particule introduite pour décrire l'interaction coulombienne existant entre un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. G. Wannier a montré que les niveaux excitoniques liés à la présence d'une impureté dans le cristal étaient isomorphes des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène. Le premier modèle hydrogénoïde ou *Théorie de la Masse Effective* a été développé dans les années 1940 [103]. Des corrections et affinements ont depuis été apportés au modèle [93, 104, 105].

Partant de l'énergie d'un électron libre ($E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$, avec m_0 la masse de l'électron), l'énergie d'un état situé au minimum de la bande de conduction d'un cristal parfait a pour expression :

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}. \quad (2.1)$$

où E_c est l'énergie correspondant au minimum de la bande de conduction. Une expression similaire est obtenue pour un état situé au voisinage du sommet de la bande de valence, en considérant m_h^* la masse effective d'un trou, et E_v l'énergie de la bande de valence. Dans le cas d'un cristal réel, l'introduction d'une impureté, par exemple de type donneur, est équivalente en première approximation à l'introduction d'une entité chargée positivement et d'un électron quasi-libre. La particule de charge positive introduite entraîne l'apparition d'un champ coulombien qui vient s'ajouter au potentiel de réseau existant. Ce champ est de la forme $U(r) = \frac{e}{\epsilon r}$ où ϵ est la constante diélectrique du cristal, et r la distance à la particule. La situation est comparable à celle d'un atome d'hydrogène présentant un proton de charge $\frac{e}{\epsilon}$ et un électron de masse m_e^* . Les niveaux d'énergie de cette entité hydrogénoïde ont pour expression :

$$E(n) = E_c - \frac{e^4 m_e^*}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} \quad (2.2)$$

où n est un entier strictement positif (nombre quantique principal). Les valeurs de la constante

diélectrique sont de l'ordre de 10, tandis que des valeurs caractéristiques pour la masse effective des électrons se situent entre quelques dixièmes de m_0 et m_0 soit, dans le cas du carbure de silicium de polytype $4H$, $m_{e\perp} = 0.48m_0$ et $m_{e\parallel} = 0.30m_0$ [106]. Ce modèle est donc dédié à la description des états électroniques peu profonds introduits par les impuretés. L'efficacité de ce modèle dépend de la complexité des bandes d'énergies, ainsi que des valeurs de masses effectives et de constantes diélectriques. Il a permis d'obtenir des valeurs théoriques proches des valeurs expérimentales pour les états excités des défauts peu profonds. En revanche, des corrections ont dues être apportées afin de décrire les niveaux fondamentaux des impuretés : le potentiel d'interaction entre les porteurs de charge n'est plus exactement de type coulombien au voisinage proche de l'impureté, l'écart par rapport au potentiel d'interaction coulombien dépendant de la nature chimique de l'impureté. Quant aux niveaux introduits par des défauts profonds ou isoélectroniques, ce modèle ne permet pas d'en faire une description correcte.

2.1.2 Les défauts étendus

Cette section a pour objet la présentation des caractéristiques des principaux défauts étendus étudiés et présentés dans les chapitres suivants : dislocations, micropipes et fautes d'empilements pour les défauts majeurs.

2.1.2.1 Les défauts linéaires

2.1.2.1.1 Les dislocations Les dislocations sont des défauts unidimensionnels autour desquels les positions des atomes sont décalées par rapport à celles du cristal parfait. Elles sont caractérisées par une *ligne de dislocation*, droite correspondant à l'intersection du plan d'atomes décalé avec le cristal, et par le vecteur de Burgers \vec{b} , qui caractérise l'amplitude et la direction de distortion du réseau associées à la présence de la dislocation. Selon la position relative de la ligne de dislocation et du vecteur de Burgers, plusieurs types de dislocations peuvent être distingués :

- *Les dislocations coin* : dans ce cas, la ligne de dislocation est perpendiculaire au vecteur de Burgers. Cette configuration correspond à l'ajout d'un demi-plan d'atomes supplémentaire dans le cristal (voir figure 2.2). Deux zones de contrainte apparaissent autour de la dislocation coin : une zone de compression (au-dessus de la dislocation sur la figure 2.2), et une zone de tension (en-dessous de la dislocation sur la figure 2.2).
- *Les dislocations vis*, pour lesquelles la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers sont parallèles. La distortion de réseau générée par ce type de dislocation conduit à un résultat équivalent à celui obtenu dans le cas de l'application d'une force de cisaillement parallèlement à la ligne de dislocation (voir figure 2.3).
- *Les dislocations mixtes* : généralement, les dislocations ne sont ni purement coin ni purement vis, mais peuvent changer de nature au sein du cristal. Dans tous les cas, seule la ligne de dislocation change d'orientation, le vecteur de Burgers pointe dans la même direction pour tous les points de la ligne de dislocation.

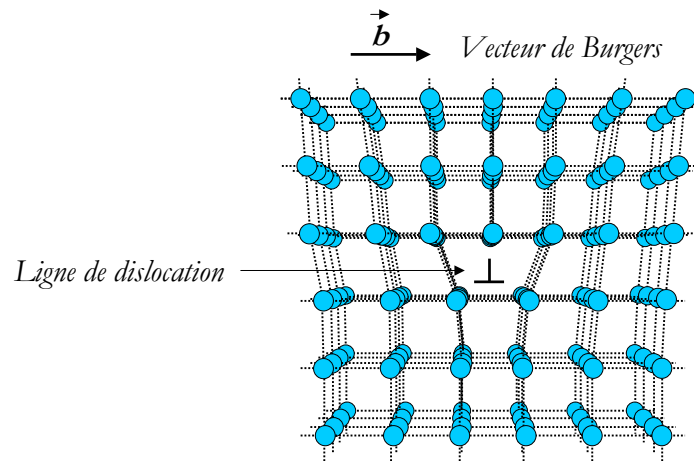


FIG. 2.2 – Perturbation du réseau cristallin autour d’une dislocation coin - La ligne de dislocation est perpendiculaire au plan de la page

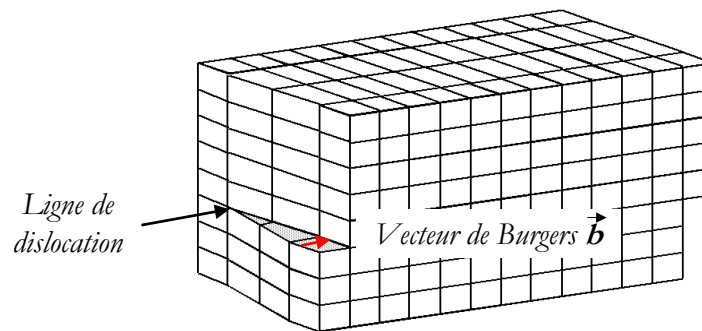


FIG. 2.3 – Perturbation du réseau cristallin autour d’une dislocation vis

Les dislocations peuvent apparaître à chaque étape technologique, depuis la croissance du cristal jusqu’au fonctionnement du dispositif final. Elles peuvent en effet être introduites pendant l’étape de croissance (notamment à travers le germe), à la suite d’une déformation plastique ou lors d’un choc thermique. Elles permettent de relâcher localement les contraintes mécaniques au sein du cristal. Elles sont mobiles et peuvent être activées thermiquement, soit par la mise en contact direct du cristal avec une source de chaleur (recuit du matériau), soit par la polarisation électrique du composant, ou mécaniquement (application d’une contrainte lors du procédé technologique de gravure par exemple).

2.1.2.1.2 Les micropipes Les micropipes constituent encore l’un des défauts les plus répandus dans les cristaux de carbure de silicium, même si leur densité a chuté depuis quelques années (densité de micropipes de l’ordre de 30cm^{-2} maximum pour des cristaux de 10cm de diamètre en 2004 [26], commercialisation de substrats *ZMP* en 2006 [27]). Les micropipes sont des tubes creux

de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de microns de diamètre et de plusieurs dizaines voire centaines de microns de longueur (voir figure 2.4). Elles peuvent traverser de part en part les cristaux, et se répliquent du substrat aux couches épitaxiées. Les micropipes se propagent suivant l'axe \vec{c} (axe $\langle 0001 \rangle$) des cristaux de carbure de silicium.

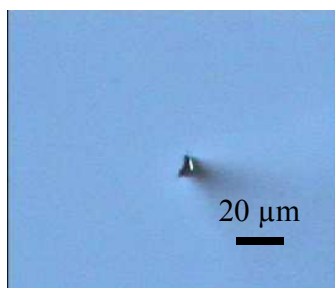


FIG. 2.4 – Micropipe ($10\mu\text{m}$ de diamètre) dans un cristal de SiC-6H

Les micropipes sont généralement décrites à l'aide de la théorie de F.C. Frank [107] comme des dislocations à cœur creux. En effet lorsqu'une dislocation est caractérisée par un vecteur de Burgers \vec{b} dont l'amplitude est supérieure à une valeur critique ($2c < b < 7c$, c étant le paramètre de maille suivant l'axe \vec{c}), l'amplitude du champ de contrainte autour de cette dislocation est telle que la configuration énergétique la plus favorable consiste à éliminer la partie centrale de la dislocation, et à créer une nouvelle surface sous forme de tube creux, la micropipe. La micropipe est généralement considérée comme étant issue d'une dislocation vis [108] ; cette thèse est toutefois controversée et il est probable que le vecteur de Burgers possède également une composante coin [109]. D'autres mécanismes, liés à la croissance du cristal, ont par ailleurs été proposés pour expliquer la formation de micropipes [110, 111] : mécanismes thermodynamiques (non uniformité du champ de température, composition de la phase vapeur), cinétiques (nucléation, morphologie de la surface de croissance). Certains facteurs tels que la qualité de surface du germe, la contamination possible des cristaux (inclusion de carbone, de silicium...), pourraient également influencer la formation de micropipes.

Ces défauts, par les conséquences qu'ils induisent sur les propriétés électriques des dispositifs électroniques à base de carbure de silicium, freinent leur commercialisation : il a en effet été montré que la présence de micropipes entraîne l'apparition de microplasmas et le claquage prématuré de diodes hautes tensions en inverse [23].

2.1.2.2 Les défauts à deux et trois dimensions

2.1.2.2.1 Les fautes d'empilements

Les fautes d'empilement correspondent à une interruption de la séquence d'empilement caractéristique d'un cristal. Dans le cas du carbure de silicium, elles ont été mises en évidence dans des diodes PiN réalisées à partir de SiC de polytype $4H$, après avoir constaté la dégradation des propriétés électriques des composants en régime direct. En effet, un accroissement anormal de la chute de tension aux bornes des dispositifs, à courant constant, en régime direct a été observé, parallèlement à la propagation de triangles lumineux dans la zone

active des composants [29]. Des mesures de cathodoluminescence, de topographie X et de microscopie électronique en transmission (*TEM*) ont permis de révéler la nature des défauts à l'origine de la dégradation des diodes et de conclure à la présence de fautes d'empilement [112,113]. Celles-ci présentent la même séquence d'empilement que le polytype *3C* du carbure de silicium, si bien qu'elles constituent des pièges pour les porteurs libres dans le polytype *4H* (puits quantiques), et sont des lieux de recombinaison privilégiés des paires électrons-trous. La réduction du temps de vie des porteurs dans la zone active des composants à mesure que les fautes d'empilement apparaissent et se propagent, entraîne une augmentation de la résistance de l'empilement PiN, et provoquent un accroissement de la tension aux bornes des diodes [112,114].

L'analyse au TEM de ces fautes d'empilement a par ailleurs montré que celles-ci apparaissent essentiellement à l'interface métal-semiconducteur des composants, ainsi qu'à l'interface entre la couche *i* et le substrat (de type *n*), et qu'elles se propagent suivant les plans de base [113]. Ces fautes d'empilement sont bordées de dislocations partielles dont les vecteurs de Burgers sont dirigés selon les axes $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 01\bar{1}0 \rangle$. L'hypothèse émise quant à l'origine de ces fautes d'empilement, repose sur l'existence d'une contrainte mécanique au sein du composant, force motrice à l'origine de la déformation locale du cristal et de l'apparition des fautes d'empilement, tandis que l'énergie d'activation nécessaire à leur extension proviendrait de l'énergie de recombinaison des porteurs libres [113,115,116].

2.1.2.2.2 Autres défauts D'autres défauts étendus peuvent être observés dans les cristaux. Les surfaces libres sont en particulier des lieux privilégiés de formation de défauts : les atomes positionnés au niveau d'une surface ne peuvent pas atteindre leur valence maximale (ils forment des *liaisons dites pendantes*), et se trouvent dans des états de plus haute énergie que les atomes du volume ; leur réactivité est de ce fait supérieure. Les surfaces séparant des grains d'orientations cristallographiques différentes (ou des cristaux dans le cas d'un polycristal), appelées *joints de grain* sont également des zones critiques : ce sont des régions de perturbation qui permettent la transition d'une orientation cristalline à l'autre. Selon le degré de désorientation, on parle de *joint de grain à faible (forte) désorientation*. Dans le cas de faibles désorientations, le joint de grain correspond souvent à une rangée ou un alignement de dislocations. Les joints de grain sont des régions chimiquement plus réactives que le cristal à cause de l'énergie d'interface plus élevée entre les grains (les distances entre atomes ne sont plus aussi régulières que dans le reste du cristal). Les joints de grain sont ainsi un lieu privilégié de ségrégation des impuretés. Des inclusions (de polytypes, d'impuretés), des pores, fissures peuvent également être observés dans les cristaux défectueux.

2.2 Les techniques d'investigation

Dans les chapitres suivants, les défauts précédemment présentés seront étudiés à l'aide d'outils d'investigation optiques : la spectroscopie Raman, la photoluminescence et la photoémission. Ces trois techniques ont en commun un avantage indéniable lors de l'étude de défauts : il s'agit de méthodes de caractérisation non destructives. La spectroscopie Raman et la photoluminescence ne

nécessitent la pose d'aucun contact sur les cristaux analysés, tandis que la photoémission requiert des contacts électriques et la polarisation des dispositifs. En revanche, il s'agit d'une technique d'investigation plus facile à mettre en oeuvre que la spectroscopie Raman ou la photoluminescence, qui nécessite le refroidissement à l'hélium des cristaux étudiés. Cette section a pour objectif de présenter le principe de fonctionnement et les spécificités des outils de caractérisation utilisés. Le principe de la spectroscopie Raman sera expliqué dans la première partie de cette section, tandis que la seconde sera consacrée à la photoluminescence et aux techniques qui lui sont associées ; enfin la photoémission sera présentée dans la troisième partie de cette section.

2.2.1 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, du nom du physicien indien qui a découvert *l'effet dit Raman* (Prix Nobel de Physique - 1930) consiste à exciter un cristal à l'aide d'un rayonnement électromagnétique et à analyser la diffusion inélastique de l'onde électromagnétique par le cristal. Ainsi pour rendre compte des propriétés optiques du matériau, ses constituants élémentaires (molécules, atomes, ions, électrons) seront représentés sous forme d'oscillateurs harmoniques. Quelques notions sur les oscillations libres d'un cristal seront rappelées dans la première section. La mise en vibration forcée des constituants de la matière, à la base de l'effet Raman, sera exposée dans la seconde partie, dans le cas général pour des cristaux cubiques puis pour des cristaux polaires. Les règles inhérentes à la mise en vibration des atomes d'un cristal par spectroscopie Raman seront également traitées dans cette partie. La dernière section sera consacrée à l'application de la spectroscopie Raman à la caractérisation des propriétés structurales et électroniques du carbure du silicium. Seules les notions de physique du solide indispensables à la compréhension de la spectroscopie Raman seront présentées ; des explications plus complètes sont données par exemple dans l'ouvrage de H. Poulet et J.P. Mathieu [117] dont s'inspire cette partie. Par ailleurs, le livre de J.G. Grasselli et B.J. Bulkin [118], dont un chapitre est consacré à la caractérisation de semiconducteurs par spectroscopie Raman, apporte des informations plus précises et plus spécifiques sur cette technique en tant qu'outil de caractérisation.

2.2.1.1 Oscillations libres d'un cristal

2.2.1.1.1 Modèle linéaire Soit une chaîne unidimensionnelle composée de $2N$ particules ponctuelles de deux espèces, l'une de masse M_1 , l'autre de masse M_2 . Ces particules sont réparties alternativement le long de la chaîne, à des intervalles constants $a/2$. Chaque particule ne possède qu'un degré de liberté, suivant la direction de la chaîne. Cette chaîne est l'image d'un réseau composé de N mailles élémentaires ayant pour motif deux particules, chaque maille m étant repérée par son abscise $x(m) = ma$ (voir figure 2.5).

Ce problème à $2N$ particules ne se prête pas à une résolution en l'état. Deux approximations sont nécessaires pour poursuivre l'analyse :

- d'une part, chaque particule n'est soumise à des forces ne provenant que des deux particules voisines, hypothèse d'autant plus valide que les forces s'exerçant sur des particules éloignées

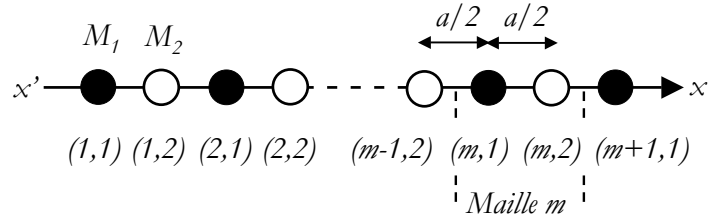


FIG. 2.5 – Modèle de la chaîne d'oscillateurs unidimensionnelle

sont écrantées ;

- d'autre part, le mouvement des particules est approximé à un mouvement harmonique, c'est-à-dire régi par des forces dérivant d'un potentiel qui ne comprend que des termes quadratiques. Cette hypothèse est valide pour de faibles déformations, lorsque les particules restent au voisinage de leurs positions d'équilibre.

Soit $u(m, i)$ le déplacement de la particule de type i ($i = 1, 2$) appartenant à la maille m . Les équations du mouvement sont :

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}(m, 1) &= -k [2u(m, 1) - u(m, 2) - u(m-1, 2)] \\ M_2 \ddot{u}(m, 2) &= -k [2u(m, 2) - u(m, 1) - u(m+1, 1)] \end{aligned} \quad (2.3)$$

k est une constante s'apparentant à une constante de raideur dans le cas où la liaison entre les particules est modélisée par un ressort et où la force qui s'exerce entre deux particules voisines correspond à une force de rappel.

Les ondes solutions de ce système d'équations couplées sont des ondes planes progressives monochromatiques de la forme :

$$u(m, j) = A_j u(j) \exp[i(\omega t - \varphi)] \quad (2.4)$$

où $A_j u(j)$ est l'amplitude de l'onde, identique pour toutes les particules d'une même espèce et φ est la phase de la $m^{\text{ième}}$ maille et est définie telle que

$$\varphi = qma \quad (2.5)$$

et

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.6)$$

avec q vecteur d'onde et λ longueur d'onde de l'onde élastique.

En portant la solution 2.4 dans le système d'équations couplées 2.3 et en rapportant les déplacements des mailles $(m-1)$ et $(m+1)$ au déplacement de la maille m , celui-ci devient :

$$\begin{aligned}
 -\omega^2 u(1) &= \frac{-2k}{M_1} u(1) + \frac{k}{M_1} \frac{A_2}{A_1} u(2) (1 + e^{iqa}) \\
 -\omega^2 u(2) &= \frac{-2k}{M_2} u(2) + \frac{k}{M_2} \frac{A_1}{A_2} u(1) (1 + e^{-iqa})
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Il n'existe de solution en ω que si le déterminant

$$D = \begin{vmatrix} -\omega^2 + \frac{2k}{M_1} & \frac{-k}{M_1} \frac{A_2}{A_1} (1 + e^{iqa}) \\ \frac{-k}{M_2} \frac{A_1}{A_2} (1 + e^{-iqa}) & -\omega^2 + \frac{2k}{M_2} \end{vmatrix} \tag{2.8}$$

est nul, ce qui conduit à résoudre une équation quadratique en ω^2 , dont les racines sont :

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{k}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos qa} \right] \tag{2.9}$$

La pulsation ω est une grandeur physique positive, par suite ω_+^2 et ω_-^2 donnent chacune une seule valeur pour ω . Pour chaque valeur du vecteur d'onde q , il existe donc deux pulsations notées respectivement ω_+ et ω_- .

Par ailleurs, la périodicité du réseau, et donc de la chaîne, impose que la phase de la particule de masse M_i appartenant à la maille $m = 1$ soit la même que celle de la particule de même masse appartenant à la maille $m = N$. Cette condition de périodicité se traduit par l'application de conditions aux limites périodiques (conditions de Born von Karman), qui s'expriment sous la forme :

$$u(m, j) = u(m + N, j) \tag{2.10}$$

Soit

$$e^{-iqNa} = 1 \tag{2.11}$$

La condition 2.10 est satisfaite pour les vecteurs d'onde q définis tels que :

$$q = n \frac{2\pi}{Na} \quad (n \text{ entier}, \quad 0 < n < N - 1) \tag{2.12}$$

Il existe ainsi N valeurs de q possibles, soit $2N$ modes propres de vibration pour cette chaîne constituée de $2N$ oscillateurs. Les relations de dispersion $\omega_-(q)$ et $\omega_+(q)$ sont représentées dans la première zone de Brillouin sur la figure 2.6.

La branche $\omega_-(q)$, de fréquence nulle en centre de zone de Brillouin, est appelée *branche acoustique*¹. Ce mode de vibration correspond à un mouvement de translation de l'ensemble des particules, autrement dit à un instant t celles-ci sont toutes en phase quelque soit leur nature ($j = 1$ ou 2). La branche $\omega_+(q)$, appelée *branche optique*² correspond à des oscillations des sous-réseaux

¹ En effet, au voisinage du centre de zone de Brillouin (faibles valeurs de q), le rapport w/q (vitesse de phase) est constant en première approximation et est égal à la vitesse du son dans le cristal, d'où le nom de *acoustique* pour ce mode de vibration.

² Ce mode de vibration intervient en effet dans les propriétés optiques des cristaux, d'où son nom.

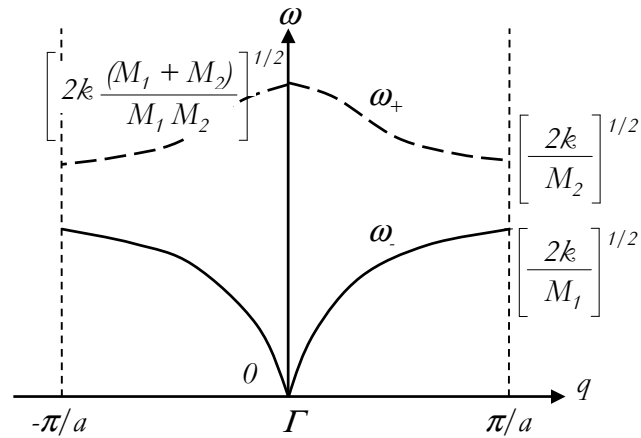


FIG. 2.6 – Courbes de dispersion dans la première zone de Brillouin

formés des particules 1 et 2 en opposition de phase, le centre de gravité de chaque motif restant fixe (voir figure 2.7).

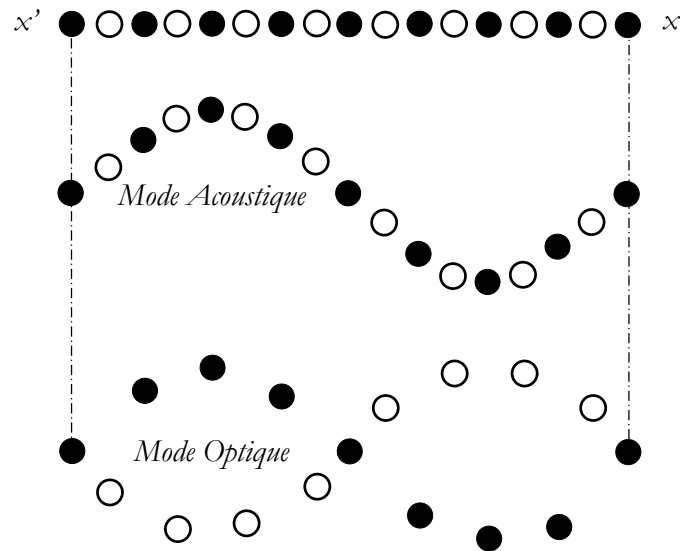


FIG. 2.7 – Vibrations de la chaîne linéaire (les élongations sont représentées transversalement)

2.2.1.1.2 Cas des cristaux réels L'étude réalisée sur la chaîne d'oscillateurs à une dimension peut être étendue au cristal réel. Soit un cristal tridimensionnel, composé de N mailles dont le motif comporte n atomes. La mise en équation des $3n$ déplacements possibles (selon x, y, z) des n atomes ($j = 1, 2, \dots, n$) donne un système de $3n$ équations linéaires homogènes comparable au système 2.7 obtenu dans le cas du modèle unidimensionnel. Ce système d'équations n'admet de solutions non nulles que si le déterminant correspondant est nul, ce qui conduit à une équation

d'ordre $3n$ en ω^2 , généralisation de l'équation 2.8 du modèle linéaire. Cette équation possède $3n$ racines $\omega_r^2(q)$ ($r = 1, 2, \dots, 3n$). Pour des raisons de stabilité du cristal, seules les racines $\omega(q)$ réelles positives sont retenues, soit $3n$ racines $\omega_r(q)$ ($r = 1, 2, \dots, 3n$) qui expriment la relation de dispersion des fréquences par le cristal en fonction du vecteur de propagation de l'onde élastique q . Cette relation généralise celle qui a été établie pour le modèle à une dimension et qui a été traduite graphiquement sur la figure 2.6. Ainsi à chaque valeur de q (parmi les N valeurs possibles, déduites des conditions aux limites cycliques comme en (2.10)), correspondent $3n$ valeurs de ω , soit $3Nn$ pulsations propres pour ce système à $3Nn$ degrés de liberté. Les $3Nn$ fréquences propres se répartissent en $3n$ branches pour les N valeurs de q . En pratique, le nombre de mailles N est suffisamment grand pour considérer les $3n$ branches comme des fonctions continues de q . En centre de zone de Brillouin (lorsque q tend vers 0), 3 branches tendent également vers 0 : ce sont les trois *branches acoustiques* (voir figure 2.8). Parmi ces trois ondes acoustiques, l'une est dite *longitudinale* tandis que les deux autres sont dites *transverses*. En réalité, ces ondes ne sont rigoureusement longitudinales ou transverses que pour des directions de propagation particulières en fonction de la symétrie du cristal (voir paragraphe 2.2.1.2.2.2 page 42). Dans le mode de vibration acoustique, la phase est la même à un instant t pour tous les atomes d'une même maille, si bien qu'à l'instant t ils se déplacent ensemble dans une même direction. Les $3n - 3$ pulsations restantes ne s'annulent pas en centre de zone et constituent les *branches optiques*. Les valeurs de ces pulsations en 0 sont appelées les *pulsations principales* du cristal; elles correspondent à des modes de vibration stationnaires dans lesquels tous les atomes d'un même sous-réseau j ($j = 1, 2, \dots, n$) oscillent en phase.

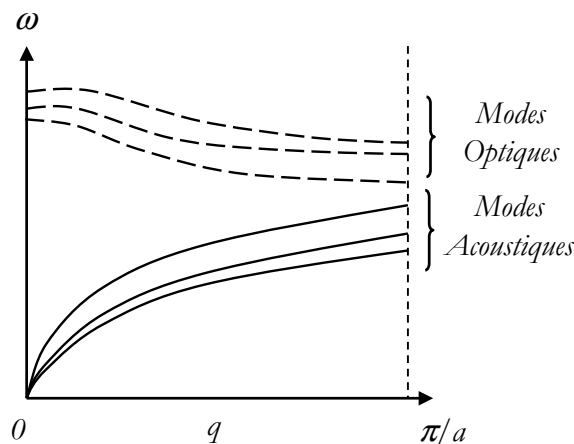


FIG. 2.8 – Courbes de dispersion dans la première zone de Brillouin pour un cristal dont la maille élémentaire contient deux atomes.

Dans le cas d'un cristal contenant deux atomes par maille (N mailles), tel le carbure de silicium de polytype cubique (3C), le silicium, ou le diamant, il existe $6N$ pulsations propres et les courbes de dispersion sont constituées de trois branches optiques et de trois branches acoustiques (voir figure 2.8).

2.2.1.2 Oscillations forcées d'un cristal : la spectroscopie Raman

Un modèle qui rend compte des propriétés optiques de la matière consiste à représenter les cristaux comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques. En particulier, le quantum correspondant aux vibrations du réseau, résultant des déplacements des atomes constitutifs du cristal, est appelé *phonon*. Lorsqu'une onde électromagnétique \vec{E} traverse un cristal, elle met les oscillateurs en *vibration forcée* et crée des dipôles électriques *induits* dont les moments \vec{M} sont proportionnels au champ \vec{E} :

$$\vec{M} = \alpha \vec{E} \quad (2.13)$$

α est la *polarisabilité* des oscillateurs. Dans le cas de cristaux non polaires, α est la polarisabilité électronique ($\alpha = \alpha_e$), c'est-à-dire l'aptitude du cortège électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique.

Dans le cas de cristaux polaires, par contre, α est la somme des polarisabilités électronique et ionique ($\alpha = \alpha_e + \alpha_i$). Autrement dit, non seulement les oscillateurs électroniques induisent une modification de la polarisabilité du cristal, mais le déplacement des atomes (ions) entraîne également une variation de la polarisabilité. α est un tenseur de rang 2 dans le cas général, réduit à un scalaire dans le cas d'oscillateurs isotropes.

Quelle que soit la nature du cristal, polaire ou non, les dipôles induits par l'onde électromagnétique rayonnent dans tout l'espace des ondes secondaires, dont la composition (dans des directions différentes de la direction de propagation de l'onde incidente) constitue le rayonnement diffusé. Lorsque ce dernier possède la même fréquence que l'onde incidente, la diffusion est dite *Rayleigh*. Celle-ci est accompagnée de la *diffusion Brillouin* et de la *diffusion Raman*, lorsque l'onde électromagnétique incidente interagit respectivement avec les vibrations élastiques acoustiques et optiques du cristal³.

La première partie de cette section sera consacrée à l'étude des effets Brillouin et Raman dans des cristaux non polaires. Le cas des cristaux polaires sera traité dans la deuxième partie de cette section, tandis que la troisième aura pour objet la description des règles de sélection permettant d'observer la diffusion Raman dans un cristal.

2.2.1.2.1 Cas général : Exemple des cristaux cubiques

2.2.1.2.1.1 Effet Brillouin : couplage entre une onde électromagnétique et une onde élastique acoustique Soit une onde élastique acoustique, plane, progressive, longitudinale de pulsation ω_a , qui se propage dans le cristal suivant le vecteur d'onde \vec{q} . Cette onde acoustique génère des compressions et des dilatations au sein du cristal, c'est-à-dire des variations temporaires du nombre $N = N_0 + \Delta N$ d'atomes par unité de volume :

$$\Delta N = N_0 \cos(\omega_a t - \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (2.14)$$

³Dans le cas d'un cristal parfait, seuls les effets Brillouin et Raman participeraient au rayonnement diffusé. En effet, la diffusion Rayleigh est une diffusion parasite (néanmoins importante) qui résulte des imperfections des cristaux réels.

avec $q = \frac{\omega_a}{V}$ où V est la vitesse de l'onde élastique dans le cristal (dite *vitesse de phase*). L'agitation thermique, les imperfections cristallographiques ainsi que la différence de charge électrique entre électrons et noyaux peuvent être à l'origine de telles ondes.

Soit une onde électromagnétique plane progressive monochromatique de pulsation ω , de vecteur d'onde $\vec{\sigma}$ traversant le cristal et définie telle que :

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - \vec{\sigma} \cdot \vec{r}) \quad (2.15)$$

avec $\sigma = \frac{\omega}{V}$

Cette onde électromagnétique incidente génère des dipôles induits, à la base du rayonnement diffusé, dont l'expression est proportionnelle à :

$$Nd\tau\alpha E = (N_0 + \Delta N)d\tau\alpha E_0 \cos(\omega t - \vec{\sigma} \cdot \vec{r}) \quad (2.16)$$

où $d\tau$ est l'élément de volume considéré.

En remplaçant ΔN par son expression et en réorganisant les termes trigonométriques de l'équation 2.16, il vient :

$$Nd\tau\alpha E = N_0 d\tau\alpha E_0 \cos(\omega t - \vec{\sigma} \cdot \vec{r}) + 1/2 N_0 d\tau\alpha E_0 [\cos((\omega - \omega_a)t - (\vec{\sigma} - \vec{q}) \cdot \vec{r}) + \cos((\omega + \omega_a)t - (\vec{\sigma} + \vec{q}) \cdot \vec{r})] \quad (2.17)$$

En nommant E_R l'expression $N_0 \alpha E_0 \cos(\omega t - \vec{\sigma} \cdot \vec{r})$ et E_B l'expression $1/2 N_0 \alpha E_0 [\cos((\omega - \omega_a)t - (\vec{\sigma} - \vec{q}) \cdot \vec{r}) + \cos((\omega + \omega_a)t - (\vec{\sigma} + \vec{q}) \cdot \vec{r})]$, il apparaît qu'une partie du rayonnement est diffusé sous forme de radiation Rayleigh (E_R), tandis que l'autre l'est par *effet Brillouin* (E_B). La diffusion par effet Brillouin peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{E}_B = E_{0B} \cos(\omega_B t - \vec{\sigma}_B \cdot \vec{r}) \quad (2.18)$$

avec

$$\omega_B = \omega \pm \omega_a \quad (2.19)$$

et

$$\vec{\sigma}_B = \vec{\sigma} \pm \vec{q} \quad (2.20)$$

La relation (2.19) montre que l'onde incidente génère après interaction avec le cristal deux ondes électromagnétiques de fréquences très voisines, appelées *doublet de Brillouin*.

2.2.1.2.1.2 Effet Raman : couplage entre une onde électromagnétique et une onde élastique optique Soit une onde élastique optique, plane, progressive, monochromatique de pulsation ω_o , qui se propage dans le cristal suivant le vecteur d'onde \vec{q} . Dans le cas d'un cristal non polaire, la polarisabilité α de la formule 2.13 est la polarisabilité électronique. Certaines vibrations

optiques peuvent ainsi faire varier la polarisabilité électronique par la modification des distances relatives entre les atomes qu'elles induisent. Dans la figure 2.5, les particules oscillent de telle sorte que la polarisabilité ne varie pas : lorsque l'atome M_1 de la maille m se rapproche de l'atome M_2 de la même maille, la polarisabilité augmente, mais elle diminue d'autant entre les atomes M_1 de la maille m et M_2 de la maille $m-1$, qui s'éloignent l'un de l'autre : la variation totale de polarisabilité est donc nulle. La figure 2.9 traite le cas d'une chaîne linéaire d'oscillateurs dont le motif est constitué de trois atomes : un atome M_1 et deux atomes identiques M_2 et M'_2 équidistants de M_1 (figure 2.9a). Cette chaîne linéaire possède trois modes propres de vibration : un mode acoustique et deux modes optiques longitudinaux représentés sur les figures 2.9 (b) et 2.9 (c).

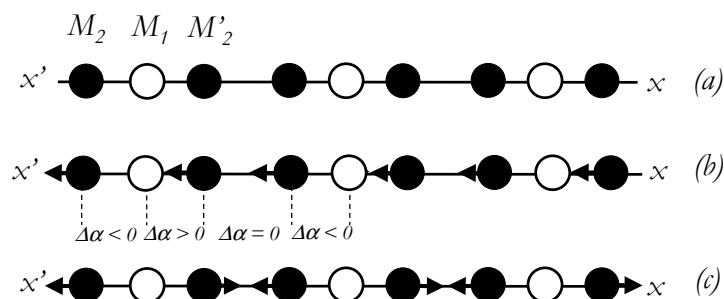


FIG. 2.9 – (a) Chaîne linéaire dont le motif comporte trois atomes ; (b) Mode de vibration ne produisant pas de variation de polarisabilité ; (c) Mode de vibration produisant des variations de polarisabilité

Dans le premier mode optique (chaîne (b)), les oscillateurs se comportent comme ceux de la figure 2.5 : les variations de distance entre les atomes M_1 et M_2 de la maille m d'une part, et entre les atomes M_1 et M'_2 de la même maille d'autre part, sont telles que les variations de la polarisabilité α se compensent : ce mode de vibration optique ne fait donc pas varier la polarisabilité. A l'inverse, dans le deuxième mode optique (chaîne (c)), les variations de distance entre les oscillateurs ne se compensent plus et il en résulte une variation de la polarisabilité électronique ΔP_x , de pulsation ω_o et de vecteur d'onde \vec{q} , telle que :

$$\Delta P_x = P_0 \cos(\omega_o t - \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (2.21)$$

De la même façon qu'une onde acoustique fait varier le nombre d'oscillateurs par unité de volume, une onde optique peut modifier la polarisabilité électronique (et donc les propriétés optiques) d'un cristal. En appliquant un raisonnement similaire au cas du couplage des ondes acoustiques avec une onde électromagnétique, la variation de polarisabilité induite par une onde électromagnétique en présence d'une onde élastique optique est à l'origine d'ondes diffusées dont une partie correspond à de la diffusion Rayleigh et dont l'autre partie constitue la *diffusion Raman*. L'effet Raman résulte ainsi de la modulation de la polarisabilité électronique par le déplacement des

atomes⁴.

Il est important de souligner que toutes les vibrations optiques ne donnent pas naissance à des raies Raman : elles doivent pour cela induire une variation de polarisabilité au cours du mouvement. Dans ce cas, elles sont dites *actives* en diffusion Raman. Le spectre Raman contient les radiations de pulsation ω_R telles que :

$$\omega_R = \omega \pm \omega_o \quad (2.22)$$

$$\vec{\sigma}_R = \vec{\sigma} \pm \vec{q} \quad (2.23)$$

Ces relations illustrent respectivement les lois de conservation de l'énergie et du moment. En pratique, le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique diffusée $\vec{\sigma}_R$ est très proche de celui de l'onde incidente, si bien que q est très proche de 0 : seuls les phonons en centre de zone participent à la diffusion Raman. Les ondes diffusées de pulsations $\omega_R = \omega - \omega_o$ sont appelées *raies Stokes* tandis que les radiations de pulsations $\omega_R = \omega + \omega_o$ sont dites *raies anti-Stokes*. Les premières signifient qu'une partie de l'énergie transportée par l'onde électromagnétique incidente ($\hbar\omega_o$) a été absorbée par le cristal lors de la mise en vibration forcée des atomes, tandis que les raies anti-Stokes correspondent à une perte d'énergie pour le cristal : une fraction de l'énergie du cristal a été libérée sous forme d'onde électromagnétique ($\hbar\omega_o$) (voir figure 2.10).

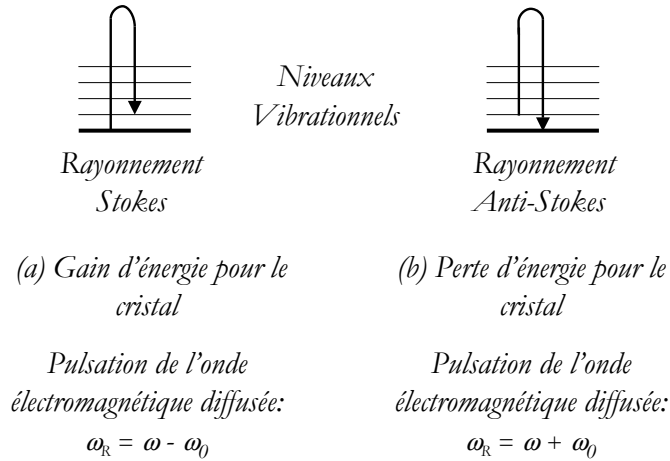


FIG. 2.10 – Radiations Stokes et anti-Stokes

Les raies Stokes correspondent au phénomène physique le plus probable à température ambiante, tandis que les raies anti-Stokes apparaissent lorsque le cristal se trouve dans un état excité. Le rapport des intensités des raies Stokes / anti-Stokes permet ainsi la mesure de la température du cristal.

⁴A titre indicatif, l'absorption infra-rouge, dont le mécanisme est assez proche de celui de la diffusion Raman, résulte de la variation du moment dipolaire pendant la vibration.

2.2.1.2.2 Cas des cristaux polaires Dans les cristaux polaires, certains modes de vibrations optiques provoquent l'apparition d'une *polarisation ionique* \vec{P}_i du cristal, qui varie périodiquement dans l'espace (vecteur d'onde élastique \vec{q}) et dans le temps (pulsation ω) suivant le déplacement des ions (ou des atomes) :

$$\vec{P}_i = P_m \cos(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}). \quad (2.24)$$

où P_m est l'amplitude de l'onde de polarisation.

Les ondes élastiques correspondantes sont appelées *vibration polaires* ou *ondes de polarisation*. Elles se manifestent principalement dans les cristaux ioniques, mais également dans certains cristaux covalents, tel le carbure de silicium, où il existe une différence significative d'électronégativité entre les espèces. L'onde de polarisation suit la même loi que le déplacement des particules et peut se décomposer selon les trois directions de l'espace x, y, z en une onde longitudinale ($\vec{P}_i \parallel \vec{q}$) et deux ondes transverses ($\vec{P}_i \perp \vec{q}$). D'après les équations de Maxwell, la polarisation \vec{P}_i induit un champ électromagnétique \vec{E}_i , tel que, dans un milieu isotrope :

$$\vec{E}_i = \frac{\frac{\omega^2}{c^2} \vec{P}_i - \vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{P}_i)}{\varepsilon_0(q^2 - \omega^2/c^2)} \quad (2.25)$$

avec ε_0 la permittivité du vide et c la vitesse de propagation de la lumière dans le vide. L'expression du champ électromagnétique \vec{E}_i varie selon que les ondes de polarisation sont longitudinales ou transverses :

- pour des ondes de polarisation longitudinales, le champ \vec{E}_i est également longitudinal (notation \vec{E}_L) et a pour expression :

$$\vec{E}_L = \frac{-\vec{P}_i}{\varepsilon_0} \quad (2.26)$$

- pour des ondes de polarisation transverses, le champ \vec{E}_i est transverse (notation \vec{E}_T) et s'écrit :

$$\vec{E}_T = \frac{\omega^2}{\varepsilon_0(q^2 c^2 - \omega^2)} \vec{P}_i. \quad (2.27)$$

2.2.1.2.2.1 Cristal isotrope : exemple du cristal cubique Considérons un cristal cubique contenant deux atomes par maille. En l'absence de tout caractère polaire, celui-ci possède six modes propres de vibration, trois modes acoustiques et trois modes optiques. Dans le cas où ce cristal est polaire, des ondes élastiques de polarisation \vec{P} apparaissent et induisent un champ électromagnétique, qui modifie la relation de dispersion $\omega(q)$ des ondes élastiques dans le cristal. Soit u_+ le déplacement de l'ion positif, de charge $+Ze$ (avec Z le nombre de charges et e la charge élémentaire), et u_- le déplacement de l'ion négatif, de charge $-Ze$. Étant donnée la nature polaire du cristal, le champ effectif \vec{E}_e , que subit réellement le cristal, est la somme du champ extérieur \vec{E} , et du champ de Lorentz (champ induit par la polarisation du cristal) :

$$\vec{E}_e = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (2.28)$$

où \vec{P} est la polarisation du cristal.

Chaque ion de la maille élémentaire est ainsi soumis à :

- des forces de courte portée, telle la force de rappel $\vec{F}_1 = -ku_{\pm}$ avec k constante de raideur de la liaison,
- des forces de longue portée (forces de Coulomb), dues à l'action du champ effectif \vec{E}_e :
 $\vec{F}_2 = \pm Ze\vec{E}_e$

Les équations du mouvement sont :

$$\begin{aligned} M_+ \ddot{u}_+ &= -k(u_+ - u_-) + Ze\vec{E}_e \\ M_- \ddot{u}_- &= -k(u_- - u_+) - Ze\vec{E}_e \end{aligned} \quad (2.29)$$

En utilisant la masse réduite μ , et le déplacement relatif $\vec{u} = (u_+ - u_-)$, l'équation du mouvement relatif des ions s'écrit :

$$\mu \ddot{u} = -k\vec{u} + Ze\vec{E}_e \quad (2.30)$$

Par ailleurs, la polarisation \vec{P} du cristal, qui tient compte des contributions ioniques et électroniques, a pour expression :

$$\vec{P} = \frac{1}{v} \left[Ze\vec{u} + (\alpha_+ + \alpha_-)\vec{E}_e \right] \quad (2.31)$$

où v désigne le volume de la maille primitive, α_+ et α_- les polarisabilités respectives des deux ions. En remplaçant le vecteur \vec{P} par son expression dans l'équation du champ effectif 2.28, et en exprimant ce dernier dans les équations 2.30 et 2.31, celles-ci deviennent :

$$\ddot{u} = \left[-\frac{k}{\mu} + \frac{Z^2 e^2}{3\varepsilon_0 \mu v} \left(1 - \frac{\alpha}{3\varepsilon_0 v} \right) \right] \vec{u} + \frac{Ze}{\mu \left(1 - \frac{\alpha}{3\varepsilon_0 v} \right)} \vec{E} \quad (2.32)$$

$$\vec{P} = \frac{1}{v - \frac{\alpha}{3\varepsilon_0}} \left[\alpha \vec{E} + Ze\vec{u} \right] \quad (2.33)$$

Les équations couplées 2.32 et 2.33 décrivent à la fois l'état électrique et l'état mécanique du cristal; les solutions cherchées sont des ondes électromagnétiques et des ondes élastiques. La solution de l'équation du mouvement 2.32 est une onde harmonique; la dérivée seconde du mouvement peut donc s'écrire de façon générale sous la forme : $\ddot{u} = -\omega^2 \vec{u}$. En faisant l'hypothèse qu'en l'absence de champ électrique appliqué, le mouvement des ions serait également harmonique, à la pulsation ω_T^2 , l'équation 2.32 peut s'écrire :

$$-\omega^2 \vec{u} = -\omega_T^2 \vec{u} + A\vec{E} \quad (2.34)$$

avec $A = \frac{Ze}{\mu \left(1 - \frac{\alpha}{3\varepsilon_0 v} \right)}$.

Cette équation est celle des vibrations qui se propagent sous forme d'ondes élastiques longitudinales ou transverses. Pour les ondes longitudinales, en combinant les équations 2.26, 2.33 et 2.34 et en faisant apparaître la permittivité statique ε_s (permittivité relative lorsque ω tend vers 0) et

la permittivité à l'infini (permittivité relative lorsque ω est très supérieur à ω_T), il vient :

$$\omega^2 = \omega_T^2 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} = \omega_L^2 \quad (2.35)$$

Cette valeur est indépendante de q et sera par la suite désignée par ω_L ($\omega_L > \omega_T$). La relation 2.35 est également connue sous le nom de *Relation de Lyddane-Sachs-Teller*.

Pour les ondes transverses, en utilisant 2.27, 2.33 et 2.34, et en éliminant \vec{E} , \vec{P} , \vec{u} , il vient :

$$\frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - (\frac{\omega}{\omega_T})^2} \quad (2.36)$$

L'expression 2.36 conduit à une équation quadratique en ω^2 qui possède deux solutions doublement dégénérées pour chaque valeur de q . Il existe ainsi quatre vibrations transverses pour chaque valeur de q : deux modes de vibration du cristal (ondes élastiques) et deux modes de vibration électromagnétique. Ceci est le résultat du couplage entre ondes élastiques et ondes électromagnétiques transverses. Pour $q = 0$, les valeurs possibles de ω sont $\omega = 0$ et $\omega = \omega_L$. Si les ondes élastiques transverses étaient indépendantes des vibrations électromagnétiques, les vibrations élastiques du cristal seraient représentées par la droite $\omega = \omega_T$, solution de l'équation 2.34 dans le cas d'un champ électromagnétique appliqué nul. Les ondes électromagnétiques seraient quant à elles représentées par la droite $\omega = c\sigma\varepsilon_\infty^{-1/2}$, solution de l'équation 2.36 en l'absence d'onde élastique. Les ondes élastiques et les ondes électromagnétiques étant couplées, la relation de dispersion $\omega(q)$ est constituée de deux branches d'hyperbole (voir figure 2.11) au lieu de deux droites pour le mode transverse. La branche TO supérieure a pour asymptote la droite d'équation $\omega = c\sigma\varepsilon_\infty^{-1/2}$: en effet lorsque la pulsation ω du champ \vec{E} est très supérieure à la pulsation ω_T , le déplacement relatif \vec{u} des ions devient très faible (les ions montrant trop d'inertie pour suivre les variations rapides du champ électromagnétique), les ondes mécaniques deviennent négligeables et l'onde résultante présente un caractère plutôt électromagnétique.

Pour de faibles valeurs de q , la pulsation la plus faible a un caractère plutôt électromagnétique, tandis que la pulsation la plus élevée correspond plutôt à une vibration élastique. Lorsque q augmente, la tendance s'inverse : la pulsation la plus faible est la pulsation d'une onde élastique.

Les vibrations longitudinales sont représentées par la droite $\omega = \omega_T(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty})^{1/2}$. Elles ne subissent pas de modifications, car de nature longitudinale elles n'interagissent pas avec les ondes électromagnétiques transverses.

En conclusion, l'interaction entre ondes électromagnétiques et ondes élastiques dans un cristal cubique polaire contenant deux atomes par maille conduit à considérer cinq vibrations : une onde élastique longitudinale et quatre vibrations transverses couplées, deux ondes électromagnétiques et deux ondes élastiques, dont la nature (électromagnétique ou élastique) dépend de la position dans le réseau (valeur de q).

2.2.1.2.2.2 Cristal anisotrope uniaxial : exemple du cristal hexagonal Dans un cristal uniaxial, une onde électromagnétique plane progressive monochromatique se décompose en

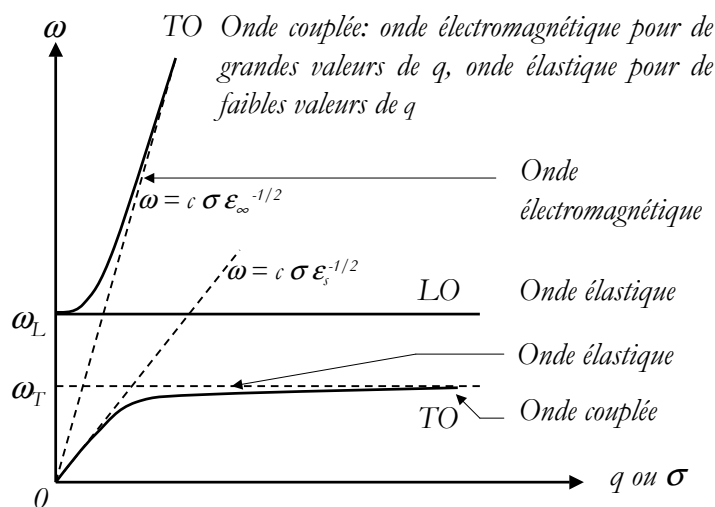


FIG. 2.11 – Courbes de dispersion pour un cristal cubique dont le motif contient deux atomes par maille - Interaction entre ondes électromagnétiques et ondes élastiques de polarisation

deux ondes suivant deux directions perpendiculaires, correspondant à des indices (et des vitesses de propagation) différents :

- l'onde ordinaire se propage suivant l'axe optique et le vecteur \vec{E} est perpendiculaire à cet axe. Elle génère des vibrations dans le plan perpendiculaire à l'axe optique.
- l'onde extraordinaire se propage perpendiculairement à l'axe optique tandis que le vecteur \vec{E} est orienté suivant cet axe. Cette onde engendre des vibrations parallèlement à l'axe optique, le déplacement des particules étant parallèle au champ \vec{E} .

Par ailleurs, dans un cristal uniaxial, des ondes élastiques purement longitudinales ou purement transverses ne peuvent exister que si le cristal possède certains éléments de symétrie et pour des orientations particulières du vecteur d'onde élastique \vec{q} .

Soit un cristal polaire uniaxial dont le motif contient deux atomes par maille. Les vibrations principales du cristal peuvent se décomposer en oscillations parallèles à l'axe optique du cristal, et en oscillations perpendiculaires à celui-ci (représentation doublement dégénérée). Autrement dit, quelque soit la force des interactions coulombiennes (forces à longue portée), l'anisotropie du cristal entraîne une variation des forces à court rayon d'action avec la direction de vibration. Les particules oscillent donc suivant des fréquences distinctes selon que le mouvement a lieu parallèlement à l'axe optique (pulsation extraordinaire ω_e) ou perpendiculairement à celui-ci (pulsation ordinaire ω_o). Deux systèmes d'équations analogues au système 2.33 du cristal cubique sont à considérer dans le cas d'un cristal uniaxial. En procédant pour le cristal uniaxial de la même façon que pour le cristal cubique, la résolution de ces équations mène, pour toute orientation du vecteur d'onde élastique \vec{q} , à deux solutions :

– une solution correspondant à la propagation d'une onde ordinaire et décrite par la relation :

$$\frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_o = \varepsilon_{o\infty} + \frac{\varepsilon_{os} - \varepsilon_{o\infty}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{oT}}\right)^2} \quad (2.37)$$

où ε_o est la permittivité ordinaire et ω_{oT} la pulsation propre (ou de résonance) de la vibration perpendiculaire à l'axe. \vec{E} et \vec{P} sont perpendiculaires à \vec{q} et à l'axe principal, et parallèles au déplacement des ions. Pour $q = 0$, il existe deux solutions : $\omega = 0$ et $\omega = \omega_{oL}$. Cette dernière solution correspond à une onde longitudinale.

– une solution correspondant à la propagation d'une onde extraordinaire, pour toute orientation de q . Lorsque q est parallèle à l'axe optique du cristal, la même relation de dispersion que 2.37 est trouvée. Lorsque q est perpendiculaire à l'axe optique, la pulsation de l'onde extraordinaire est donnée par :

$$\frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_e = \varepsilon_{e\infty} + \frac{\varepsilon_{es} - \varepsilon_{e\infty}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{eT}}\right)^2} \quad (2.38)$$

où ε_e est la permittivité extraordinaire et ω_{eT} la pulsation propre (ou de résonance) de la vibration parallèle à l'axe. \vec{E} et \vec{P} sont normaux à \vec{q} et parallèles à l'axe principal ainsi qu'au déplacement des ions. Pour $q = 0$, il existe deux solutions : $\omega = 0$ et $\omega = \omega_{eL}$.

Les cristaux uniaxiaux sont ainsi décrits par quatre pulsations caractéristiques : $\omega_{oL}, \omega_{oT}, \omega_{eL}$ et ω_{eT} , entre lesquelles existent des relations analogues à 2.35 :

$$\omega_{oL} = \omega_{oT} \left(\frac{\varepsilon_{os}}{\varepsilon_{o\infty}}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \omega_{oL} > \omega_{oT} \quad (2.39)$$

$$\omega_{eL} = \omega_{eT} \left(\frac{\varepsilon_{es}}{\varepsilon_{e\infty}}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \omega_{eL} > \omega_{eT} \quad (2.40)$$

L'établissement de la relation de dispersion des ondes élastiques dans le cristal relativement à l'étude de la diffusion Raman nécessite la résolution d'une équation quadratique en ω^2 , découlant de la relation :

$$\frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\theta \quad (2.41)$$

où ε_θ , la permittivité, est une fonction de l'angle θ entre le vecteur de l'onde élastique \vec{q} et l'axe optique. Dans le cas général, décrit ci-dessus, les vecteurs \vec{E} et \vec{P} ne sont ni perpendiculaires à \vec{q} , ni parallèles au déplacement des atomes \vec{u} . Les racines doubles ω_1 et ω_2 , solutions de l'équation d'ordre quatre en ω sont telles que :

$$\text{Pour } \theta = 0, \quad \omega_1^2 = \omega_{eL}^2 \quad \text{et} \quad \omega_2^2 = \omega_{oT}^2 \quad (2.42)$$

$$\text{Pour } \theta = \pi/2, \quad \omega_1^2 = \omega_{oL}^2 \quad \text{et} \quad \omega_2^2 = \omega_{eT}^2 \quad (2.43)$$

Ainsi lorsque \vec{q} est parallèle à l'axe principal ($\theta = 0$), la vibration longitudinale a pour fréquence ω_{eL} , tandis que les vibrations transverses sont dégénérées entre-elles et ont pour pulsation ω_{oT} . Lorsque \vec{q} est normal à l'axe optique, la pulsation simple a pour fréquence ω_{eT} , tandis que la dégénérescence des deux modes transverses est levée : l'un reste transverse à la pulsation ω_{oT} alors

que le second devient longitudinal de pulsation ω_{oL} .

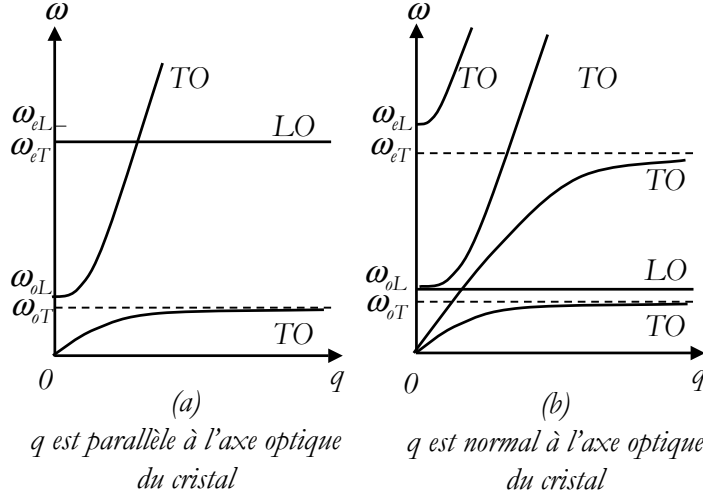


FIG. 2.12 – Courbes de dispersion pour un cristal uniaxial polaire - Interaction entre ondes électromagnétiques et ondes élastiques de polarisation. Cas où les forces à courte portée sont prépondérantes.

Lorsque \vec{q} fait un angle θ quelconque par rapport à l'axe optique, les ondes ne sont ni purement transversales, ni purement longitudinales. Les expressions précédentes ainsi que les études de cas réalisées selon la valeur de θ ne prennent en compte que l'anisotropie du cristal, et occultent le caractère polaire de celui-ci. En réalité, les deux effets (anisotropie du cristal et caractère polaire) entrent en compétition, et il convient de distinguer deux cas :

- si $|\omega_{eT} - \omega_{oT}| \gg |\omega_{eL} - \omega_{eT}|$ et $|\omega_{oL} - \omega_{oT}|$, l'anisotropie du cristal (forces à courte portée) l'emporte sur les interactions coulombiennes (forces à longue portée issues du caractère polaire du cristal).
- si $|\omega_{eT} - \omega_{oT}| \ll |\omega_{eL} - \omega_{eT}|$ et $|\omega_{oL} - \omega_{oT}|$, les forces de Coulomb sont prépondérantes devant les forces anisotropes.

Ces relations sont illustrées sur les figures 2.12 et 2.13.

Dans le cas des polytypes uniaxiaux du carbure de silicium, les forces de Coulomb l'emportent sur l'anisotropie du cristal : l'éclatement des modes LO - TO est supérieur à celui des modes extraordinaire - ordinaire (ou éclatement A-E (notations expliquées dans la section 2.2.1.2.3 page suivante)). Néanmoins l'existence des forces anisotropes entraîne une variation de la fréquence des modes de vibration optiques avec la direction de propagation des ondes élastiques. Les fréquences des modes TO et LO sont ainsi données par :

$$\omega_{TO} = (\omega_{TO}^E)^2 \cos^2 \theta + (\omega_{TO}^A)^2 \sin^2 \theta \quad (2.44)$$

$$\omega_{LO} = (\omega_{LO}^A)^2 \cos^2 \theta + (\omega_{LO}^E)^2 \sin^2 \theta \quad (2.45)$$

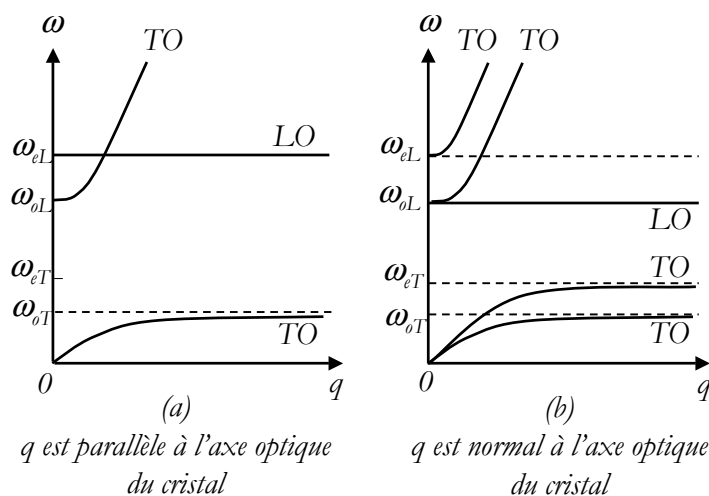


FIG. 2.13 – Courbes de dispersion pour un cristal uniaxial - Interaction entre ondes électromagnétiques et ondes élastiques de polarisation. Cas où les interactions coulombiennes sont prépondérantes.

où θ est l'angle entre l'axe \vec{c} du cristal et la direction de propagation de l'onde élastique, ω_{TO}^E (ω_{TO}^A) est la fréquence du mode TO de symétrie E (A) et ω_{LO}^E (ω_{LO}^A) est la fréquence du mode LO de symétrie E (A). La désorientation des cristaux de carbure de silicium de 8° par rapport à l'axe \vec{c} entraîne une variation en fréquence estimée à 0.1cm^{-1} dans le cas du polytype $4H$. En pratique, cette variation n'est toutefois pas détectée. Ces variations en fréquence ne concernent que les modes dits *forts* ou modes polaires (*i.e.* actifs en infra-rouge).

2.2.1.2.3 Règles de sélection Tous les modes de vibration optiques d'un cristal ne sont pas actifs en diffusion Raman : seuls ceux qui entraînent une variation de la polarisabilité du cristal donnent naissance à une diffusion Raman. Autrement dit, seules les configurations expérimentales dans lesquelles les ondes incidente et détectée ont des orientations particulières par rapport aux éléments de symétrie du cristal, permettent d'observer les modes de vibration issus de la diffusion Raman. Ces configurations peuvent être déterminées à l'aide des règles de sélection, relations théoriques basées sur la conservation de l'énergie, la conservation du vecteur d'onde et la symétrie du cristal. Elles permettent de comprendre ou de prévoir les modes de vibration actifs dans un cristal en fonction de la polarisation des ondes incidente et détectée et de la symétrie du cristal. Les modes actifs en diffusion Raman (c'est-à-dire d'intensité non nulle) sont déterminés à partir de l'expression :

$$I = C \sum_{n=1}^{l_i} \left| \sum_{\alpha\beta} e_{2\alpha} e_{1\beta} P_{\alpha\beta}((i), n) \right|^2 \quad (2.46)$$

où I est l'intensité du mode de vibration étudié, C est une constante de proportionnalité, i est le mode de vibration considéré, l_i est le degré de dégénérescence du mode, α et β correspondent

aux axes (x, y, z) du cristal, $e_{2\alpha}$ et $e_{1\beta}$ sont les composantes des vecteurs polarisation (ou vecteurs champ) de l'onde incidente et de l'onde détectée sur les axes α et β du cristal, $P_{\alpha\beta}((i), n)$ est l'élément (α, β) du tenseur de polarisabilité pour le mode i étudié.

Les tenseurs de polarisabilité sont déterminés par la symétrie du cristal. Dans le cas du carbure de silicium de polytype hexagonal (classe cristalline C_{6v}), ils ont pour expressions [117] :

$$\begin{array}{ccccc}
 \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & -d & 0 \\ -d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 \text{Mode } A_{1,z} & \text{Mode } E_{1,x} & \text{Mode } E_{1,y} & \text{Mode } E_{2,1} & \text{Mode } E_{2,2}
 \end{array} \quad (2.47)$$

Les paramètres a, b, c, d sont des coefficients non nuls. Les notations A (axial) et E (planaire) utilisées en théorie des groupes font référence à la direction des vibrations par rapport à l'axe du cristal. Le mode de vibration de type A correspond à des ondes élastiques longitudinales (transverses) lorsqu'elles sont générées par des ondes électromagnétiques qui se propagent parallèlement (perpendiculairement) à l'axe \vec{c} du cristal. De même, le mode de vibration de type E correspond à des ondes élastiques transverses (longitudinales) lorsqu'elles sont générées par des ondes électromagnétiques qui se propagent parallèlement (perpendiculairement) à l'axe \vec{c} du cristal.

Dans le cas général d'une onde excitatrice polarisée rectilignement (laser) se propageant suivant l'axe \vec{c} du cristal (face (0001)) ou suivant l'axe $\langle 11 - 20 \rangle$ (face (11 - 20) perpendiculaire à la précédente), les modes de vibrations observés en rétrodiffusion sont précisés dans le tableau 2.1.

	Face (0001)	Face (11 - 20)
Modes de vibrations autorisés	$A_1, E_{2,1}, E_{2,2}$	$A_1, E_{1,x}, E_{1,y}, E_{2,1}, E_{2,2}$

TAB. 2.1 – Modes de vibration autorisés dans une structure cristalline C_{6v} pour deux axes de propagation de l'onde incidente.

Le calcul des modes de vibration autorisés montre ainsi que le mode E_1 est interdit en rétrodiffusion sur la face (0001) du cristal. Par ailleurs, les modes de vibration présentés dans le tableau 2.1 ne sont pas tous observables expérimentalement : la configuration de détection doit également être prise en compte (voir section 3.1.2 page 82).

Il est à noter que l'expression de l'intensité donnée dans l'équation 2.46 n'est valable que pour des modes de vibration purement longitudinaux ou purement transverses, elle ne permet pas de décrire correctement les modes couplés (en particulier les interactions entre les électrons du cristal et les vibrations du réseau : voir pour cela la section 2.2.1.3.3 page 52). Cette équation peut cependant être utilisée pour déterminer les modes de vibration actifs dans une configuration donnée (modes d'intensité non nulle).

2.2.1.3 Application à la caractérisation des propriétés structurales et électroniques du carbure de silicium

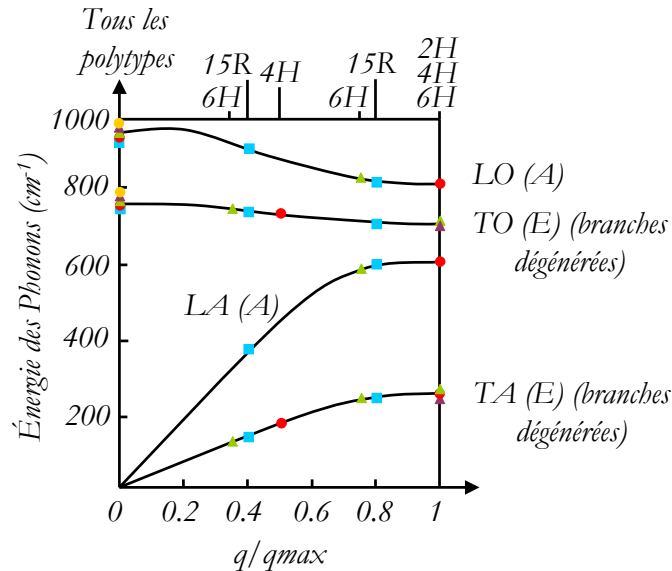
La spectroscopie Raman apparaît comme une technique de caractérisation particulièrement adaptée à l'étude de défauts dans le carbure de silicium. Outre le fait qu'il s'agisse d'une méthode d'investigation non destructive, la spectroscopie Raman permet d'étudier aussi bien les propriétés structurales du SiC (identification de polytypes, état de contrainte et repérage de défauts), que ses propriétés électroniques. En effet grâce à la nature polaire du cristal, les mesures permettent d'extraire densité de porteurs libres et mobilité sans recourir à la pose de contacts électriques. Ces différents aspects de la caractérisation du carbure de silicium par spectroscopie Raman sont présentés dans les sections suivantes.

2.2.1.3.1 Identification des polytypes du carbure de silicium Les différents polytypes du SiC ont en commun de nombreuses propriétés, étant donnée leur composition chimique commune, mais diffèrent néanmoins les uns des autres par leur structure cristalline, ce qui leur confère des propriétés physiques légèrement différentes. En particulier, la signature spectrale du SiC, mise en évidence par spectroscopie Raman, est composée de fréquences de vibration communes à tous les polytypes (en première approximation), ainsi que de fréquences propres à chacune des structures cristallines. Ces éléments caractéristiques du SiC en général ou d'un polytype en particulier sont repérés, dans l'espace réciproque, dans la *zone de Brillouin étendue* (voir figure 2.14) ou dans la *zone de Brillouin réduite* (voir figure 2.15).

Le concept de *zone de Brillouin étendue* permet de comparer les propriétés spectrales des différents polytypes en les ramenant à la zone de Brillouin du cristal cubique. En effet, les différents polytypes du SiC se distinguent par la séquence d'empilement des bicouches SiC selon l'axe \vec{c} du cristal (voir section 1.1.1 page 6). En particulier, la maille élémentaire des cristaux de symétrie hexagonale (de formule générale nH) ou rhomboédrique (de formule générale $3nR$) s'étend, selon l'axe \vec{c} , sur n unités SiC, alors qu'elle comprend une unité SiC dans le cas du cristal cubique. La maille élémentaire correspondante dans l'espace réciproque (la zone de Brillouin) est donc comprimée d'un facteur n pour les cristaux hexagonaux et rhomboédriques, par rapport au cristal cubique. Les caractéristiques spectrales des polytypes du SiC ne peuvent donc pas être comparées de cette manière⁵. La difficulté est contournée en utilisant la notion de *zone étendue* [119, 120]. La zone de Brillouin initiale est étendue d'un facteur n selon l'axe \vec{c} , de façon à occuper le même volume que la zone de Brillouin du cristal cubique : elle s'étend ainsi, pour les polytypes hexagonaux et rhomboédriques, jusqu'à $n\pi/c$ parallèlement à l'axe \vec{c} . Quant aux fréquences de vibrations caractéristiques de chaque polytype, elles sont repérées par leurs vecteurs d'onde réduits $x = q/q_{max}$, où q_{max} est la limite de zone de Brillouin ($q_{max} = n\pi/c$). Les courbes de dispersion représentées dans la zone étendue sont indépendantes (en première approximation) de la nature des polytypes,

⁵Un raisonnement similaire sur les propriétés de vibration et les courbes de dispersion relatives aux différents polytypes montre que ces derniers sont caractérisés par un nombre variable de branches optiques dans la zone de Brillouin (étant donné qu'ils présentent un nombre variable de motifs par maille), ce qui empêche la comparaison des différentes structures cristallines entre-elles.

seules les valeurs de x correspondant aux différents modes de vibration sont caractéristiques de ces derniers. La figure 2.14 présente les courbes de dispersion relatives à quelques polytypes courants du SiC, dans la zone de Brillouin étendue selon l'axe \vec{c} . Cette dernière comporte trois branches acoustiques, dont deux sont dégénérées (branches transverses, de symétrie planaire (E) dans la configuration étudiée) et trois branches optiques, dont deux sont également dégénérées (branches transverses de symétrie planaire (E) dans la configuration étudiée).



Courbes de dispersion dans la zone de Brillouin étendue pour les polytypes 3C (●), 2H (▲), 4H (■), 6H (▼), et 15R (◆)

FIG. 2.14 – Zone de Brillouin étendue pour quelques polytypes communs du SiC

La figure 2.14 met en évidence les modes de vibration communs (en première approximation) à tous les polytypes du SiC : le mode transverse optique à 796cm^{-1} (doublement dégénéré) et le mode longitudinal optique à 972cm^{-1} . Les fréquences données correspondent au polytype cubique ; en réalité elles varient de quelques cm^{-1} en fonction du polytype considéré. En plus de ces modes de vibration communs, chaque polytype est caractérisé par des fréquences de vibration qui lui sont propres. Le polytype $4H$, par exemple, dont la maille élémentaire est quatre fois plus étendue selon l'axe \vec{c} que le polytype cubique, possède six fréquences de vibration supplémentaires (voir tableau 2.2).

Les fréquences caractéristiques de quelques polytypes courants du carbure de silicium sont présentées dans le tableau 2.2.

Il est à noter que les symétries des modes de vibration indiquées entre parenthèses dans le tableau 2.2 sont valables uniquement pour des ondes se propageant parallèlement à l'axe \vec{c} du cristal.

La zone de Brillouin réduite [121, 122] tient compte au contraire de la réduction de la taille

Polytype	$x = q/q_{max}$	Frequency of the TA mode (cm^{-1})	Freq. LA mode (cm^{-1})	Freq. TO mode (cm^{-1})	Freq. LO mode (cm^{-1})
$3C$	0	—	—	796	972
	0	—	—	796 (E_1)	964 (A_1)
$4H$	0.5	196, 204 (E_2)	—	776 (E_2)	—
	1	266 (E_1)	610 (A_1)	—	838 (A_1)
$6H$	0	—	—	797 (E_1)	965 (A_1)
	0.33	145, 150 (E_2)	—	789 (E_2)	—
	0.67	236, 241 (E_1)	504, 514 (A_1)	—	889 (A_1)
	1	266 (E_2)	—	767 (E_2)	—
$15R$	0	—	—	797 (E)	965 (A)
	0.4	167, 173 (E)	331, 337 (A)	785 (E)	932, 938 (A)
	0.8	255, 256 (E)	569, 577 (A)	769 (E)	860 (A)

TAB. 2.2 – Fréquences de vibration des modes repliés pour quelques polytypes, mesurées par spectroscopie Raman (d'après [2])

de la maille élémentaire dans l'espace réciproque d'un facteur $1/n$ pour les polytypes hexagonaux et rhomboédriques par rapport au polytype cubique. Les modes de vibrations caractéristiques du polytype considéré sont alors donnés (de façon approximative) en repliant n fois les courbes de dispersion correspondant au polytype cubique. La figure 2.15 représente les courbes de dispersion du polytype $4H$ repliées quatre fois dans la zone de Brillouin réduite correspondante. Ce repliement de zone provoque l'apparition en centre de zone (au point Γ) de "nouveaux" modes de vibration correspondant à ceux qui se trouvaient initialement à l'intérieur ou à l'extrémité de la zone de Brillouin initiale. Ces modes de vibration sont appelés *les modes repliés*, ils sont caractéristiques de chaque polytype et permettent l'identification des polytypes présents dans un échantillon de SiC.

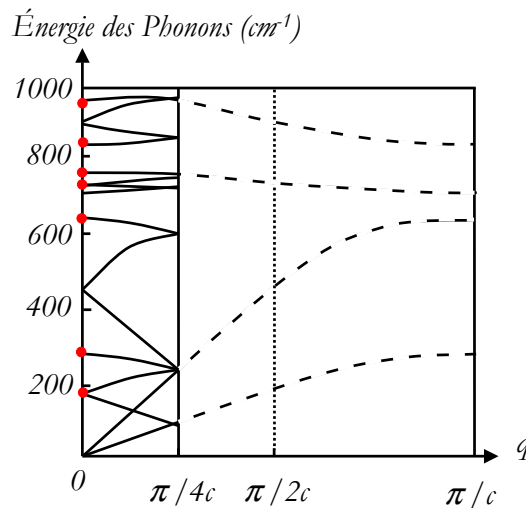


FIG. 2.15 – Zone de Brillouin réduite du polytype $4H$ - Mise en évidence des modes repliés

La représentation des courbes de dispersion dans la zone de Brillouin réduite permet par repliement de zone, de prédire les modes de vibration attendus pour les polytypes plus complexes.

Les spectres caractéristiques des polytypes les plus fréquemment utilisés, présentés sur la figure 2.16, mettent en évidence l'apparition de modes de vibration supplémentaires (modes repliés) au fur et à mesure que la maille élémentaire du polytype se complexifie.

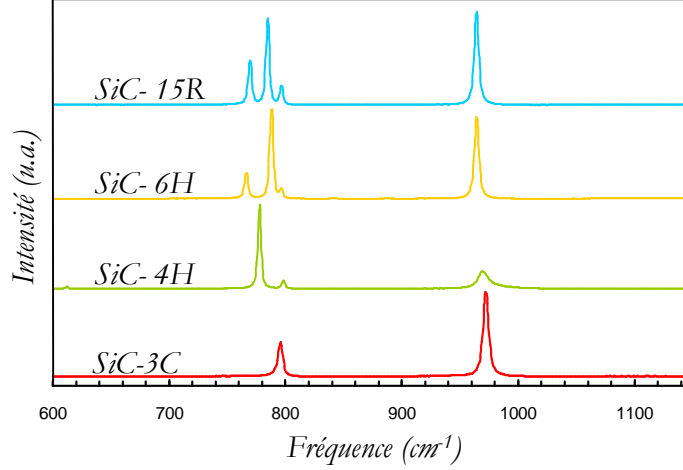


FIG. 2.16 – Spectres caractéristiques des polytypes 3C, 4H, 6H et 15R, en rétrodiffusion selon l'axe \vec{c}

2.2.1.3.2 Investigation des propriétés structurales L'état de contrainte dans les cristaux peut également être évalué par spectroscopie Raman [123]. En effet, les distances interatomiques (donc les forces de liaison) sont modifiées sous l'influence d'une contrainte mécanique, ce qui entraîne une légère variation de la fréquence de vibration des atomes. Dans le cas du polytype 3C, et sous pression hydrostatique, les variations en fréquence des modes transverse optique (TO), ω_{TO} , et longitudinal optique (LO), ω_{LO} , peuvent être calculées en fonction du champ de déformation d'après les équations suivantes (d'après [124]) :

$$\omega_{TO} = 796.5 - 3734 \frac{\Delta a}{a} \quad (2.48)$$

$$\omega_{LO} = 973 - 4532 \frac{\Delta a}{a} \quad (2.49)$$

où a est la paramètre de maille, et $\frac{\Delta a}{a}$ sa déformation.

Ces relations ne sont vraies que pour le polytype 3C. Pour les autres polytypes du carbure de silicium, il n'existe pas de modèle ; néanmoins les expressions 2.48 et 2.49 peuvent être utilisées de façon qualitative, afin d'obtenir les ordres de grandeur des variations en fréquence induites. Dans le cas des polytypes hexagonaux et rhomboédriques examinés en rétrodiffusion depuis la face (0001) (cas usuel dans cette étude), le mode de vibration de symétrie E_2 (mode non polaire, inactif en

infra-rouge), qui correspond au mode TO, est sensible aux déformations mécaniques du cristal ainsi qu'à la température. Le mode de vibration de symétrie A_1 (mode polaire, actif en infra-rouge), qui correspond au mode LOPC, est sensible à la fois à la densité de porteurs libres (modes couplés), et à la direction entre l'axe \vec{c} et l'onde élastique (voir la relation 2.45).

La présence de défauts au sein du réseau cristallin peut entraîner une réduction de la symétrie du cristal (perte locale de la périodicité) et par suite, la rupture des règles de sélection. Les raies caractéristiques de certains modes de vibration apparaissent ainsi élargies, déformées (asymétriques) et / ou décalées en fréquence tandis que certains modes de vibration, interdits dans la configuration expérimentale choisie, peuvent apparaître sur le spectre. C'est le cas par exemple du mode TO de symétrie E_1 , interdit en rétrodiffusion depuis la face (0001), et cependant observé dans des échantillons présentant une forte densité de fautes d'empilement [123,125].

Cette dernière remarque peut être appliquée à la détection des fautes d'empilement, en plaçant l'échantillon dans la géométrie où les modes de vibration correspondants sont interdits [126]. Néanmoins, l'observation de la raie relative au mode TO de symétrie E_1 , comme indication de la présence de fautes d'empilements, est assez délicate. Plusieurs phénomènes conduisent en effet à l'observation du mode TO lors de l'examen du cristal en rétrodiffusion depuis la face (0001) : l'onde lumineuse incidente n'est pas toujours rigoureusement perpendiculaire à la surface de l'échantillon, ce dernier présente d'ailleurs souvent une désorientation de 8° par rapport à l'axe \vec{c} du cristal, et l'utilisation d'optiques à large ouverture numérique favorise l'observation d'une raie Raman de symétrie E_1 correspondant à un signal de fuite et masquant l'éventuel signal généré par la présence de fautes d'empilement. Quant à l'observation de ce même mode de vibration depuis la face a , elle ne permet pas la détection de fautes d'empilement puisque le mode TO de symétrie E_1 est autorisé dans cette géométrie.

L'introduction d'impuretés dans le cristal entraîne également parfois l'apparition de *modes locaux de vibration* correspondant à une amplitude de vibration des atomes autour de l'impureté localement plus importante. Il est également possible de repérer sur les spectres Raman des bandes supplémentaires correspondant à des phonons en milieu ou bord de zone de Brillouin. Ces bandes appelées *bandes DARS* (pour Disordered Activated Raman Scattering) permettent de repérer et de caractériser certains défauts dans les cristaux relativement défectueux [127].

2.2.1.3.3 Investigation des propriétés électroniques Dans les semiconducteurs polaires dopés, tel le carbure de silicium, les vibrations de réseau (ondes élastiques longitudinales (LO)) et le mouvement collectif des porteurs de charge libres (plasmons⁶) ne sont pas indépendants. Lorsque les fréquences d'oscillation des phonons de type LO sont comparables à celles des porteurs de charge libres (plasmons), les deux types d'ondes interagissent entre-elles, et génèrent un nouveau mode de vibration de nature mixte, appelé *mode Longitudinal Optique Couplé Phonon-Plasmon* (abrégié en *mode LOPC*). Les fréquences du mode LOPC sont données par les racines ω_+ et ω_- de la partie

⁶Dans les semiconducteurs dopés, les porteurs de charge libres peuvent générer un mouvement d'oscillation collectif par rapport aux donneurs et / ou accepteurs ionisés. Le quantum associé à ces oscillations collectives est appelé *plasmon*, de même que la particule associée à des vibrations du réseau cristallin (ondes élastiques) est appelé *phonon*.

réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \right] \quad (2.50)$$

où ε_∞ est la constante diélectrique, ω_L est la fréquence du mode LO (non couplé), ω_T est celle du mode TO, γ est le coefficient d'amortissement du phonon, Γ est celui du plasmon, et ω_p est la fréquence plasma (ou fréquence du plasmon), décrite par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m^*}} \quad (2.51)$$

avec n la densité de porteurs, e la charge de l'électron et m^* la masse effective de l'électron. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ tient compte de la contribution des phonons, à travers le terme $\frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$, ainsi que de la contribution des plasmons, à travers le terme $\frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma}$. Cette fonction traduit l'interaction entre les phonons (le réseau) et les plasmons, *via* leur champ électrique.

Le mode LOPC présente donc deux branches L^+ et L^- correspondant aux modes de vibration à respectivement, hautes et basses fréquences. La branche L^+ est de nature élastique à basses fréquences et de nature électromagnétique à hautes fréquences, à l'inverse de la branche L^- (proche de la fréquence des plasmons à basses fréquences, puis proche de la fréquence des phonons TO à hautes fréquences) (voir section 2.2.1.2.2 page 39), comme illustré sur la figure 2.17, dans le cas de GaAs.

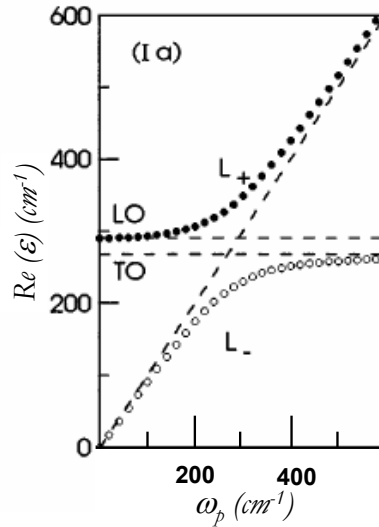


FIG. 2.17 – Modélisation des branches L^+ et L^- , solutions de $\varepsilon(\omega) = 0$ dans le cas de GaAs, pour un faible amortissement des plasmons ($\Gamma = 10\text{cm}^{-1}$ et $\gamma = 1\text{cm}^{-1}$) [128]

En général, dans le cas de semiconducteurs à bande interdite assez étroite, les valeurs du coefficient d'amortissement plasmons, Γ , sont relativement faibles si bien que la branche L^- du

mode LOPC est visible (cas de GaAs [128, 129] par exemple). Dans le cas des semiconducteurs à large bande interdite, tel le carbure de silicium, les plasmons sont fortement amortis ($\Gamma > \omega_p$), si bien que seule la branche L^+ peut être observée.

Une des premières descriptions du couplage entre phonons et plasmons dans les semiconducteurs polaires a été donnée par B.B. Varga [130] au milieu des années 1960. La première observation des interactions entre phonons et plasmons par spectroscopie Raman a été faite peu après par A. Mooradian et G.B. Wright [129]. Étant donné le caractère mixte du mode LOPC, le profil de raie peut être utilisé, via la fréquence plasma, pour extraire la densité de porteurs libres. Le mode couplé LOPC a ainsi été modélisé par M.V. Klein *et al.* [131] dans les années 1970, et a été complété par G. Irmer *et al.* au début des années 1980 [132].

Deux phénomènes principaux contribuent à l'apparition du mode couplé LOPC au cours de la diffusion Raman [131, 132] :

- la variation de polarisabilité, due d'une part au déplacement des atomes lors des vibrations de réseau (effet du *Potentiel de Déformation*, noté DP), et d'autre part à la modulation de la polarisabilité électrique par le champ électrique longitudinal de couplage (*Effet Electro-Optique*, noté EO).
- les fluctuations de la densité de porteurs libres (noté CDF pour *Charge Density Fluctuation*).

En prenant en compte les mécanismes précédents, le profil de raie du mode LOPC a pour expression, d'après [131, 132] :

$$I(\omega) = S[A(\omega) + B(\omega)] \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] \quad (2.52)$$

où $A(\omega)$ représente la contribution des mécanismes de déformation de potentiel (DP) et de couplage électro-optique (EO), $B(\omega)$ tient compte du phénomène de fluctuation de la densité de charges (CDF), $\varepsilon(\omega)$ est la fonction diélectrique décrite dans l'équation 4.3, S est une constante de proportionnalité.

La modulation de polarisabilité, $A(\omega)$, a pour expression d'après [132, 133] :

$$A(\omega) = 1 + 2C\omega_T^2 \frac{\omega_p^2 \gamma (\omega_T^2 - \omega^2) - \omega^2 \Gamma (\omega^2 + \gamma^2 - \omega_p^2)}{\Delta} + C^2 \frac{\omega_T^4}{\Delta (\omega_L^2 - \omega_T^2)} \\ \times \omega_p^2 [\gamma (\omega_L^2 - \omega_T^2) + \Gamma (\omega_p^2 - 2\omega^2)] + \omega^2 \Gamma (\omega^2 + \gamma^2) \quad (2.53)$$

avec

$$\Delta = \omega_p^2 \gamma [(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + (\omega \Gamma)^2] + \omega^2 \Gamma (\omega_L^2 - \omega_T^2) (\omega^2 + \gamma^2) \quad (2.54)$$

Le coefficient C , dans l'équation 2.53, est un paramètre sans dimension appelé *coefficient de Faust-Henry* [134]. Celui-ci peut être déterminé expérimentalement à partir du rapport des intensités des modes LO et TO dans un cristal non dopé, à l'aide de la relation suivante (d'après [132]) :

$$\frac{I_{LO}}{I_{TO}} = \left(\frac{\omega_1 + \omega_L}{\omega_1 + \omega_T} \right)^4 \frac{\omega_T}{\omega_L} \left(1 + \frac{\omega_T^2 - \omega_L^2}{C\omega_T^2} \right)^2 \quad (2.55)$$

où ω_1 est la fréquence du rayonnement incident.

De même la diffusion Raman due au mécanisme CDF a pour expression, d'après [132] :

$$B(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma (\omega_L^2 - \omega^2)^2 + \omega_p^4 \Gamma (\omega_L^2 - \omega_T^2) + \gamma \Gamma^2 \omega_p^2 \omega^2}{\omega_p^2 \gamma [(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega_p^2 \Gamma^2] + \omega^2 \Gamma (\omega_L^2 - \omega_T^2) (\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.56)$$

Dans le cas du carbure de silicium, la diffusion Raman par le mode couplé LOPC est essentiellement contrôlée par les phénomènes DP et EO. Le mécanisme CDF est en effet généralement négligé dans le cas de semiconducteurs à large bande interdite, la contribution de ce mécanisme devenant notable essentiellement pour de fortes densités de porteurs libres [131, 132].

La modélisation du profil de raie du mode LOPC constitue un outil précieux quant à la caractérisation des propriétés électroniques d'un semiconducteur. En effet, en connaissant les paramètres C , ϵ_∞ , ω_T , ω_L et m^* , et en laissant les paramètres Γ , γ et ω_p ajustables, la modélisation de la raie du mode LOPC par l'expression 4.2 peut permettre d'accéder à la densité de porteurs libres, via la fréquence plasma ω_p (équation 4.4), et à la mobilité des porteurs. Cette dernière se déduit du coefficient Γ d'amortissement des plasmons, à partir de la relation suivante :

$$\mu = \frac{e}{m^* \Gamma} \quad (2.57)$$

Les valeurs numériques des paramètres fixés sont précisés dans le tableau 2.3.

	ω_T (cm ⁻¹)	ω_L (cm ⁻¹)	C [106]	ϵ_∞	m_* [106]
<i>4H</i>	783	964.5	$C^\parallel = 0.43$	$\epsilon_\infty^\parallel = 6.78$ [135]	$m_\parallel/m_0 = 0.48$
	798	966.5	$C^\perp = 0.20$	$\epsilon_\infty^\perp = 6.56$ [135]	$m_\perp/m_0 = 0.30$
<i>6H</i>	788	964.5	$C^\parallel = 0.37$	$\epsilon_\infty^\parallel = 6.7$ [136]	$m_\parallel/m_0 = 0.14$
	797	969.5	$C^\perp = 0.22$	$\epsilon_\infty^\perp = 6.52$ [136]	$m_\perp/m_0 = 0.35$

TAB. 2.3 – Paramètres fixés lors de la modélisation du profil de raie du mode LOPC, pour les polytypes *4H* et *6H*

Le modèle utilisé est efficace pour l'extraction de paramètres électriques à partir de cristaux de type *n* [106, 133] (voir figure 2.18). La raie du mode LO se décale vers les hautes fréquences (environ 6 cm⁻¹ pour une concentration de porteurs variant entre 5.10¹⁶ et 1.10¹⁸cm⁻³, d'après [106]), s'élargit (environ 12 cm⁻¹ dans les mêmes conditions [106]) et devient plus asymétrique à mesure que la densité de porteurs libres augmente. En effet, le profil de raie du mode LOPC est gouverné, pour de "faibles" densités de porteurs libres, par l'amortissement des phonons, tandis que pour des valeurs plus élevées de la densité de porteurs libres, le profil de raie du mode LOPC dépend de l'amortissement des plasmons et de la fréquence plasma (c'est-à-dire de la densité de porteurs libres) [106].

Des raffinements ont été apportés à ce modèle depuis les travaux de M. V. Klein et G. Irmer, avec

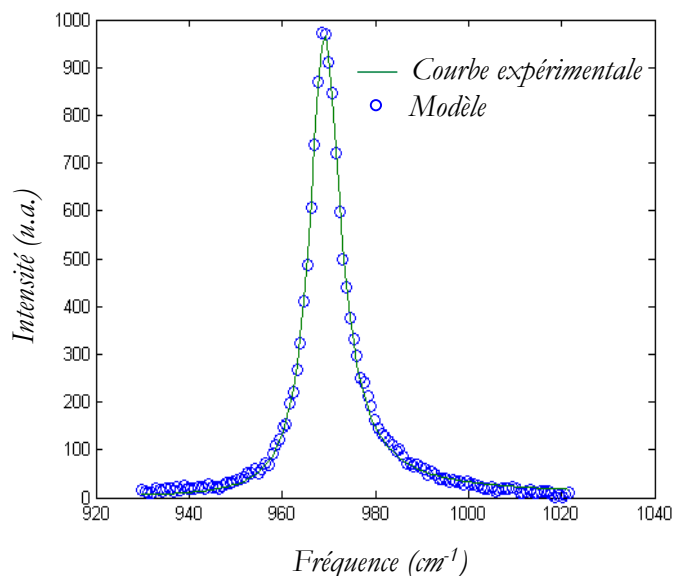


FIG. 2.18 – Profil de raie du mode LOPC, issu de l'expérience et du modèle

notamment la prise en compte de la distinction entre la constante d'amortissement des phonons de type TO et celle des phonons de type LO [2].

Le mode couplé est en revanche peu sensible à la densité de porteurs libres dans les cristaux de type p et le modèle précédent devient inadapté. En effet plusieurs types de trous (lourds, légers) contribuent au plasma de porteurs libres, générant des transitions intrabandes qui doivent être prises en compte dans l'expression de la fonction diélectrique [128]. Le modèle doit par ailleurs tenir compte du fort amortissement des plasmons-trous [137]. Par contre, dans les cristaux de type p , un continuum, dont l'intensité varie sensiblement avec la densité de porteurs libres, a été observé à basse fréquence dans les spectres Raman [138]. De plus pour de fortes densités de porteurs, des interférences de type Fano entre le continuum et les phonons (de type TA) ont pu être observées à basse fréquence. Ces éléments pourraient être utilisés pour évaluer la densité de porteurs libres dans les cristaux de type p [138].

2.2.2 La photoluminescence

La luminescence est la lumière émise par un matériau en réponse à une excitation. Plusieurs types d'excitation peuvent conduire à l'observation de luminescence :

- l'excitation peut provenir d'une onde électromagnétique (photons), dont la longueur d'onde appartient au domaine infra-rouge, visible ou ultra-violet : c'est la *photoluminescence*, dont le principe est présenté dans la section 2.2.2.1 page suivante.
- le matériau peut également être excité à l'aide d'un bombardement électronique : c'est la *cathodoluminescence*.
- ou l'excitation peut provenir de l'application d'un champ électrique : c'est le principe d'*électro-*

luminescence, qui sera abordé dans la section 2.2.3 page 68.

L'énergie emmagasinée par le matériau excité peut par ailleurs être restituée non seulement sous forme de photons (luminescence) mais également sous forme de phonons (vibrations du réseau) ou sous forme d'énergie cinétique transférée aux particules libres. Le type de relaxation énergétique choisi par le matériau pour recouvrer son état d'énergie minimale dépend de multiples facteurs, dont la température et la quantité d'énergie à restituer.

Dans ce contexte, la photoluminescence est l'étude de la relaxation radiative du cristal via la recombinaison d'excitons. Ces recombinaisons se manifestent sous forme de lignes spectrales caractéristiques et renseignent sur la présence, l'identité et la structure électronique de défauts et impuretés situés dans la bande interdite du cristal. Les mesures de photoluminescence peuvent également être couplées à des perturbations externes (application d'une pression ou d'un champ magnétique par exemple, voir pour cela la section 2.2.2.3.3 page 66).

Le principe de la photoluminescence sera présenté dans la première section, tandis que la notion d'excitons sera détaillée dans la seconde. Les techniques dérivées de la photoluminescence feront l'objet de la dernière section.

2.2.2.1 La photoluminescence conventionnelle

La photoluminescence implique l'utilisation d'une source lumineuse dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du semiconducteur, de façon à promouvoir des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction : le cristal est alors dans un état excité. Les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence, de charges opposées, interagissent deux à deux et donnent naissance à une nouvelle entité : l'exciton. Ce dernier est caractérisé par l'énergie de liaison E entre les deux particules (interaction coulombienne), son moment $\hbar\vec{k}$ ainsi que par son temps de vie τ au bout duquel la recombinaison électron-trou se produit : il y a alors annihilation de l'énergie d'interaction entre les deux particules. Les recombinaisons de ces paires électrons-trous obéissent à deux lois fondamentales : la conservation de l'énergie et la conservation du moment.

Dans le cas d'un semiconducteur à gap direct, le maximum de la bande de valence est aligné avec le minimum de la bande de conduction (dans l'espace réciproque), si bien que le moment d'un exciton constitué d'un électron situé au minimum de la bande de conduction et d'un trou situé au maximum de la bande de valence, est nul. Les deux particules se recombinent selon un processus direct (voir figure 2.19 (a)) : la conservation du moment est garantie par la disposition des bandes, et celle de l'énergie est assurée par l'intervention de photons. Ces derniers dissipent l'énergie d'interaction des excitons sous forme lumineuse, cette énergie étant ensuite détectée et analysée en photoluminescence.

L'efficacité lumineuse du processus de recombinaison est cependant moindre dans le cas de semiconducteurs à gap indirect. En effet le minimum de la bande de conduction n'est plus aligné avec le maximum de la bande de valence, si bien qu'une paire électron-trou dont l'électron est situé au minimum de la bande de conduction et le trou au maximum de la bande de valence, possède un moment non nul (voir figure 2.19 (b)). Toute recombinaison directe de l'exciton est alors interdite.

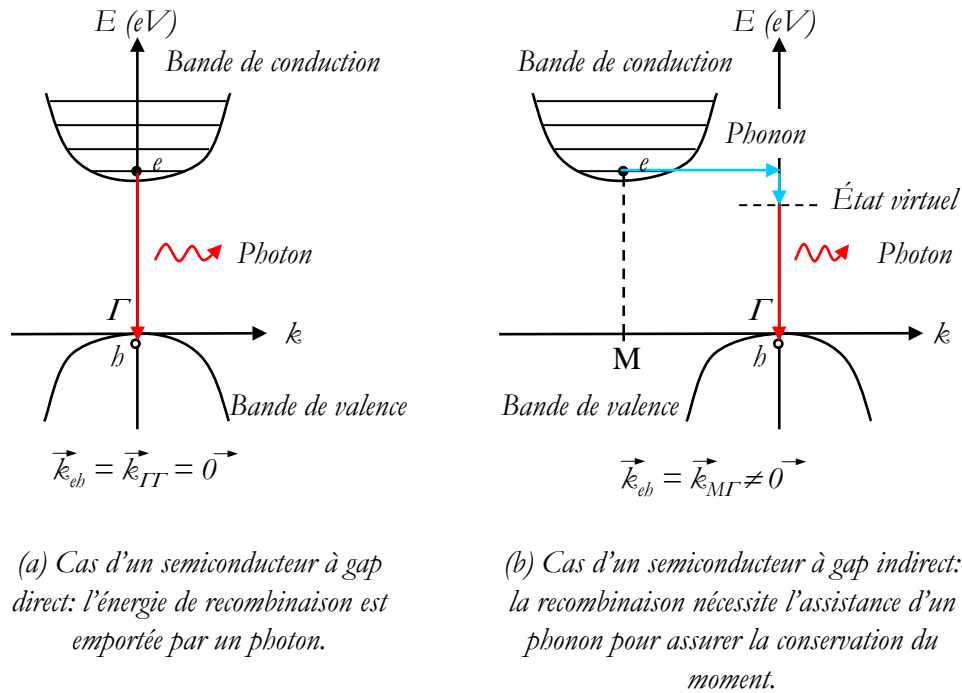


FIG. 2.19 – Mécanismes de recombinaison

La conservation du moment impose pour cette recombinaison l'assistance d'une autre particule : un phonon dans le cas d'un cristal parfait, ou un défaut auquel l'exciton se lie, dans le cas d'un cristal réel. Dans les deux cas, le phonon est créé pendant la recombinaison et emporte outre le moment une partie de l'énergie de l'exciton (égale à sa propre énergie). La conservation de l'énergie est alors assurée partiellement par l'assistance phonons et principalement par les photons.

Les spectres de photoluminescence présentent ainsi deux types de raies, les lignes dites *zéro-phonon* suivies des *répliques phonons*. Les premières correspondent à la recombinaison d'un exciton sans l'intervention de phonons, soit au cours de la recombinaison directe d'une paire électron-trou (généralement possible seulement dans les semiconducteurs à gap direct), soit au cours de la recombinaison d'un exciton via une impureté (c'est la seule façon d'observer des lignes zéro-phonon dans un semiconducteur à gap indirect car les transitions directes y sont interdites en théorie) (figure 2.20).

Les répliques phonons correspondent à des transitions assistées par phonons, soit dans le but de conserver le moment (semiconducteurs à gap indirect), soit dans des transitions faisant intervenir des états excités (semiconducteurs à gap direct et indirect)(figure 2.21 (a)). La recombinaison d'un exciton a en effet souvent lieu en deux étapes (voir figure 2.21 (b) et (c)). La première consiste en la relaxation de l'électron placé dans un état excité de la bande de conduction jusqu'à un état de

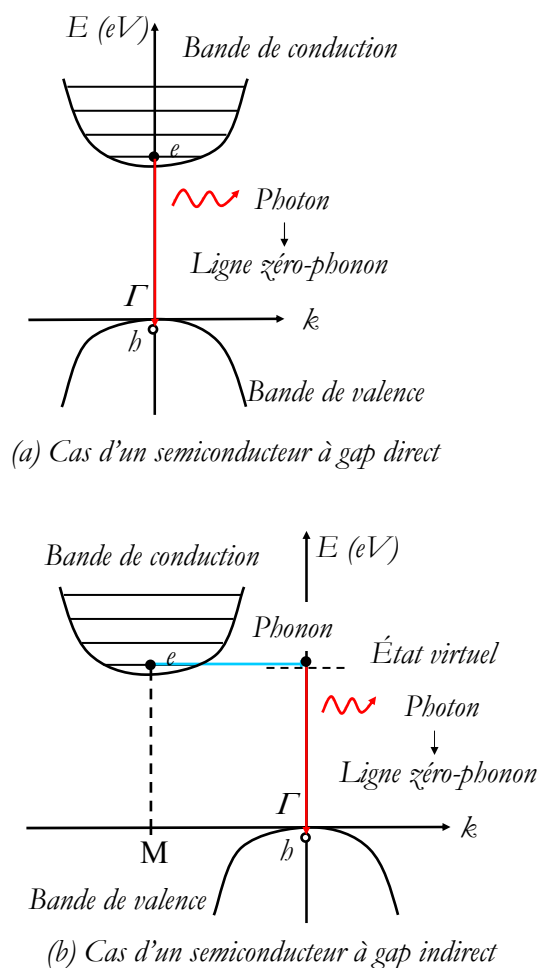
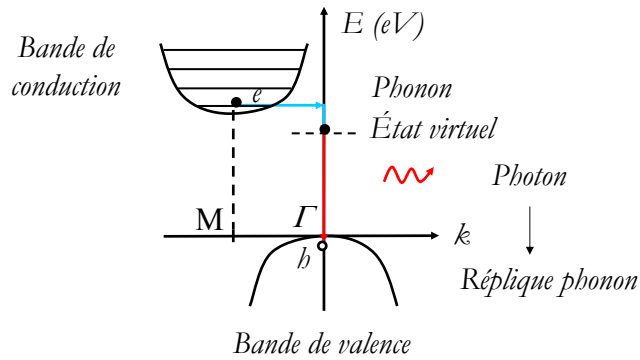


FIG. 2.20 – Configurations donnant lieu à l'émission d'une ligne zéro-phonon

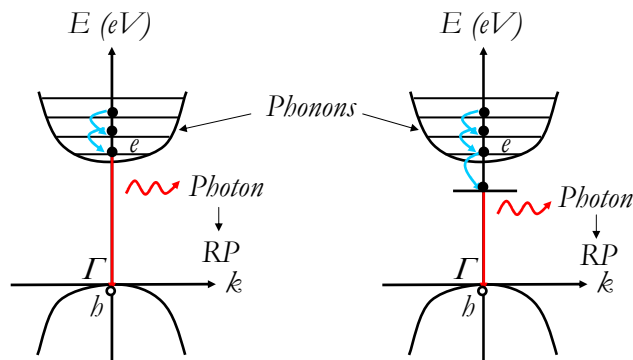
moindre énergie correspondant au minimum de la bande de conduction. L'énergie correspondant à cette relaxation est souvent dissipée de façon non radiative, sous forme de vibrations de réseau (phonons, les énergies mises en jeu étant relativement faibles). La deuxième phase est la recombinaison proprement dite de l'électron avec un trou de la bande de valence, qui peut se faire en une étape (voir figure 2.21 (b)) ou qui peut mettre en jeu un état intermédiaire (voir figure 2.21 (c)).

Ces répliques phonons sont des outils très précieux quant à la détermination de la largeur de bande interdite ou l'identification d'impuretés lorsque les lignes zéro-phonon ne sont pas visibles (voir section 2.2.2.2 page suivante). La structure des bandes de phonons est désormais bien connue et les énergies des 24 phonons au point M de la zone de Brillouin, pour le polytype $4H$ ont été répertoriées et étudiées [139].

Ainsi l'annihilation d'un exciton n'est un processus entièrement radiatif que pour un semiconducteur à gap direct. Si la photoluminescence apparaît comme une technique d'investigation



(a) Conservation du moment par assistance phonon



(b) Relaxation non radiative de l'électron

(c) Relaxation non radiative de l'électron via un niveau intermédiaire

FIG. 2.21 – Configurations donnant lieu à l'émission de répliques phonons (RP)

particulièrement adaptée à l'étude de semiconducteurs à gap direct, elle n'en reste pas moins une technique de caractérisation très intéressante pour les semiconducteurs à gap indirect, dans la mesure où elle permet de mettre en évidence la présence de défauts et d'impuretés au sein de la bande interdite. Ces notions sur la photoluminescence pourront être complétées et approfondies en consultant par exemple l'ouvrage édité par A.H. Kitai [140], ou le chapitre de T. Egilsson consacré à la photoluminescence du carbure de silicium [141].

2.2.2.2 Les excitons

Dans le cas général, un exciton est libre de se déplacer au sein du réseau, l'interaction électron-trou pouvant s'étendre sur une distance correspondant à plusieurs mailles élémentaires. Il est dans ce cas appelé *exciton libre* (*FE : Free Exciton*). Cependant en présence de défauts, les excitons ont tendance à interagir avec ces derniers, ce qui a pour effet d'abaisser leur énergie d'interaction

(électron-trou) : ils deviennent alors des *excitons liés* (*BE : Bound Exciton*). L'étude de la désexcitation des excitons, libres ou liés, permet de caractériser finement la structure électronique du cristal.

2.2.2.2.1 Les excitons libres Les excitons libres sont des paires électrons-trous délocalisées dans le cristal et caractéristiques du matériau. En théorie, seules les répliques phonons des recombinaisons mettant en jeu des excitons libres dans un semi-conducteur à gap indirect sont visibles. En réalité, la ligne zéro-phonon est parfois observée [142], selon les défauts et impuretés présents dans le cristal. L'observation de la ligne zéro-phonon due à un exciton libre permet de déterminer la largeur excitonique de la bande interdite. Les lignes zéro-phonon ainsi que les répliques phonons associées à un exciton libre sont repérées par la lettre I_{xx} (I pour *Intrinsic*) (voir figure 2.22 par exemple), où xx est l'écart énergétique entre la ligne zéro-phonon et les répliques phonons. Cette énergie permet de déduire la largeur de bande interdite du cristal lorsque la ligne zéro-phonon n'est pas visible. Les lignes spectrales correspondant à la recombinaison d'excitons libres se repèrent grâce à leur profil légèrement asymétrique (celui-ci, sensible à la température, est décrit par la statistique de Boltzmann). Le signal provenant des excitons libres n'est visible que pour des échantillons de grande pureté : en effet, si le cristal présente une densité non négligeable de défauts, les excitons tendent à se faire capturer par ces défauts et à devenir des excitons liés.

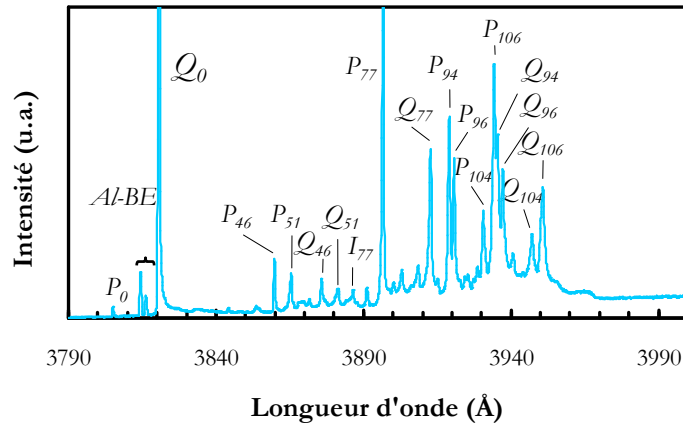
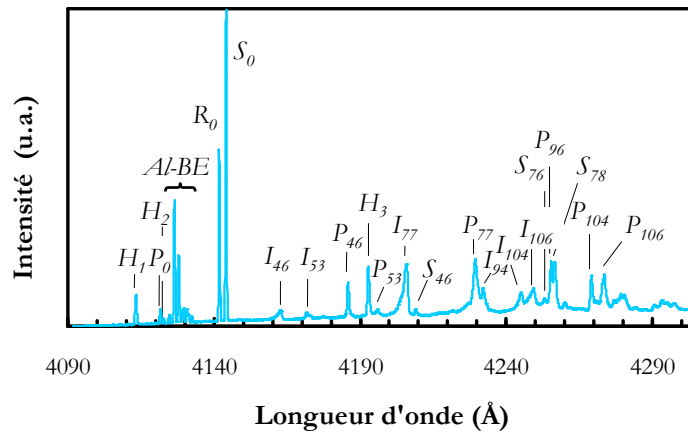
2.2.2.2.2 Les excitons liés Il existe deux principaux types d'excitons liés, selon la nature du défaut :

- les excitons liés à des défauts et impuretés, donneurs ou accepteurs, *neutres* (ces défauts possèdent un excès d'électrons ou de trous par rapport à la valence du cristal).
- et les excitons liés à des défauts *isoélectroniques*, qui ne possèdent pas de charges en excès.

2.2.2.2.2.1 Défauts donneurs et accepteurs Les impuretés les plus fréquemment rencontrées dans le carbure de silicium sont l'azote N , dopant de type n (donneur) qui se substitue à un atome de carbone, et l'aluminium Al , impureté dopante de type p (accepteur) qui se substitue à un atome de silicium.

La recombinaison d'un exciton lié à l'azote donne naissance à des lignes zéro-phonon, lorsque l'azote assure la conservation du moment, et à des répliques phonons. Dans le cas du polytype $4H$, il existe deux environnements possibles pour l'atome d'azote : un environnement hexagonal, noté P , et un environnement cubique, noté Q . Il existe donc deux lignes zéro-phonon, P_0 et Q_0 caractéristiques de la présence d'azote dans le SiC (voir figure 2.22).

Comme dans le cas des excitons libres, les répliques phonons des excitons liés à l'azote sont repérés par l'énergie xx qui les séparent des lignes zéro-phonon : P_{xx} et Q_{xx} . L'écart entre la ligne zéro-phonon de l'exciton lié à l'impureté (P_0 ou Q_0) et la ligne zéro-phonon de l'exciton libre permet de déterminer l'énergie de liaison entre l'exciton et l'atome d'impureté. Dans le cas du polytype $6H$, il existe trois sites inéquivalents, donnant naissance à trois lignes zéro-phonon : un site hexagonal, noté P , et deux sites cubiques, notés R et S (voir figure 2.23).


 FIG. 2.22 – Spectre caractéristique d'un cristal de polytype $4H$ peu dopé (cristal compensé)

 FIG. 2.23 – Spectre caractéristique d'un cristal de polytype $6H$ peu dopé (cristal compensé)

L'observation des spectres 2.22 et 2.23 montre que l'intensité des lignes P_0 est beaucoup plus faible que celle des lignes Q_0 , pour le polytype $4H$, R_0 et S_0 , pour le polytype $6H$. Cependant, les répliques phonons de type P apparaissent avec plus d'intensité que celles de type Q , R et S . L'intensité relative de ces raies s'explique par la force de l'interaction liant l'exciton à l'impureté. Dans le cas d'un atome d'azote placé dans un site hexagonal, l'interaction de l'exciton avec l'impureté est faible, ce qui justifie l'assistance de phonons lors de la recombinaison de la paire électron-trou : la ligne P_0 , correspondant à une transition de faible probabilité, est donc peu intense, à l'inverse des répliques phonons. Dans le cas d'un atome d'impureté placé dans un site cubique, la liaison entre l'exciton et l'impureté est plus forte, si bien que cette impureté assure la conservation du moment, sans l'intervention de phonon. Ceci se traduit par la présence de lignes zéro-phonon de forte intensité (Q_0 pour le polytype $4H$, R_0 et S_0 pour le polytype $6H$), comparée à l'intensité de la ligne P_0 , et par la quasi-absence de répliques phonons pour les lignes Q , R et S .

Ces deux spectres caractéristiques des polytypes $4H$ et $6H$ peu dopés mettent également en évidence la présence d'une impureté de type accepteur : l'aluminium. Celle-ci se présente en théorie sous la forme de 6 lignes dans le cas du polytype $4H$ et de 18 lignes dans le cas du polytype $6H$, même si toutes ces lignes n'ont pas pu être observées expérimentalement [83, 143]. En effet, l'aluminium donne naissance à 3 transitions par site inéquivalent dans le cas du polytype $4H$ (2 sites inéquivalents) et à 6 transitions par site inéquivalents dans le cas du polytype $6H$ (3 sites inéquivalents). La multiplicité de ces lignes zéro-phonon résulte du couplage entre l'existence de plusieurs minimums équivalents pour la bande de conduction et la présence d'environnements de symétries différentes (voir le modèle de P.J. Dean [144]). Le spectre caractéristique du polytype $6H$ montre par ailleurs les lignes zéro-phonon associées à l'exciton lié à un complexe de l'hydrogène [145].

En plus de l'identification des différents polytypes du SiC, de la détection et de l'identification d'impuretés, l'étude de la position des lignes correspondant aux recombinaisons excitoniques permet également d'évaluer le dopage du cristal [146–149]. En effet, pour des cristaux légèrement dopés (moins de 10^{16}cm^{-3}), la comparaison des lignes zéro-phonon de l'azote (ligne Q_0 pour le polytype $4H$) et de l'exciton libre (ligne I_{77} par exemple, car c'est la réplique phonon la plus intense) permet de faire une mesure quantitative du taux de dopage du cristal étudié [146, 147]. Au-delà d'une concentration d'azote de 10^{16}cm^{-3} , les lignes caractéristiques des recombinaisons des excitons libres disparaissent, ce qui rend la méthode précédente inefficace. Cependant, à mesure que le dopage augmente, l'intensité relative des lignes P par rapport aux lignes Q diminue : la comparaison de la ligne Q_0 et de la ligne P_{77} par exemple, permet ainsi d'évaluer le dopage dans la gamme $10^{17} - 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Au-delà de 5.10^{18}cm^{-3} , la ligne Q_0 s'élargit et se décale vers les basses énergies en fonction du taux de dopage du cristal [148].

A titre illustratif, les spectres de la figure 2.24 correspondent à deux acquisitions de profondeurs différentes réalisées sur un échantillon de polytype $4H$, constitué d'un substrat et d'une fine couche épitaxiée. La première acquisition a été réalisée à l'aide d'un laser de longueur d'onde $\lambda = 244\text{nm}$ tandis que pour la seconde, un laser de longueur d'onde $\lambda = 351\text{nm}$ a été utilisé. La première acquisition permet de caractériser la couche épitaxiée tandis que la seconde vise la caractérisation du substrat.

L'épitaxie est légèrement dopée : la ligne I_{77} de l'exciton libre est en effet encore visible. Cette fine couche est dopée à l'aluminium comme le montrent les deux raies à haute énergie. L'épitaxie repose *a priori* sur un buffer faiblement dopé à l'azote caractérisé par la ligne fine Q_0 . Le signal issu du substrat est caractéristique d'un matériau fortement dopé à l'azote : la raie Q_0 est en effet décalée et élargie. Il est également possible de visualiser les recombinaisons des *paires donneurs-accepteurs* (recombinaisons entre un électron situé sur un niveau donneur et un trou situé sur un niveau accepteur) : elles donnent lieu à des bandes, plus ou moins larges en fonction de la distance séparant les deux particules.

L'analyse des recombinaisons excitoniques au sein d'un cristal excité par photoluminescence permet ainsi la caractérisation des défauts et impuretés (et parfois la détermination de leur concentration).

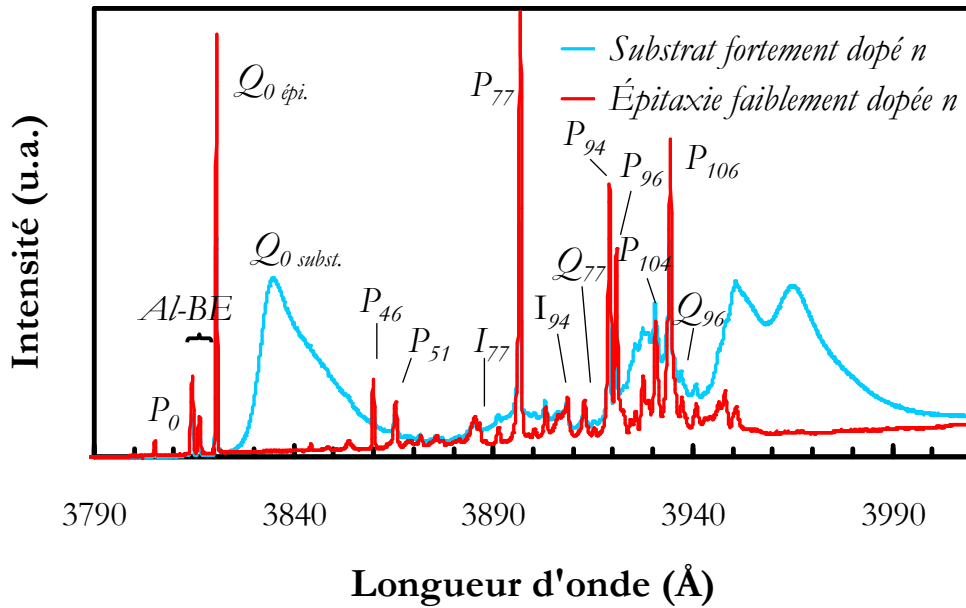


FIG. 2.24 – Influence de la concentration d'azote sur la luminescence du cristal

2.2.2.2.2 Centres isoélectroniques Les défauts isoélectroniques ne possèdent pas de charges en excès, mais attirent les particules libres grâce au potentiel d'interaction à courte portée induit par une différence d'électronégativité entre l'impureté et le réseau hôte, ou par un champ de déformation local créé par le défaut. D'un point de vue spectral, les défauts isoélectroniques sont souvent caractérisés par des lignes zéro-phonon intenses, accompagnées de structures phonons larges. Ils possèdent par ailleurs des temps de vie assez longs (de l'ordre de la microseconde, plutôt que de la picoseconde comme dans le cas des impuretés dopantes peu profondes N et Al). Les principaux défauts électroniques actifs dans le carbure de silicium sont le Ti_{Si} [150, 151], $C-H$ [145, 152, 153], D_I [154] et D_{II} [155]. Les deux premiers proviennent d'impuretés, le titane et l'hydrogène, tandis que les deux seconds sont dus à la dégradation du cristal (bombardement électronique, neutronique ou ionique).

2.2.2.3 Techniques dérivées de la photoluminescence

2.2.2.3.1 La PLE : Photoluminescence Excitation La PLE est une technique dérivée de la photoluminescence, surtout utilisée pour détecter les états excités relatifs à une transition observée en photoluminescence conventionnelle (basse température). Cette technique concurrence celle de la photoluminescence en température : dans le premier cas, l'énergie nécessaire à une transition électronique sur un état excité est apportée par la source d'excitation (de longueur d'onde variable), tandis que dans le second cas, cette énergie est fournie par l'agitation thermique du système résultant de l'élévation de température du banc de mesure. L'avantage de la PLE sur la photoluminescence en température est l'accès aux états excités du système sans sacrifier les avantages de la mesure à

basse température. Le principe de la PLE est illustré sur la figure 2.25.

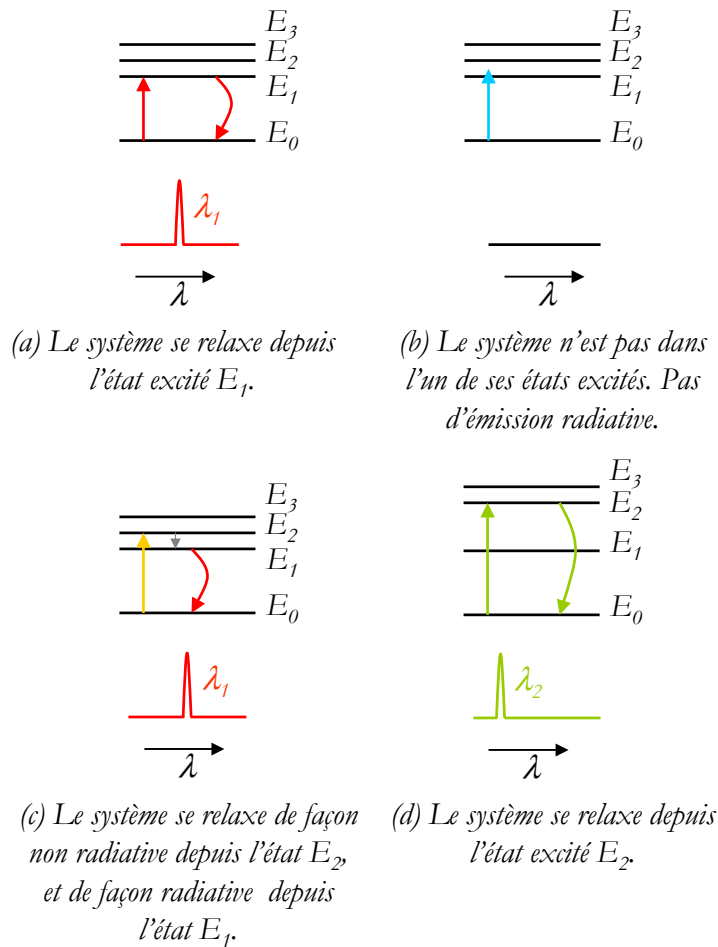


FIG. 2.25 – Principe de la PLE

Soit un échantillon présentant un défaut ponctuel tel que le système énergétique correspondant présente un niveau de base E_0 et trois niveaux excités E_1 , E_2 , et E_3 (figure 2.25). Faisons l'hypothèse que le système étudié est dans l'état E_1 , caractérisé par la transition (E_1, E_0) repérée en photoluminescence. Si l'énergie de la source d'excitation est légèrement augmentée de sorte qu'elle devienne intermédiaire entre l'énergie du niveau E_1 , et celle du niveau E_2 , le système n'atteindra aucun des états excités, et aucune transition radiative ne sera détectée. Si l'énergie de la source d'excitation comble maintenant la différence énergétique entre les niveaux E_1 et E_2 , le système sera de nouveau dans un état excité (niveau E_2). Si la différence d'énergie entre les niveaux E_1 et E_2 est suffisamment faible pour qu'elle puisse être relâchée sous forme de phonons, alors le signal détecté correspondra à la transition (E_1, E_0) . Dans le cas où la différence d'énergie entre les deux niveaux E_1 et E_2 est relativement importante, l'énergie est restituée sous forme de photons et une nouvelle transition (E_2, E_0) est détectée.

2.2.2.3.2 La SPL : *Selective Photoluminescence* La photoluminescence conventionnelle utilise une source d'excitation d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite du cristal étudié : tous les systèmes optiquement actifs contribuent ainsi à la photoluminescence du matériau et sont collectés lors de la détection. La SPL consiste à exciter le cristal au moyen d'une source d'excitation d'énergie inférieure à la largeur de bande interdite du cristal, si bien qu'un système particulier est étudié et seules les raies en rapport avec ce système sont détectées. La SPL est souvent utilisée de façon complémentaire à la PLE. Il suffit en effet de renverser le dispositif expérimental pour passer de la PLE à la SPL : la longueur d'onde excitatrice est fixée à la longueur d'onde du signal détecté en PLE (c'est-à-dire à la longueur d'onde correspondant à la transition (E_1, E_0) dans l'exemple précédent), tandis qu'aucune contrainte n'affecte la détection. La SPL permet ainsi de résoudre des massifs de lignes superposées, puisque seul le signal repéré par la PLE apparaît. La SPL est une technique de photoluminescence particulièrement intéressante lorsque le dispositif de détection de PLE est centré sur une fenêtre de très faible largeur spectrale (ce qui est le cas lors de l'utilisation d'un tube photomultiplicateur).

2.2.2.3.3 La spectroscopie Zeeman La spectroscopie Zeeman résulte de l'association de la photoluminescence avec un champ magnétique. Elle donne accès à des renseignements sur la structure électronique du système optique étudié. En effet la photoluminescence permet, en répertoriant les transitions radiatives, de sonder les niveaux électroniques présents dans la bande interdite du cristal et d'en déduire la nature des impuretés mises en jeu. La plupart du temps cette identification n'est cependant pas immédiate : la structure électronique liée à la présence du défaut est rarement totalement dévoilée du fait de la dégénérescence de certains niveaux électroniques. L'application d'un champ magnétique permet de lever les dégénérescences liées au couplage spin-orbite, grâce à l'effet Zeeman [156], ce qui se traduit en terme de résolution spectrale par la division des lignes dégénérées en plusieurs composantes de fréquences différentes (figure 2.26).

Les niveaux d'énergie d'un atome sont décrits en notation spectroscopique par les nombres quantiques L , S et J [157]. L est le nombre quantique lié au moment cinétique orbital total des électrons de l'atome et S est le nombre quantique lié au moment de spin de l'ensemble des électrons. Ces deux moments angulaires interagissent entre eux et le couplage des interactions dues au mouvement orbital et au mouvement de spin des particules chargées est appelé *couplage spin-orbite*. Le moment angulaire total résultant est représenté par le nombre J tel que $J = L + S$, et quantifié par le nombre m ($-J < m < +J$). Un niveau d'énergie est caractérisé par une valeur de J , et est dégénéré $2J + 1$ fois. Il existe deux modèles pour décrire ces niveaux d'énergie, selon la force des interactions entre spin et moment orbital. Ces deux modèles correspondent à deux types de couplage, le couplage $L-S$, adapté aux atomes lourds, et le couplage $J-J$, pour les atomes légers. Dans le premier cas, les interactions entre le moment de spin et le moment orbital d'un électron sont négligées au profit du couplage entre les moments de spin individuels des électrons d'une part et les moments orbitaux individuels d'autre part. Cette approximation revient à considérer que tous les électrons ne sont pas équivalents, et pour i électrons, elle donne $S = \sum_i s_i$, $L = \sum_i l_i$, et $J = L + S$. Dans le second cas (couplage $J-J$), le couplage spin-orbit est plus fort que les

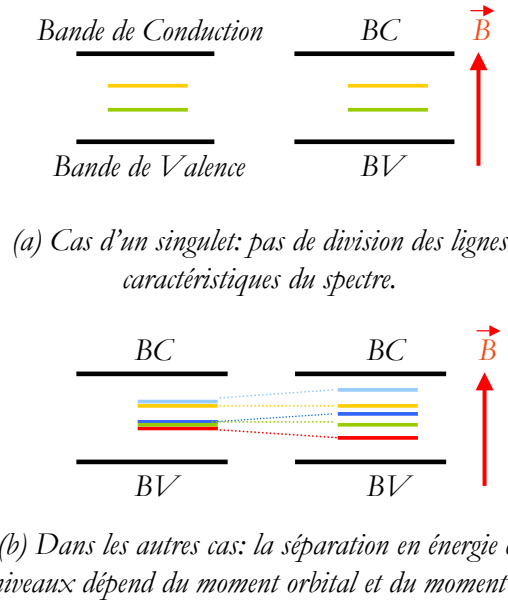


FIG. 2.26 – Levée de la dégénérescence des niveaux électroniques par effet Zeeman. Les divisions observées sont typiquement de l'ordre du meV pour les champs magnétiques utilisés (ordre de grandeur : 10T), ce qui signifie que seules les transitions correspondant à des lignes spectrales fines peuvent être étudiées.

interactions entre les moments de spin individuels des électrons d'une part et entre les moments orbitaux individuels des électrons d'autre part. Le couplage J - J est défini pour tout électron i tel que $j_i = l_i + s_i$, et $J = \sum_i j_i$.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le couplage entre les moments de spin et les moments orbitaux est perturbé, et la dégénérescence des états est levée. Celle-ci n'est cependant pas toujours observable : la transition entre deux niveaux électroniques J_1 et J_2 doit satisfaire aux règles de sélection, dont l'expression en fonction des nombres quantiques L , J et m est :

$$\Delta L = \pm 1 \quad (2.58)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.59)$$

$$\Delta m = 0, \pm 1 \quad (2.60)$$

La transition entre deux niveaux $J = 0$ est par ailleurs interdite. La variation d'énergie ΔE entre les deux niveaux a pour expression :

$$\Delta E = \mu_B B \Delta(L_i + gS_i) \quad (2.61)$$

où B est le champ magnétique appliqué (T), μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ avec m masse de l'électron) et vaut $5.788.10^{-5}$ eV/T, g est le facteur de Landé électronique et vaut 2.0023.

Pour les particules à comportement de spin (appelées "*spin-like particles*"), le moment orbital est négligé devant le moment de spin, et la variation d'énergie entre deux niveaux s'écrit :

$$\Delta E = \mu_B B g \Delta m \quad (2.62)$$

où m est le nombre quantique à associé J (projection). Dans ce cas précis, m est égal au nombre quantique magnétique m_s associé au moment de spin S .

La spectroscopie Zeeman est un outil fréquemment utilisé lors de l'investigation de la structure électronique d'un semiconducteur [154, 158–160]. Ce n'est cependant pas le seul moyen : il est également possible d'ajouter une perturbation d'ordre mécanique (pression) pendant les mesures de photoluminescence pour lever la dégénérescence des niveaux électroniques [161].

2.2.3 La Photoémission

2.2.3.1 Le principe de la photoémission

Au milieu des années 1950, R. Newman [162] a mis en évidence l'émission lumineuse provenant d'une jonction PN de silicium polarisée en inverse jusqu'à l'avalanche. Cette étude a ouvert la voie à un nouveau domaine d'investigation : la luminescence de dispositifs simples polarisés. Dans les années 1980, avec l'avènement de détecteurs proche infra-rouge, N. Khurana [163] a montré comment la lumière émise par les composants électroniques polarisés pouvait être utilisée dans l'analyse de défaillance. C'est ainsi qu'est née la *photoémission*, appelée aussi *microscopie d'émission de photons* (PEM) ou *électroluminescence* (EL). Cette méthode consiste à coupler un microscope optique et un détecteur de lumière, de façon à collecter la luminescence provenant d'un dispositif polarisé, puis à analyser les photons émis par le composant. La photoémission est un outil d'investigation des mécanismes physiques à l'origine de l'émission lumineuse, autant qu'une technique de détection et d'analyse de défauts dans les dispositifs polarisés. Elle peut être utilisée aussi bien pour la caractérisation d'une portion de circuit que d'une partie d'un composant en fonctionnement.

2.2.3.2 Fonctionnement d'une jonction PN

Une jonction PN résulte de la juxtaposition de deux cristaux de dopage différent, issus du même monocristal semiconducteur (*homojonction*) : une zone de type p est accolée à une zone de type n .

A l'équilibre thermodynamique, un gradient de porteurs libres apparaît entre la zone p où les porteurs majoritaires sont les trous, et la zone n où les porteurs majoritaires sont les électrons. Un courant de diffusion de trous de la zone p vers la zone n s'établit alors, de même qu'un courant de diffusion d'électrons de la zone n vers la zone p . Les porteurs libres se recombinent ainsi de part et d'autre de la jonction PN (voir figure 2.27 (a)). Localement, autour de cette jonction, apparaît une zone vide de porteurs libres appelée *Zone de Charge d'Espace* (voir figure 2.27 (b)). Cette zone est constituée d'atomes donneurs et accepteurs ionisés, leurs charges n'étant plus compensées par les porteurs libres. Il en résulte l'apparition d'un champ électrique \vec{E} qui s'oppose à la diffusion des

porteurs majoritaires. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la force électrique compense la force de diffusion des porteurs libres.

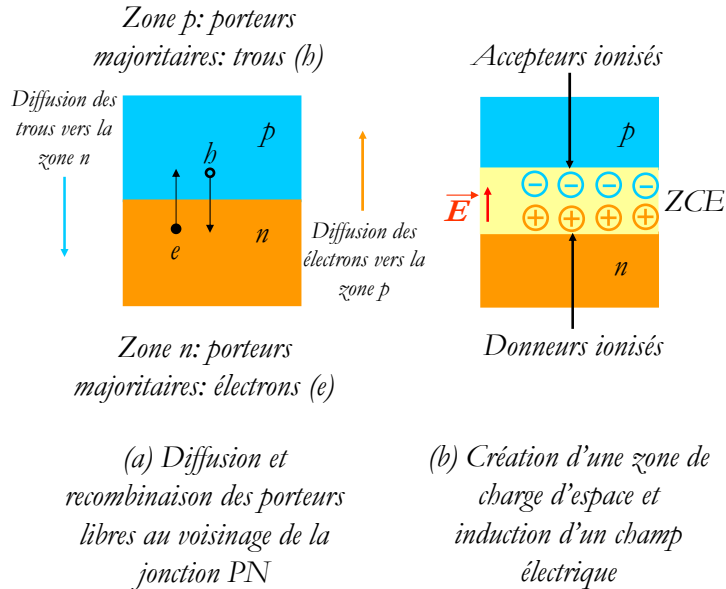


FIG. 2.27 – Jonction PN à l'équilibre thermodynamique (les proportions relatives des couches p et n d'une part et de la ZCE d'autre part ne sont pas respectées par souci de lisibilité)

La largeur W de la zone de charge d'espace a pour expression :

$$W = W_p + W_n \tag{2.63}$$

où W_p (W_n) est la portion de zone de charge d'espace qui s'étend dans la zone p (n). Celle-ci a pour expression :

$$W_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{eN_a} \cdot \frac{1}{1 + N_a/N_d} \cdot V_d} \tag{2.64}$$

où ε est la constante diélectrique, N_a est l'excédent d'accepteurs dans la zone p , N_d , l'excédent de donneurs dans la zone n et V_d , la tension de diffusion. La tension de diffusion est la barrière de potentiel qui équilibre les forces de diffusion entre les deux régions, p et n , elle est aussi appelée *tension de seuil*.

De même l'expression de W_n est donnée par :

$$W_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{eN_d} \cdot \frac{1}{1 + N_d/N_a} \cdot V_d} \quad (2.65)$$

La zone de charge d'espace à l'équilibre thermodynamique est de l'ordre de 200nm entre une zone p fortement dopée ($1.3 \cdot 10^{18}$) et d'une zone n moins dopée (10^{17}), dans un cristal de carbure de silicium.

Lorsque la jonction PN est polarisée en régime direct à une tension $V > 0$, la différence de potentiel entre les régions p et n devient $V_d - V$. La barrière de potentiel est abaissée et les trous peuvent diffuser de la région p vers la région n , et les électrons de la zone n vers la zone p . Le courant électrique direct circule de la zone p vers la zone n . Lorsque la jonction PN est polarisée en inverse ($V < 0$), la barrière de potentiel est plus importante qu'à l'équilibre, et la zone de charge d'espace s'accroît. La diffusion des porteurs majoritaires est bloquée, seuls les porteurs minoritaires peuvent passer dans la région opposée, propulsés par le champ électrique à travers la zone de charge d'espace. Le courant électrique inverse, considérablement plus faible que le courant direct, circule de la région n vers la région p . A mesure que la zone de charge d'espace s'étend, le champ électrique induit augmente, et lorsqu'il atteint une valeur critique E_c , l'accélération acquise par les porteurs à l'origine du courant inverse est suffisante pour leur permettre de générer des paires électron-trou par impact des atomes du cristal. Ces paires, à leur tour accélérées, ionisent d'autres atomes du cristal et génèrent en chaîne un grand nombre de porteurs : c'est le phénomène d'*avalanche*.

Les différents régimes de fonctionnement d'une jonction PN sont repérés sur la courbe $I(V)$ caractéristique d'une telle jonction (voir figure 2.28).

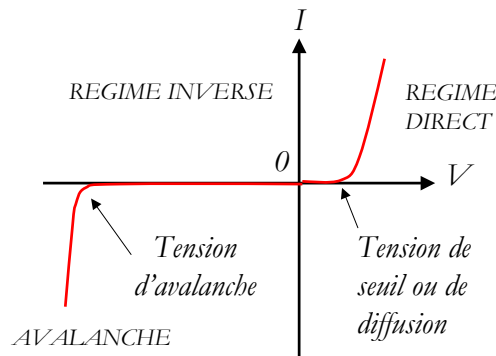


FIG. 2.28 – Caractéristique $I(V)$ d'une jonction PN

2.2.3.3 Mécanismes à l'origine de l'émission lumineuse

Deux mécanismes contribuent à l'émission lumineuse dans les composants électroniques en "conditions normales" de fonctionnement (défauts exclus) : les recombinaisons radiatives de por-

teurs minoritaires injectés, et la relaxation de porteurs accélérés sous fort champ électrique [140].

En particulier, dans le cas de jonctions PN, l'émission lumineuse observée en régime direct résulte de la recombinaison de trous (électrons) injectés dans la zone n (zone p) de la diode avec les électrons (trous) majoritaires de cette zone (voir figure 2.29 (a)). L'émission lumineuse issue du composant est ainsi proportionnelle au courant total qui le traverse.

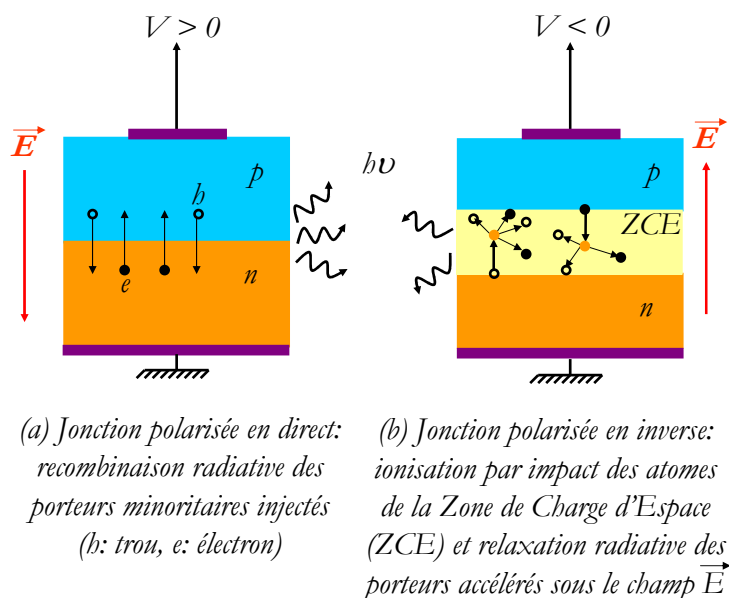


FIG. 2.29 – Mécanismes d'émission lumineuse dans une jonction PN polarisée

L'émission observée en condition d'avalanche, en régime inverse fait appel au second mécanisme cité : le phénomène d'ionisation par impact, à la base du régime d'avalanche, entraîne en effet, dans la zone de charge d'espace, la multiplication des porteurs, accélérés sous le fort champ électrique (voir figure 2.29 (b)). Des informations complémentaires quant aux mécanismes de luminescence dans les composants électroniques en général sont précisées dans la thèse de C. Banc [164].

2.3 Conclusion

Les principaux défauts, ponctuels et étendus, qu'il est possible de rencontrer dans le carbure de silicium ont été présentés, de même que le principe des techniques d'investigation utilisées pour les détecter et les caractériser : la spectroscopie Raman, la photoluminescence, ainsi que la photoémission.

La spectroscopie Raman permet *a priori* d'identifier les différents polytypes du carbure de silicium, et d'accéder à la fois à des informations structurales, et électroniques grâce à la nature polaire du carbure de silicium. Dans le cas des polytypes hexagonaux, lorsque le cristal est examiné en rétrodiffusion depuis la face (0001), le mode transverse optique de symétrie E_2 (mode non

polaire) est sensible aux déformations structurales, ainsi qu'à la température, tandis que le mode longitudinal optique de symétrie A_1 (mode polaire) est sensible à la densité de porteurs libres (mode couplé), ainsi qu'aux variations angulaires de l'onde élastique avec l'axe \vec{c} du cristal. Le modèle de M.V. Klein et G. Irmer a par ailleurs été présenté. Il sera utilisé par la suite pour modéliser le profil de raie du mode LOPC dans le but d'extraire la densité de porteurs libres et leur mobilité dans le cristal étudié.

La photoluminescence a également été présentée. Cette technique permet d'étudier les recombinaisons radiatives de porteurs. En ce sens, elle permet de "sonder" la bande interdite d'un matériau semiconducteur et de mettre en évidence les niveaux électroniques relatifs à la présence de défauts ou d'impuretés (étude des excitons liés). Cette technique peut être également utilisée pour faire une mesure qualitative du dopage d'un échantillon. Les techniques dérivées de la photoluminescence ont été succinctement exposées (PLE, SPL, spectroscopie Zeeman). Ces méthodes sont en particulier utilisées pour étudier la structure électronique d'un complexe ou d'un défaut (mise en évidence des états excités, états dégénérés...).

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation du principe de fonctionnement de la photoémission. Cette technique permet de collecter et d'analyser l'émission lumineuse provenant d'un composant polarisé. En l'absence de défauts, l'émission lumineuse observée en régime direct, dans des jonctions PN, provient de la recombinaison radiative des porteurs minoritaires, tandis qu'en régime d'avalanche, l'émission lumineuse provient de la désexcitation des porteurs minoritaires accélérés par le fort champ électrique (phénomène d'ionisation par impact). L'analyse de l'émission lumineuse du composant peut permettre de repérer certains défauts et de les identifier [5].

Chapitre 3

Techniques expérimentales

DES MÉTHODES D'INVESTIGATION OPTIQUES ont été choisies pour caractériser les défauts présentés dans le chapitre précédent : la spectroscopie Raman, la photoluminescence et la photoémission. Bien que ces méthodes reposent toutes les trois sur la détection de l'émission lumineuse issue d'un matériau ou d'un composant électronique, excité, chacune nécessite un équipement qui lui est propre ainsi que des conditions d'étude spécifiques. En particulier, il a été montré au chapitre 2 qu'en spectroscopie Raman, la polarisation des ondes électromagnétiques incidentes par rapport aux axes du cristal étudié est déterminante quant à l'activation des modes de vibration caractéristiques du cristal. De même en photoluminescence, la connaissance de l'orientation des axes du cristal étudié par rapport à la polarisation de l'onde excitatrice ou par rapport à une perturbation appliquée permet d'étudier les caractéristiques électroniques d'un défaut par exemple. Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents outils de caractérisation utilisés. La première partie sera consacrée à la recherche des conditions d'observation optimales en spectroscopie Raman pour la caractérisation de défauts de faible étendue, tant en terme de réglages optiques qu'en terme de configuration d'observation (étude des règles de sélection). La seconde partie aura pour objet la présentation de l'équipement spécifique à la caractérisation de défauts par photoluminescence, ainsi que la présentation de la géométrie des observations. La photoémission sera présentée dans la troisième partie. Enfin, la technique de microscopie optique en lumière polarisée, ponctuellement utilisée pour la caractérisation de cristaux, sera exposée.

3.1 La spectroscopie Raman

3.1.1 Le banc de mesure

3.1.1.1 Présentation de l'équipement

Le banc de mesure de spectroscopie Raman peut se décomposer en plusieurs éléments, représentés sur la figure 3.1 :

- une source d’excitation, le laser.
- un bloc optique dont le but est de focaliser puis collecter le rayonnement électromagnétique, le microscope.
- un système de dispersion du rayonnement collecté, le monochromateur.
- un détecteur sur lequel est focalisé le rayonnement diffusé, la caméra CCD.

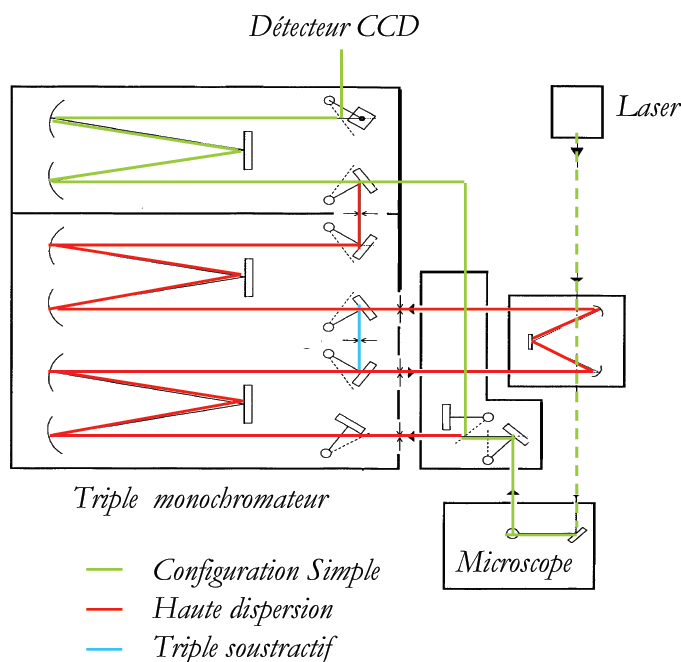


FIG. 3.1 – Le spectromètre Raman

L’onde électromagnétique issue du laser est focalisée via un microscope à la surface de l’échantillon posé sur une platine mobile (déplacement selon x et y). Sur le chemin optique de l’onde incidente est parfois insérée une lame demi-onde de façon à modifier la polarisation du champ électromagnétique \vec{E} de l’onde excitatrice (voir la section 3.1.2 page 82). L’onde diffusée par l’échantillon est également collectée via l’objectif du microscope et est détournée du chemin optique de l’onde incidente à l’aide d’une lame semi-réfléchissante. L’onde diffusée est ensuite focalisée sur un diaphragme à ouverture réglable, le *pinhole*. La diffusion Raman étant beaucoup plus faible que la radiation Rayleigh, cette dernière est éliminée à l’aide d’un filtre Notch ou d’un prémonochromateur. L’onde électromagnétique entre ensuite dans le monochromateur où elle est dispersée (plus ou moins en fonction de la position des miroirs (voir figure 3.1)). Les photons dispersés sont finalement collectés par un détecteur CCD (Charge Coupled-Devices).

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre *T64000* (Jobin-Yvon), équipé d’un triple monochromateur, de réseaux à 600, 1800 ou 2400tr/mm, et d’une caméra CCD refroidie à l’azote liquide. Un laser argon a été utilisé comme source d’excitation, dans le visible avec la raie à 514nm, et dans l’ultra-violet avec les raies à 488nm (doublée en fréquence, donc également utilisée

à 244nm) et 363nm. Par ailleurs, la raie à 540nm d'une lampe néon a été utilisée comme référence de calibration ; elle apparaîtra parfois sur les spectres présentés.

3.1.1.2 Mesures confocales

La plupart des mesures présentées ont été réalisées dans des conditions de *confocalité*. Pour cela, un point de focalisation intermédiaire a été créé sur un diaphragme, le pinhole, entre l'objectif et la fente d'entrée du spectromètre : la source lumineuse (laser), l'échantillon et le pinhole sont alors conjugués entre eux. L'intérêt de cette configuration est d'éliminer le signal provenant de plans situés en-dessous du plan focal, ou au-dessus de celui-ci, c'est-à-dire d'augmenter la résolution axiale de la mesure. Il est alors possible de détecter le signal émis par une couche ou un défaut de "faible" épaisseur. Cette technique permet également de réaliser des analyses tridimensionnelles : les images obtenues sont des coupes optiques à différentes profondeurs dans le volume de l'échantillon. De telles images ont pu être réalisées en utilisant un objectif dont la position est commandée par un cristal piézoélectrique (voir section 3.1.1.3 page 79). Deux paramètres essentiels doivent être ajustés de façon à approcher des conditions de confocalité : l'ouverture numérique de l'objectif du microscope, et l'ouverture du pinhole.

3.1.1.2.1 L'objectif du microscope Les objectifs du microscope ont pour fonction d'une part de focaliser l'onde lumineuse excitatrice à la surface de l'échantillon, et d'autre part de collecter l'onde diffusée par le cristal. Ils sont caractérisés non seulement par leur grossissement mais surtout par leur ouverture numérique (na), définie par :

$$na = n \sin(\alpha/2) \quad (3.1)$$

où n est l'indice du milieu considéré ($n = 1$ pour l'air) et α est l'angle de collection du signal (figure 3.2).

Le microscope optique est équipé d'un objectif adapté aux longueurs d'onde UV ($\times 40$, $na = 0.5$ soit un angle de collection α de 60°), et de quatre objectifs adaptés aux longueurs d'onde du visible :

- un objectif de grossissement $\times 10$ et d'ouverture numérique 0.25, qui correspond à un angle de collection α de 30° .
- un objectif de grossissement $\times 50$ longue frontale (8 mm au lieu de $250\mu\text{m}$), avec une ouverture numérique de 0.50 soit un angle de collection α de 60° . Cet objectif est en particulier utilisé pour des mesures en température, lorsque l'échantillon est placé dans une cellule chauffante.
- un autre objectif de grossissement $\times 50$, mais de courte frontale, avec une ouverture numérique de 0.75 soit un angle de collection α de 100° .
- et un objectif de grossissement $\times 100$ et d'ouverture numérique 0.90, qui correspond à un angle de collection α de 130° .

L'ouverture numérique est un paramètre qui agit sur la sélection de la direction de propagation de la lumière diffusée ainsi que sur le volume de cristal sondé. Ainsi, pour une longueur d'onde donnée et un matériau fixé, un objectif à large ouverture numérique induit une plus faible pénétration

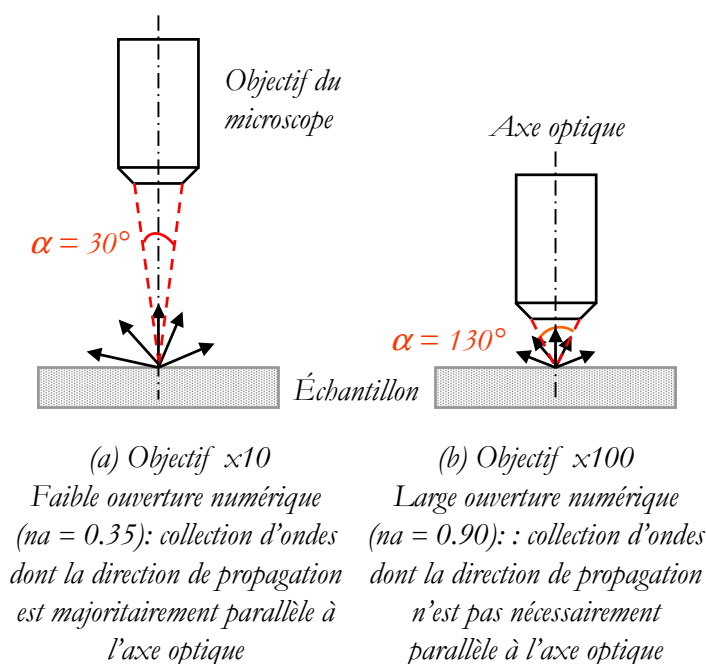


FIG. 3.2 – Ouverture numérique de l'objectif du microscope et angle de collection α de l'onde diffusée

de l'onde incidente dans le cristal qu'un objectif à faible ouverture numérique (figure 3.3).

La profondeur de pénétration de l'onde dans le cristal dépend également de l'indice de réfraction et de la transparence du matériau. Les effets de réfraction augmentent en particulier la profondeur de pénétration du faisceau incident. Des modèles ont été proposés pour estimer la résolution en profondeur atteinte dans les conditions de confocalité [165, 166]. L'équation 3.2 donne une estimation de la profondeur de matériau sondée, en tenant compte de l'indice de réfraction du cristal étudié [165] :

$$z = \Delta \left[\sqrt{\frac{na^2(n^2 - 1)}{(1 - na^2)} + n^2} - n \right] \quad (3.2)$$

où Δ est la profondeur à laquelle le faisceau laser est focalisé, n est l'indice de réfraction du milieu étudié et na est l'ouverture numérique de l'objectif utilisé.

Cette équation, obtenue à partir des lois de l'optique géométrique, montre que la profondeur de champ z augmente linéairement avec la profondeur Δ à laquelle l'expérimentateur croit focaliser le laser (c'est-à-dire le point de focalisation correspondant à un milieu d'indice 1) .

Dans le cas du carbure de silicium, l'indice de réfraction est très élevé (supérieur à l'indice de réfraction du diamant) : pour un faisceau incident de longueur d'onde 514nm, il vaut 2.69¹ pour l'indice de réfraction ordinaire (champ \vec{E} perpendiculaire à l'axe \vec{c}), et 2.75² pour l'indice de

¹ $n_O(\lambda) = 2.561 + 3.410^4 \lambda^{-2}$ pour du SiC de polytype 4H [135]

² $n_E(\lambda) = 2.604 + 3.7510^4 \lambda^{-2}$ pour du SiC de polytype 4H [135]

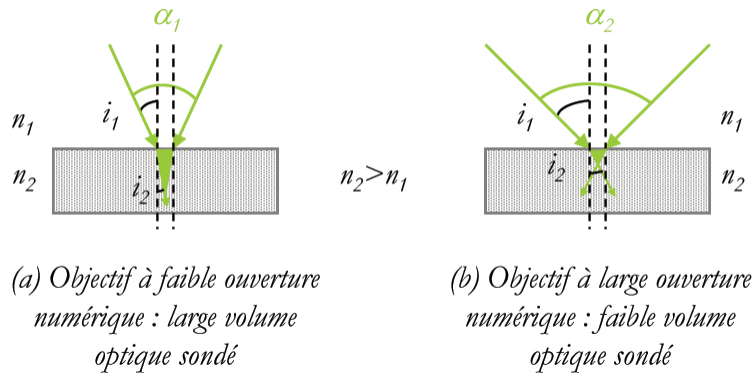


FIG. 3.3 – Influence de l'ouverture numérique de l'objectif du microscope sur la profondeur de pénétration du faisceau dans le matériau : celle-ci est d'autant plus importante que l'ouverture numérique de l'objectif est faible.

réfraction extraordinaire (champ \vec{E} parallèle à l'axe \vec{c}).

En outre, l'utilisation d'un objectif à large ouverture numérique présente un inconvénient : toutes les ondes diffusées collectées n'ont pas nécessairement une direction de propagation parallèle à l'axe optique (figure 3.2). Ces ondes diffusées correspondent à des modes de vibration existants mais non attendus dans la configuration d'observation utilisée (voir section 3.1.2 page 82), ce sont des *fuites de polarisation*. Elles se manifestent par la présence de raies parasites sur les spectres, elles constituent des artefacts pour la configuration utilisée. Les caractéristiques de détection des objectifs en fonction de leurs ouvertures numériques sont illustrées par la figure 3.4.

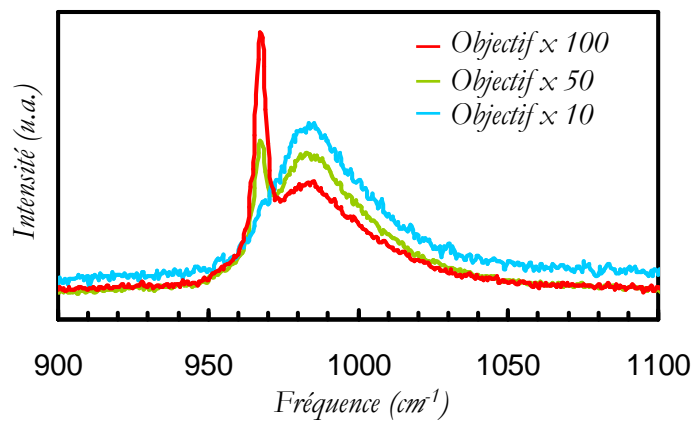


FIG. 3.4 – Influence de l'ouverture numérique de l'objectif sur la détection de fines couches

Ces spectres, caractéristiques du SiC de polytype $4H$, ont été acquis sur une structure de type PiN (voir chapitre 5), constituée d'un empilement de trois couches de faible épaisseur (de 1 à $2\mu\text{m}$) et de dopages différents, sur un substrat de type n de $300\mu\text{m}$ d'épaisseur (voir figure 3.5).

Le volume de matériau sondé en fonction de l'ouverture numérique de l'objectif utilisé peut être

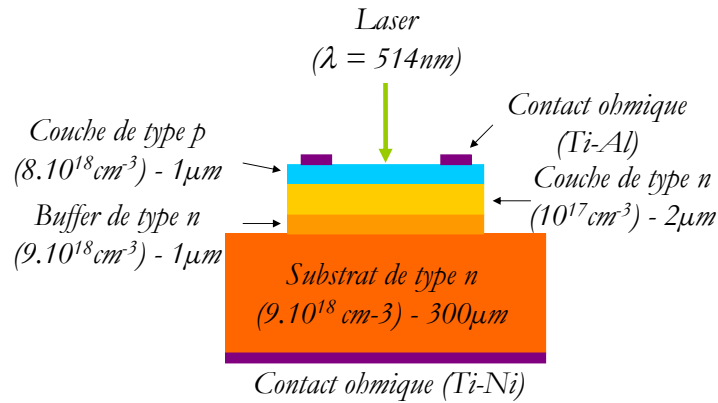


FIG. 3.5 – Structure PiN dont le contact ohmique a été partiellement ouvert sur la face avant

grossièrement estimé à partir de la contribution relative de chaque couche dans le signal du mode longitudinal optique couplé (mode LOPC). Le signal doit être composé de deux raies, l'une fine, attendue vers 965cm^{-1} doit provenir des couches p et $n-$, tandis que l'autre, large et peu intense est attendue vers 985cm^{-1} et représente le signal issu du substrat (voir le chapitre 5 5.1.3.2.2 page 168 où les spectres attendus et expérimentaux sont présentés et discutés).

Les spectres collectés sur cet échantillon avec des objectifs d'ouvertures numériques différentes sont présentés sur la figure 3.4. La mesure réalisée avec l'objectif de plus grande ouverture numérique (objectif $\times 100$) fait distinctement apparaître le signal des couches de type p et $n-$ d'une part (à 965cm^{-1}), et le signal de la couche $n+$ et du substrat d'autre part (à 980cm^{-1}). Le volume optique sondé est donc compris entre 5 et $10\mu\text{m}$, d'après les informations relatives à la structure de l'échantillon. La discrimination précédente entre les composantes des différentes couches est impossible avec l'objectif de plus faible ouverture numérique (objectif $\times 10$). L'information relative aux couches p et $n-$ est masquée par le signal du substrat, ce qui signifie que l'ordre de grandeur du volume sondé est cette fois de plusieurs dizaines de microns. Une expérience similaire réalisée avec un objectif de faible ouverture numérique sur un substrat de SiC de $200\mu\text{m}$ d'épaisseur, déposé sur une plaque de silicium a permis d'observer le signal du silicium à travers le substrat de carbure de silicium, montrant que le volume sondé est dans ce cas de l'ordre de plusieurs centaines de microns.

Ainsi lors de l'analyse d'un matériau transparent, un objectif de faible ouverture numérique permettra de collecter un signal intense (grâce au grand volume de matériau sondé), par contre l'information relative à des défauts de faible épaisseur ou à des couches fines ne sera pas décelable ; tandis qu'un objectif à large ouverture numérique sera plus adapté à la mise en évidence d'une telle information, l'inconvénient étant l'apparition potentielle de fuites de polarisation et l'intensité plus faible du signal recueilli. Dans le cas de l'analyse d'un composé opaque, le volume sondé est indépendant de l'ouverture numérique de l'objectif utilisé ; en revanche, l'utilisation d'un objectif à large ouverture numérique permet de collecter un signal plus intense.

3.1.1.2.2 Le pinhole Le pinhole est un diaphragme à ouverture variable, situé entre l'échantillon et la caméra CCD. Le réglage de l'ouverture du pinhole permet de contrôler la profondeur de pénétration du faisceau lumineux dans le matériau. Il permet en effet de sélectionner un plan du champ optique (plan focal) et de s'affranchir des contributions des points appartenant à des plans situés au-dessus ou en-dessous du plan focal. L'influence de la taille du pinhole est illustrée sur la figure 3.6.

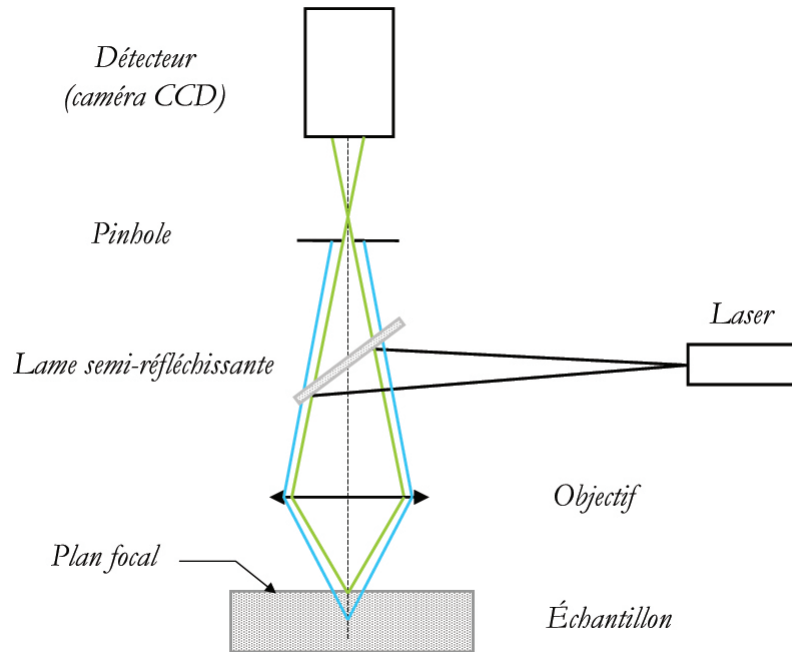


FIG. 3.6 – Influence de la taille d'ouverture du pinhole : il laisse passer l'onde lumineuse issue du plan focal (chemin optique en vert), et élimine l'onde provenant d'un plan situé en-dessous du plan focal (chemin optique en bleu). Le réglage du pinhole permet d'ajuster le volume optique à analyser.

Les ondes diffusées provenant de plans situés au-dessus ou en-dessous du plan focal seront focalisées sur l'axe optique respectivement avant d'atteindre le pinhole et après l'avoir franchi, si bien que seule une petite portion de ces ondes sera détectée par la caméra CCD et contribuera au signal final. Le réglage du pinhole à un diamètre approprié permet donc d'ajuster la résolution axiale de la mesure en limitant la propagation d'ondes issues de régions périphériques par rapport à la zone d'intérêt. Ce réglage est nécessaire lors de l'analyse de l'information provenant de couches fines de matériau ou de défauts de faible étendue selon l'axe (Oz).

3.1.1.3 L'acquisition de spectres et images

Le principe de la mesure repose sur l'excitation point par point d'une portion définie d'un échantillon, et sur la collection point par point de l'onde électromagnétique résultante. A chaque

point de coordonnées (x, y) de la mesure est associée l'intensité de l'onde lumineuse émise en ce point. Le signal de nature électromagnétique est transformé en un signal électrique par le CCD. Le capteur CCD utilisé est constitué de 256×1024 photoéléments (capacités MOS). Dans la configuration expérimentale utilisée, le signal émis en un point du cristal est dispersé par le spectromètre selon une ligne horizontale de 1024 photoéléments. La surface utile du CCD est intentionnellement restreinte à 20×1024 éléments, de façon à réduire le bruit lié à la détection et le temps de lecture du CCD, la résolution spectrale du capteur restant inchangée. Celle-ci dépend en effet essentiellement de la configuration du spectromètre, elle est de l'ordre de 0.6 cm^{-1} / photoélément en configuration simple (résolution minimale) et de l'ordre de 0.2 cm^{-1} / photoélément en haute dispersion (résolution maximale). Le résultat de l'acquisition est un fichier-image qui se présente sous forme d'une matrice dont les composantes correspondent aux intensités collectées en chaque point de coordonnées (x, y) sondé. Cette matrice est matérialisée par une image, dont chaque pixel est associé à une valeur numérique proportionnelle à l'intensité lumineuse détectée entre 0 (noir absolu) et 255 (blanc absolu). Le fichier-image peut également être représenté en fausses couleurs. La taille des pixels du fichier-image est déterminée par le pas de l'acquisition. Le processus d'acquisition d'une image est illustrée sur la figure 3.7. Ces images sont ensuite traitées de façon à extraire des informations physiques : fréquence et largeur des raies caractéristiques.

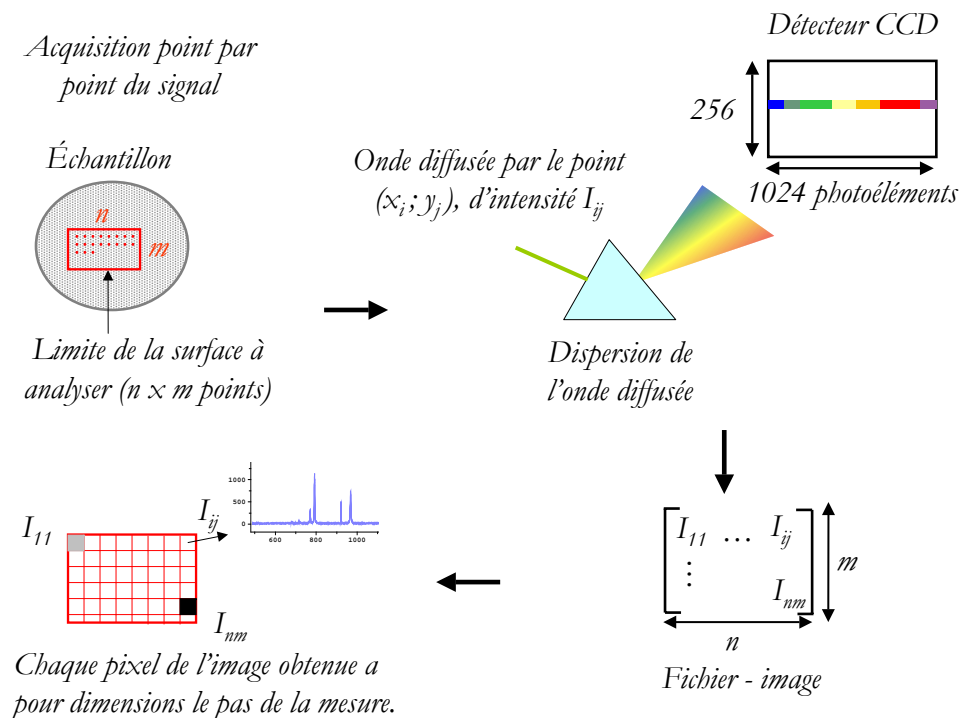


FIG. 3.7 – Acquisition d'une image par spectroscopie Raman

Le processus d'acquisition des images est automatisé grâce au déplacement en x et y de la platine porte-échantillon (pas minimal de $0.1\mu\text{m}$). Les fichiers-images contiennent entre 1000 et 15 000 spectres, ce qui représente de quelques heures à une vingtaine d'heures d'acquisition selon le temps d'accumulation³. Il est également possible de réaliser des points de mesure (acquisition à 1D), ou des images tridimensionnelles. Dans le premier cas, le résultat de l'acquisition se présente sous forme de spectres. Dans le second cas, un cristal piézoélectrique permet de faire varier la distance focale, c'est-à-dire de sonder l'échantillon dans sa profondeur (coordonnée z), avec un pas minimal de $0.05\mu\text{m}$. Le résultat se présente alors sous la forme d'une image par plan focal sondé.

La résolution axiale a été discutée dans la section 3.1.1.2 page 75, elle dépend essentiellement de l'ouverture numérique et de la longueur d'onde utilisée. Quant à la résolution latérale de la mesure, elle est déterminée par le pas de l'acquisition, et est limitée par le diamètre d du spot laser, dont l'expression théorique est donnée par (diamètre du disque d'Airy) :

$$d = \frac{1.22\lambda}{na} \quad (3.3)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident et na est l'ouverture numérique de l'objectif.

Ainsi avec un laser de longueur d'onde 514nm , un objectif d'ouverture numérique $na = 0.25$ autorise une résolution latérale de $2.5\mu\text{m}$, alors que pour un objectif d'ouverture numérique $na = 0.9$, la résolution latérale est de $0.7\mu\text{m}$. Les résolutions latérales obtenues en fonction de la longueur d'onde, pour deux ouvertures numériques différentes sont précisées dans le tableau 3.1.

	$\lambda = 514\text{nm}$	$\lambda = 363\text{nm}$	$\lambda = 244\text{nm}$
$na = 0.25$	$2.5\mu\text{m}$	$1.8\mu\text{m}$	$1.2\mu\text{m}$
$na = 0.90$	$0.7\mu\text{m}$	$0.5\mu\text{m}$	$0.3\mu\text{m}$

TAB. 3.1 – Résolution latérale du faisceau incident en fonction de sa longueur d'onde et de l'ouverture numérique de l'objectif utilisé

Ce tableau souligne une nouvelle fois l'intérêt de l'utilisation d'un objectif à large ouverture numérique et d'une source lumineuse de faible longueur d'onde (ultra-violet) pour l'analyse d'entités de faible étendue (défauts, couches minces). Dans les conditions expérimentales idéales, l'objectif du microscope aurait une ouverture numérique supérieure ou égale à 1 (objectif à immersion dans l'huile ou dans l'eau) et la source lumineuse serait caractérisée par une faible longueur d'onde (UV profond). Malheureusement, ces conditions ne sont pas toujours compatibles entre-elles, et les optiques dédiées aux caractérisations dans l'UV profond ne sont pas ou plus disponibles sur le marché.

³Le temps d'accumulation est le temps de comptage en chaque point de la zone étudiée.

3.1.2 Modes de vibration autorisés en fonction de la configuration des observations

L'échantillon peut être observé selon plusieurs configurations distinctes :

- configuration en *rétrodiffusion* ; les ondes diffusées analysées sont celles qui ont la même direction de propagation que l'onde excitatrice, mais un sens de propagation inverse (voir figure 3.8(a)).
- configuration en *diffusion à angle droit* ; dans ce cas, les ondes diffusées analysées se propagent selon une direction perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde incidente (voir figure 3.8(b)).
- configuration dans laquelle l'angle de diffusion entre les ondes diffusées analysées et incidente est quelconque (voir figure 3.8(c)).
- configuration de *diffusion en transmission* ; les ondes diffusées analysées sont celles qui ont la même direction et le même sens de propagation que l'onde excitatrice (voir figure 3.8(d)).

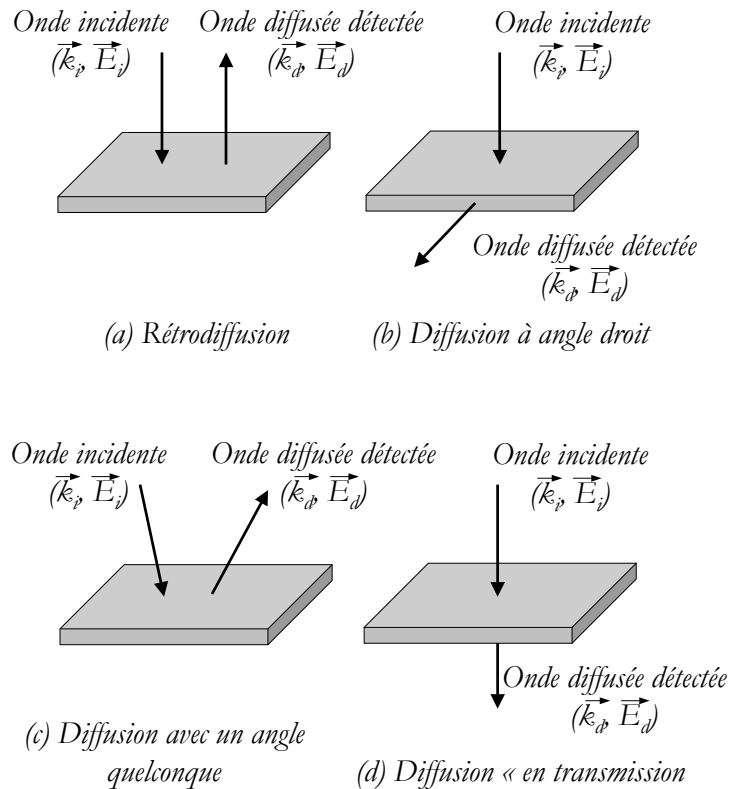


FIG. 3.8 – Configurations d'analyse du rayonnement diffusé.

Le banc de mesure utilisé impose pour la détection de l'onde diffusée une direction de propagation parallèle à celle de l'onde excitatrice (contrainte imposée par l'utilisation du microscope) : toutes les expériences ont donc été réalisées en rétrodiffusion.

Par ailleurs, tous les modes de vibration autorisés par les règles de sélection ne sont pas expérimentalement observables. En effet, le laser, la lame $\lambda/2$ et les réseaux du spectromètre imposent des directions de polarisation particulières pour l'onde incidente et l'onde détectée, qui limitent les modes observables. Ceux-ci vont être détaillés en fonction de la configuration d'observation de l'échantillon (observation depuis la face (0001) ou la face (11 $\bar{2}$ 0)) et en fonction de la polarisation de l'excitation (présence ou non de la lame $\lambda/2$), pour les polytypes hexagonaux du carbure de silicium.

Soit $(Ox_s y_s z_s)$ le repère lié à la platine et $(Oxyz)$ le repère lié au cristal. Celui-ci est défini de telle sorte que l'axe (Oz) du repère soit parallèle à l'axe \vec{c} du cristal, l'axe (Ox) parallèle au plan de symétrie (σ_v) du cristal, et l'axe (Oy) parallèle au plan de symétrie (σ_d) du cristal (voir figure 3.9).

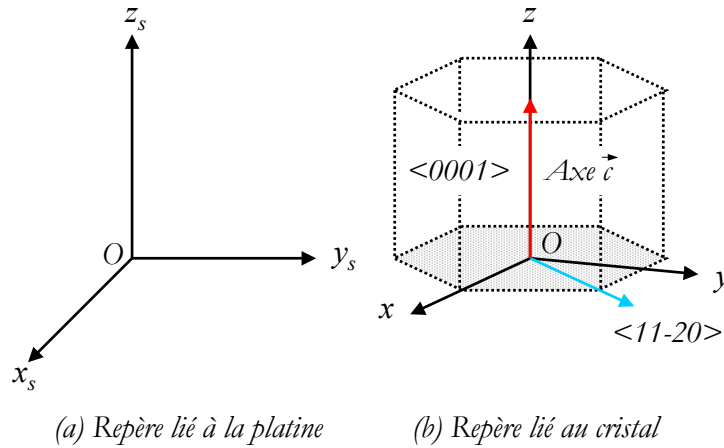


FIG. 3.9 – Référentiels utilisés

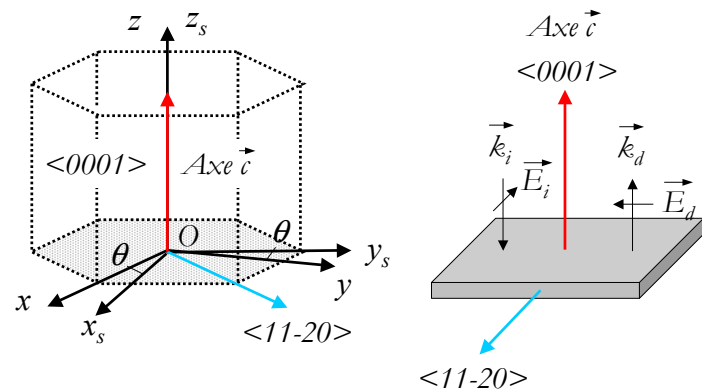
Ces deux repères sont des trièdres directs. On appelle $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ les vecteurs associés au repère du cristal, et $(\vec{x}_s, \vec{y}_s, \vec{z}_s)$ les vecteurs associés au repère de la platine. Par la suite, le repère du cristal sera pris comme repère de référence.

3.1.2.1 Etude des polytypes hexagonaux du SiC depuis la face (0001)

Dans ce cas, les axes (Oz_s) et (Oz) sont parallèles, tandis que le plan $(x_s Oy_s)$ est désorienté de θ (dans le cas général) par rapport au plan (xOy) ($0 < \theta < \pi/2$), comme illustré sur la figure 3.10(a) :

$$\begin{aligned} \vec{x}_s &= \cos\theta\vec{e}_x + \sin\theta\vec{e}_y \\ \vec{y}_s &= -\sin\theta\vec{e}_x + \cos\theta\vec{e}_y \\ \vec{z}_s &= \vec{e}_z \end{aligned}$$

L'onde électromagnétique émise par le laser se propage selon (Oz_s) et est polarisée rectilignement selon \vec{y}_s dans le repère lié à la platine. Les réseaux du monochromateur, dont les traits sont horizontaux, sélectionnent les ondes diffusées se propageant selon (Oz_s) et polarisées rectilignement selon \vec{x}_s (voir figure 3.10(b)).



(a) Position relative des repères liés au cristal et la platine. (b) Orientation des ondes incidentes (\vec{k}_i, \vec{E}_i) et diffusées (\vec{k}_d, \vec{E}_d) .

FIG. 3.10 – Etude de la face (0001)

Deux types de configurations sont possibles :

- la configuration standard, correspondant quasiment à une situation polariseur/analyseur croisés, où le rôle du polariseur est joué par le laser et celui de l'analyseur par les réseaux du monochromateur.
- une seconde configuration, où polariseur (laser) et analyseur sont orientés de façon parallèle. Cette situation s'obtient en modifiant la polarisation de l'onde incidente à la sortie du laser à l'aide d'une lame demi-onde : la polarisation du champ électromagnétique incident \vec{E} est alors tournée de 90° .

Soient \vec{e}_1 et \vec{e}_2 les vecteurs de polarisation de l'onde incidente et de l'onde diffusée détectée. Ils ont pour expression, dans le repère lié au cristal :

$$\vec{e}_1 = \begin{bmatrix} -e_{1x} \sin\theta \\ e_{1y} \cos\theta \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{e}_2 = \begin{bmatrix} e_{2x} \cos\theta \\ e_{2y} \sin\theta \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Dans cette configuration (polariseur/analyseur croisés), le calcul des modes autorisés (en utilisant les tenseurs de polarisabilité du carbure de silicium hexagonal (voir relations 2.47)) montre que quelque soit la valeur de l'angle θ , seuls les modes $E_{2,1}$ et $E_{2,2}$ sont autorisés. Le mode E_1 est interdit, de même que le mode A_1 .

Lorsqu'une lame à retard $\lambda/2$ est introduite sur le trajet de l'onde incidente, celle-ci devient polarisée rectilignement suivant \vec{x}_s et les vecteurs de polarisation de l'onde incidente et de l'onde détectée sont parallèles. Dans ce cas, les modes de vibration $A_1, E_{2,1}$ et $E_{2,2}$ sont autorisés. Le mode E_1 est interdit. Cette configuration sera principalement utilisée dans la suite de ce travail.

La contrainte imposée à l'onde détectée par l'orientation des réseaux du monochromateur limite donc les modes de vibration observables. L'utilisation d'une lame demi-onde est nécessaire pour pouvoir observer le mode A_1 en rétrodiffusion. Les modes $E_{2,1}$ et $E_{2,2}$ sont détectés quelque soit l'orientation relative de l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente. Le mode de vibration E_1 est interdit en rétrodiffusion quelque soient les orientations des ondes diffusée et incidente.

3.1.2.2 Etude des polytypes hexagonaux du SiC depuis de la face $(11\bar{2}0)$

Cette étude a pour but de mettre en évidence les modes de vibration autorisés lors de l'étude d'un cristal perpendiculairement à l'axe \vec{c} , et de montrer les modifications spectrales qui peuvent résulter d'un changement de la configuration des observations, (des composants à base de carbure de silicium étant par la suite observés perpendiculairement à l'axe \vec{c} (voir chapitre 5, section 5.3.1 page 182)). L'étude présentée suppose que l'orientation de l'axe \vec{c} par rapport à l'onde incidente (ou par rapport au repère lié à la platine, ici) est connue. En réalité, le cristal ne possédant pas de symétrie de révolution autour de l'axe $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les modes de vibration autorisés seront différents selon l'orientation de l'axe \vec{c} par rapport au champ électromagnétique incident.

Dans la configuration étudiée, les axes (Ox_s) et (Oz) sont parallèles, d'orientations opposées, tandis que l'axe (Oz_s) est parallèle à la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du cristal. L'axe (Oz_s) fait donc un angle de $\pi/6$ avec l'axe (Oy) , tandis que l'axe (Oy_s) fait un angle $\pi/3$ avec l'axe (Oy) . La position relative du repère lié à la platine par rapport au repère lié au cristal est illustrée sur la figure 3.11(a).

Les vecteurs de base du repère lié à la platine ont alors pour expression, dans le repère lié au

crystal :

$$\begin{aligned} \vec{x}_s &= -\vec{e}_z \\ \vec{y}_s &= -\sin\pi/3\vec{e}_x + \cos\pi/3\vec{e}_y = -\sqrt{3}/2\vec{e}_x + 1/2\vec{e}_y \\ \vec{z}_s &= \cos\pi/3\vec{e}_x + \sin\pi/3\vec{e}_y = 1/2\vec{e}_x + \sqrt{3}/2\vec{e}_y \end{aligned}$$

Dans la configuration standard, l'onde électromagnétique émise par le laser se propage selon (Oz_s) et est polarisée rectilignement selon \vec{y}_s dans le repère lié à la platine. L'onde diffusée détectée se propage selon (Oz_s) , et seule la composante selon (Ox_s) du vecteur polarisation sera transmise par les réseaux (voir figure 3.11(b)).

Soient \vec{e}_1 et \vec{e}_2 les vecteurs de polarisation de l'onde incidente et de l'onde diffusée détectée. Ils ont pour expression, dans le repère lié au cristal :

$$\vec{e}_1 = \begin{bmatrix} -\sqrt{3}/2e_{1x} \\ 1/2e_{1y} \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{e}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -e_{2z} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

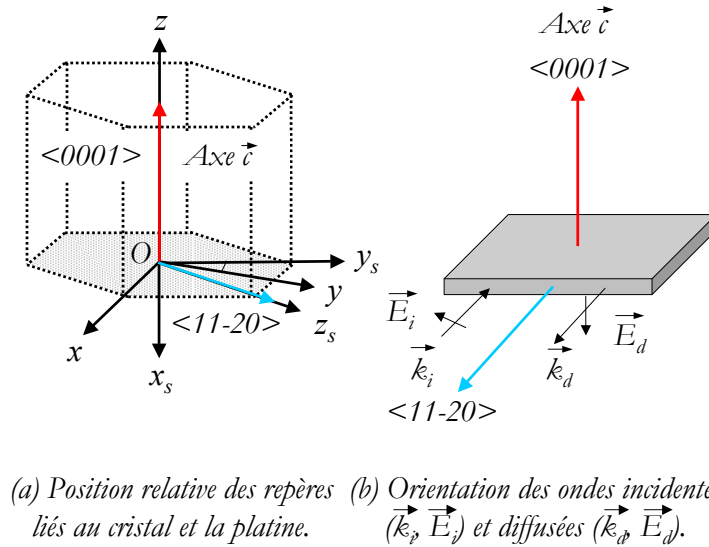


FIG. 3.11 – Etude de la face $(11\bar{2}0)$

Le calcul des modes autorisés (voir l'expression 2.47 des tenseurs de polarisabilité) dans la configuration standard (polariseur/analyseur croisés) montre que le mode E_1 est autorisé, tandis que les modes $A_1, E_{2,1}$ et $E_{2,2}$ sont interdits. A l'inverse, lorsqu'une lame demi-onde est intercalée sur le trajet optique de l'onde incidente (configuration parallèle), les modes $A_1, E_{2,1}$ et $E_{2,2}$ sont

autorisés, tandis que le mode E_1 est interdit.

3.1.2.3 Conclusion

Lors de l'étude en rétrodiffusion depuis la face (0001) du cristal, les modes de vibration $E_{2,1}$ et $E_{2,2}$ sont détectés quelque soit l'orientation relative de l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente; en revanche l'observation du mode A_1 requiert l'utilisation d'une lame demi-onde (configuration parallèle). Quant au mode de vibration E_1 , il est interdit en rétrodiffusion depuis la face (0001).

Lorsque la face $(11\bar{2}0)$ du cristal est étudiée en rétrodiffusion dans la configuration standard (configuration croisée), les modes actifs observables sont les modes $E_{1,x}$ et $E_{1,y}$. La lame demi-onde doit être utilisée pour pouvoir observer les modes A_1 et les deux modes E_2 . L'ensemble des modes de vibration actifs en diffusion Raman effectivement autorisés par la configuration d'analyse sont synthétisés dans le tableau 3.2.

	Configuration Croisée (Standard)	Configuration Parallèle (Lame $\lambda/2$)
Face (0001)	$E_{2,1}$ et $E_{2,2}$	A_1 , $E_{2,1}$ et $E_{2,2}$
Face $(11\bar{2}0)$	$E_{1,x}$, $E_{1,y}$	A_1 , $E_{2,1}$ et $E_{2,2}$

TAB. 3.2 – Bilan des modes de vibration actifs en diffusion Raman et observables en fonction de la configuration d'analyse.

3.2 La photoluminescence

3.2.1 Cas de la photoluminescence conventionnelle

La photoluminescence reposant sur un principe assez similaire à celui de la spectroscopie Raman, l'équipement requis est lui aussi assez semblable. Le banc de mesure de photoluminescence, exposé sur la figure 3.12 est constitué :

- d'une source d'excitation, le laser.
- d'une optique de focalisation et de collection du rayonnement électromagnétique (lentilles).
- d'un système de dispersion du rayonnement collecté, le monochromateur.
- d'un cryostat, où est placé l'échantillon à analyser.
- d'un détecteur, tube photomultiplicateur ou CCD.

Le faisceau laser incident est focalisé à l'aide de lentilles sur l'échantillon, souvent placé dans un cryostat à basse température (2K). Le rayonnement électromagnétique issu du cristal excité est dispersé dans un monochromateur avant d'être détecté par un capteur CCD ou un tube photomultiplicateur. Un polariseur et un analyseur peuvent également être insérés sur le trajet optique de l'onde électromagnétique émise par le cristal, lors d'étude de polarisation. Les raies ultraviolettes d'un laser argon ($\lambda = 351\text{nm}$ ou 488nm (cette raie est en pratique doublée en fréquence et la longueur d'onde $\lambda = 244\text{nm}$ est utilisée)) ont été choisies comme sources d'excitation, de façon

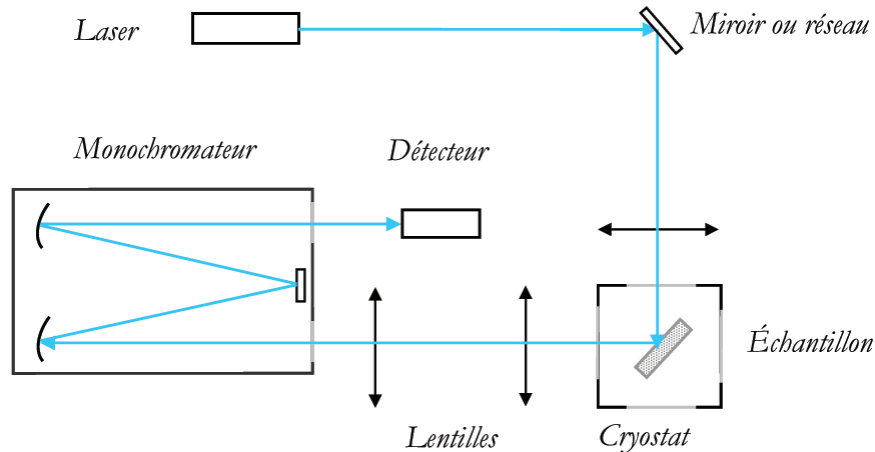


FIG. 3.12 – Le banc de mesure de photoluminescence

à générer des transitions électroniques (longueurs d'onde supérieures ou égales à la largeur de la bande interdite du cristal). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un monochromateur simple équipé de réseaux à 1200tr/mm ou 2400tr/mm. La luminescence du cristal a été détectée à l'aide d'un capteur CCD refroidi à l'azote liquide. Par ailleurs, les mesures ont été calibrées en utilisant la raie du mercure à 435.84nm.

Les mesures de photoluminescence sont en général réalisées à basse température (entre 2K et 100K). En effet, les basses températures permettent d'augmenter la résolution spectrale et d'obtenir la signature du matériau dans son état le plus stable, en s'affranchissant des phénomènes d'ionisation, de peuplement thermique de niveaux situés dans la bande interdite du matériau, ainsi que des recombinaisons non-radiatives. La photoluminescence à plus haute température (températures supérieures à 100K) renseigne sur l'état électronique du matériau, mais les informations sont complexes (nombreuses transitions simultanées) et plus difficiles à extraire : les lignes caractéristiques du matériau ont en effet tendance à s'élargir et parfois à se superposer lorsque la température augmente, diminuant ainsi le pouvoir de résolution de la mesure. L'échantillon est donc placé dans un cryostat, à la température de l'hélium gazeux ($T > 4.2\text{K}$ à la pression atmosphérique) ou liquide ($T = 2\text{K}$ à 30mbar)⁴. Le cryostat possède une structure concentrique (voir figure 3.13) : il est thermiquement isolé de l'environnement atmosphérique par une première double-paroi isolante, puis vient la chambre à azote liquide, qui isole thermiquement le compartiment à hélium. L'échantillon est soit placé dans une cavité qui lui est propre et qui communique avec le compartiment à hélium au moyen d'une valve, soit directement placé dans la chambre à hélium. L'avantage de la première configuration réside dans la possibilité de régler le flux d'hélium, et de réaliser ainsi des études en température.

⁴L'hélium est gazeux pour $T > 4.2\text{K}$ à la pression atmosphérique, et liquide entre $T = 4.2\text{K}$ et le point lambda (soit 2.1K à la pression atmosphérique). En pratique, l'hélium est "liquide bouillant" à $T = 4.2\text{K}$ à la pression atmosphérique; la phase vapeur est alors pompée de façon à n'obtenir que de l'hélium liquide dont la température est abaissée (2K environ à 30mbar).

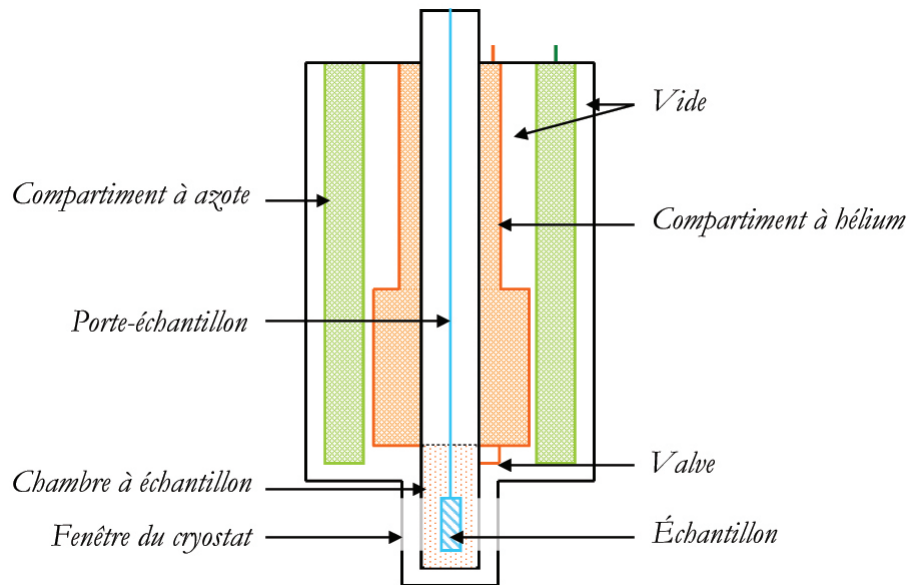


FIG. 3.13 – Le cryostat

Certains cryostats sont équipés de fenêtres, ce qui permet d'exciter le matériau et de collecter la luminescence issue de celui-ci de façon directe. Lorsque le cryostat ne possède pas de fenêtres, l'onde électromagnétique est amenée sur l'échantillon puis collectée au moyen de fibres optiques fixées sur le porte-échantillon. Ce type de cryostat est plus contraignant pour la mesure : les fibres optiques sont en effet caractérisées par une bande passante fixée, ce qui impose de n'étudier qu'une partie du spectre de luminescence. Par ailleurs, les caractéristiques de polarisation de l'onde émise par le cristal étudié sont perdues dans la fibre optique.

L'échantillon ne nécessite pas de préparation préalable particulière. Pour des mesures dans des conditions optimales, il est cependant préférable que l'échantillon présente une surface polie (meilleure collection de la lumière diffusée).

La détection de l'émission lumineuse issue de l'échantillon est assurée soit par un capteur CCD, soit par un tube photomultiplicateur (PMT) à base d'arséniure de gallium (GaAs) (1.43eV). Le principe du tube photomultiplicateur repose sur le décompte des photons émis par le cristal⁵. Cette technique est intéressante pour la résolution qu'elle permet d'atteindre avec des signaux de faible intensité. Cependant c'est une méthode peu rapide : le décompte des photons a lieu consécutivement pour chaque longueur d'onde de la gamme spectrale étudiée. Lorsque la résolution du photomultiplicateur n'est pas nécessaire, le capteur CCD est préféré : il a l'avantage de fournir une détection rapide et simultanée des photons de toute la gamme spectrale sélectionnée. Par contre, la lecture et la transformation du signal génèrent du bruit, ce qui se manifeste sur les spectres par la présence d'un signal de fond non nul. Le signal provenant de l'échantillon étudié

⁵Les photons détectés excitent la cathode du PMT, qui génère des électrons. Ceux-ci sont accélérés par un champ électrique et entrent en collision les uns avec les autres amplifiant ainsi le signal.

s'ajoute ensuite à ce signal de fond. Les capteurs sont souvent refroidis à l'azote liquide, de façon à réduire le bruit thermique.

La résolution spectrale du signal issu de la luminescence de l'échantillon est un élément clé pour l'analyse et l'interprétation des spectres collectés. Les principaux éléments qui permettent d'accroître la résolution spectrale reposent essentiellement sur les paramètres caractéristiques du monochromateur : contrôle de l'ouverture des fentes, choix des réseaux et longueur de dispersion.

3.2.2 Techniques dérivées de la photoluminescence

En plus de l'équipement général précédemment décrit, la PLE et la spectroscopie Zeeman nécessitent quelques aménagements particuliers.

La PLE requiert l'utilisation d'une source d'excitation de longueur d'onde variable. En pratique, un laser Ti :saphir est utilisé comme source d'excitation dans l'infra-rouge : il délivre en effet un faisceau de longueur d'onde ajustable entre 700nm et 1000nm.

Dans le cas de la spectroscopie Zeeman, le cryostat utilisé était équipé de bobines à induction, pouvant générer un champ magnétique statique entre 0 et 14T⁶. Par contre ce type de cryostat ne comporte pas de fenêtre, si bien que les ondes électromagnétiques excitatrice et émise ont été amenées sur l'échantillon et collectées via des fibres optiques. Dans le cas de l'étude du défaut UD-4 (voir section 4.1.1 page 97), la raie à 351nm d'un laser Ar⁺ a été utilisée comme source d'excitation et a été amenée sur l'échantillon au moyen d'une fibre optique UV. La luminescence issue de l'échantillon a été collectée via une seconde fibre optique, traitée IR cette fois, de façon à conserver l'information provenant du défaut UD-4.

3.2.3 Configuration des observations

Dans le cas général de la photoluminescence en température et de l'étude de la polarisation, les mesures ont été réalisées soit en rétrodiffusion sur la face (0001) du cristal (voir figure 3.14(a)), soit en diffusion à angle droit sur une face adjacente (voir figure 3.14(b)).

La première configuration permet uniquement la détection des ondes polarisées perpendiculairement à l'axe \vec{c} (voir figure 3.14(a)), tandis que la seconde configuration autorise la détection des ondes polarisées à la fois parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} du cristal (voir figure 3.14(b)). Pour les mesures réalisées dans cette dernière configuration, le bord de l'échantillon a été peint à la laque d'argent de façon à bloquer les radiations provenant de la face (0001), et à détecter de façon équitable les ondes polarisées parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} . Cette configuration a été utilisée lors de l'étude de la polarisation de la luminescence.

En ce qui concerne la spectroscopie Zeeman, les mesures ont été réalisées en rétrodiffusion. Deux configurations expérimentales ont cependant été mises en place pour observer les variations de luminescence sous l'action du champ magnétique : l'une où le champ \vec{B} est orienté parallèlement à l'axe \vec{c} du cristal, l'autre où il est orienté perpendiculairement à l'axe \vec{c} (voir figure 3.15).

⁶ A titre comparatif, le champ magnétique terrestre est de l'ordre de 45 μ T.

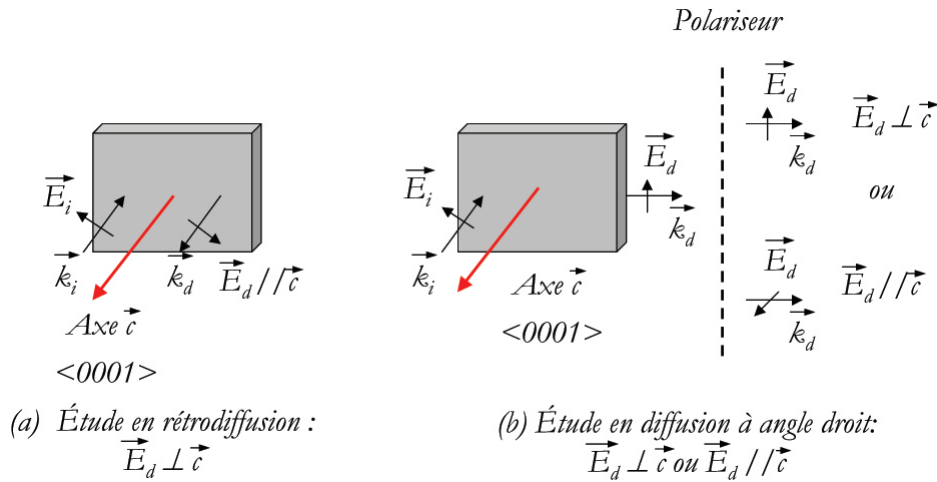


FIG. 3.14 – Configurations expérimentales utilisées en photoluminescence conventionnelle

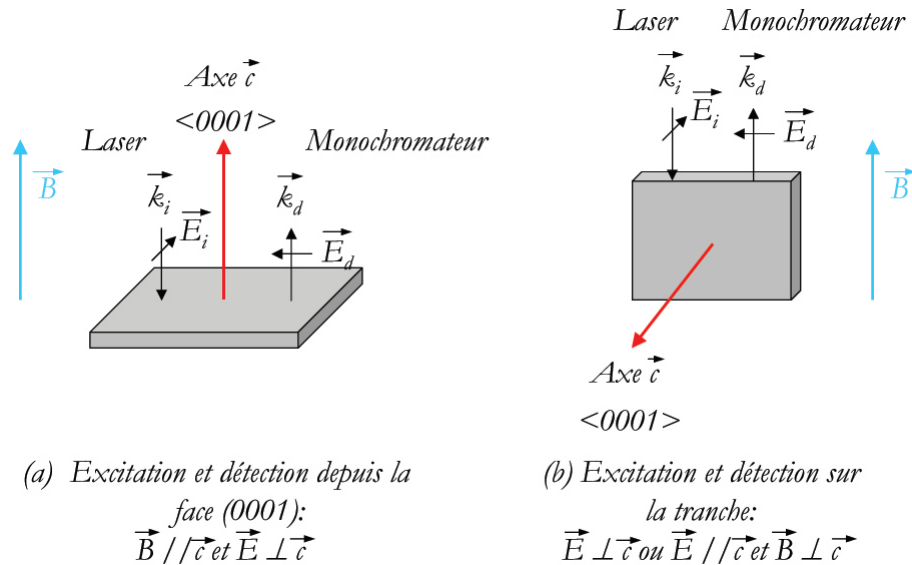


FIG. 3.15 – Les deux configurations expérimentales étudiées en spectroscopie Zeeman

La première configuration ($\vec{B} \parallel \vec{c}$) (voir figure 3.15 (a)) permet de détecter uniquement les ondes émises dont la direction de polarisation est perpendiculaire à l'axe \vec{c} , tandis que la seconde ($\vec{B} \perp \vec{c}$) (voir figure 3.15(b)) autorise l'accès aux deux polarisations possibles pour les ondes émises ($\vec{E} \perp \vec{c}$ et $\vec{E} \parallel \vec{c}$). Ces deux polarisations ne peuvent cependant pas être distinguées à cause de l'utilisation de fibres optiques (perte de l'information). Les résultats obtenus sur l'étude du défaut UD-4 en utilisant l'équipement présenté dans cette section et les configurations décrites ci-dessus sont présentés dans le chapitre 4 section 4.1.1 page 97.

3.3 La photoémission : l'équipement

Le banc de mesure utilisé en photoémission a été précédemment décrit par C.Banc [164], et est présenté sur la figure 3.16. Il consiste en un microscope optique Mitutoyo FS50Y équipé de quatre objectifs ($\times 2$, $\times 10$, $\times 50$ et $\times 100$). Le microscope est couplé à une caméra CCD Hamamatsu C4880, dont le fonctionnement est géré par le logiciel d'acquisition et de traitement des images Hipic. La caméra CCD est refroidie par effet Peltier jusqu'à -60°C de façon à s'affranchir du bruit thermique pendant les mesures. Des analyses spectrales peuvent également être conduites en insérant des filtres interférentiels entre le microscope et le détecteur.

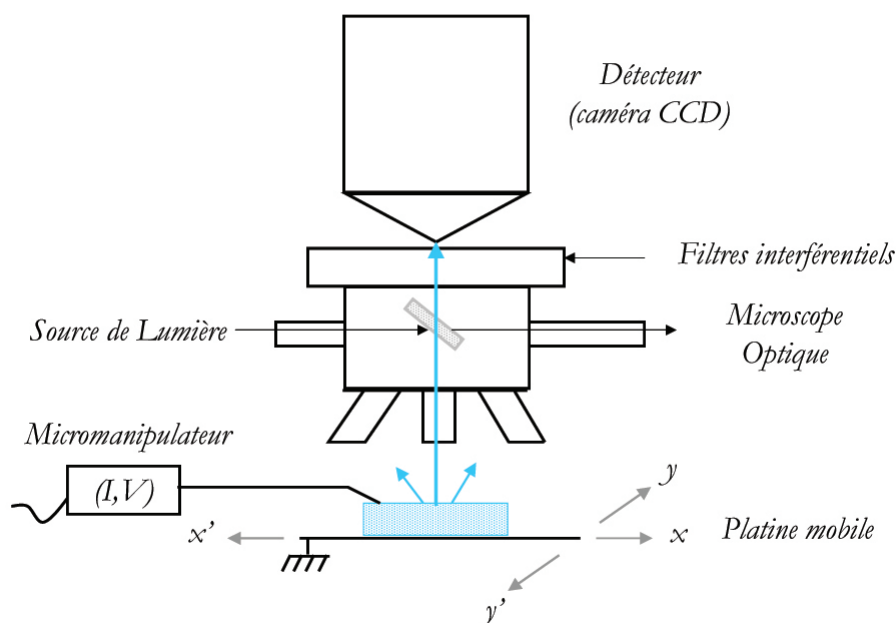


FIG. 3.16 – Le banc de mesure utilisé en photoémission

Ces filtres couvrent la gamme du visible et du proche infrarouge (de 400 à 1100nm), par pas de 50nm. La gamme spectrale détectée est limitée d'une part par l'optique visible du microscope et des objectifs (les objectifs à fort grossissement ont cependant reçu un traitement "proche infrarouge"), et d'autre part par le capteur CCD. Il s'agit d'un capteur silicium qui atténue fortement le signal pour des longueurs d'onde inférieures à 400nm, et qui le coupe au-delà de 1100nm (le gap du silicium étant de 1.12eV). Cette technique est ainsi particulièrement adaptée à l'étude de semiconducteurs à large bande interdite : ceux-ci sont transparents aux longueurs d'onde du visible et du proche infra-rouge, et l'émission lumineuse issue des composants polarisés peut facilement être collectée à travers le substrat. L'échantillon est déposé sur une platine, dont la position en x et y peut être ajustée manuellement. Cette dernière est équipée d'un système d'aspiration qui assure le maintien de l'échantillon pendant la mesure ainsi qu'un bon contact électrique entre l'échantillon et la platine. L'échantillon peut par ailleurs être connecté grâce à des pointes conductrices de

tungstène, ajustables à l'aide de micromanipulateurs. L'ensemble du banc de mesure (microscope, caméra CCD et platine mobile) est placé dans un coffre noir, de façon à éviter toute lumière parasite pendant l'acquisition des données.

La résolution spatiale atteinte avec cet équipement varie de $6\mu\text{m}/\text{pixel}$ à $0.12\mu\text{m}/\text{pixel}$ selon l'objectif utilisé. Cette résolution est adaptée à l'étude de composants de quelques mm^2 à quelques μm^2 , elle est insuffisante pour les dernières générations de composants submicroniques.

La figure 3.17 présente à titre illustratif quelques défauts (fautes d'empilement), repérés en photoémission sur des dispositifs en fonctionnement, dont le contact électrique a été ouvert sur la face arrière (figure 3.17 (a) et (c)) ou sur la face avant (figure 3.17 (b) et (d)) (voir section 5.1.1 page 148).

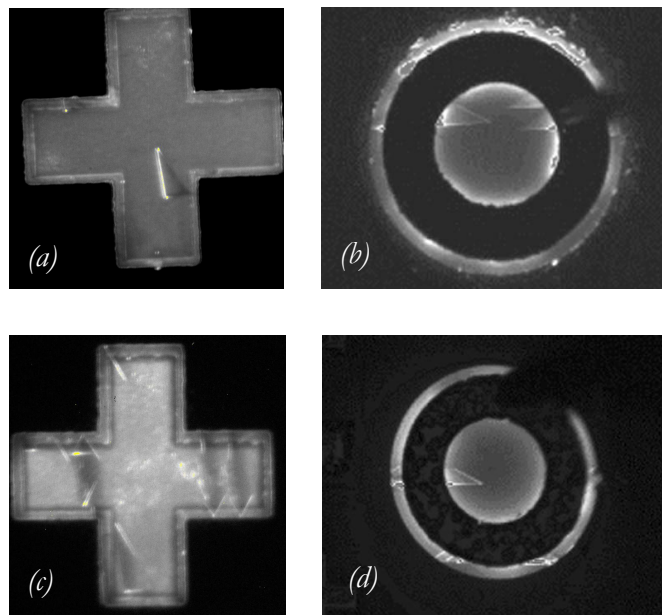


FIG. 3.17 – Exemples de fautes d'empilement repérées en photoémission sur des diodes polarisées en régime direct. Les diodes (a) et (c) sont observées depuis la face arrière, tandis que les diodes (b) et (d) sont examinées depuis la face avant.

3.4 La microscopie optique en lumière polarisée

Des mesures de microscopie en lumière polarisée ont parfois été réalisées sur les cristaux de carbure de silicium étudiés (voir chapitre 4, section 4.3.4 page 134). Ces mesures, rapides et non destructives sont complémentaires des mesures de spectroscopie Raman [4] et des techniques de caractérisation structurale classiques (microscopie électronique à balayage, en transmission, à force atomique, topographie X) [167, 168]. Elles reposent sur l'utilisation conjointe d'un polariseur et d'un analyseur adaptés sur un microscope optique (voir figure 3.18).

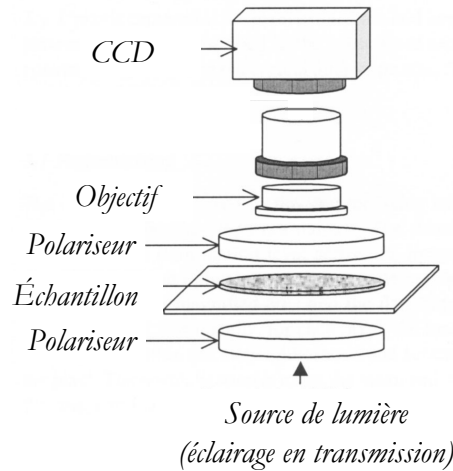


FIG. 3.18 – Équipement de microscopie optique en lumière polarisée

Elles s'appliquent aux matériaux transparents ou semi-transparentes et permettent de mettre en évidence les défauts structuraux du cristal tels que micropipes, inclusions, dislocations, joints de grain, ainsi que des déformations du réseau cristallin invisibles au microscope optique traditionnel (voir figure 3.19).

Le cristal, sous l'influence de contraintes résiduelles, acquiert en effet des propriétés de biréfringence : l'indice de réfraction du cristal varie selon l'axe (ordinaire ou extraordinaire) considéré. De même, la vitesse de propagation de la lumière dans le milieu dépend de la direction cristallographique : le vecteur polarisation de l'onde lumineuse se divise en une composante sur l'axe ordinaire (ou axe lent/rapide) et une composante sur l'axe extraordinaire (ou axe lent/rapide). Ainsi dans le cas d'un cristal parfait, si une onde lumineuse incidente polarisée rectilignement (à l'aide d'un polariseur par exemple) se propage à travers le cristal, l'onde lumineuse transmise possède également une polarisation rectiligne. L'insertion sur le trajet optique de l'onde transmise, d'un nouveau polariseur, *l'analyseur*, orienté à 90° par rapport au premier polariseur, provoque alors une extinction totale de l'onde lumineuse. Cette configuration, appelée *polariseurs croisés* conduit à l'observation d'une image sans contraste. Dans le cas où il existe des déformations du réseau au sein du cristal, l'onde lumineuse transmise est alors polarisée elliptiquement, et le degré d'ellipticité de l'onde dépend des directions principales et de l'amplitude des contraintes. L'insertion d'un analyseur sur le chemin optique de l'onde transmise ne provoque alors qu'une extinction partielle de l'onde lumineuse. L'image obtenue est très contrastée, et permet de repérer les défauts structuraux du cristal, y compris de légères désorientations cristallographiques (voir figure 3.19).

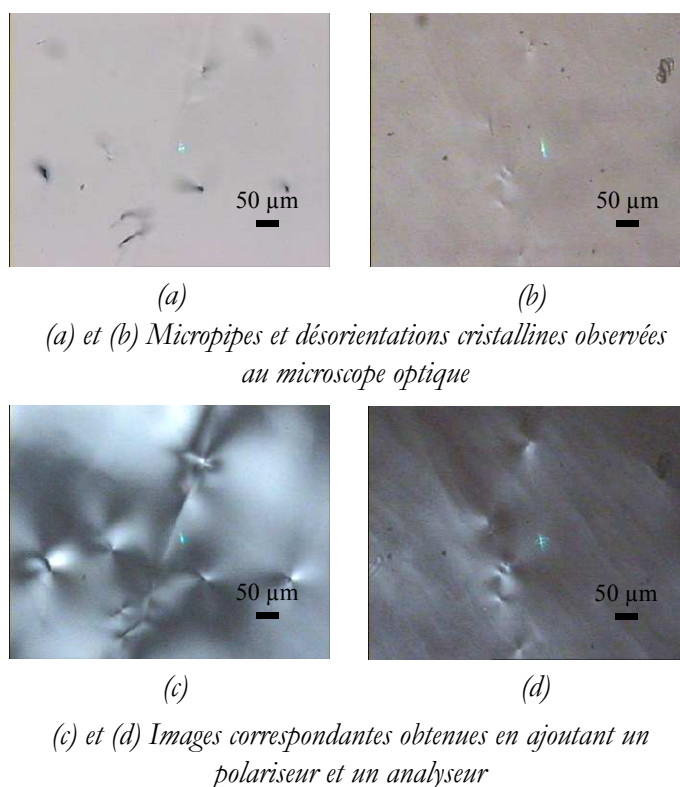


FIG. 3.19 – Microscope optique en lumière polarisée

3.5 Conclusion

Les techniques d'investigation présentées, la spectroscopie Raman, la photoluminescence, la photoémission et la microscopie optique en lumière polarisée, ont pour point commun d'être des méthodes de caractérisation optiques non destructives, et seront utilisées, dans les chapitres prochains, pour la caractérisation des défauts présentés dans le chapitre 2.

Les conditions expérimentales nécessaires à la caractérisation par spectroscopie Raman de défauts, en particulier de défauts de faible étendue (de l'ordre du micron), ont été explorées et déterminées. Afin de bénéficier d'une résolution axiale et latérale optimale, les mesures seront réalisées dans des conditions de confocalité : un objectif de faible ouverture numérique sera utilisé et l'ouverture du pihole sera ajustée de façon à réduire le volume de cristal sondé. Néanmoins, étant donnée la valeur de l'indice de réfraction du carbure de silicium, le volume sondé ne pourra pas être réduit à moins de 5 à 10 μm .

Les modes de vibration attendus en fonction de la configuration d'étude ont par ailleurs été calculés. Lors de l'étude en rétrodiffusion depuis la face (0001) des cristaux carbure de silicium hexagonaux, l'introduction d'une lame demi-onde sur le chemin optique de l'onde incidente sera nécessaire de façon à pouvoir observer le mode polaire LOPC de symétrie A_1 , et à pouvoir extraire

les informations spectrales nécessaires à la détermination de la densité de porteurs et de leur mobilité. Le mode de symétrie E_1 est interdit dans cette configuration. Il pourra donc être utilisé pour la détection de défauts induisant de légères désorientation du réseau (voir section 2.2.1.3.2 page 51), en tenant compte des limites associées à l'utilisation d'un objectif à large ouverture numérique (fuites de polarisation). L'étude des modes de vibration autorisés en rétrodiffusion depuis la face $(11\bar{2}0)$ des cristaux hexagonaux a également été présentée, de façon à illustrer les variations spectrales possibles lors de l'étude d'un cristal de carbure de silicium hexagonal perpendiculairement à l'axe \vec{c} (par la suite (chapitre 5), des dispositifs électroniques à base de SiC seront caractérisés dans une direction perpendiculaire à l'axe \vec{c}).

Les conditions expérimentales utilisées en photoluminescence et dans les techniques qui lui sont associées (PLE, SPL, spectroscopie Zeeman) ont été présentées. Les mesures seront réalisées en rétrodiffusion selon l'axe \vec{c} , ou en diffusion à angle droit pour les études de polarisation des ondes diffusées. Pour la spectroscopie Zeeman, les mesures seront effectuées en rétrodiffusion selon l'axe \vec{c} , et perpendiculairement à celui-ci de façon à étudier l'influence de l'orientation du champ magnétique sur la luminescence des cristaux étudiés.

La photoémission et la microscopie optique en lumière polarisée sollicitées respectivement pour la caractérisation de la luminescence de composants polarisés et la caractérisation de défauts et désorientations cristallines dans des substrats ont également été présentées.

La spectroscopie Raman et la microscopie optique en lumière polarisée d'une part, et la spectroscopie Raman et la photoémission d'autre part pourront être couplées au cours de l'étude de défauts respectivement dans les cristaux de carbure de silicium, et dans les composants électroniques en fonctionnement.

Chapitre 4

Étude du matériau

CE CHAPITRE a pour objet l'étude de substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium, semi-isolants et dopés, ainsi que la caractérisation des défauts qu'ils contiennent. Le but de ce chapitre est d'étudier un à un et de façon individuelle (dans la mesure du possible) les phénomènes responsables de la modification des propriétés structurales et électroniques des substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium. Ces phénomènes, qui incluent défauts ponctuels et défauts étendus, seront illustrés par l'étude d'un défaut ponctuel, le UD-4, introduit de façon non intentionnelle dans des cristaux semi-isolants, l'étude de défauts ponctuels introduits volontairement dans les cristaux, les dopants de type n et de type p , l'étude en température et l'étude de défauts étendus.

Ce chapitre est divisé en quatre parties : la première est consacrée à l'étude d'un défaut ponctuel dans des cristaux de carbure de silicium semi-isolants. La seconde partie est dédiée à l'étude de défauts ponctuels particuliers, puisqu'ils sont généralement volontairement introduits dans les cristaux : les dopants. Cette section aura en effet pour objet la caractérisation du dopage, de type n et de type p , dans les substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium de polytype $4H$. La troisième partie aura pour objet la caractérisation en température de substrats semi-isolants et dopés. Enfin, les principaux défauts étendus rencontrés dans des cristaux de carbure de silicium semi-isolants et dopés, seront présentés dans la quatrième partie de ce chapitre, des défauts les plus aisément repérables aux défauts les plus subtils.

4.1 Mise en évidence de défauts et impuretés ponctuels dans le carbure de silicium

4.1.1 Étude d'un défaut ponctuel : le UD-4

Un défaut ponctuel particulier, appelé UD-4 (*Undefined Defect 4* en référence aux défauts non identifiés précédemment étudiés : UD-1 [169], UD-2 [170–172], et UD-3 [173]), a été repéré

dans certains cristaux de carbure de silicium semi-isolants de polytype $4H$ [3], et a été étudié à l'aide des techniques de photoluminescence présentées dans le chapitre 2, section 3.2 page 87. Les résultats présentés sont le fruit d'une collaboration avec l'*Institut de Physique des Matériaux de l'Université de Linköping* (Linköping - Suède). Les échantillons étudiés ainsi que l'équipement de photoluminescence utilisé proviennent de l'Université de Linköping.

A basse température (5K), le défaut UD-4 est caractérisé par trois lignes principales qui apparaissent dans l'infra-rouge à 8460\AA (ligne appelée par la suite U_{a_1}), 8887\AA (U_{b_2}) et 8893\AA (U_{b_1}) (ou en énergie 1464meV , 1394.7meV et 1393.8meV respectivement)(voir figure 4.1). Ces lignes sont attribuées à des lignes zéro-phonon. Même si les énergies mises en jeu sont de l'ordre de la moitié de la valeur de la bande interdite, ces informations ne sont pas suffisantes pour conclure sur la position (profonde ou peu profonde) du défaut : il faut pour cela connaître la position de l'état initial et/ou de l'état final du défaut.

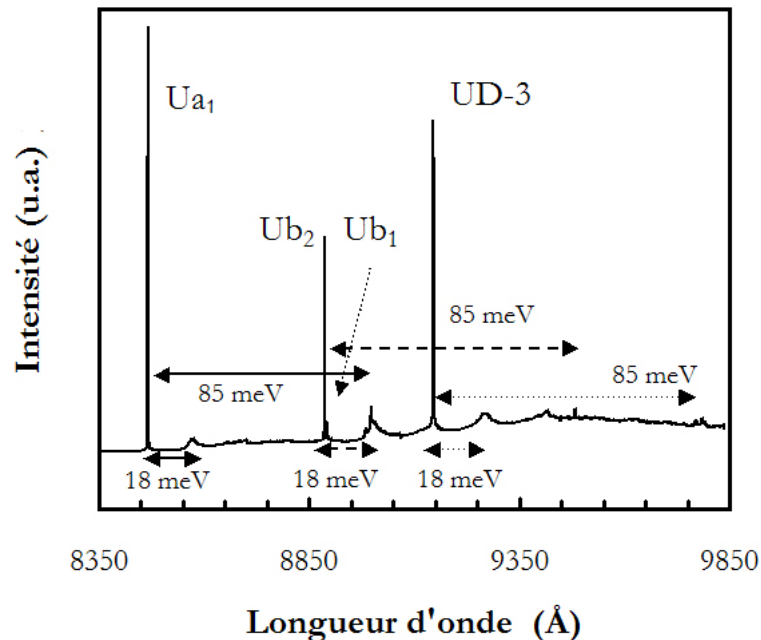


FIG. 4.1 – Mise en évidence des lignes caractéristiques des défauts UD-4 et UD-3 à $T = 5\text{K}$

La figure 4.1 met en évidence les raies caractéristiques du défaut UD-4. Chacune de ces lignes est accompagnée à basse énergie d'une structure large ainsi que d'une ligne fine, qui apparaissent respectivement à 18meV et 85meV des lignes zéro-phonon du défaut. Il est possible que ces structures soient associées à des modes de vibration locaux. Il est à souligner que la même structure (bande large à 18meV et ligne fine à 85meV) a pu être observée dans le cas du défaut UD-3 [173], ce qui laisse penser que les deux défauts ont probablement une structure électronique similaire. Les deux systèmes de raies (a et b) ont cependant montré des comportements différents lors des études en température et sous champ magnétique, ils seront donc distingués et étudiés séparément

par la suite.

4.1.1.1 Étude du premier système de raies (système a)

4.1.1.1.1 Étude de la dépendance en température de la luminescence A basse température ($T = 5\text{K}$), le système *a* comporte une raie (Ua_1) à 8460\AA . Lorsque la température augmente (entre 5K et 20K), de nouvelles raies apparaissent à plus haute énergie : la raie Ua_2 à 5K à 8450\AA , le doublet Ua_3 et Ua_4 à 15K à 8427\AA et 8422\AA , et la raie Ua_5 à 18K à 8400\AA (soit respectivement 1466.3meV , 1470.2meV , 1470.9meV et 1475.6meV) (voir figure 4.2).

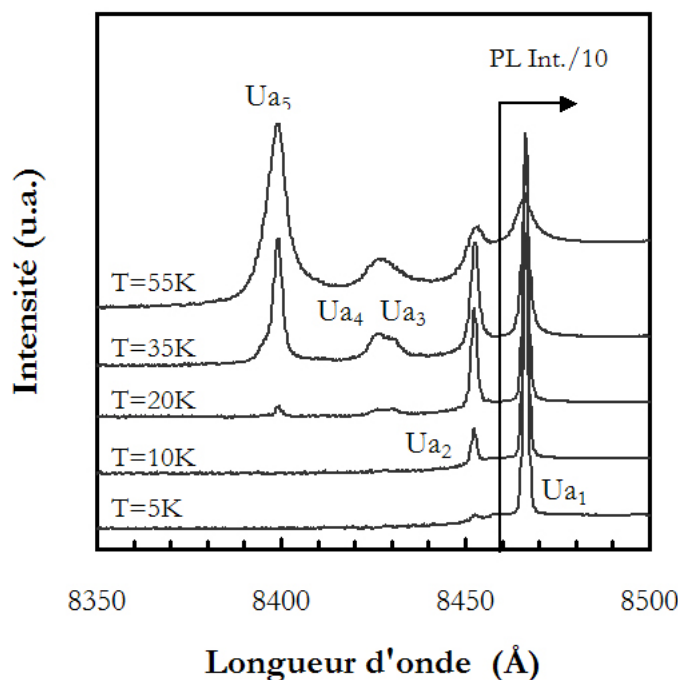


FIG. 4.2 – Dépendance en température de la luminescence (système *a*)

Lorsque la température augmente encore ($20\text{K} < T < 50\text{K}$), les quatre raies à haute énergie deviennent plus intenses tandis que l'intensité de la raie Ua_1 décroît légèrement. Pour des températures plus élevées ($50\text{K} < T < 120\text{K}$), les raies s'élargissent et se superposent, puis disparaissent progressivement jusqu'à l'extinction totale de la luminescence.

En corrélant directement l'intensité d'une raie à son niveau de peuplement, il apparaît que les lignes $Ua_{2,3,4,5}$ correspondent à des transitions depuis des états initiaux de haute énergie, peuplés lorsque la température augmente, alors que la recombinaison Ua_1 correspond à la transition depuis l'état initial de plus basse énergie de la série *Ua*. Ces états (recombinaisons $Ua_{2,3,4,5}$) peuvent être interprétés comme des états excités du défaut et sont décrits par la statistique de Boltzmann¹.

¹Loi en $\exp(E_A/k_B T)$ où E_A est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

L'évolution de l'intensité des raies Ua (estimée à partir de la hauteur des raies) en fonction de la température est exposée sur la figure 4.3 (courbe d'Arrhénius).

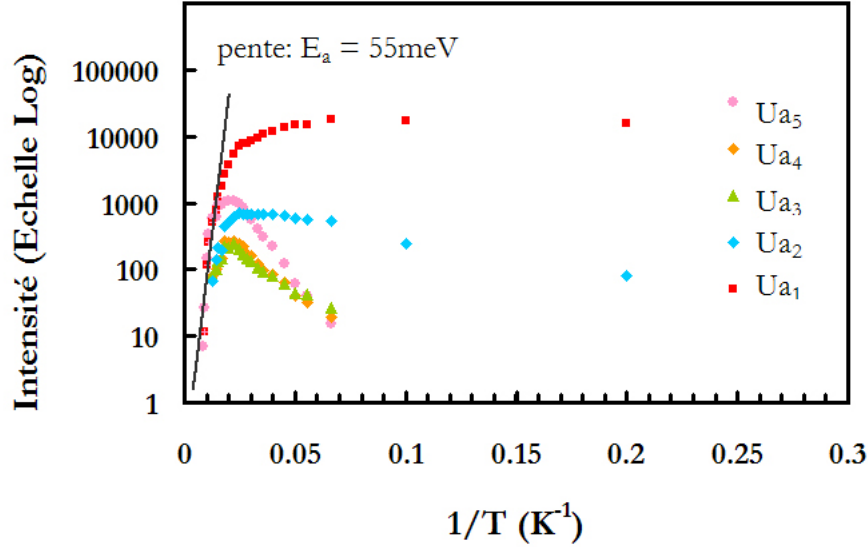


FIG. 4.3 – Courbe d'Arrhénius pour les lignes Ua entre 5K et 120K

L'énergie d'activation thermique calculée à partir de la courbe est de l'ordre de 55meV. Cette énergie représente, pour une particule située sur le dernier niveau excité du défaut, la barrière énergétique à franchir pour atteindre la bande la plus proche (bande de conduction si la particule est un électron, bande de valence si c'est un trou). Cette énergie est fournie par l'agitation thermique du réseau, résultant de l'élévation de température ($T > 100K$). Lorsque la barrière énergétique est franchie, il n'y a plus de recombinaisons de type Ua , et la luminescence cesse. Les rapports d'intensité entre les raies, c'est-à-dire le peuplement relatif des états excités, dépendent également de la température. Ils ont été décrits par une distribution de type Boltzmann (voir tableau 4.1).

	Énergie calculée (meV)	Énergie mesurée (meV)
$E(Ua_2/Ua_1)$	2.52	2.43
$E(Ua_3/Ua_1)$	9.34	6.96
$E(Ua_4/Ua_1)$	9.50	6.40
$E(Ua_5/Ua_1)$	11.97	11.71

TAB. 4.1 – Séparation en énergie des niveaux excités et énergies calculées à partir de l'étude de l'intensité des raies en fonction de la température

Les valeurs résultant du calcul des énergies entre les différents niveaux électroniques présentent un accord satisfaisant avec les différences d'énergies lues sur les spectres de photoluminescence.

Le calcul de l'énergie d'activation permet d'estimer l'écart énergétique, entre le niveau fondamental du défaut et la bande la plus proche, à 1.5eV, ce qui implique que les recombinaisons Ua

correspondent à un défaut profond, situé au milieu de la bande interdite. De plus, la valeur de l'énergie d'activation (55meV), faible au regard de la valeur de l'énergie de recombinaison Ua_1 (1464meV), suggère que le défaut présente dans son état initial une particule faiblement liée, située au voisinage de l'une des bandes. Par ailleurs, la valeur de l'énergie d'activation est très proche de l'énergie de liaison d'un électron situé dans un état donneur peu profond du SiC-4H tel que décrit par la théorie de la masse effective [174], et de l'énergie d'activation thermique des pseudo-donneurs dans du SiC-4H [175,176]. En admettant, par analogie, que la particule faiblement liée est ici aussi un électron, les transitions Ua correspondraient aux recombinaisons d'un électron quasi-libre (situé près de la bande de conduction) avec un trou fortement lié, dont le niveau énergétique serait situé au milieu de la bande interdite (voir figure 4.4).

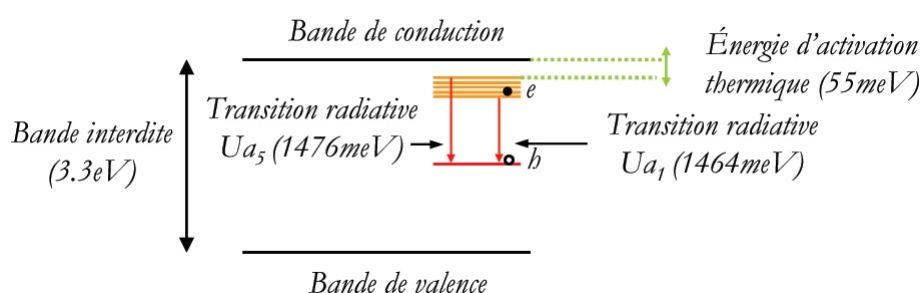


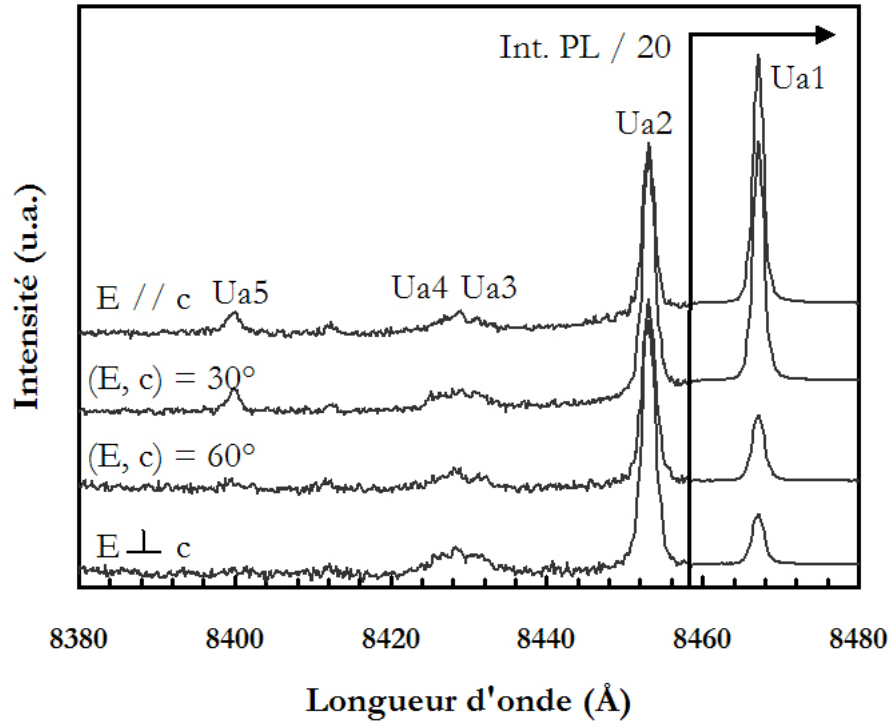
FIG. 4.4 – Position relative des niveaux Ua dans la bande interdite du cristal

4.1.1.1.2 Étude de la polarisation La polarisation des lignes Ua a été étudiée en intercalant un analyseur sur le chemin optique de l'onde diffusée. Les spectres ont été corrigés de l'effet de polarisation induit par l'orientation des réseaux du monochromateur. Il apparaît que l'émission provenant des recombinaisons Ua_1 et Ua_5 présente une polarisation particulière, orientée parallèlement à l'axe \vec{c} du cristal (voir figure 4.5).

La luminescence issue des transitions $Ua_{2,3,4}$ ne semble pas présenter de polarisation privilégiée : soit ces lignes ne sont effectivement pas polarisées, soit l'effet de polarisation est léger et celui-ci n'a pas pu être observé à cause de la faible intensité des transitions.

4.1.1.1.3 Photoluminescence résolue en temps Le temps de vie des excitons mis en jeu dans les recombinaisons Ua a été mesuré par photoluminescence résolue en temps. Le temps de vie des excitons se déduit du temps d'amortissement de la luminescence. Les mesures ont été acquises à 10K à partir de la luminescence de la ligne Ua_1 seulement (faible intensité des lignes $Ua_{2,3,4,5}$). La détection a été réalisée à l'aide d'un tube photomultiplicateur à l'arséniure de gallium (GaAs) centré à 8460Å. Le résultat de la mesure est exposé sur la figure 4.6.

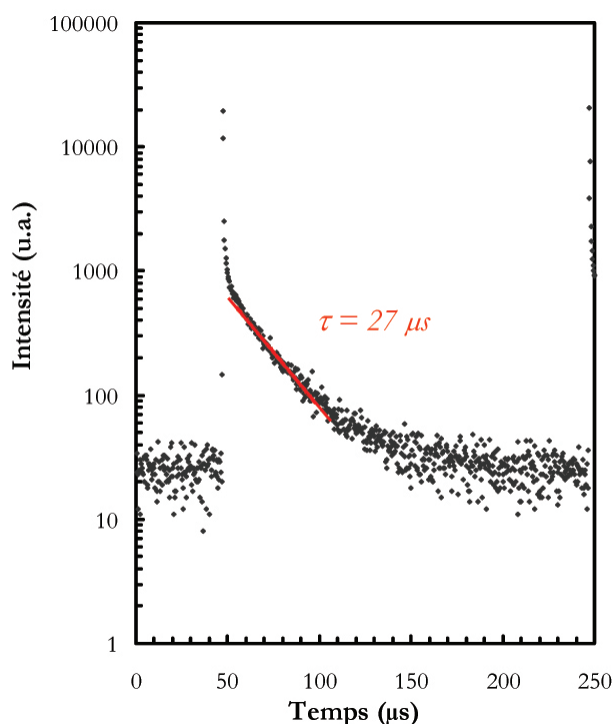
L'amortissement suit une loi exponentielle du type $\exp(-t/\tau)$ où τ est le temps de vie des excitons, avant leur recombinaison et la libération de leur énergie sous forme radiative. Le temps de vie des excitons est de l'ordre de 25 à 30 μ s, ce qui est le temps caractéristique d'une recombinaison

FIG. 4.5 – Polarisation des lignes Ua ($T=20K$)

localisée sur un défaut profond (τ est par exemple inférieur à 200ps pour la recombinaison de l'exciton lié à l'aluminium dans SiC-4H à 2K, et de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes pour la recombinaison des excitons liés à l'azote dans les mêmes conditions [177]). Par ailleurs ce temps de vie assez long est caractéristique d'un phénomène à deux particules : tout processus de type Auger impliquant la relaxation d'énergie via une troisième particule est exclu [177]. Ces résultats sont cohérents avec le modèle simple présenté dans la section précédente.

4.1.1.1.4 Spectroscopie Zeeman La spectroscopie Zeeman, ou l'application d'une perturbation magnétique pendant les mesures de photoluminescence, permet de révéler la dégénérescence éventuelle des niveaux électroniques impliqués dans les transitions Ua étudiées et de la lever. Les mesures ont été réalisées sous un champ magnétique variant de 0 à 14T, orienté successivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} du cristal. La configuration des observations et les orientations relatives des champs \vec{E} et \vec{B} par rapport à l'axe \vec{c} du cristal ont été détaillées et illustrées dans le chapitre 3 (section 3.2.3 page 90).

Il apparaît une levée de dégénérescence des lignes Ua , qui se divisent ou se décalent, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe \vec{c} (voir figure 4.7(a)). En revanche, aucune division des lignes caractéristiques n'est observée lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe \vec{c} (voir figure 4.7(b)). Ce comportement anisotrope est caractéristique d'un défaut de faible


 FIG. 4.6 – Amortissement de la luminescence de la raie Ua_1 en fonction du temps ($T=10K$)

symétrie.

Lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe \vec{c} du cristal, les lignes Ua_1 et Ua_2 se divisent chacune en deux composantes, et s'écartent légèrement l'une de l'autre à mesure que le champ magnétique est plus intense (voir figures 4.7(a) et 4.8(a)). Les lignes Ua_3 et Ua_4 divergent également, rappelant l'évolution des lignes Ua_1 et Ua_2 , mais ne se divisent pas. Leur comportement suggère un doublet dont la dégénérescence aurait été levée à champ nul sous l'influence d'un autre facteur que le champ magnétique. L'énergie séparant les composantes des raies Ua_1 , Ua_2 , ainsi que les raies Ua_3 et Ua_4 est similaire pour les trois doublets et vaut environ 3 meV à 14T (voir figure 4.8(a)). Un effet de peuplement thermique des niveaux divisés est par ailleurs observé pour une valeur donnée du champ magnétique, ce qui signifie que la levée de dégénérescence se produit à l'état initial de la recombinaison. Quant à la ligne Ua_5 , elle ne se divise pas, mais elle se décale légèrement vers les basses énergies lorsque l'intensité du champ magnétique croît ($\Delta E = 0.04\text{meV}$ à $B = 14\text{T}$). Le comportement de cette ligne est relativement surprenant au regard de celui des lignes Ua de plus basse énergie : les états excités ont en effet *a priori* la même symétrie que le niveau fondamental, et donc le même comportement que celui-ci sous l'influence d'un champ magnétique, ce qui n'est pas observé dans le cas de la ligne Ua_5 .

Lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe \vec{c} du cristal (voir figures 4.7(b) et 4.8(b)), les lignes caractéristiques ne se divisent pas ($g_{\perp} = 0$). Elles se décalent légèrement

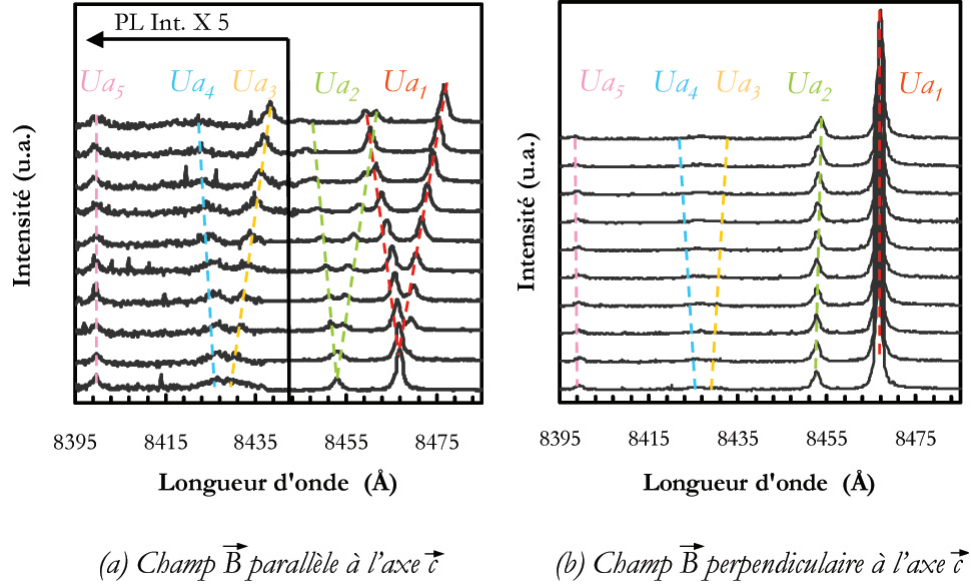


FIG. 4.7 – Luminescence des lignes Ua sous l'influence d'un champ magnétique ($T = 30\text{K}$, $0 < B < 14\text{T}$)

vers les basses énergies lorsque l'intensité du champ magnétique augmente ($\Delta E < 0.2\text{meV}$ à $B = 14\text{T}$), sauf la ligne Ua_5 , de nouveau, qui se décale vers les hautes énergies ($\Delta E \approx 0.2\text{meV}$ à $B = 14\text{T}$)(voir figure 4.8(b)). Les divisions des lignes Ua en fonction de l'intensité du champ magnétique permettent d'accéder au facteur de Landé g caractéristique de la structure électronique étudiée. Ce dernier est donné par :

$$\Delta E = \mu_B B g \Delta m \quad (4.1)$$

où ΔE est l'écart énergétique entre deux niveaux électroniques, μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ et m masse de l'électron), B est le champ magnétique appliqué à l'origine de la levée de dégénérescence, Δm est la variation du nombre quantique m .

Les valeurs de $g\Delta m$ sont précisées dans le tableau 4.2, pour les deux orientations du champ magnétique et pour chacune des raies Ua .

	$\vec{B} \parallel \vec{c}$	$\vec{B} \perp \vec{c}$
Ua_1	$g_{\parallel} \Delta m = 3.8$	$g_{\perp} \Delta m = 0$
Ua_2	$g_{\parallel} \Delta m = 3.6$	$g_{\perp} \Delta m = 0$
$Ua_3 - Ua_4$	$g_{\parallel} \Delta m = 4.2$	$g_{\perp} \Delta m = 0$
Ua_5	$g_{\parallel} \Delta m = 0$	$g_{\perp} \Delta m = 0$

TAB. 4.2 – Valeurs du facteur de Landé en fonction de la configuration expérimentale et des lignes observées (les valeurs données sont des moyennes effectuées sur les écarts en énergie relevés entre 4 et 14T).

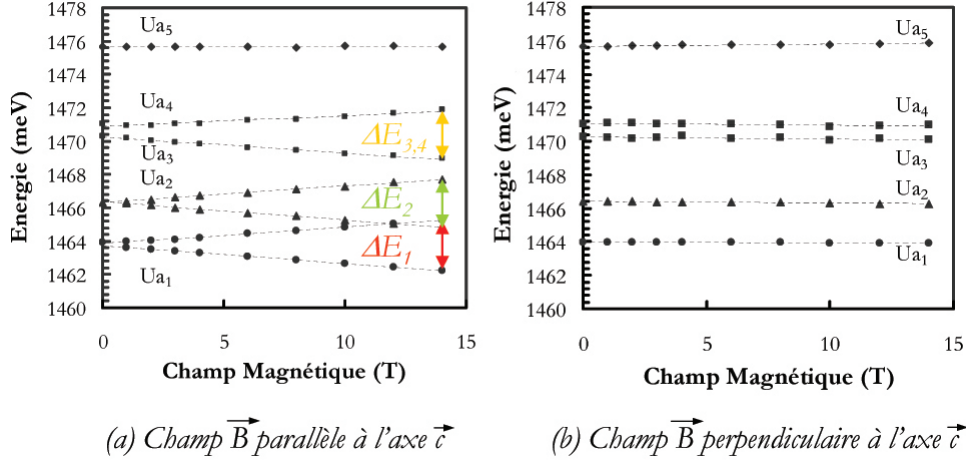


FIG. 4.8 – Division et décalage des lignes Ua en fonction du champ magnétique appliqué ($T = 30\text{K}$, $0 < B < 14\text{T}$)

Il apparaît que les valeurs de $g\Delta m$ sont comprises entre 3.5 et 4 dans la configuration parallèle. Or le facteur de Landé vaut approximativement 2 lorsque la particule mise en jeu est un électron, ce qui impose une valeur supérieure à 1 pour Δm . En prenant $\Delta m = 2$, c'est-à-dire en considérant que la dégénérescence est levée entre les états $m = +1$ et $m = -1$, le facteur de Landé varie entre 1.8 et 2.1 dans la configuration parallèle, pour les lignes $Ua_{1,2,3,4}$. Le facteur g est nul pour la ligne Ua_5 en configuration parallèle et pour toutes les lignes en configuration perpendiculaire (pas de levée de dégénérescence observée). L'anisotropie et l'amplitude du facteur g montrent que la partie orbitale des fonctions d'onde des états initiaux ne sont pas de type s (symétrie sphérique). L'état initial le plus haut en énergie ne se divise pas.

4.1.1.2 Étude du second système de raies (système b)

Le système b est exposé séparément du système a. En effet, il est assez complexe et tous les résultats n'ont pas pu prétendre à une interprétation cohérente. Cependant, il paraît intéressant de le présenter dans la mesure où il offre une structure électronique riche (voir les résultats de Zeeman), et où il illustre la difficulté de la caractérisation et de l'identification de défauts ponctuels.

4.1.1.2.1 Étude de la dépendance en température de la luminescence

Le système b est caractérisé à basse température ($T = 5\text{K}$) par deux raies : Ub_1 à 8893Å et Ub_2 à 8887Å (soit en énergie 1394.7meV et 1393.8meV respectivement). L'intensité relative de ces deux raies paraît plutôt surprenante à 5K : la raie de plus haute énergie (Ub_2) est en effet plus intense que celle de plus basse énergie (Ub_1). La distribution de population sur ces deux niveaux repose cependant sur la statistique de Boltzmann : à très basse température ($T = 2\text{K}$) la raie de plus basse énergie (Ub_1) est plus intense, et la distribution de population sur les deux niveaux s'inverse dès que la température atteint 3K (voir figure 4.9).

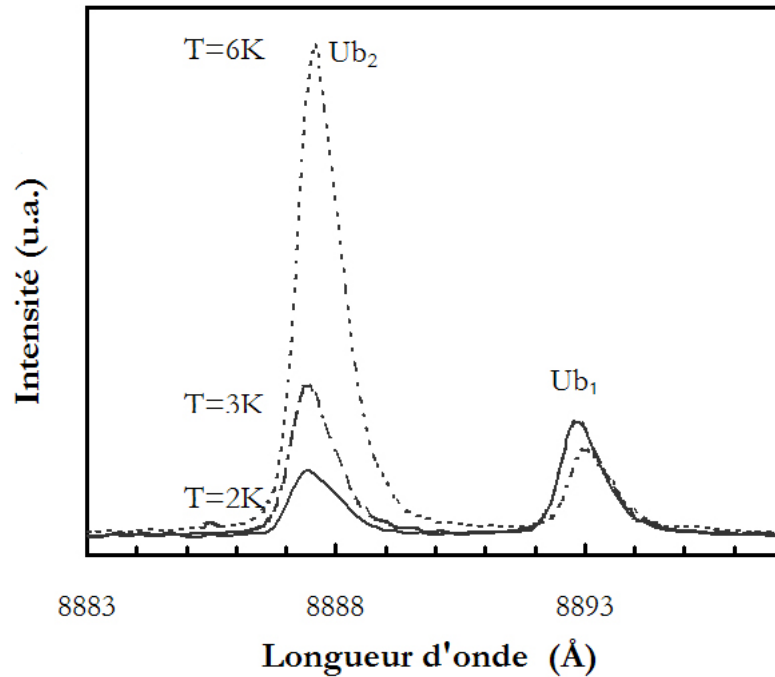


FIG. 4.9 – Inversion de population entre les niveaux Ub_1 et Ub_2 à basse température

Lorsque la température augmente, une nouvelle ligne, Uc_1 , apparaît à basse énergie à 8902Å (soit 1392.5meV). L'origine de cette transition n'est pas expliquée (une transition de plus faible énergie n'est en effet pas particulièrement favorisée lorsque l'énergie thermique augmente), et l'hypothèse la plus probable est que cette raie n'est pas caractéristique du défaut étudié. Elle ne sera pas considérée par la suite. Comme le système Ua , le système Ub possède des états excités. Lorsque la température augmente ($5K < T < 25K$), trois nouvelles transitions apparaissent : Ub_3 à $10K$ à 8879Å , Ub_4 à $18K$ à 8862Å et Ub_5 à $25K$ à 8848Å (soit respectivement 1395.9meV , 1398.6meV et 1400.3meV) (voir figure 4.10).

Simultanément, alors que les lignes $Ub_{2,3,4,5}$ gagnent en intensité, la ligne Ub_1 devient moins intense ($T \geq 10K$). Pour des températures plus élevées ($T > 30K$), les lignes s'élargissent et se superposent, avant que la luminescence ne disparaisse complètement vers $40K$.

Comme précédemment dans le système a , les recombinaisons Ub mettant en jeu des niveaux de faible énergie font place aux recombinaisons mettant en jeu des niveaux d'énergie plus élevée lorsque la température augmente : les transitions du système b sont décrites par la statistique de Boltzmann. La courbe d'Arrhénius du système b est exposée sur la figure 4.11.

L'énergie d'activation calculée à partir de la courbe est de l'ordre 54meV : elle est très similaire à celle du système a .

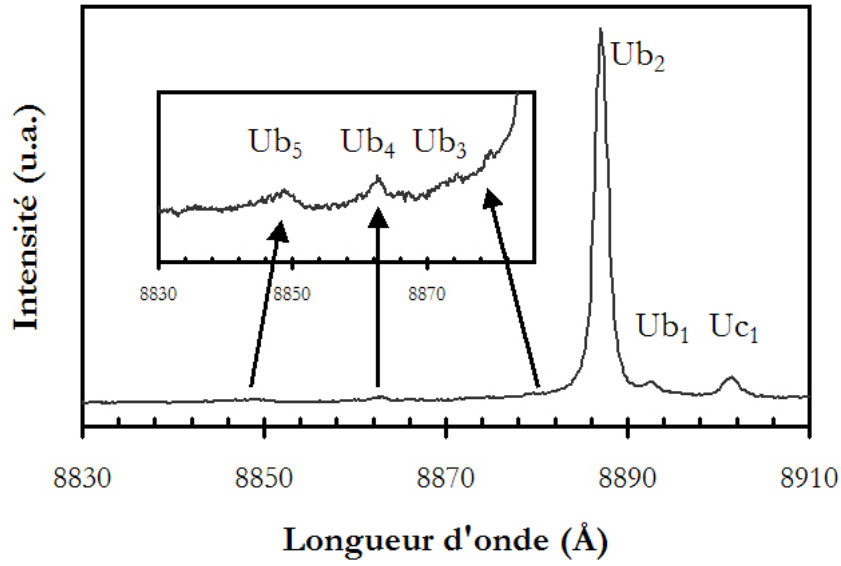


FIG. 4.10 – Etats excités du système b ($T = 27\text{K}$)

4.1.1.2.2 Étude de la polarisation Les résultats de l'étude de la polarisation (après correction de l'effet de polarisation des réseaux du monochromateur) des lignes Ub sont exposés sur la figure 4.12. Les deux raies caractéristiques du système b , Ub_1 et Ub_2 ont une polarisation privilégiée, identique pour les deux transitions : elles sont polarisées parallèlement à l'axe \vec{c} du cristal. Quant à la polarisation des états excités, ceux-ci sont trop peu intenses pour conclure sur leur

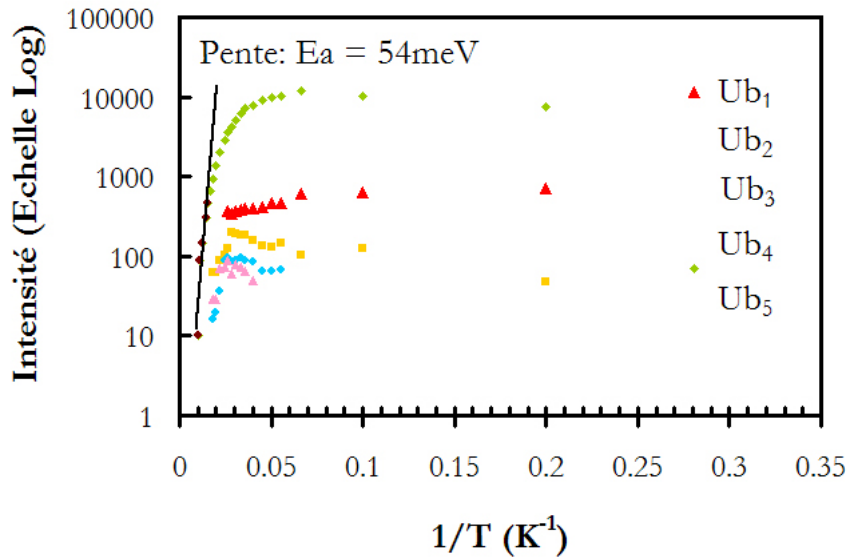


FIG. 4.11 – Courbe d'Arrhénius pour les lignes Ub entre 5K et 120K

polarisation.

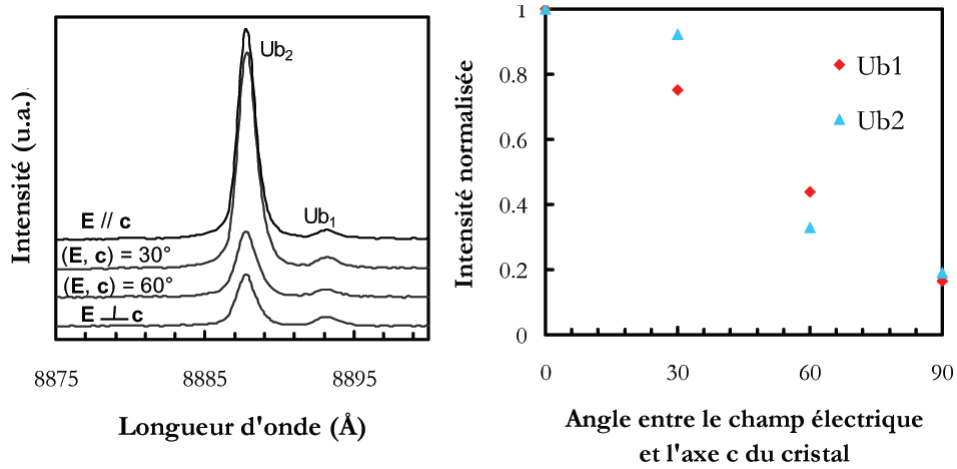


FIG. 4.12 – Polarisation des lignes Ub ($T=20K$)

4.1.1.2.3 Spectroscopie Zeeman La structure électronique à l'origine des raies Ub a été étudiée par spectroscopie Zeeman, en appliquant le champ magnétique successivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} du cristal. Les résultats sont présentés sur la figure 4.13 (l'évolution des transitions $Ub_{3,4,5}$ ne figure pas sur ces graphiques étant donnée la faible intensité de ces lignes : elles sont en effet rapidement dissimulées par l'élargissement et la superposition des raies Ub_1 et Ub_2).

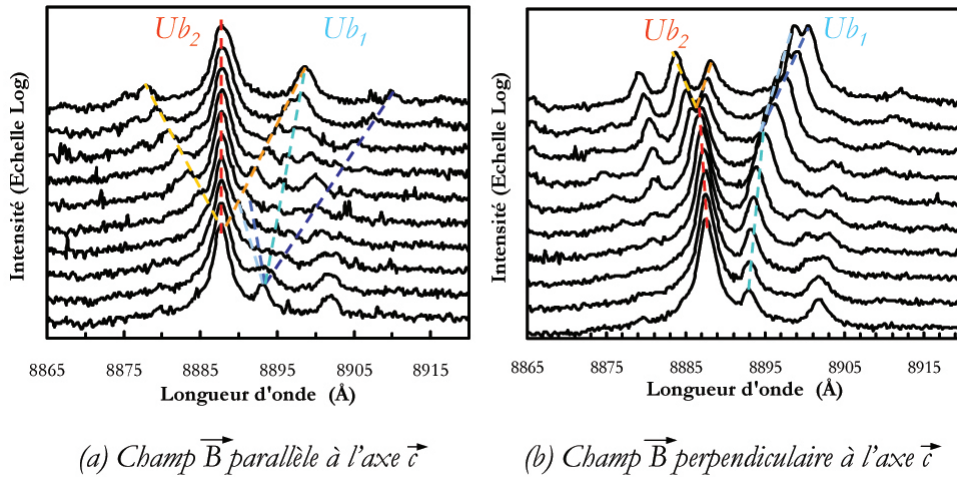


FIG. 4.13 – Luminescence des lignes Ub sous l'influence d'un champ magnétique ($T = 30K$, $0 < B < 14T$)

Les lignes Ub se subdivisent en plusieurs lignes à la fois lorsque le champ magnétique est appliqué

parallèlement à l'axe \vec{c} du cristal (voir figures 4.13(a) et 4.14(a)) et perpendiculairement à celui-ci (voir figures 4.13(b) et 4.14(b)). Cependant le nombre de composantes en lesquelles les deux lignes se divisent dépend de la configuration expérimentale. Dans le premier cas ($\vec{B} \parallel \vec{c}$), la ligne Ub_1 se divise en quatre composantes, tandis que la ligne Ub_2 se décompose en trois lignes (figures 4.13(a) et 4.14(a)). Les sept composantes sont visibles jusqu'à environ 3T puis les lignes se décalent et se superposent lorsque l'intensité du champ magnétique est plus forte. Dans la seconde configuration ($\vec{B} \perp \vec{c}$), les lignes Ub_1 et Ub_2 ne se divisent pas mais divergent l'une de l'autre. Lorsque le champ magnétique atteint 6T, les deux lignes commencent à se subdiviser en deux nouvelles lignes chacune, l'écart entre les nouvelles lignes étant cependant très faible à 14T (0.26meV pour la ligne Ub_1 et 0.69meV pour la ligne Ub_2). Ces observations corroborent celles du système a et conduisent à la même conclusion : la levée de dégénérescence des niveaux électroniques des systèmes a et b sous champ magnétique dépend fortement de l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe \vec{c} . Le défaut UD-4 est un défaut de faible symétrie.

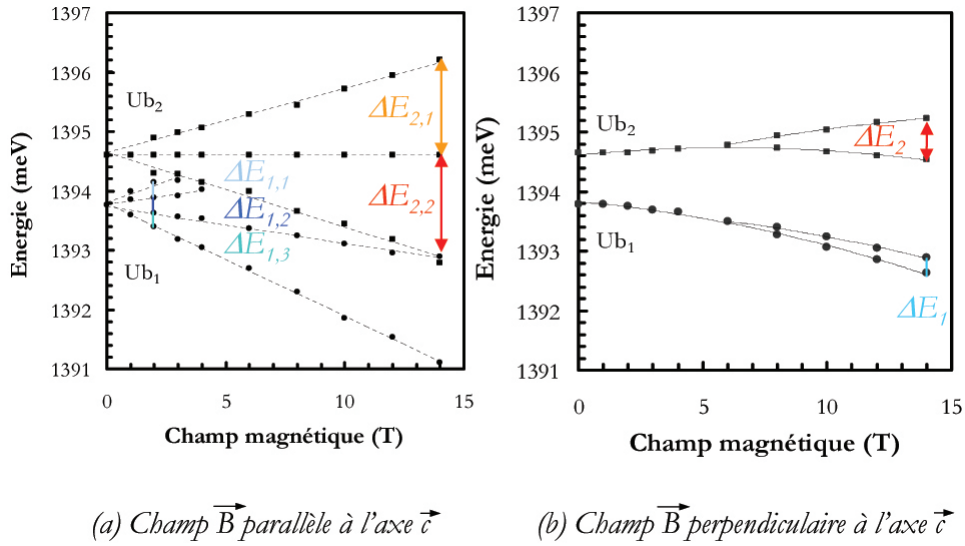


FIG. 4.14 – Division et décalage des lignes Ub en fonction du champ magnétique appliqué ($T = 30\text{K}$, $0 < B < 14\text{T}$)

Les écarts énergétiques entre les niveaux électroniques ainsi que le facteur de Landé ont été calculés pour chaque transition, entre $B = 2\text{T}$ et $B = 14\text{T}$ (lorsque les raies le permettaient). Les valeurs de $g\Delta m$ sont reportées dans le tableau 4.3. Les valeurs de $g\Delta m$ sont de l'ordre de 2 dans la configuration parallèle, ce qui correspond à la valeur attendue pour le facteur électronique de Landé (autrement dit $\Delta m = 1$). La dégénérescence des lignes Ub_1 et Ub_2 est donc levée entre les états $m = 0$ et $m = +1$, ou entre les états $m = -1$ et $m = 0$. La légère levée de dégénérescence des lignes Ub observée à fort champ dans la configuration perpendiculaire reste inexpliquée, le modèle utilisé ne permet pas de décrire correctement ce comportement. Néanmoins la réponse anisotrope du cristal confirme une nouvelle fois la faible symétrie du défaut UD-4.

	$\vec{B} \parallel \vec{c}$	$\vec{B} \perp \vec{c}$
Ub_1	$g_{\parallel} \Delta m_{1,1} = 2.16$	$g_{\perp} \Delta m_1 = 0.30$
	$g_{\parallel} \Delta m_{1,2} = 2.12$	
	$g_{\parallel} \Delta m_{1,3} = 2.07$	
Ub_2	$g_{\parallel} \Delta m_{2,1} = 2.03$	$g_{\perp} \Delta m_2 = 0.68$
	$g_{\parallel} \Delta m_{2,2} = 2.08$	

TAB. 4.3 – Valeurs du facteur de Landé en fonction de la configuration expérimentale et des lignes observées (les valeurs données sont des moyennes effectuées sur les écarts en énergie relevés entre 2 et 14T), sauf dans le cas de $g_{\parallel} \Delta m_{1,1}$, $g_{\parallel} \Delta m_{1,2}$, $g_{\perp} \Delta m_1$ et $g_{\perp} \Delta m_2$ où la plage de calcul a été réduite étant donnée la disparition des raies concernées sous l’élargissement et la superposition des raies voisines.

4.1.1.3 Conclusion

L’étude du défaut UD-4, repéré par les lignes zéro-phonon à 8460\AA (Ua_1), 8887\AA (Ub_2) et 8893\AA (Ub_1) a permis de mettre en évidence les états excités de ces deux systèmes. Ils possèdent 4 niveaux excités chacun, distribués dans une plage de 10meV au dessus du premier niveau. Les recombinaisons Ua et Ub montrent par ailleurs une polarisation privilégiée, identique pour les deux systèmes : celle-ci est parallèle à l’axe \vec{c} du cristal. L’énergie d’activation a été calculée lors de l’étude en température du défaut. Elle est de l’ordre de 55meV, et elle est identique pour les deux systèmes. Le calcul de l’énergie d’activation a par ailleurs permis d’estimer l’écart énergétique entre le niveau fondamental du défaut et la bande la plus proche, à 1.5eV, ce qui fait du défaut UD-4 un défaut profond situé au milieu de la bande interdite. Cette hypothèse a été confirmée par les mesures de temps de vie des excitons caractéristiques du défaut (système a) : celui-ci est de l’ordre de 25 à $30\mu s$. Il s’agit d’un temps de vie relativement long, caractéristique de recombinaisons localisées sur des défauts profonds. La valeur de l’énergie d’activation (55meV), relativement faible au regard de la valeur des énergies de recombinaison Ua_1 (1464meV) et Ub_1 (1394meV), suggère l’existence d’une particule faiblement liée au défaut dans son état initial, située au voisinage de l’une des bandes. Cette particule présente les mêmes caractéristiques qu’un électron situé dans un état donneur peu profond du SiC-4H tel que décrit par la théorie de la masse effective. En admettant que la particule faiblement liée soit effectivement un électron, les transitions mises en évidence correspondraient aux recombinaisons d’un électron quasi-libre (situé près de la bande de conduction) avec un trou fortement lié, dont le niveau énergétique serait situé au milieu de la bande interdite. Les cinq états initiaux de la recombinaison seraient alors le résultat de l’interaction entre l’électron quasi-libre et le trou profond, et dans l’état final de la recombinaison l’électron occuperait le site précédemment occupé par le trou. La structure électronique de ce défaut a été étudiée par spectroscopie Zeeman. Cependant alors que les systèmes a et b présentent un grand nombre de caractéristiques communes, leur structure électronique se révèle différente. Dans le système a, la dégénérescence des états électroniques est levée seulement lorsque le champ magnétique \vec{B} est parallèle à l’axe \vec{c} du cristal. Les lignes caractéristiques se divisent alors en deux composantes (sauf une), et la levée de dégénérescence est caractérisée par une variation du nombre quantique m de

2. Dans le cas du système b, la dégénérescence électronique est levée à la fois lorsque le champ magnétique est orienté parallèlement et lorsqu'il est orienté perpendiculairement à l'axe \vec{c} . Dans le premier cas, les lignes Ub_1 et Ub_2 se divisent respectivement en 4 et 3 composantes, alors que dans la configuration perpendiculaire, les deux lignes zéro-phonon ne se divisent (très légèrement) qu'à fort champ et en deux composantes seulement. Cette levée de dégénérescence est caractérisée par une variation de m de 1. Ces expériences ne permettent pas de comprendre finement la structure du défaut UD-4, mais elles mettent en évidence l'anisotropie et donc la faible symétrie de ce défaut profond. Celui-ci correspond à l'interaction entre un électron quasi-libre et un trou profond, situé en milieu de gap. L'origine du trou profond reste cependant inconnue. Il pourrait s'agir par exemple d'un état laissé vide par une impureté métallique ou un défaut intrinsèque.

4.1.2 Caractérisation du dopage de substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium

Cette section est liée à l'étude d'un autre type de défauts ponctuels : les impuretés introduites intentionnellement dans les cristaux de carbure de silicium afin de leur conférer des propriétés électroniques spécifiques, les dopants. Cette partie a pour objet de caractériser, et si possible de quantifier, le dopage dans des cristaux de carbure de silicium de polytype $4H$ par spectroscopie Raman. Il a en effet été montré dans le chapitre 2 que le mode longitudinal optique couplé phonon-plasmon (mode LOPC), observé en spectroscopie Raman, présente un profil de raie caractéristique à la fois de la densité de porteurs libres et de leur mobilité. Ces deux grandeurs peuvent être extraites *via* la fréquence plasma ω_p et le coefficient d'amortissement des plasmons Γ (voir la section 2.2.1.3.3 page 52). Le modèle théorique précédemment décrit sera testé dans cette partie afin d'en préciser la validité, et de déterminer les limites de la spectroscopie Raman comme outil d'investigation des propriétés électroniques dans les semiconducteurs polaires. L'étude est présentée pour des échantillons de carbure de silicium de polytype $4H$ de type n (dopage à l'azote) et de type p (dopage à l'aluminium). Ces échantillons ont été fournis par le *Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces* (LMI - Lyon - France) pour les couches épitaxiées de type n et de type p , et par le *Département de Science des Matériaux de l'Université d'Erlangen* (Erlangen - Allemagne) pour les substrats de type p . Le dopage des échantillons étudiés a été préalablement déterminé soit à l'aide de mesures $C(V)$ (sonde mercure) soit à l'aide de mesures SIMS (pour *Secondary Ion Mass Spectroscopy*). Les mesures $C(V)$ donnent accès à la densité de porteurs libres, tandis que les mesures SIMS fournissent la concentration de dopants. La spectroscopie Raman, quant à elle, permet d'extraire la densité de porteurs libres d'un cristal polaire. Dans cette étude, les notions de *dopants* et de *densité de porteurs libres* seront assimilées, bien qu'elles recouvrent en réalité des significations différentes. En d'autres termes, cette étude sous-entend que tous les dopants sont ionisés à température ambiante (ce qui ne correspond pas à la réalité dans les semiconducteurs à large bande interdite).

4.1.2.1 Étude du dopage de type n

La figure 4.15 présente le profil de raie du mode LOPC obtenu en spectroscopie Raman pour des échantillons affichant un dopage compris entre $4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ et $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

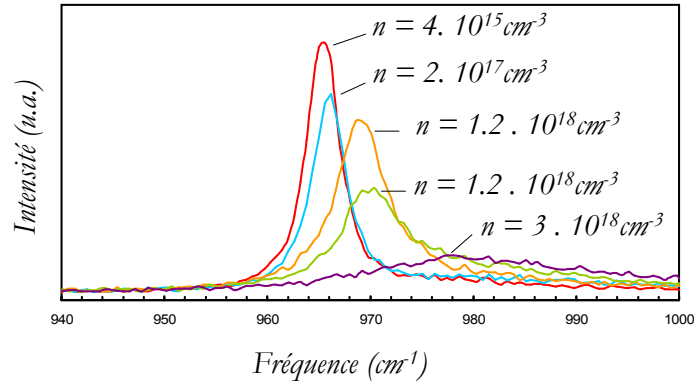


FIG. 4.15 – Profil de raie du mode en LOPC en fonction de la densité de porteurs (mesures $C(V)$) (l'intensité de la raie du mode LOPC a été normalisée par rapport à celle du mode TO)

Ces spectres montrent que la raie caractéristique du mode LOPC se déforme à mesure que le dopage des échantillons augmente : celle-ci s'élargit et glisse vers les hautes fréquences, en même temps que son intensité relative décroît. La variation en fréquence du mode LOPC avec la densité de porteurs libres montre que le mode de vibration LO, à l'origine purement élastique (phonon), se couple avec les oscillations collectives des porteurs de charge (plasmons) à mesure que la densité de porteurs libres s'accroît et devient un mode de vibration couplé de nature à la fois élastique et électromagnétique. Un décalage en fréquence de l'ordre de $5 - 6 \text{cm}^{-1}$ est ainsi observé pour une variation de dopage d'une décade, entre $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (voir figure 4.16).

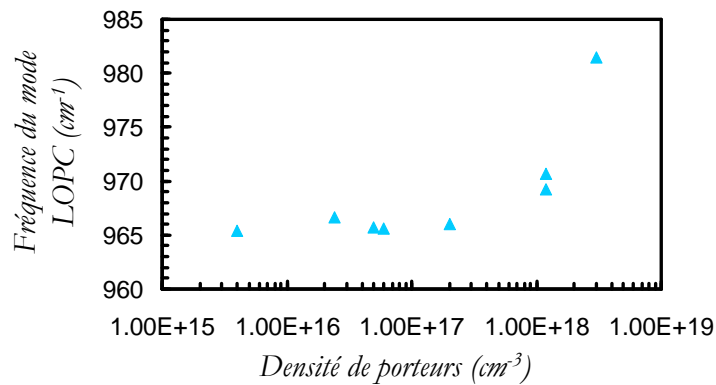


FIG. 4.16 – Décalage en fréquence du mode LOPC en fonction du dopage des échantillons étudiés

En revanche, en deçà de 10^{17}cm^{-3} , la fréquence du mode LOPC se décale très peu (0.6cm^{-1} pour un dopage compris entre 10^{15}cm^{-3} et 10^{17}cm^{-3}), comme l'illustre la figure 4.16. Il est à noter

qu'en parallèle, aucune variation significative de la fréquence du mode TO en fonction de la densité de porteurs libres n'a été observée (fréquence du mode TO à $777 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$).

Des conclusions assez similaires ont été tirées des variations en largeur et en intensité de la raie du mode LOPC (voir figures 4.17 et 4.18).

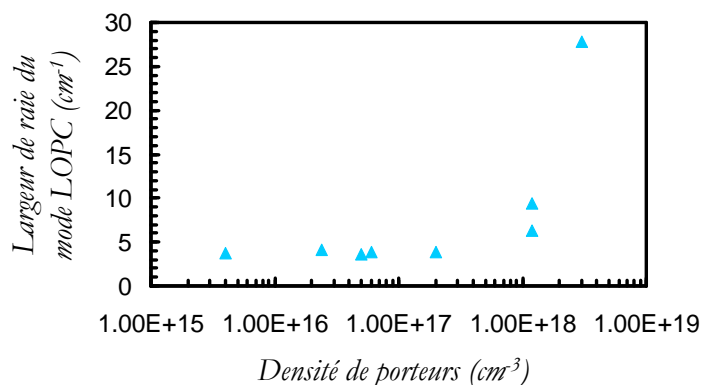


FIG. 4.17 – Élargissement de la raie du mode LOPC en fonction du dopage des échantillons étudiés

L'élargissement de la raie du mode LOPC est significatif pour un dopage compris entre quelques 10^{17} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} (élargissement d'une trentaine de cm^{-1}). De même, l'intensité relative du mode LOPC décroît rapidement à partir d'un dopage de l'ordre de quelques 10^{17} cm^{-3} .

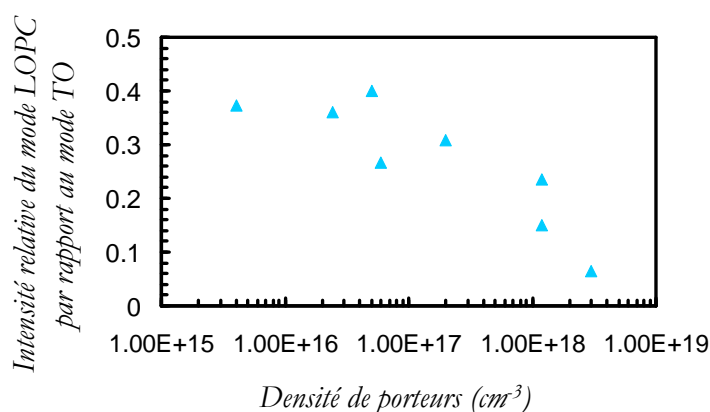


FIG. 4.18 – Intensité relative de la raie du mode LOPC en fonction du dopage des échantillons étudiés

Ces données expérimentales montrent qu'une estimation qualitative de la densité de porteurs peut être réalisée en observant le profil de la raie du mode LOPC (principalement le décalage en fréquence et l'élargissement). Il est important en revanche de noter que le mode LOPC n'est sensible à la densité de porteurs libres de façon significative qu'à partir d'un dopage n de l'ordre de quelques 10^{17} cm^{-3} .

Des informations quantitatives sur les propriétés électroniques des échantillons peuvent par

ailleurs être obtenues en modélisant le profil de raie du mode LOPC (voir section 2.2.1.3.3 page 52). Le modèle utilisé est celui de M.V. Klein [131] et G. Irmer [132], adapté au carbure de silicium :

$$I(\omega) = SA(\omega) \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] \quad (4.2)$$

où A est une fonction de ω_p et de Γ , et ε est la fonction diélectrique, dont l'expression est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \right] \quad (4.3)$$

L'accord entre modèle et expérience est relativement bon pour des densités de porteurs élevées, il est moins précis lorsque la densité de porteurs est de l'ordre de 10^{15}cm^{-3} ou 10^{16}cm^{-3} (le couplage entre phonons et plasmons étant plus faible). Ces résultats sont illustrés par la figure 4.19. Le spectre expérimental (symboles bleus) a été collecté sur un échantillon constitué d'un substrat présentant un dopage de type n de l'ordre de 4.10^{18}cm^{-3} , et d'une couche épitaxiée également de type n , dont le dopage est de l'ordre de $1.3.10^{17}\text{cm}^{-3}$. La courbe modèle (courbe bleue) a été créée en ajustant deux modèles représentant les contributions du substrat (courbe rouge) et de la couche épitaxiée (courbe verte). La figure 4.19 montre que le modèle permet de décrire correctement le profil de raie du mode LOPC pour des échantillons de type n , même si plusieurs couches sont empilées.

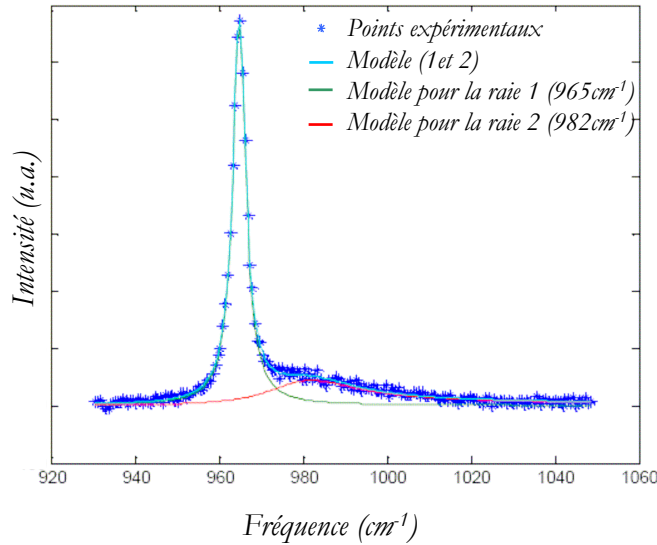
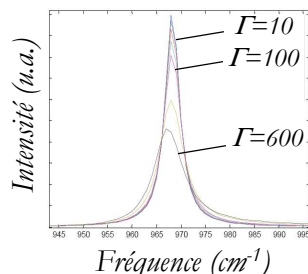


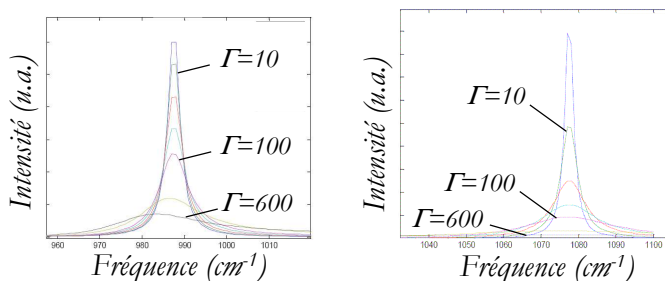
FIG. 4.19 – Modélisation du profil de raie du mode LOPC pour un échantillon constitué d'une couche de type n ($1.3.10^{17}\text{cm}^{-3}$) épitaxiée sur un substrat de type n (4.10^{18}cm^{-3}) et confrontation au spectre expérimental

Deux paramètres essentiels déterminent le profil de raie du mode LOPC : la pulsation plasma ω_p et le coefficient d'amortissement des plasmons Γ . L'effet de ces deux paramètres est illustré

sur la figure 4.20. Celle-ci présente l'évolution du profil de raie du mode LOPC en fonction de l'amortissement des plasmons, pour différentes valeurs de ω_p correspondant à des densités de porteurs libres comprises entre quelques 10^{17}cm^{-3} et quelques 10^{19}cm^{-3} .



(a) $\omega_p = 150\text{cm}^{-1}$ (soit $n=8.2.10^{17}$)



(b) $\omega_p = 350\text{cm}^{-1}$ (soit $n=4.4.10^{18}$) (c) $\omega_p = 700\text{cm}^{-1}$ (soit $n=1.8.10^{19}$)

FIG. 4.20 – Influence de la pulsation plasma ω_p et du coefficient d'amortissement des plasmons Γ sur le profil de raie du mode LOPC

Cette figure montre que le profil de raie du mode couplé a tendance à se décaler vers les hautes fréquences à mesure que la pulsation plasma (ou la densité de porteurs libres) augmente, et qu'il a tendance à s'élargir et à se décaler vers les basses fréquences lorsque le coefficient d'amortissement des plasmons (c'est-à-dire l'inverse de la durée de vie ou de la mobilité des porteurs) augmente. Ces observations doivent cependant être nuancées. Pour de faibles valeurs de la pulsation plasma (cas (a) de la figure 4.20), le coefficient d'amortissement des plasmons n'a que très peu d'influence sur le profil de raie. En d'autres termes, la densité de porteurs libres du cristal peut directement être estimée à partir du décalage en fréquence du profil de raie. Par contre, pour des valeurs plus élevées de ω_p , le profil de raie dépend à la fois de la pulsation plasma et du coefficient d'amortissement des plasmons : en toute rigueur, la densité de porteurs libres ne peut pas être directement estimée à partir du décalage en fréquence du profil de raie, et une analyse du profil à l'aide des modèles présentés est nécessaire.

Le modèle de M.V. Klein et G. Irmer permet ainsi d'extraire la densité de porteurs libres à

partir de la pulsation plasma dont l'expression est donnée par (voir chapitre 2.2.1.3.3 page 52 pour la valeur numérique des paramètres utilisés) :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m^*}} \quad (4.4)$$

La figure 4.21 permet de confronter la densité de porteurs libres calculée à celle qui a été mesurée expérimentalement (mesure $C(V)$). Les valeurs issues de la modélisation présentent un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales dans la gamme $10^{17} - 10^{19} \text{cm}^{-3}$. L'écart entre modèle et expérience est toutefois plus important en ce qui concerne le calcul de la mobilité des porteurs (il n'est pas rare d'obtenir un facteur 2 ou 3 entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées).

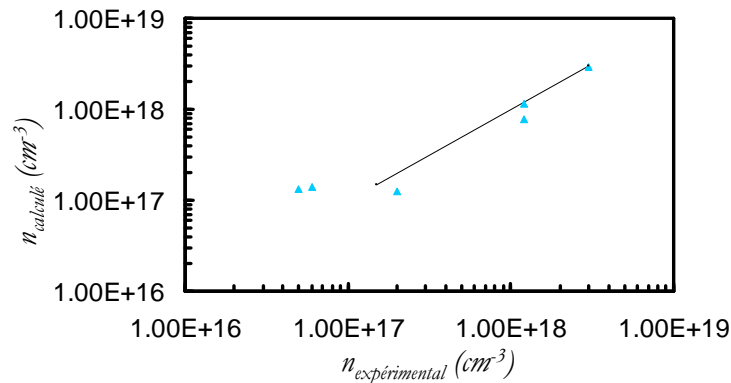


FIG. 4.21 – Densité de porteurs calculée en fonction de la densité de porteurs mesurée - La droite représente la corrélation 1 :1 entre les deux grandeurs.

Ces courbes mettent une nouvelle fois en évidence la nature élastique de l'onde couplée pour un dopage inférieur à quelques 10^{17}cm^{-3} (le mécanisme de diffusion est dominé par les phonons), et la nature "électromagnétique" de celle-ci pour un dopage plus élevé (le mécanisme de diffusion est alors dominé par les plasmons). Ces évolutions, ici décrites à partir de peu de points, sont néanmoins en accord avec celles de la littérature, en terme de densité de porteurs et de mobilité calculées. Il est toutefois à noter que les mobilités calculées ici sont 2 à 3 fois supérieures à celles reportées par H.Harima *et al.* et Götz *et al.* [87,106].

4.1.2.2 Étude du dopage de type p

4.1.2.2.1 Étude du profil de raie du mode LOPC La figure 4.22 présente quelques spectres caractéristiques d'échantillons de type p dont le dopage varie entre $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et $5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

Un élément frappant mis en évidence par ces spectres, par rapport au cas des échantillons de type n , est l'absence de variation significative de la fréquence du mode LOPC avec la densité de porteurs entre 10^{16}cm^{-3} et 10^{19}cm^{-3} (voir figure 4.22). Un relevé précis de la fréquence du mode LOPC en fonction de la densité de porteurs montre en effet que cette dernière varie très peu avec

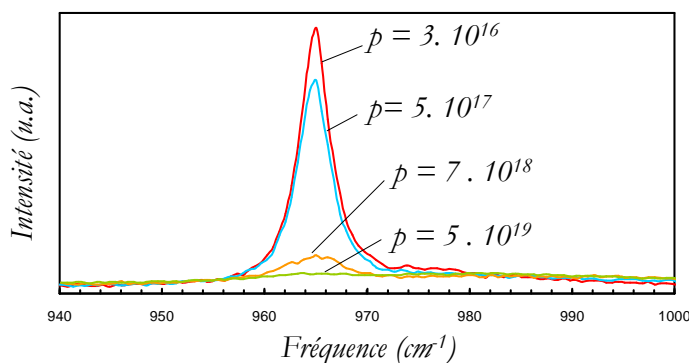


FIG. 4.22 – Profil de raie du mode en LOPC en fonction de la densité de porteurs mesurée par sonde mercure (l'intensité de la raie du mode LOPC a été normalisée par rapport à celle du mode TO)

la densité de porteurs libres dans la gamme 10^{16}cm^{-3} - 10^{18}cm^{-3} , et présente une légère tendance au glissement vers les basses fréquences au delà de quelques 10^{18}cm^{-3} (voir figure 4.16).

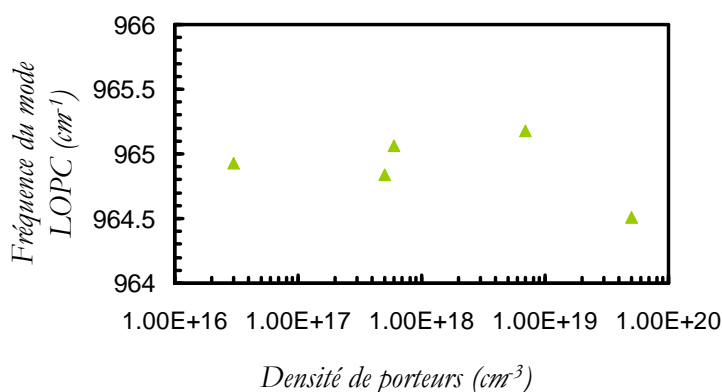


FIG. 4.23 – Décalage en fréquence du mode LOPC en fonction du dopage des échantillons étudiés

En revanche, les mêmes observations que sur les échantillons de type n peuvent être faites sur les échantillons de type p en ce qui concerne la largeur de raie du mode LOPC et son intensité relative : à mesure que la densité de porteurs augmente, la raie du mode LOPC s'élargit et son intensité décroît fortement (voir figures 4.24 et 4.25), jusqu'à s'éteindre complètement pour une densité de porteurs de l'ordre 10^{20}cm^{-3} .

L'élargissement de la raie du mode LOPC est de l'ordre d'une quinzaine de cm^{-1} pour un dopage compris entre $5 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$ et $5 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ alors qu'il est de l'ordre du double pour la même gamme de dopage, dans le cas d'échantillons de type n (voir figure 4.24). La sensibilité du mode LOPC en terme d'élargissement de raie et d'intensité est négligeable en dessous d'un dopage de type p de quelques 10^{17}cm^{-3} .

Ces données expérimentales montrent qu'une estimation qualitative de la densité de porteurs libres de type p est assez délicate à partir du profil de raie du mode LOPC, seul l'élargissement

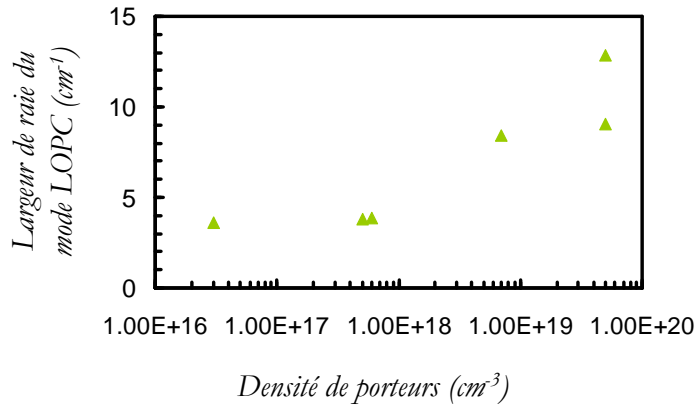


FIG. 4.24 – Élargissement de la raie du mode LOPC en fonction du dopage des échantillons étudiés

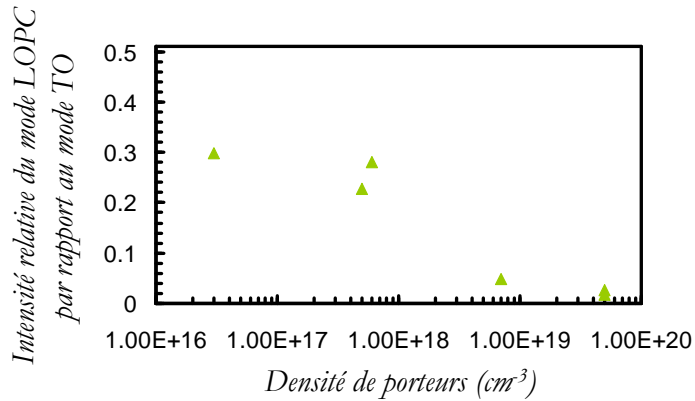


FIG. 4.25 – Intensité relative de la raie du mode LOPC en fonction du dopage des échantillons étudiés

peut être indicatif.

Dans le cas d'échantillons de type n , le couplage phonon-plasmon à l'origine de la raie et du mode LOPC, et tel que décrit par M.V. Klein et G. Irmer à travers leur modèle, permet de donner une description Raman des propriétés électroniques dans les matériaux semiconducteurs polaires. Un bon accord est obtenu entre les mesures électriques et les mesures par spectroscopie Raman. Par contre, dans le cas d'échantillons de type p , les résultats précédents montrent que les mesures électriques et les mesures effectuées par spectroscopie Raman ne s'accordent pas. En effet, dans le cas où les électrons sont les porteurs majoritaires (dopage de type n), un seul type de porteurs est à prendre en compte et la fonction diélectrique telle que décrite par l'expression 4.3, avec un coefficient d'amortissement pour les plasmons et un coefficient d'amortissement pour les phonons, permet de décrire correctement le couplage entre phonons et plasmons. Dans le cas où les trous sont les porteurs majoritaires (dopage de type p), puisque le modèle décrivant l'évolution du profil de raie du mode LOPC en fonction de la densité de porteurs pour un dopage de type n n'est pas satisfaisant, certains paramètres de la fonction diélectrique doivent être ajustés de façon

à modéliser correctement les interactions entre phonons et plasmons. La première modification apportée à ce modèle concerne la contribution des porteurs libres. En s'inspirant des études de G. Irmer sur l'arséniure de gallium GaAs [128], deux types de porteurs seront désormais considérés : les trous lourds et les trous légers. Dans un premier temps cependant, les deux types de porteurs seront représentés par un porteur "moyen", auquel sera attribuée une masse effective arbitrairement choisie à $m^* = 2m_0$, de façon à tester la limite de validité du modèle utilisé².

La figure 4.26 représente les variations en fréquence du mode couplé LOPC calculées en fonction de la pulsation plasma ω_p (donc indirectement en fonction du dopage p), pour différents coefficients d'amortissement plasmon. ω_p est calculé à partir de l'équation 4.4 en prenant $m^* = 2m_0$ comme masse effective pour les trous.

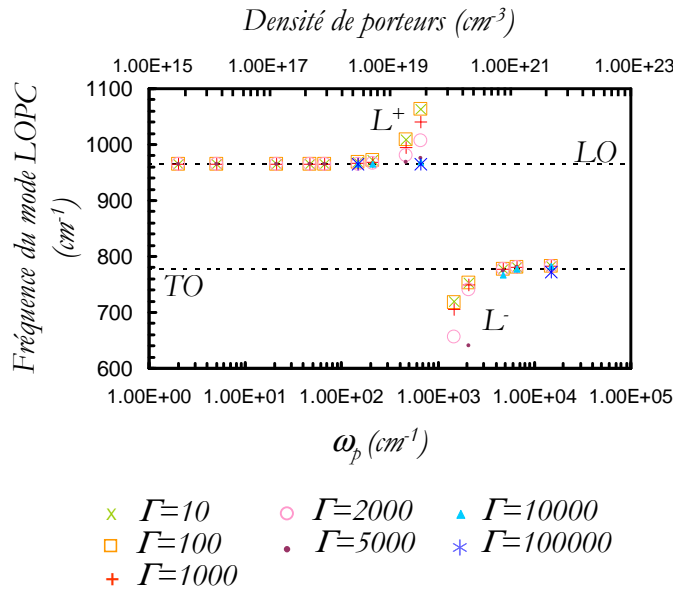


FIG. 4.26 – Fréquence du mode LOPC en fonction de la fréquence plasma (ω_p), pour différentes valeurs du coefficient d'amortissement plasmon (Γ)

Cette figure met en évidence les deux branches du mode couplé LOPC, L^+ et L^- , cette dernière n'apparaissant que pour de fortes valeurs de ω_p (soit $p \geq 5.10^{20}$). Dans les semiconducteurs à large bande interdite, tel SiC, le plasmon est en effet fortement amorti ($\omega_p < \Gamma$) et seule la branche L^+ du mode LOPC est en général visible sur les spectres Raman (ceci est vrai quelque soit la nature du dopage dans la gamme $10^{15} - 10^{20} cm^{-3}$).

Lorsque ω_p est relativement faible ($\omega_p < 100 cm^{-1}$ soit $p < quelques 10^{18} cm^{-3}$), aucune variation en fréquence du mode LOPC n'est détectée, ce qui est cohérent avec les données expérimentales. Lorsque ω_p augmente ($\omega_p > 100 cm^{-1}$ soit $p > quelques 10^{18} cm^{-3}$), un léger décalage de la fréquence du mode LOPC vers les hautes fréquences est décelé, ce qui ne correspond pas aux

²Les masses effectives des trous varient entre $m^* = 0.34m_0$ et $m^* = 3.04m_0$ en fonction de la nature des trous et de l'anisotropie du cristal [178].

observations expérimentales où une légère tendance au glissement du mode LOPC vers les basses fréquences a été notée. Ce décalage vers les hautes fréquences induit par la valeur importante de ω_p peut être compensé en imposant un fort coefficient d'amortissement plasmon ($\Gamma \geq 10000\text{cm}^{-1}$) : dans ce cas la fréquence du mode LOPC ne varie pas avec la densité de porteurs.

Le modèle simple utilisé ici est directement adapté du modèle utilisé pour le dopage n en ne considérant qu'un seul type de porteurs p , de masse effective $m^* = 2m_0$. Les courbes de la figure 4.26 montrent qu'il ne peut pas être validé dans le cas du dopage p . En effet, le calcul montre que le mode LOPC ne présente guère de tendance au décalage vers les basses fréquences pour des valeurs importantes de ω_p . Par ailleurs, ces calculs montrent que le profil de raie calculé le plus fidèle au profil expérimental nécessite l'application d'un coefficient d'amortissement plasmon d'au moins 10000cm^{-1} , ce qui correspond à des valeurs de mobilité des porteurs extrêmement faibles (de l'ordre de $0.3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). La fonction diélectrique doit donc être réécrite en tenant compte non seulement des différents types de porteurs p existant au sein des bandes de valence (trous lourds et trous légers), mais également des transitions inter et intrabandes qui en résultent. Les expériences menées par G. Irmer *et al.* [128] sur de l'arséniure de gallium de type p (GaAs :Zn) montrent un bon accord entre modèle et expérience lorsque les contributions des trous lourds, des trous légers ainsi que des transitions inter et intrabandes sont prises en compte dans l'expression de la fonction diélectrique.

Pour le moment, la détermination de la densité de porteurs libres dans un cristal de carbure de silicium de type p est réalisée de manière empirique, en utilisant les variations en largeur du mode couplé en fonction du dopage (voir figure 4.27). Ce modèle empirique a été proposé par R. Müller *et al.* [179] au cours d'une collaboration avec l'Université d'Erlangen. Il a été établi à l'aide de substrats de SiC de polytype 6H de type p .

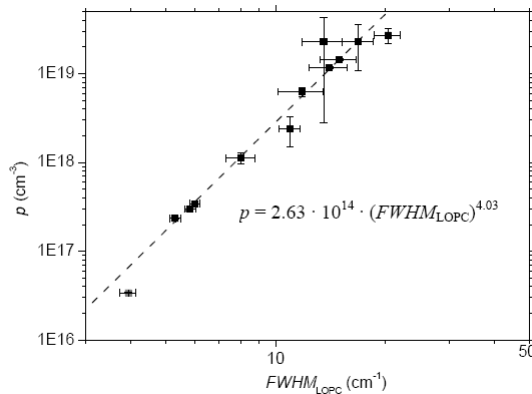


FIG. 4.27 – Détermination de la densité de porteurs (trous) en fonction de l'élargissement de la raie caractéristique du mode LOPC [179]

En deçà de 10^{18}cm^{-3} , la densité de porteurs libres peut être estimée avec une précision de 10 à 15% ; la précision est de l'ordre de 50% pour une densité de porteurs supérieure à 10^{19}cm^{-3} . Cet accroissement de l'erreur relative provient de la faiblesse du signal LOPC par rapport au bruit de

la mesure.

4.1.2.2.2 Étude à basses fréquences La section précédente a montré que le mode couplé LOPC n'est pas suffisamment sensible à la densité de porteurs libres dans les matériaux de type p pour pouvoir en analyser le profil de raie et en extraire les caractéristiques électroniques. Les spectres Raman collectés sur des échantillons de type p présentent néanmoins des éléments particuliers à basses fréquences qui permettent une analyse qualitative de leurs propriétés électroniques. La figure 4.28 présente la partie basses fréquences des spectres Raman collectés sur les mêmes échantillons que ceux utilisés dans la partie précédente.

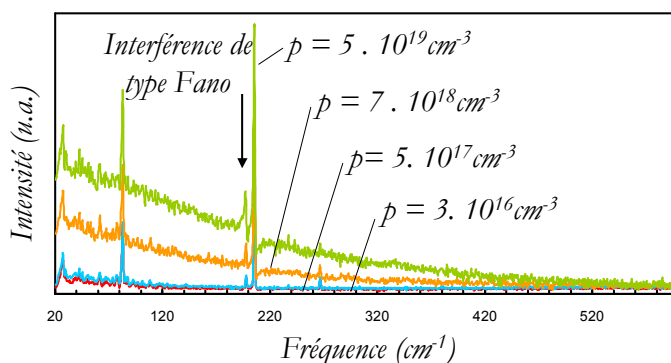
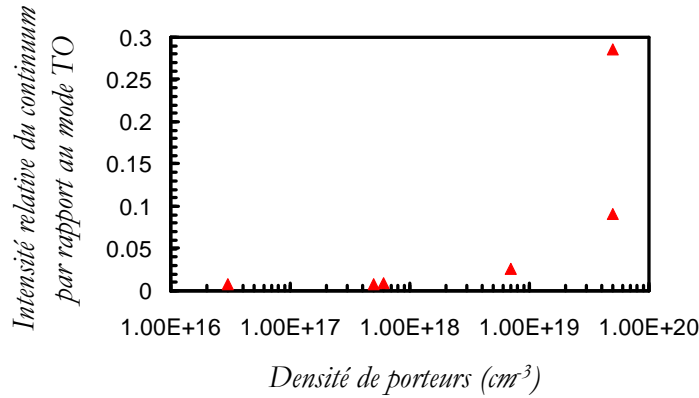


FIG. 4.28 – Partie basses fréquences de spectres Raman collectés sur des échantillons de type p présentant des densités de porteurs comprises entre 3.10^{16}cm^{-3} et 5.10^{19}cm^{-3}

Deux éléments caractéristiques apparaissent sur ces spectres : un fond de diffusion continu entre 20 et 1000cm^{-1} , suivi d'un motif interférentiel de type Fano (voir figure 4.28). Le fond continu correspond à un continuum d'états électroniques (transitions intra et interbandes des trous) dont l'intensité varie de façon significative avec la densité de porteurs. L'intensité du continuum représente en effet moins de 1% du signal du mode TO pour un dopage variant entre 3.10^{16}cm^{-3} et 6.10^{17}cm^{-3} , alors qu'elle représente presque un tiers de l'intensité de la raie du mode TO pour un dopage de 5.10^{19}cm^{-3} . La variation en intensité de ce continuum, mesurée à 170cm^{-1} et rapportée à l'intensité de la raie du mode TO à 777cm^{-1} , est représentée sur la figure 4.29 en fonction de la densité de porteurs. Étant donnée son amplitude, la variation d'intensité du continuum en fonction de la densité de porteurs peut être utilisée pour évaluer qualitativement le dopage au sein d'échantillons de type p .

Par ailleurs, les raies de fréquences 196 , 204 et 266cm^{-1} présentent un profil de raie distordu pour de forts dopages : les raies s'élargissent, se décalent en fréquence et deviennent asymétriques à mesure que la densité de porteurs augmente. Ce phénomène est dû aux interférences de type Fano, interférences qui se produisent entre le continuum d'états électroniques (transitions de trous) et les états discrets des phonons de type TA. Le phénomène est surtout visible pour les raies à 196 et 204cm^{-1} sur les spectres de la figure 4.28. Le profil $I(\omega)$ de ces raies distordues peut être décrit


 FIG. 4.29 – Intensité relative du continuum par rapport au mode TO (777cm^{-1})

par l'équation suivante :

$$I(\omega) = \frac{(q + \beta)^2}{1 + \beta^2} \quad (4.5)$$

où q est le paramètre d'asymétrie, et β est un paramètre sans dimension défini par :

$$\beta = \frac{(\omega - \Omega_0 - \delta\Omega)}{\eta} \quad (4.6)$$

avec ω le décalage en fréquence, Ω_0 la fréquence du phonon (sans interférence), $\delta\Omega$ le décalage en fréquence de la raie du mode de vibration, et η l'élargissement de la raie.

La raie du mode TA (204cm^{-1}) a été modélisée à l'aide de l'équation 4.5, pour les cristaux dont les spectres à basse fréquence sont présentés sur la figure 4.28. La figure 4.30 présente les variations en fréquence du mode TA (204cm^{-1}) (figure 4.30 (a)), ainsi que celles du paramètre d'asymétrie q (figure 4.30 (b)), en fonction du dopage, dans la gamme $10^{16} - 10^{21}\text{cm}^{-3}$.

Il apparaît un décalage sensible de la raie à 204cm^{-1} du mode TA avec le dopage à partir de quelques 10^{19}cm^{-3} tandis que le paramètre d'asymétrie q est sensible à partir de quelques 10^{17}cm^{-3} . Ces éléments pourraient être utilisés pour évaluer la densité de porteurs libres dans les cristaux de type p [138].

4.1.2.3 Conclusion

La spectroscopie Raman a été testée en tant qu'outil d'investigation des propriétés électroniques, à la fois dans des cristaux de type n et des cristaux de type p . Dans le cas d'un dopage de type n , le profil de raie du mode LOPC est sensible à la densité de porteurs libres à partir de quelques 10^{17}cm^{-3} , et la spectroscopie Raman peut être utilisée pour réaliser des mesures quantitatives. Les mesures effectuées sur des échantillons dont le dopage est compris entre 2.10^{17}cm^{-3} et 3.10^{18}cm^{-3} présentent un bon accord en terme d'évaluation de la densité de porteurs et de la mobilité par rapport à la littérature. Il est intéressant de remarquer par ailleurs que pour des échantillons dont le

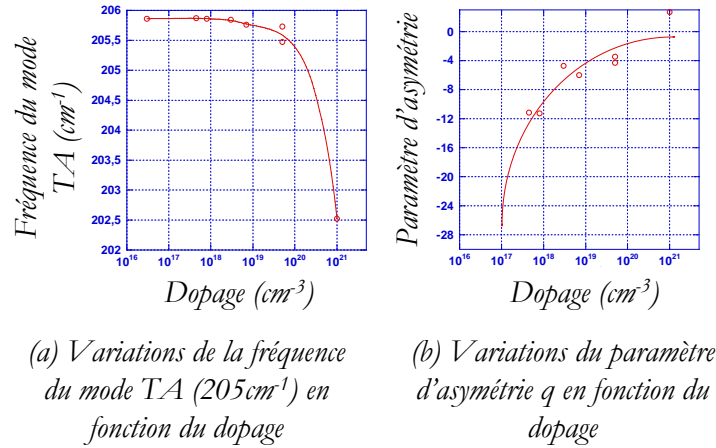


FIG. 4.30 – Évolution de la fréquence du mode TA et du paramètre d'asymétrie en fonction du dopage

dopage est inférieur à quelques 10^{17}cm^{-3} , la photoluminescence est une méthode de caractérisation adaptée à l'évaluation du dopage (comparaison des lignes zéro-phonon de l'azote et de l'exciton libre en dessous de 10^{16}cm^{-3} et comparaison de l'intensité relative des lignes P par rapport aux lignes Q entre 10^{17}cm^{-3} et 10^{18}cm^{-3} [146–149]). Dans le cas du dopage de type p , le modèle utilisé pour les cristaux de type n ne permet pas de décrire correctement le couplage entre phonons et plasmons. La fonction diélectrique doit tenir compte des contributions des différents types de porteurs (trous lourds et trous légers), ainsi que des transitions inter et intrabandes qui en résultent. Des mesures semi-quantitatives, à l'aide des variations du profil de raie du mode LOPC et des études à basse fréquence, peuvent néanmoins être réalisées pour des échantillons dont le dopage est supérieur ou égal à quelques 10^{18}cm^{-3} .

4.2 Étude en température

Cette partie est dédiée à la caractérisation en température de substrats de carbure de silicium semi-isolants et dopés (type n), par spectroscopie Raman. L'étude proposée constitue une étape préalable à la mesure de l'échauffement de dispositifs polarisés. En effet, les performances des composants à haute température ont tendance à se dégrader à mesure que la température de fonctionnement augmente [180], ce qui fait de l'échauffement des composants un paramètre critique. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas du carbure de silicium destiné à des applications à haute température. Néanmoins, la littérature offre relativement peu de données sur ce sujet. Cette partie a pour objet d'étudier l'échauffement de cristaux de carbure de silicium, de la température ambiante à 900K. Des échantillons de dopage variable (dopage estimé entre quelques 10^{16}cm^{-3} et quelques 10^{19}cm^{-3}) ont pour cela été disposés dans une cellule chauffante dont la température peut être finement ajustée, pendant leur étude par spectroscopie Raman.

4.2.1 Étude du mode TO

Les spectres collectés sur ces échantillons montrent que les profils de raies caractéristiques des modes TO et LOPC se déforment à mesure que la température s'élève. La figure 4.31 montre la variation de fréquence du mode TO en fonction de la température pour des échantillons de dopage variable.

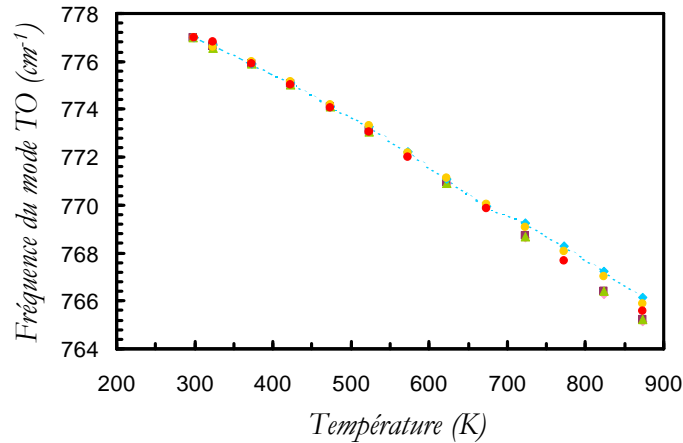


FIG. 4.31 – Évolution en température de la fréquence du mode TO pour des échantillons de dopage variable

Il apparaît d'une part que le mode TO se décale vers les basses fréquences à mesure que la température de l'échantillon augmente (décalage de 6cm^{-1} environ à 600K), et d'autre part que cette variation est indépendante du dopage de l'échantillon. En effet, les phonons caractéristiques du mode TO ne se couplent pas, dans leurs vibrations, aux porteurs libres, si bien que le profil de raie du mode TO est indépendant du dopage des échantillons. Ce décalage vers les basses fréquences du mode TO peut être représenté par une loi du type $\Delta f = aT + bT^2$ où Δf est la variation en fréquence, T la température et a et b des coefficients à déterminer. Ce décalage vers les basses fréquences s'accompagne d'un élargissement de la raie caractéristique du mode TO (2cm^{-1} à 600K) (voir figure 4.32).

Ces données présentent un bon accord avec celles de H.Harima *et al*, également établies à partir de cristaux de carbure de silicium de polytype $4H$ [181].

4.2.2 Étude du mode LOPC

La figure 4.33 présente les variations en fréquence de mode LOPC en fonction de la température.

À température ambiante, les fréquences de vibration du mode LOPC diffèrent les unes des autres en fonction de la densité de porteurs libres au sein de l'échantillon, ce qui résulte du couplage plus ou moins fort entre phonons et plasmons (voir section 4.1.2.1 page 112). Contrairement au cas du mode TO, les variations en fréquence du mode LOPC avec la température dépendent du dopage

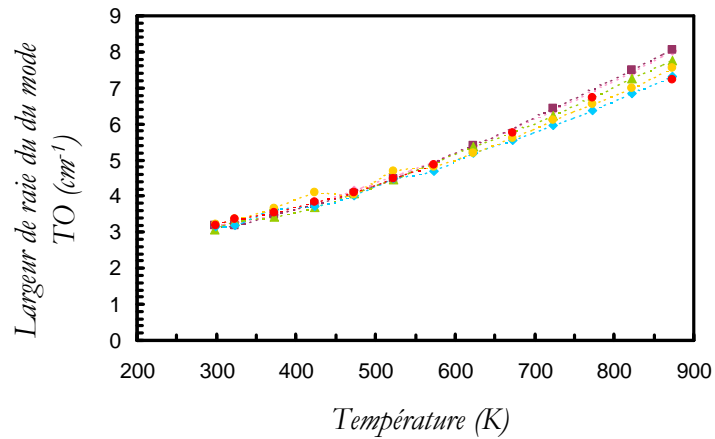


FIG. 4.32 – Évolution en température de la largeur de raie du mode TO pour des échantillons de dopage variable

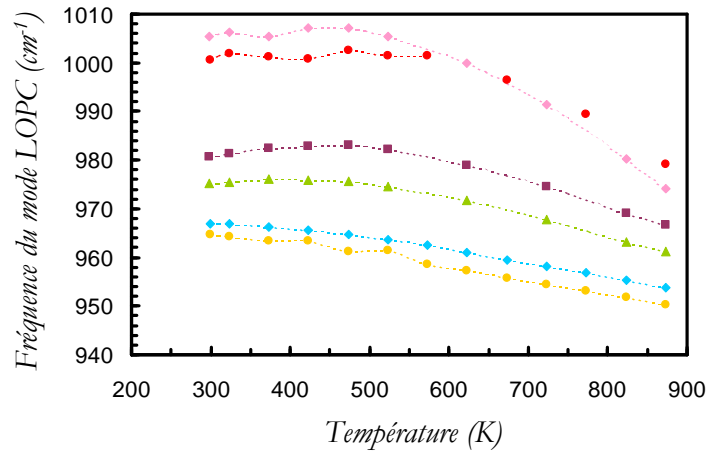


FIG. 4.33 – Évolution en température de la fréquence du mode LOPC pour des échantillons de dopage variable

de l'échantillon examiné. Deux cas doivent être distingués. Dans le cas des plus faibles dopages, la fréquence du mode LOPC décroît lorsque la température augmente, et suit globalement l'évolution en fréquence du mode TO (décalage vers les basses fréquences de l'ordre de 6cm^{-1} à 600K) : la "faible" densité de porteurs induit un couplage faible entre phonons et plasmons, si bien que le mode LOPC présente plutôt les caractéristiques d'une onde élastique, comme celle du mode TO. Dans le cas de dopages plus élevés, deux phénomènes interviennent. Dans un premier temps, la fréquence du mode LOPC a tendance à augmenter légèrement jusque vers 500K , cette évolution est d'autant plus marquée que le dopage de l'échantillon est élevé. En effet, tous les dopants ne sont pas ionisés à température ambiante et le phénomène observé correspondrait à l'ionisation des dopants. La fréquence du mode LOPC se décale ensuite vers les basses fréquences. Ce décalage

pourrait s'expliquer par une réduction de la mobilité des porteurs avec la température (autrement dit le coefficient d'amortissement des plasmons augmenterait avec la température). Ce phénomène a été rapporté par H. Harima *et al.* [181] et J. Pernot *et al.* [182]. Les variations du profil de raie du mode LOPC sont actuellement mises en équation, de façon à extraire les variations de la mobilité des porteurs libres avec la température.

4.2.3 Conclusion

Une étude en température a été menée par spectroscopie Raman sur des substrats de carbure de silicium semi-isolants et dopés (type n), essentiellement dans le but de caractériser l'échauffement de composants électroniques en fonctionnement à base de carbure de silicium (voir chapitre 5 section 5.2.2 page 178). Le mode de vibration TO se décale de façon sensible vers les basses fréquences (6cm^{-1} environ à 600K) de même que sa raie caractéristique s'élargit (2cm^{-1} à 600K). En l'absence de contraintes mécaniques et de modification chimique du cristal, les variations du profil de raie du mode TO pourront donc être relevées et appliquées à la détermination de la température du cristal étudié. Des variations du profil de raie du mode LOPC avec la température ont également été observées. Dans le cas de cristaux faiblement dopés, le mode LOPC n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport au mode TO. Par contre, dans le cas d'échantillons dopés, la modification du profil de raie du mode LOPC avec la température pourrait être reliée à la chute de la mobilité des porteurs. La mise en équation des variations du profil de raie du mode LOPC avec la température est en cours, de façon à extraire les variations de la mobilité des porteurs libres avec la température.

4.3 Étude de défauts étendus dans le carbure de silicium

Cette section a pour objectif la mise en évidence de défauts étendus dans des substrats de carbure de silicium de polytype hexagonal ($4H$ et $6H$), par spectroscopie Raman. Des substrats semi-isolants ont été étudiés dans un premier temps de façon à s'affranchir des effets liés au dopage et à pouvoir mettre en évidence les déformations induites par la présence de défauts. Ces derniers seront présentés, des défauts les plus facilement repérables (inclusions, joints de grain par exemple) aux défauts les plus fins (désorientations cristallines, dislocations par exemple). Ces derniers ont été mis en évidence grâce à l'utilisation couplée de la microscopie optique en lumière polarisée et de la spectroscopie Raman ; la caractérisation de ces défauts à l'aide de ces deux techniques n'a pas encore été rapportée dans la littérature. La cathodoluminescence a par ailleurs été conjointement utilisée avec la spectroscopie Raman lors de la caractérisation de fautes d'empilement.

4.3.1 Inclusion d'un polytype dans un autre

Les différents polytypes du carbure de silicium apparaissent à la lumière blanche (naturelle) sous des couleurs légèrement différentes, selon la nature et le taux du dopage (voir figure 4.34) :

le polytype $3C$ apparaît plutôt jaune, le polytype $4H$ est plutôt bleu-vert, tandis que le polytype $6H$ apparaît encore plus vert que le polytype $4H$.

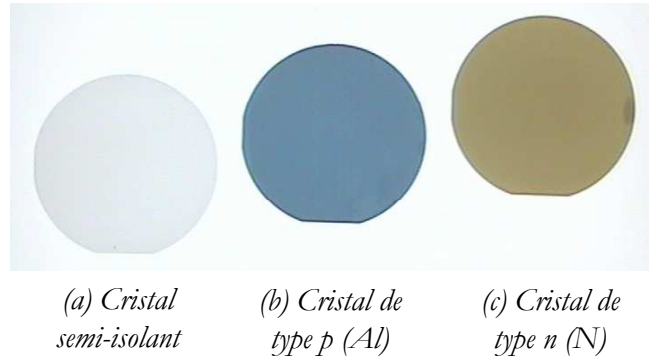


FIG. 4.34 – Substrats de polytypes $4H$ - Mise en évidence de l'influence du dopage sur la couleur des cristaux (ces cristaux ont été élaborés par la société *Norstel*).

Ces couleurs caractéristiques permettent parfois de repérer à l'oeil nu des inclusions d'un polytype dans un autre. En spectroscopie Raman, ces polytypes sont également très facilement identifiables grâce à leurs fréquences propres de vibrations (voir section 2.2.1.3.1 page 48). Les spectres présentés sur la figure 4.35 illustrent ce type d'identification. Ils ont été collectés dans un cristal de polytype $6H$, peu dopé, possédant une inclusion d'un autre polytype du carbure de silicium : le $15R$.

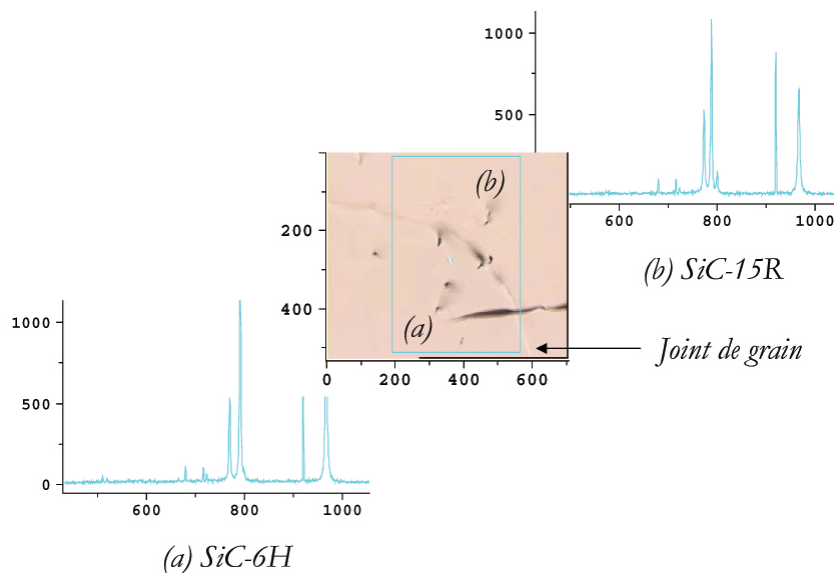


FIG. 4.35 – Juxtaposition de deux polytypes du carbure de silicium (microscope optique $\times 10$), séparés par un joint de grain

Comme établi dans la section 2.2.1.3.1 page 48 du chapitre 2, le polytype $6H$ possède deux modes propres de vibration autorisés dans la configuration d'étude, à 767 et 789cm^{-1} , alors que le polytype $15R$ en possède trois à 769 , 785 et 797cm^{-1} . La zone encadrée en bleu sur l'image au microscope optique de la figure 4.35 correspond à la zone étudiée en spectroscopie Raman. Les spectres collectés point par point dans cette zone (soit environ 8000 spectres) ont été traités comme décrit dans la section 3.1.1.3 page 79 et la figure 4.36 montre les images construites à partir des variations en fréquence du mode de vibration transverse optique autour de sa fréquence propre. La cartographie de la région encadrée en bleu permet de révéler très facilement les deux polytypes ainsi que le joint de grain qui les sépare (figure 4.36).

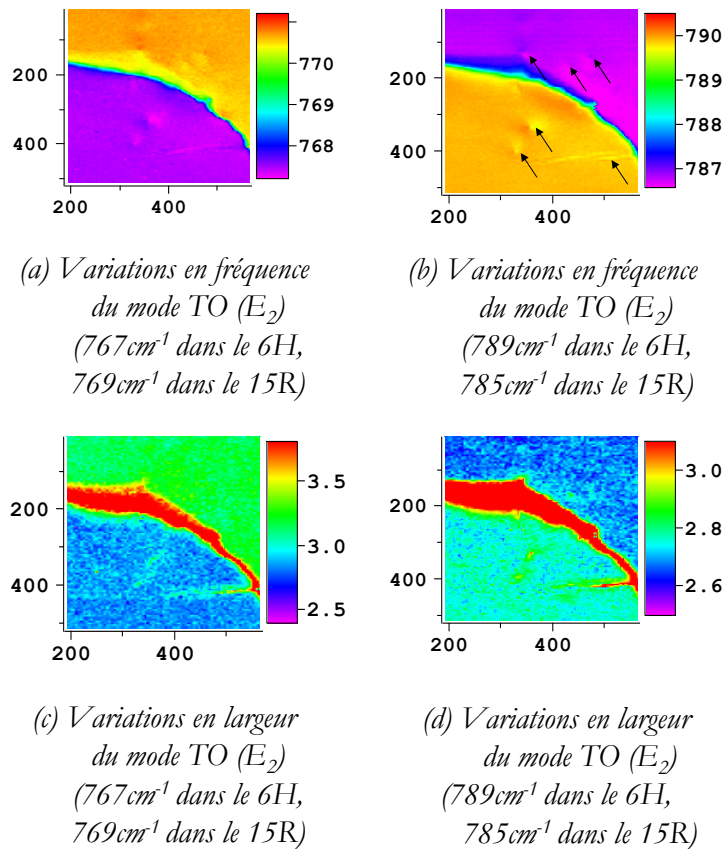


FIG. 4.36 – Cartographies en fréquence et largeur des modes de vibration transverses optiques (E_2) du $6H$ et du $15R$

Contrairement à ce qui a été observé par S. Nakashima [2], le joint de grain ne correspond pas ici à une zone particulièrement désordonnée. Il est caractérisé sur les cartographies Raman par la combinaison linéaire des spectres caractéristiques des deux polytypes (voir figure 4.37). C'est la raison pour laquelle il apparaît en rouge sur les cartographies en largeur de la figure 4.36) (artefacts de calcul). Ces images permettent de plus de mettre en évidence deux micropipes et un joint de grain (indiqués par des flèches noires sur la figure 4.36) dans la portion de $6H$, et trois micropipes

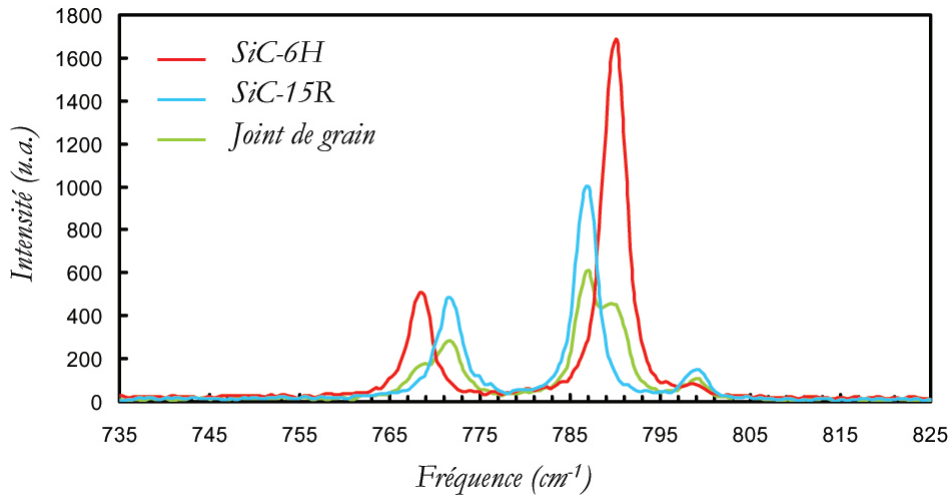


FIG. 4.37 – Spectres Raman issus des zones de 6H, 15R et du joint de grain

en bordure de joint de grain dans l'inclusion de 15R.

4.3.2 Le joint de grain

La figure 4.38 est l'image au microscope optique de deux joints de grains dans un cristal de polytype 6H peu dopé. Ces joints de grains s'étirent sur 450 à 600 μm , et ils sont connectés par une ligne correspondant à réseau de micropipes.

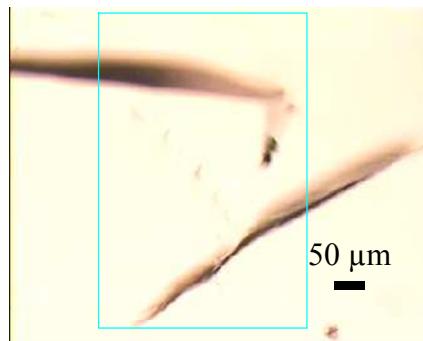
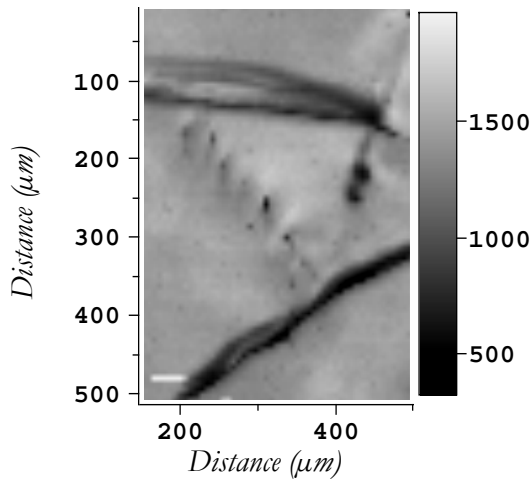


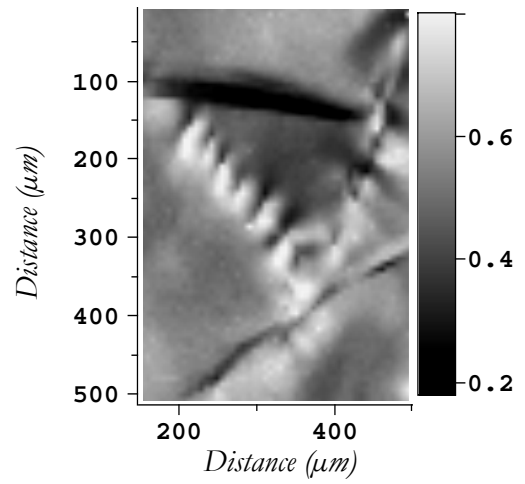
FIG. 4.38 – Image au microscope optique de joints de grain ($\times 10$)

L'analyse de la région encadrée en bleu par spectroscopie Raman, et la construction de cartographies en amplitude à partir des variations des raies caractéristiques du cristal, permettent de mettre en évidence les deux joints de grains, ainsi que le réseau de micropipes (figures 4.39 (a) et (b)).

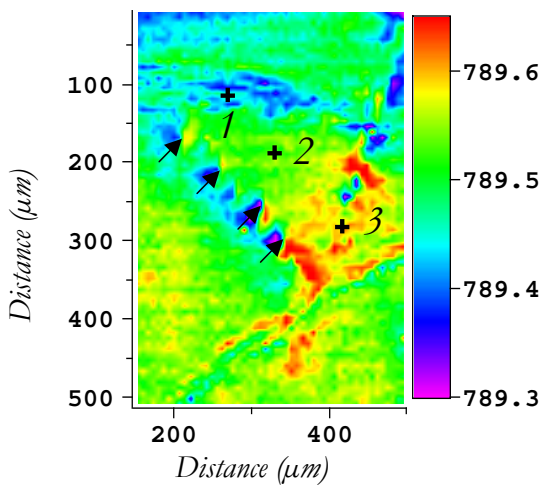
Les images correspondant aux variations en fréquence et en largeur du mode transverse optique



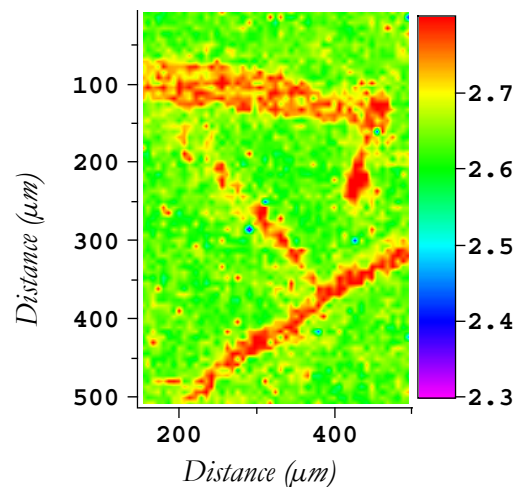
(a) Cartographie en amplitude du mode TO (E_2) à 789cm^{-1}



(b) Cartographie du rapport des amplitudes des modes TO (E_2) et LO (A_1)



(c) Cartographie en fréquence du mode transverse optique (E_2) à 789cm^{-1}



(d) Cartographie en largeur du mode transverse optique (E_2) à 789cm^{-1}

FIG. 4.39 – Cartographies des variations en amplitude (a et b), fréquence (c) et largeur (d) des modes TO et LO

sont présentées sur les figure 4.39 (c) et (d). Les micropipes, mises en évidence par leurs lobes caractéristiques, sont repérées sur la figure 4.39(c) par des flèches noires (variations en fréquence de $\pm 0.2\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration TO à 789cm^{-1}) (voir section 4.3.3). Les joints de grain sont également facilement repérables sur la cartographie en largeur du mode TO (voir figure 4.39 (d)) : ils correspondent à un élargissement de raie de l'ordre de 0.15cm^{-1} . Par ailleurs les perturbations cristallographiques qui règnent dans ces zones se manifestent sur les spectres de diffusion Raman par l'apparition du mode de vibration à 797cm^{-1} (figure 4.40). Ce mode de vibration est interdit dans la configuration expérimentale utilisée, et son apparition dans les zones défectueuses avec une intensité non négligeable (jusqu'à $2/3$ du signal du mode TO de symétrie E_2 à 789cm^{-1}) peut être associée à la présence de fautes d'empilement [183].

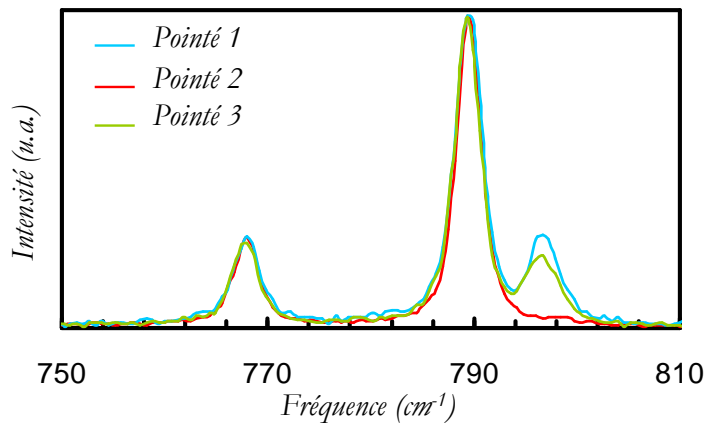


FIG. 4.40 – Spectres collectés aux points 1, 2 et 3 de la zone étudiée (voir figure 4.39(c)) (Les intensités ont été normalisées par rapport à la raie du mode TO à 789cm^{-1}).

4.3.3 Les micropipes

Les micropipes ont d'abord été étudiées sur des substrats de SiC semi-isolants, afin de mettre en évidence le champ de déformation qui les accompagne, puis elles ont été repérées dans des substrats dopés de type n , où des informations quantitatives en terme de densité de porteurs ont pu être extraites (voir section 4.1.2.1 page 112). Elles ont également été identifiées dans des substrats de type p . Dans ce cas, les informations extraites sur la distribution des porteurs sont qualitatives (voir section 4.1.2.2 page 116).

4.3.3.1 Champ de déformation autour d'une micropipe dans un cristal semi-isolant

La figure 4.41 montre l'image d'une micropipe d'environ 5 à $10\mu\text{m}$ de diamètre prise au microscope optique, dans un cristal de polytype $6H$ peu dopé.

La zone encadrée correspond à la zone étudiée en spectroscopie Raman et la figure 4.42 montre les cartographies en fréquence des mode TO (figure 4.42 (a)) et LO (figure 4.42 (b)). Ces images

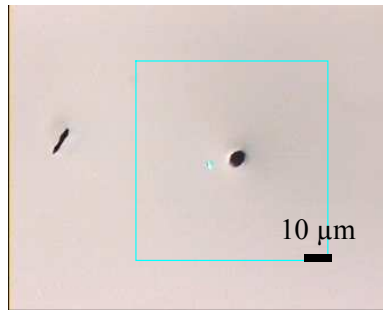


FIG. 4.41 – Micropipe observée au microscope optique ($\times 50$) dans un cristal de polytype 6H

en fréquence sont une représentation du champ de contraintes autour de la micropipe.

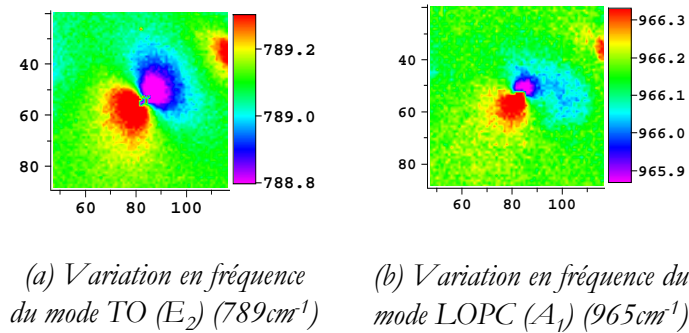


FIG. 4.42 – Champ de déformation autour d'une micropipe - Modes transverses optiques

La cartographie en fréquence du mode TO (figure 4.42 (a)) met en évidence deux lobes, l'un où la fréquence de vibration est supérieure à la fréquence propre du mode (zone en rouge et jaune) : cette zone subit une contrainte en compression ; l'autre où la fréquence de vibration est inférieure à cette fréquence propre (zone en bleu et violet) et qui correspond à une zone soumise à une contrainte en tension. Les déformations du réseau engendrées par la micropipe sont en effet assez similaires à celles que pourrait produire une dislocation coin, avec une zone où le paramètre de maille est réduit (compression) et une zone où il est étiré (tension). Cette observation confirme l'hypothèse selon laquelle le vecteur de Burgers d'une micropipe posséderait non seulement une composante "vis", mais également une composante "coin" [109]. La variation en fréquence engendrée par cette micropipe est de l'ordre de 0.6cm^{-1} . Ce décalage en fréquence s'accompagne d'un élargissement de la raie à 789cm^{-1} du mode TO, de l'ordre de 0.15 à 0.2cm^{-1} . La zone perturbée s'étale sur une vingtaine de microns autour de la micropipe. La cartographie en fréquence du mode LO (figure 4.42 (b)) montre les mêmes variations en fréquence que celle du mode TO.

4.3.3.2 Étude de micropipes dans un cristal de type p

La figure 4.43 montre un champ de micropipes repéré dans une zone défectueuse d'un cristal de polytype $4H$, fortement dopé p (figure 4.43). Les micropipes, au nombre de six, sont facilement repérables par le contraste noir qu'elles induisent à l'image.

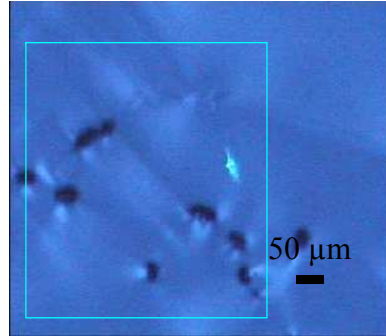


FIG. 4.43 – Champ de micropipes dans un cristal de polytype $4H$ fortement dopé p

Le traitement des spectres collectés dans la région délimitée par le cadre bleu (figure 4.43) conduit à la construction de cartographies en fréquence et en largeur des modes de vibration TO et LOPC. Celles-ci sont exposées dans la figure 4.44.

La cartographie en fréquence du mode transverse (figure 4.44(a)) permet d'identifier les micropipes grâce au champ de déformation qu'elles induisent. Autour de chaque micropipe, il est en effet possible de repérer deux lobes, l'un correspondant à une contrainte en tension (en bleu), l'autre en compression (en rouge). Les variations en fréquence générées par les micropipes sont de l'ordre de $\pm 0.35\text{cm}^{-1}$ autour de la fréquence propre de vibration du mode TO, et 0.5cm^{-1} en moyenne en terme d'élargissement de raie (voir figure 4.44(c)). Ces valeurs correspondent à des contraintes de l'ordre de quelques dizaines de MPa. L'image en fréquence fait de plus apparaître une zone comprimée en haut à droite de la zone étudiée ($+0.2\text{cm}^{-1}$ en fréquence). Les figures 4.44(b) et (d) montrent les cartographies des variations en fréquence et largeur du mode longitudinal. La cartographie en fréquence du mode LOPC est distincte de celle du mode TO. En effet sur cette cartographie, les micropipes ne sont plus repérées par leurs deux lobes caractéristiques, mais apparaissent sous forme de zones décalées vers les basses fréquences (0.75cm^{-1} en moyenne). Elles sont également caractérisées par un élargissement de la raie du mode LOPC de l'ordre de 3 à 5cm^{-1} .

Dans le cas d'un échantillon fortement dopé, le profil de raie du mode LOPC résulte du couplage avec les porteurs libres du cristal. Ses variations en fréquences ne peuvent donc plus être interprétées comme des informations structurales, elles contiennent en plus des informations sur les propriétés électroniques du cristal. Il apparaît ici (cristal de type p) que les micropipes sont des lieux riches en porteurs libres (les porteurs majoritaires étant les trous). Il a par ailleurs été observé dans des cristaux de type n , que les micropipes pouvaient correspondre à des zones de déplétion des porteurs libres, suggérant que ces défauts pourraient être des lieux privilégiés de recombinaison

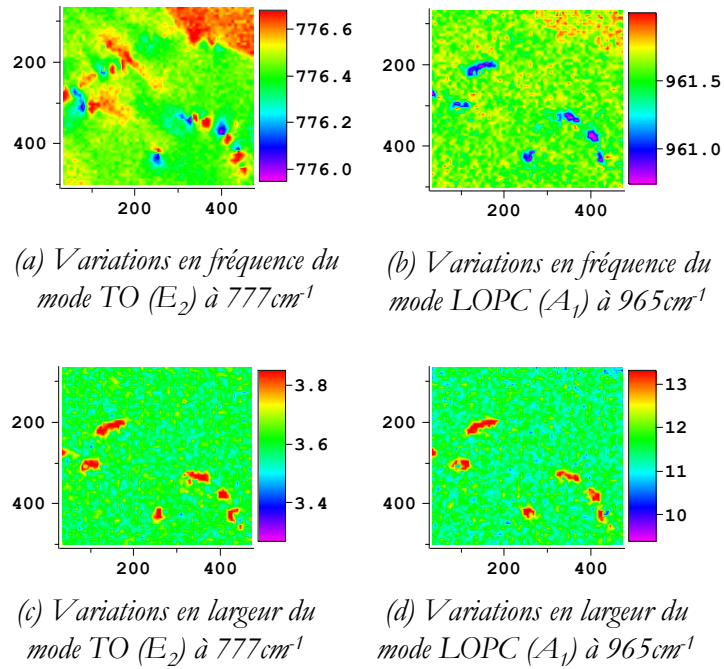


FIG. 4.44 – Cartographies des variations en fréquence et largeur des modes transverse ((a) et (c)) et longitudinal ((b) et (d)) optiques

des porteurs [184, 185].

La zone comprimée remarquée sur l'image en fréquence du mode TO est également visible sur l'image en fréquence du mode LO : elle est caractérisée par un décalage vers les hautes fréquences de 0.2cm^{-1} (figure 4.44(b)). Ce décalage en fréquence est identique à celui qui a été observé pour le mode TO ; en d'autres termes cette zone ne subit qu'une perturbation mécanique, elle n'est pas le siège d'une réorganisation locale des porteurs libres.

Les exemples traités ci-dessus illustrent les réarrangements possibles des porteurs de charge libres autour de défauts tels que les micropipes, en fonction du taux de dopage du cristal. Il a été observé que les micropipes jouent le rôle de pièges pour les porteurs dans des cristaux de type n , alors qu'elles peuvent être des lieux d'accumulation des porteurs dans le cas d'un cristal fortement dopé p .

4.3.4 Mise en évidence de zones faiblement désorientées

Le contraste (c'est-à-dire les variations de l'intensité lumineuse) des images obtenues en microscopie optique conventionnelle provient essentiellement d'un phénomène d'absorption ; c'est l'effet qui permet de repérer facilement certaines inclusions par exemple (voir en particulier "les hexagones" présentés dans la section 4.3.5.1 page 137). Certains défauts, dont les désorientations cristallines, ne sont pas visibles à l'oeil nu, ni en microscopie optique conventionnelle. En revanche, ils

peuvent parfois être mis en évidence par la microscopie optique en lumière polarisée.

La figure 4.45 présente l'image obtenue en microscopie optique conventionnelle d'une zone défectueuse d'un cristal de polytype 6H (figure 4.45 (a)), et l'image de la même zone obtenue en microscopie optique en lumière polarisée (figure 4.45 (b)). Alors que seules quelques micropipes sont visibles sur l'image en microscopie optique conventionnelle, l'image en microscopie optique polarisée révèle, outre les mêmes micropipes, les zones de déformation cristalline autour des micropipes.

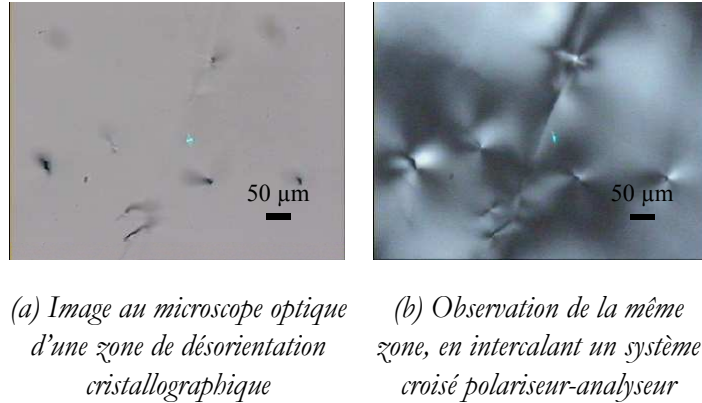


FIG. 4.45 – Images au microscope optique de zones faiblement désorientées

Le spectromètre Raman peut également être utilisé pour mettre en évidence de telles déformations. La figure 4.46 présente les variations en intensité du mode TO (figure 4.46 (a)) dans la zone présentée dans la figure 4.45, celles du rapport des intensités des modes TO et LO (figure 4.46 (b)), ainsi que les cartographies Raman en fréquence des modes TO (figure 4.46 (c)) et LO (figure 4.46 (d)).

Toutes les cartographies présentées permettent de mettre en évidence les micropipes repérées optiquement. Dans le cas étudié, les micropipes induisent un contraste de l'ordre de ± 0.15 à 0.2cm^{-1} d'après la cartographie en fréquence du mode TO (figure 4.46(c)), ce qui correspond à des contraintes (alternativement en tension et en compression) de l'ordre de quelques dizaines de MPa. Quant au mode LO, il présente des variations en fréquence semblables à celles du mode TO (figure 4.46(d)) (0.15cm^{-1}). En revanche la cartographie du rapport des intensités des modes TO et LO permet en plus de mettre en évidence les déformations de réseau telles qu'elles sont repérées en microscopie optique en lumière polarisée, avec un contraste et une résolution similaires. En effet, d'après les règles de sélection, en rétrodiffusion selon l'axe \vec{c} , le mode LO de symétrie A_1 ne peut être observé que dans la configuration précédemment appelée "parallèle" (où les polarisations des ondes électromagnétiques incidente et détectée sont parallèles entre elles), tandis que le mode de vibration TO, de symétrie E_2 peut être observé dans les configurations parallèle et perpendiculaire. Le rapport des intensités des modes TO et LO est ainsi constant d'après les règles de sélection, dans la configuration choisie (en l'occurrence la configuration parallèle). Toute variation de ce rapport (c'est-à-dire tout contraste à l'image) provient de la rupture des règles de sélection : soit l'axe \vec{c} du

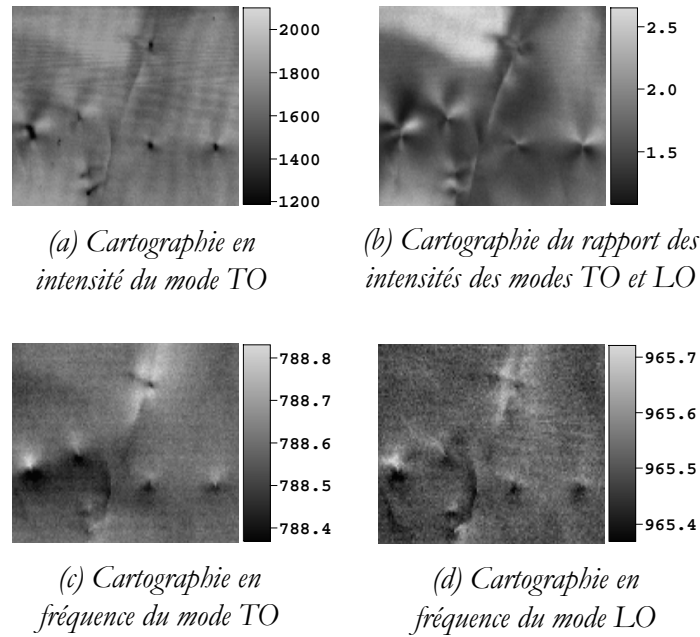


FIG. 4.46 – Cartographies Raman en intensité ((a) et (b)) et en fréquence ((c) et (d)) des modes TO et LO

cristal est localement désorienté, dans ce cas, outre ce changement d'intensité relative, les spectres doivent montrer une variation en fréquence des modes TO et LO (voir les équations 2.44 et 2.45 du chapitre 2 sur l'étude d'un cristal anisotrope); soit les axes \vec{a} et \vec{b} du plan de base ne sont plus équivalents et le cristal possède localement des propriétés de biréfringence. Le rapport des intensités des modes TO et LO est pour cette raison indicatif des déformations et désorientations du réseau cristallin. D'autres images ont été acquises en configuration perpendiculaire (c'est-à-dire en polarisation croisée) : dans ce cas, le mode LO est éteint. Cependant certaines zones du cristal étudié ont révélé une intensité non nulle du mode LO : elles correspondent à des régions où les règles de sélection sont cassées. En l'absence de variation de l'orientation de l'axe \vec{c} (pas de variation en fréquence des modes TO et LO observée), ces zones de biréfringence révèlent des déformations du réseau.

La spectroscopie Raman peut permettre de mettre en évidence des zones de faible déformation, avec une qualité similaire à celle des images de microscopie optique polarisée. Elle permet en outre d'accéder aux caractéristiques structurales et électroniques du cristal, de façon semi-quantitative.

Ceci est de nouveau illustré avec l'image (obtenue en microscopie conventionnelle), présentée sur la figure 4.47.

Celle-ci présente très peu de contraste et fait vaguement apparaître des lignes orientées suivant l'une des diagonales du rectangle bleu, qui délimite la zone investiguée en spectroscopie Raman. Les cartographies Raman en intensité et en fréquence sont présentées sur la figure 4.48.

Ces images mettent en évidence la présence de défauts induisant de faibles déformations du

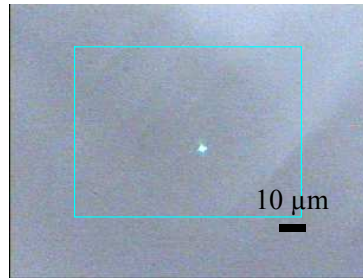


FIG. 4.47 – Image au microscope optique d’une portion d’un cristal de polytype 6H

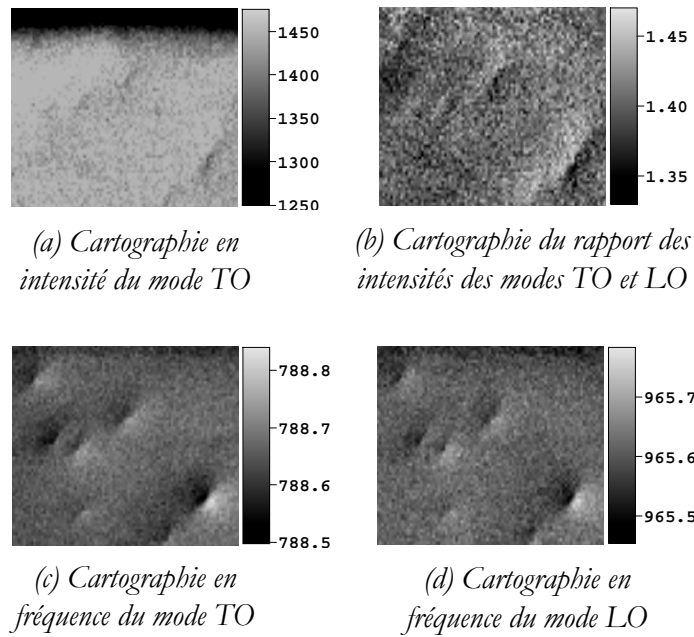


FIG. 4.48 – Cartographies Raman en intensité ((a) et (b)) et en fréquence ((c) et (d)) des modes TO et LO

réseau (les cartographies en fréquence des modes TO et LO offrent relativement peu de contraste) : ces défauts semblent être des dislocations du cristal.

Il est relativement rare de mettre en évidence de tels défauts, et ces images montrent une nouvelle fois les apports de la spectroscopie Raman dans la caractérisation de défauts structuraux.

4.3.5 Application à l’étude de défauts plus rares

4.3.5.1 Les hexagones

Des défauts, plus rares, en forme d’hexagones, de 60 à 100 μm pour le plus important, ont été repérés sur un cristal de polytype 6H peu dopé (figure 4.49). Ces défauts, visibles en microscopie

optique en transmission, présentent un contraste d'absorption. Les zones hexagonales transmettent beaucoup plus de lumière (elles apparaissent plus brillantes à l'image), et offrent la particularité de montrer des zones noires de faible étendue. L'observation à l'oeil nu révélait un cristal bleuté (dû au léger dopage de type p (Al)), présentant une zone tâchetée plus claire, qui correspond à la zone où se trouvent les hexagones.

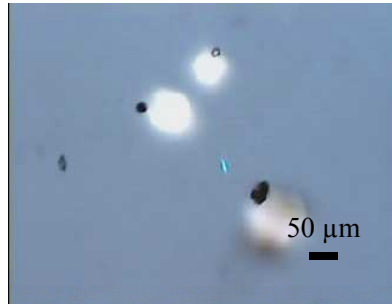


FIG. 4.49 – Défauts hexagonaux dans un cristal de polytype $6H$ (image au microscope optique en transmission)

L'analyse par spectroscopie Raman de cette zone ne révèle la présence d'aucune autre espèce, polytype ou inclusion : ces hexagones sont des régions de carbure de silicium de polytype $6H$. Par contre ils sont très aisément mis au évidence, comme le montre la figure 4.50(a) : l'intensité Raman diffusée au sein de ces défauts est multipliée par deux dans les hexagones, ce qui confirme l'hypothèse du contraste d'absorption. L'effet susceptible d'engendrer un tel contraste est en général une variation de la concentration de dopants. La figure 4.50(b) ne montre par ailleurs aucun contraste lié à la présence de déformations cristallines en dehors des hexagones, ce qui renforce une nouvelle fois l'hypothèse de variation locale de la concentration de dopants.

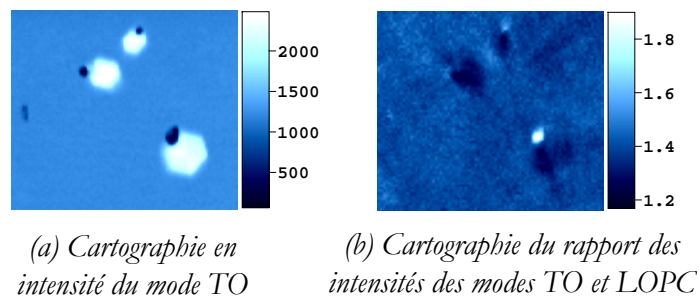


FIG. 4.50 – Cartographies Raman en intensité des modes TO et LOPC

Les cartographies Raman en fréquence et largeur, des modes TO et LOPC, qui ont été acquises sur cette zone, sont présentées sur la figure 4.51. Celles-ci mettent en évidence la présence de ces défauts hexagonaux grâce aux variations de fréquence et de largeur qu'ils induisent, à la fois pour le mode TO et pour le mode LOPC. Le mode TO voit en effet sa fréquence de vibration se décaler très

légèrement vers les hautes fréquences ($+0.1\text{cm}^{-1}$ en moyenne), tandis que la raie correspondante s'affine (-0.1cm^{-1} en moyenne) (figure 4.51(a et b)).

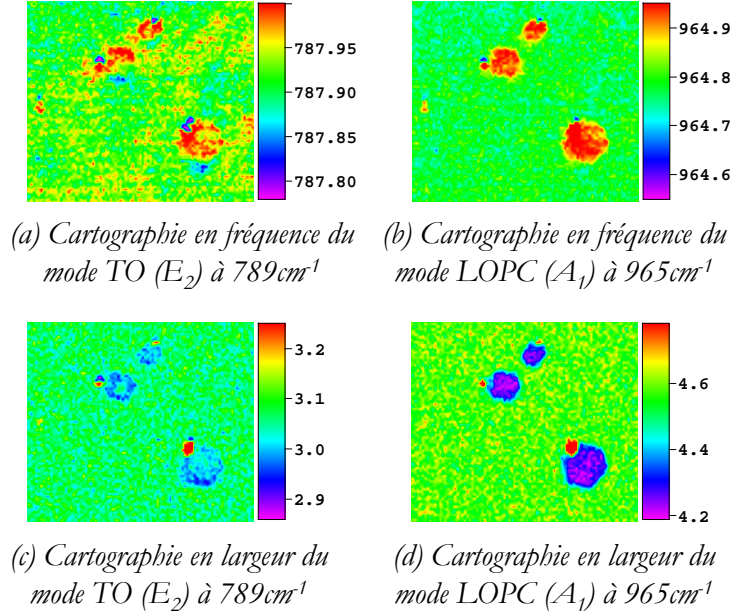


FIG. 4.51 – Cartographies en fréquence et largeur des modes TO ((a) et (c)) et LOPC ((b) et (d))

Ces décalages peuvent s'interpréter comme une très légère variation du paramètre de maille. Les variations en fréquence et largeur sont plus marquées dans le cas du mode LOPC : la raie correspondante est décalée de 0.25cm^{-1} vers les hautes fréquences et elle s'affine de 0.4cm^{-1} en moyenne (figure 4.51(c)). Le mode LOPC apporte dans ce cas des informations de nature électronique en plus des informations structurales : le décalage accru de la raie à 965cm^{-1} par rapport à la raie du mode transverse, ainsi que l'affinement plus marqué de cette raie, signifient que les hexagones correspondent à des régions moins dopées. La concentration plus faible des dopants dans les hexagones explique la transparence de ces régions à la lumière, ainsi que le léger "état de compression" par rapport au reste du cristal. Par ailleurs, l'observation sur les cartographies en fréquence des régions correspondant aux zones noires sur l'image optique révèle des lobes caractéristiques autour de ces tâches noires. Il est ainsi possible que les zones noires repérées soient des micropipes ; elles correspondraient aux zones de perturbation cristalline observées sur la cartographie en intensité 4.50 (b).

4.3.5.2 L'étoile

D'autres défauts, dont l'un en forme d'étoile à six branches, ont été observés dans des cristaux de polytype $6H$ peu dopés (type p). La figure 4.52 montre l'image du défaut prise au microscope optique en transmission.

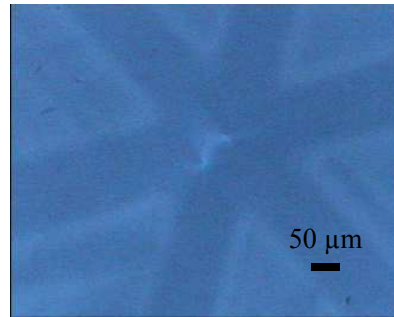


FIG. 4.52 – Image au microscope optique en transmission d'un défaut en forme d'étoile à six branches ($\times 10$)

L'imperfection cristalline est en réalité double : outre l'étoile, un défaut dont le contraste ressemble à celui de deux micropipes, est visible au centre de l'étoile. Cette zone a été analysée par spectroscopie Raman, et les cartographies des variations en intensité des modes TO et LOPC sont exposées sur la figure 4.53.

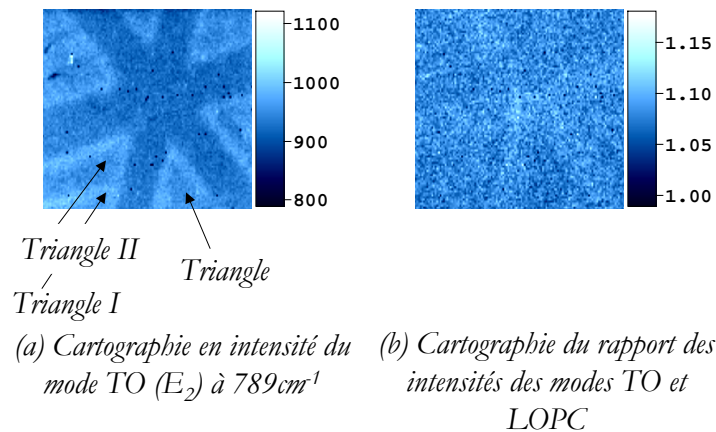


FIG. 4.53 – Cartographies des variations en intensité des modes TO et LOPC

La cartographie en intensité du mode TO (figure 4.53 (a)) est très similaire à l'image de microscopie optique (figure 4.52) : le contraste est essentiellement un contraste d'absorption. En effet, la cartographie du rapport des intensités des modes TO et LOPC est une image quasiment sans contraste (figure 4.53 (b)), l'étoile n'apparaît que très faiblement au centre de l'image. En revanche, l'analyse d'un défaut identique dans un cristal semi-isolant a permis de montrer que les branches de l'étoile correspondent à des zones riches de dislocations. Dans le cas de ce cristal de type p , il est probable que les dislocations à l'origine de ce défaut engendrent une variation locale des dopants, responsable du contraste d'absorption.

Ces cartographies montrent également des triangles, dont les côtés apparaissent en clair (figure 4.53(b)-Triangle), qui semblent s'encaster exactement entre les branches de l'étoile. D'autres

triangles sont également visibles : l'un des côtés de ces triangles est confondu avec une branche de l'étoile tandis que l'autre côté est parallèle à la branche adjacente de l'étoile (figure 4.53(b)-Triangles I et II).

La figure 4.54 présente les cartographies en fréquence et largeur des modes de vibration transverse et longitudinal.

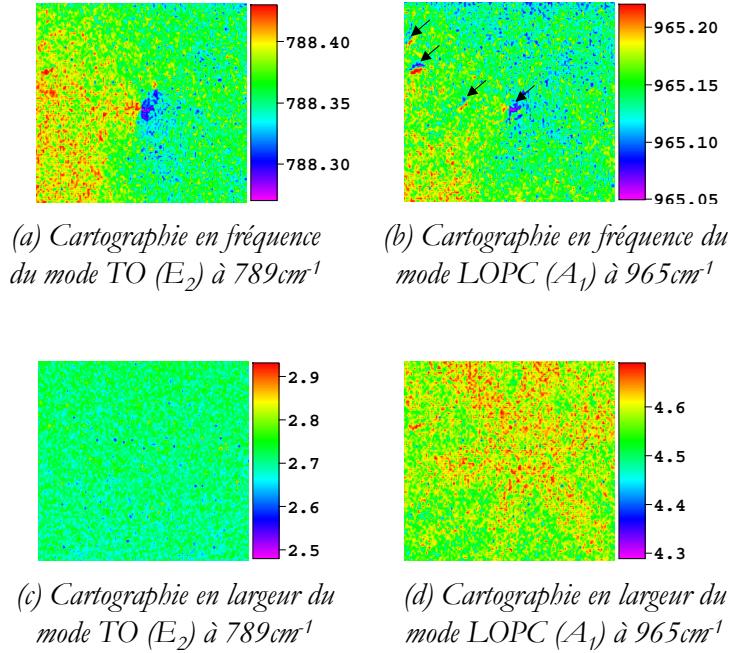


FIG. 4.54 – Cartographies des variations en fréquence et largeur (bas) des modes TO et LOPC

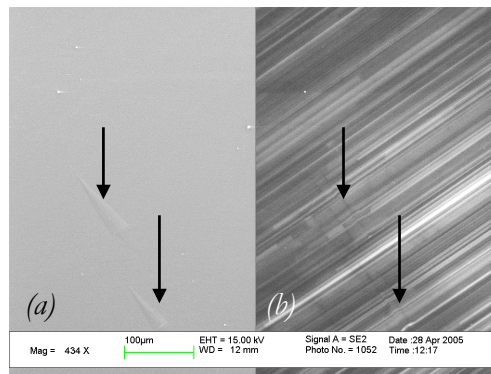
L'image en fréquence du mode TO à 789cm^{-1} (figure 4.54 (a)) est divisée verticalement en deux zones, l'une à gauche légèrement décalée vers les hautes fréquences ($+0.1\text{cm}^{-1}$ au maximum) tandis que la moitié droite est à peine décalée vers les basses fréquences (-0.05cm^{-1}). La zone à l'origine de cette division en deux lobes assez mal définis correspond au défaut central remarqué sur l'image 4.52. D'après le contraste observé en microscopie optique et les lobes qui ont tendance à ressortir de l'image en fréquence, ce défaut correspond à deux micropipes de faible envergure (peu de déformations engendrées) ou à des dislocations de type coin. L'image en largeur du mode TO (figure 4.54 (c)) ne présente pas de variation significative, la largeur moyenne des raies étant de l'ordre de 2.7cm^{-1} .

La cartographie en fréquence du mode LOPC (figure 4.54 (b)) présente les mêmes décalages en fréquence au voisinage du défaut et confirme ainsi l'hypothèse précédente quant à la présence de micropipes au centre de l'étoile. De plus trois autres micropipes peuvent être mises en évidence grâce à leurs lobes caractéristiques ($\pm 0.1\text{cm}^{-1}$ de contraste en fréquence autour des micropipes). Ces micropipes sont indiquées à l'aide de flèches noires sur l'image 4.54(b), elles correspondent effectivement à de légers défauts repérables sur l'image optique 4.52. Par ailleurs, les branches de

l'étoile correspondent à des régions où le mode LOPC est légèrement décalé vers les basses fréquences par rapport au reste de la zone étudiée (-0.05cm^{-1} au niveau des branches de l'étoile). L'image en largeur du mode LO fait également ressortir les six branches de l'étoile : elles correspondent à une zone où la raie à 965cm^{-1} s'élargit de 0.15cm^{-1} en moyenne. Les informations apportées par les cartographies en fréquence et largeur des modes TO indiquant que la zone étudiée présente peu de perturbations structurales en dehors du défaut central, le contraste observé sur les images du mode LOPC renvoie donc à des informations sur la distribution des porteurs dans la région étudiée. Les branches de l'étoile correspondent ainsi à des zones légèrement plus dopées (zones riches de trous). Ces informations sont cohérentes avec l'image de microscopie optique : les branches de l'étoile apparaissent effectivement plus foncées, ce qui traduit une plus forte absorption du cristal dans ces régions, due à une concentration locale plus importante des dopants (Al).

4.3.6 Les fautes d'empilement

Des fautes d'empilement ont pu être mises en évidence par cathodoluminescence dans un cristal semi-isolant de polytype $4H$ de type n , constitué d'une couche épitaxiée d'une trentaine de microns, peu dopée (de l'ordre de 10^{15}cm^{-3}) sur un substrat dopé (voir figure 4.55).



(a) *Image en électrons secondaires: mise en évidence de carottes ou comètes (défauts de la couche épitaxiée)*

(b) *Image de cathodoluminescence: mise en évidence de fautes d'empilement, perpendiculairement aux comètes*

FIG. 4.55 – Image en électrons secondaires (a) et en cathodoluminescence (b) d'une zone riche de fautes d'empilements

La figure 4.55(a) (image en électrons secondaires) permet d'identifier deux comètes à la surface de l'échantillon (repérées par des flèches noires sur les figures 4.55(a) et (b)). Ces défauts sont caractéristiques des couches épitaxiées. En dehors de ces deux éléments, aucun indice particulier n'est remarqué à la surface du cristal. L'image en cathodoluminescence présentée sur la figure

4.55(b) fait en revanche apparaître une multitude de plans parallèles entre eux et grossièrement perpendiculaires aux comètes précédemment repérées : il s'agit de fautes d'empilement. Ces dernières apparaissent sous forme de lignes, étant donnée la forte densité de ces défauts (il s'agit de plans en réalité).

Ce cristal, riche de fautes d'empilement, a été analysé en spectroscopie Raman. La figure 4.56 présente les cartographies Raman en intensité (figures 4.56(b) et (c)) et en fréquence (figures 4.56(d) et (e)) des modes TO et LOPC, acquises sur la même portion de cristal que celle étudiée en cathodoluminescence. La zone étudiée fait également apparaître une comète (voir figure 4.56(a)).

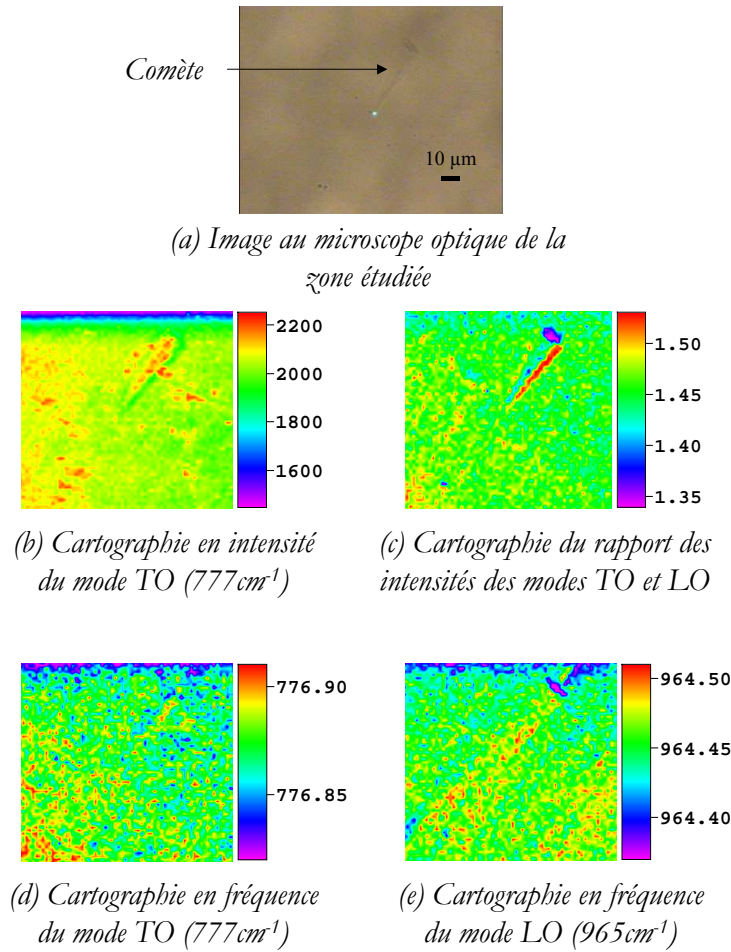


FIG. 4.56 – Cartographies en intensité ((b) et (c)) et en fréquence ((d) et (e)) des modes TO et LO

Les cartographies des variations en fréquence des modes TO et LO (figures 4.56(d) et (e)) ne font apparaître aucun contraste relatif à la présence des fautes d'empilement. Par ailleurs, la comète n'induit pas de désordre structural suffisant pour modifier la fréquence de vibration des modes TO et LO (figure 4.56(d) et (e)) : elle n'est pas décelable sur la cartographie Raman correspondante.

Les variations en intensité du mode TO (figure 4.56(b)), ainsi que celles du rapport des intensités des modes TO et LO (figure 4.56(c)) sont également présentées de façon à mettre en évidence les éventuelles perturbations cristallines les plus fines. La comète est facilement identifiable sur la cartographie du rapport des intensités des modes TO et LO (figure 4.56(c)) ; en revanche, les fautes d'empilement ne sont pas décelables sur ces cartographies.

Les variations en fréquence du mode de vibration interdit apparaissant à 798cm^{-1} ont également été étudiées par rapport à celles du mode TO de symétrie E_2 à 777cm^{-1} . Ces cartographies ne permettent pas de mettre en évidence la présence de fautes d'empilement. A titre illustratif, la figure 4.57 présente deux spectres moyens collectés sur le même cristal, au voisinage d'une comète, et la figure 4.58 compare un spectre collecté sur ce cristal à un spectre "référence", dans la gamme de fréquence des modes TO ($765 - 805\text{cm}^{-1}$), où est susceptible d'apparaître le signal caractéristique des fautes d'empilement [126].

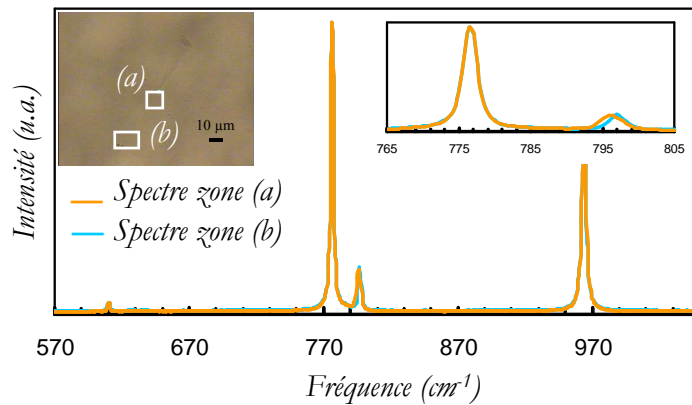


FIG. 4.57 – Spectres collectés dans un cristal riche de fautes d'empilements

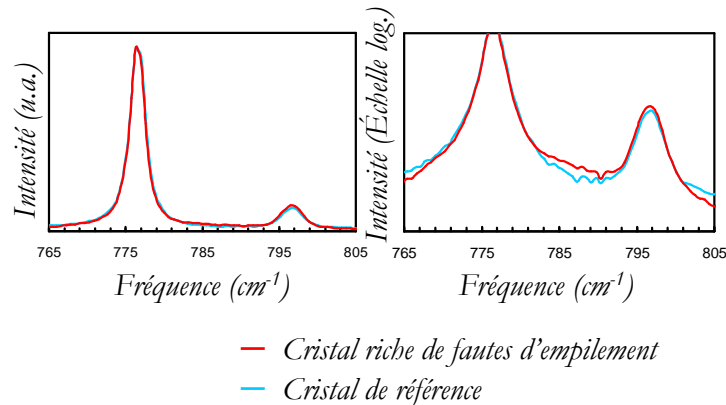


FIG. 4.58 – Comparaison des spectres issus du cristal riche de fautes d'empilement et d'un cristal de polytype $4H$ de référence

Les spectres moyens collectés au voisinage de la comète présentent des profils de raie similaires (figure 4.57). La très légère variation en fréquence de la raie caractéristique du mode TO à 798cm^{-1} sur le spectre collecté dans la zone (b) ne peut pas être tenue pour significative. De même la comparaison d'un spectre issu du cristal défectueux avec un spectre de référence (figure 4.58) montre quelques perturbations en échelle logarithmique, qui apparaissent entre les fréquences des deux modes TO, mais elles ne permettent pas de conclure à la détection des fautes d'empilement. Ce résultat peut s'expliquer par le volume important de cristal sondé (entre 5 et $10\mu\text{m}$ de profondeur) par rapport à la dimension des fautes d'empilements (quelques dizaines de nm). Le signal issu de ces défauts est donc masqué par le signal issu des zones non défectueuses.

4.3.7 Conclusion

De nombreux défauts, dont les inclusions, joints de grain, micropipes, ont pu être mis en évidence par spectroscopie Raman dans des cristaux semi-isolants ou peu dopés, essentiellement grâce aux variations en fréquence du mode transverse optique TO, que ces défauts induisent. Dans le cas d'échantillons peu dopés, les variations en fréquence du mode LO sont semblables à celles du mode TO, et seules des informations structurales peuvent être extraites. En revanche, dans le cas de cristaux dopés, les variations en fréquence du mode TO permettent d'accéder à des informations structurales, tandis que celles du mode LOPC permettent d'accéder à des informations électroniques. L'influence d'un défaut structural sur la densité de porteurs peut de ce fait être étudiée, dans un cristal dopé. Des zones de faible désorientation cristalline ont également pu être mises en évidence grâce au couplage de la spectroscopie Raman et de la microscopie optique en lumière polarisée. Des dislocations ont ainsi pu être repérées dans un cristal. D'autres défauts fins, tels les fautes d'empilement ont été étudiés : celles-ci ont été mises en évidence par cathodoluminescence dans un cristal défectueux, mais elles n'ont pas pu être détectées par spectroscopie Raman, malgré leur concentration importante dans le cristal étudié. A ce stade, il pourrait être intéressant d'étudier, en spectroscopie Raman, un cristal fortement dopé (n ou p), riche de fautes d'empilement, afin de déterminer si ces fautes d'empilement induisent une variation de signal particulière au niveau du mode couplé.

4.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif la caractérisation de défauts dans des substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium, et l'étude de l'influence des principaux facteurs à l'origine de la modification des propriétés structurales et électroniques du matériau : défauts ponctuels et étendus, dopage et température ; l'un des objectifs sous-jacents de ce chapitre visant également à déterminer les apports et les limites de la spectroscopie Raman. L'étude par photoluminescence d'un défaut ponctuel repéré dans des cristaux semi-isolants, le UD-4, a été présentée. Il a pu être montré que ce défaut de faible symétrie correspondait probablement à l'interaction d'un électron quasi-libre avec un trou profond, situé en milieu de gap. L'origine du trou est cependant inconnue, il pourrait

s'agir d'un état laissé vacant par une impureté métallique ou un défaut intrinsèque. Les principaux défauts étendus repérés dans les substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium, semi-isolants ou dopés, ont été présentés. Des zones de faible désorientation cristalline ainsi que des dislocations ont en particulier pu être mises en évidence grâce au couplage de la spectroscopie Raman et de la microscopie optique en lumière polarisée. D'autres défauts fins, tels les fautes d'empilement ont été étudiés, mais celles-ci n'ont pas pu être détectées par spectroscopie Raman. L'effet du dopage et de la température ont également été étudié. Il a été montré que l'analyse par spectroscopie Raman du profil de raie du mode LOPC permet une mesure quantitative de la densité de porteurs libres, dans le cas d'un cristal de type n , à partir de quelques 10^{17}cm^{-3} . En revanche, le modèle utilisé n'est plus valable dans le cas d'un cristal de type p ; néanmoins, l'analyse du profil de raie du mode LOPC, ainsi que l'étude des spectres à basses fréquences, permettent de faire une mesure semi-quantitative du dopage de type p à partir de quelques 10^{18}cm^{-3} . En ce qui concerne l'étude en température, celle-ci a montré que les variations du profil de raie du mode TO pouvaient être utilisées quant à la détermination de la température au sein du cristal, en l'absence de contraintes mécaniques ou de modification chimique du cristal.

L'effet d'un défaut ponctuel, des défauts structuraux étendus, du dopage, et de la température ont été étudiés individuellement dans des cristaux de carbure de silicium. Les connaissances acquises et les outils de caractérisations sont désormais suffisamment avancés pour envisager la caractérisation de composants électroniques, comportant des couches épitaxiées de dopages différents (n et p) avec une densité de porteurs libres variable en fonction du régime de polarisation, et pouvant également présenter des défauts structuraux (ponctuels et/ou étendus), et être le siège d'un échauffement particulier.

Chapitre 5

Du matériau au dispositif électronique : étude de diodes PiN en fonctionnement

L'UN DES OBJECTIFS DE L'ÉTUDE DES MATÉRIAUX SEMICONDUCTEURS, tel le carbure de silicium, est la réalisation de composants électroniques. Celle-ci nécessite en premier lieu l'élaboration et l'assemblage de plusieurs couches de matériaux aux dopages de nature et de taux différents. La caractérisation de défauts, dans le double but d'évaluer l'impact de ces défauts et de tester la validité des techniques de caractérisation, suit la même logique. Ainsi, après la présentation générale des principaux types de défauts et des outils d'investigation dans les chapitres 2 et 3, puis de la détection de ces défauts dans le matériau au cours du chapitre 4, cette partie est consacrée à la détection de défauts dans des dispositifs électroniques. La démarche adoptée consiste en un premier temps à évaluer et adapter les contraintes géométriques, électriques et optiques liées aux dispositifs électroniques étudiés et aux techniques de caractérisation utilisées (la contrainte principale étant imposée par la spectroscopie Raman). Cette première étude amènera à constater les limites des configurations habituellement utilisées et à proposer une nouvelle configuration et une nouvelle structure de test. L'étude des composants, en particulier des composants polarisés, pourra ensuite être conduite, en s'attachant à la fois à la détection des défauts, et à l'étude par spectroscopie Raman des composants en fonctionnement. La première section de ce chapitre aura ainsi pour objet la mise au point d'une configuration et d'une structure de test. La seconde partie sera focalisée sur la caractérisation des composants par spectroscopie Raman, tandis que la dernière section présentera les perspectives et l'application de ce travail à la caractérisation de jonctions $p - n$ en diamant.

5.1 Mise au point d'une configuration et d'une structure de test

L'idée directrice est ici de coupler spectroscopie Raman et photoémission dans le but de détecter, localiser et analyser les défauts dans les composants étudiés. La principale structure étudiée est de type PiN. En effet, au début de ce travail, un certain nombre de défauts non résolus avaient été recensés dans des diodes PiN, dont les fautes d'empilement, qui constituaient alors l'un des principaux défauts à l'origine de la limitation des performances électriques des composants. Cette section a ainsi pour objet de présenter comment dispositifs et méthodes de caractérisation ont été adaptés de façon à pouvoir caractériser les éventuels défauts dans des conditions optimales. La première partie sera consacrée à la comparaison des informations qu'il est possible d'extraire à l'aide des méthodes de caractérisation choisies, en examinant les échantillons depuis la face arrière et depuis la face avant. Cet examen conduira à la modification des structures de test choisies. La seconde section aura pour objet la simulation des propriétés électriques de cette nouvelle structure, tandis que la dernière section de cette partie sera dédiée à la présentation de la structure de test réalisée.

5.1.1 Influence de la configuration des observations

L'un des aspects critiques de la caractérisation optique de composants électroniques concerne l'accès à la zone électriquement active du dispositif, à travers les contacts électriques (surfaces métallisées). Une solution communément adoptée en photoémission consiste à ouvrir partiellement la métallisation de la face arrière. Le carbure de silicium étant transparent aux longueurs d'onde du visible, le composant est ainsi caractérisé depuis la face arrière, à travers le substrat. Cette solution a été retenue pour l'échantillon présenté sur la figure 5.1. Il s'agit d'une diode PiN réalisée à partir de carbure de silicium de polytype 4H. Tous les dispositifs électroniques étudiés dans cette section ont été réalisés à l'Institut FORTH (Héraklion - Grèce), à partir de substrats et couches épitaxiées commercialisés par *Cree Research*.

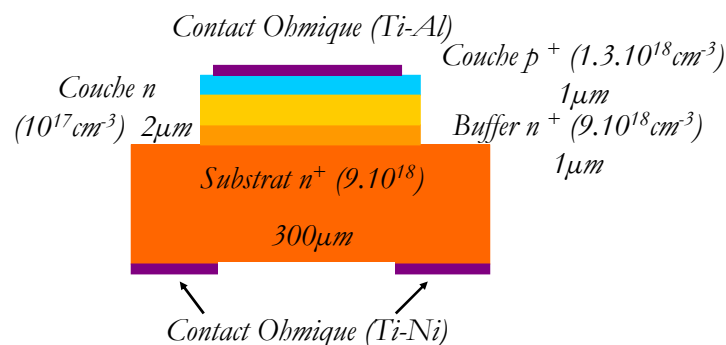


FIG. 5.1 – Structure de la diode PiN étudiée

Une structure PiN consiste en un empilement de couches p et n , entre lesquelles est intercalée la couche i , peu dopée (i abrègée *intrinsèque*). La zone active est ici constituée d'une fine couche p fortement dopée ($1.3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) et d'une couche n moins dopée (de l'ordre de 10^{17}cm^{-3}), épitaxiées sur un substrat de type n , fortement dopé ($9 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$). Une fine couche de mêmes caractéristiques que le substrat (buffer) a été déposée entre le substrat et la couche n de façon à limiter la propagation d'éventuels défauts du substrat vers la couche active. Les structures PiN étant en général conçues pour des applications hautes tensions et hautes puissances, les diodes sont isolées les unes des autres *via* des protections périphériques de style JTE (*Junction Termination Extension*), ou *via* des structures de type mesa, comme sur l'échantillon présenté sur la figure 5.1. Les contacts ohmiques, déposés par évaporation sous vide et recuits à 1000°C pendant quelques minutes, sont composés d'un alliage de titane et de d'aluminium pour la couche p , et d'un alliage de titane et de nickel pour la couche n . Des informations complémentaires quant aux procédés technologiques utilisés sont précisées dans la thèse de N. Camara [186].

L'ouverture du contact ohmique de la face arrière permet de collecter et d'analyser la luminescence de la diode polarisée, par photoémission et de mettre en évidence certains défauts. Une faute d'empilement a ainsi pu être observée et identifiée grâce sa forme triangulaire caractéristique (voir figure 5.2 (b)).

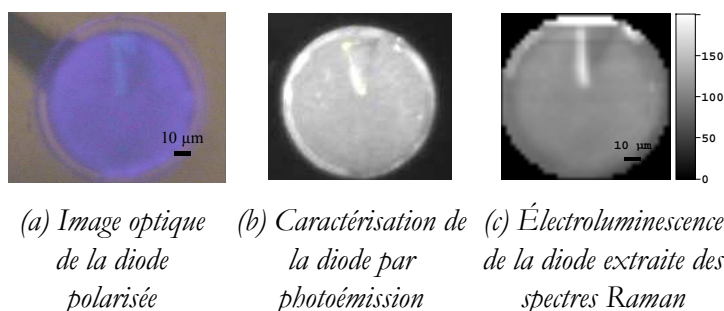


FIG. 5.2 – Mise en évidence d'une faute d'empilement. La diode étudiée est polarisée en régime direct (3.1V , $200 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) et observée depuis la face arrière.

Cette faute d'empilement est visible en microscopie optique (figure 5.2 (a)), et sa signature spectrale peut être extraite de la ligne de base des spectres Raman collectés dans son voisinage (figure 5.2 (c)) (la principale bande d'émission de ces fautes d'empilement se situant entre 500 et 550nm, et la longueur d'onde excitatrice utilisée étant la raie à 514nm d'un laser argon (voir la section 4.3.6 page 142 consacrée à l'étude des fautes d'empilement)). La diode entière a été scannée par spectroscopie Raman, en rétrodiffusion selon l'axe \vec{c} du cristal, dans les conditions de confocalité décrites au chapitre 3 (le pinhole a en particulier été réduit à son ouverture minimale), et les cartographies en fréquence du mode TO sont exposées sur la figure 5.3. D'un point de vue spectral, la faute d'empilement devrait, en théorie, générer quelques perturbations au niveau du signal du mode TO , et étant par ailleurs un lieu de recombinaison privilégié pour les porteurs libres, elle devrait également induire une variation du signal caractéristique du mode $LOPC$. En réalité,

le signal issu du mode LOPC est excessivement faible et ne permet pas d'analyse pertinente. Seul le mode TO est donc présenté, d'une part pour la diode non polarisée (5.3 (a)) et d'autre part pour la diode en fonctionnement (5.3 (b)).

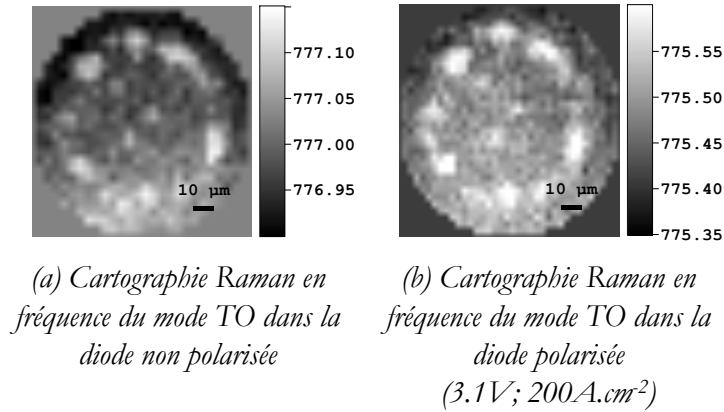


FIG. 5.3 – Comparaison des cartographies Raman obtenues dans le cas de la diode non polarisée (a) et dans le cas de la diode en fonctionnement (b)

L'apparition de tâches blanches en périphérie de la diode ainsi que le décalage de la fréquence moyenne de $1.5cm^{-1}$ vers les basses fréquences dans le cas de la diode polarisée seront discutés dans la section 5.2.1.3 page 175. Exceptés ces deux éléments, les deux cartographies en fréquence sont identiques : la faute d'empilement n'est pas détectée par spectroscopie Raman dans la configuration étudiée. Deux explications peuvent être proposées : d'une part, la détection de fautes d'empilements (localisées dans la zone active des dispositifs) implique la mise en évidence du signal provenant de quelques plans atomiques (soit quelques dizaines de nm d'épaisseur [187]) parmi le signal caractéristique des $300\mu m$ de substrat : le signal provenant de la faute d'empilement s'apparente dans ces conditions à du bruit. D'autre part, le carbure de silicium fortement dopé à l'azote présente une bande d'absorption assez proche de la longueur d'onde excitatrice utilisée en spectroscopie Raman (bande d'absorption à $480nm$) [188] ; il en résulte que seule une faible portion de l'onde excitatrice atteint la zone active de la diode, et que le signal issu de cette zone, est très faible et ne peut pas être détecté.

L'expérience suivante réalisée sur une structure Schottky à base de carbure de silicium de polytype $4H$, permet de mettre en évidence l'influence du substrat. La structure de la diode Schottky utilisée est présentée sur la figure 5.4.

Elle consiste en une couche épaisse faiblement dopée ($1.10^{16}cm^{-3}$) sur laquelle a été déposé du titane de façon à obtenir un contact de type Schottky. Le contact de la face arrière, ohmique, a été ouvert, comme dans l'expérience précédente, de façon à pouvoir examiner le dispositif depuis la face arrière. La diode peut également être examinée depuis la face avant, puisqu'il s'agit d'une structure pleine plaque. La comparaison des signaux obtenus en spectroscopie Raman en rétrodiffusion selon l'axe \vec{c} du cristal, depuis la face avant et depuis la face arrière, peut ainsi permettre de mettre en

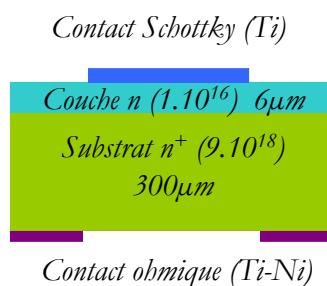


FIG. 5.4 – Structure de la diode Schottky étudiée

évidence l'influence du substrat sur la détection de défauts situés dans la zone active des dispositifs.

L'observation au microscope optique de la face avant de l'échantillon révèle la présence d'un défaut de croissance (comète) d'une centaine de microns de long à proximité d'une diode (voir figure 5.5).

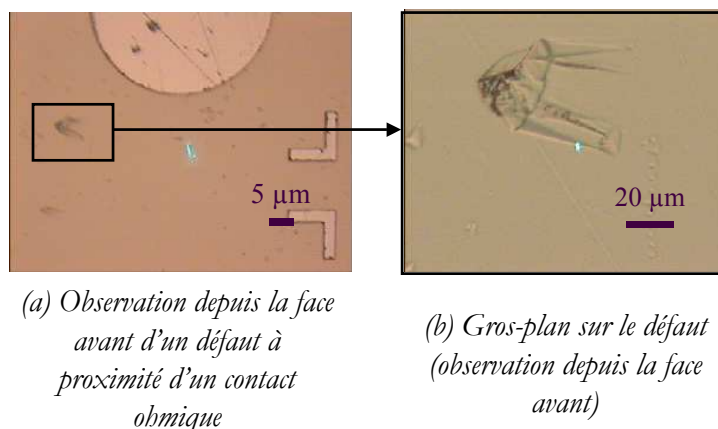


FIG. 5.5 – Image au microscope optique d'un défaut de croissance, situé à proximité d'une diode. L'observation est faite depuis la face avant.

La zone correspondant à l'image 5.5 (b) a été scannée par spectroscopie Raman. Deux fréquences de vibration pour chacun des modes, TO et LOPC, apparaissent sur les spectres correspondants (voir figure 5.7 (a)). L'un des jeux de fréquences (mode TO à 776.7cm^{-1} et mode LOPC à 965cm^{-1}) est caractéristique du polytype $4H$, l'autre (mode TO à 796cm^{-1} et mode LOPC à 972cm^{-1}) apparaît au niveau du défaut et est caractéristique du polytype $3C$. Le défaut observé est une inclusion de $3C$ dans la couche de $4H$. Des images Raman complémentaires (non montrées) réalisées en profondeur indiquent par ailleurs que le défaut se situe dans les trois premiers microns de la surface. Les images Raman correspondant aux variations en fréquence du mode TO sont exposées sur la figure 5.6, tandis que celles qui correspondent aux variations en fréquence du mode LOPC sont présentées sur la figure 5.7 (figures (b) et (c)). Ces cartographies ont été réalisées dans les conditions de confocalité précédemment décrites.

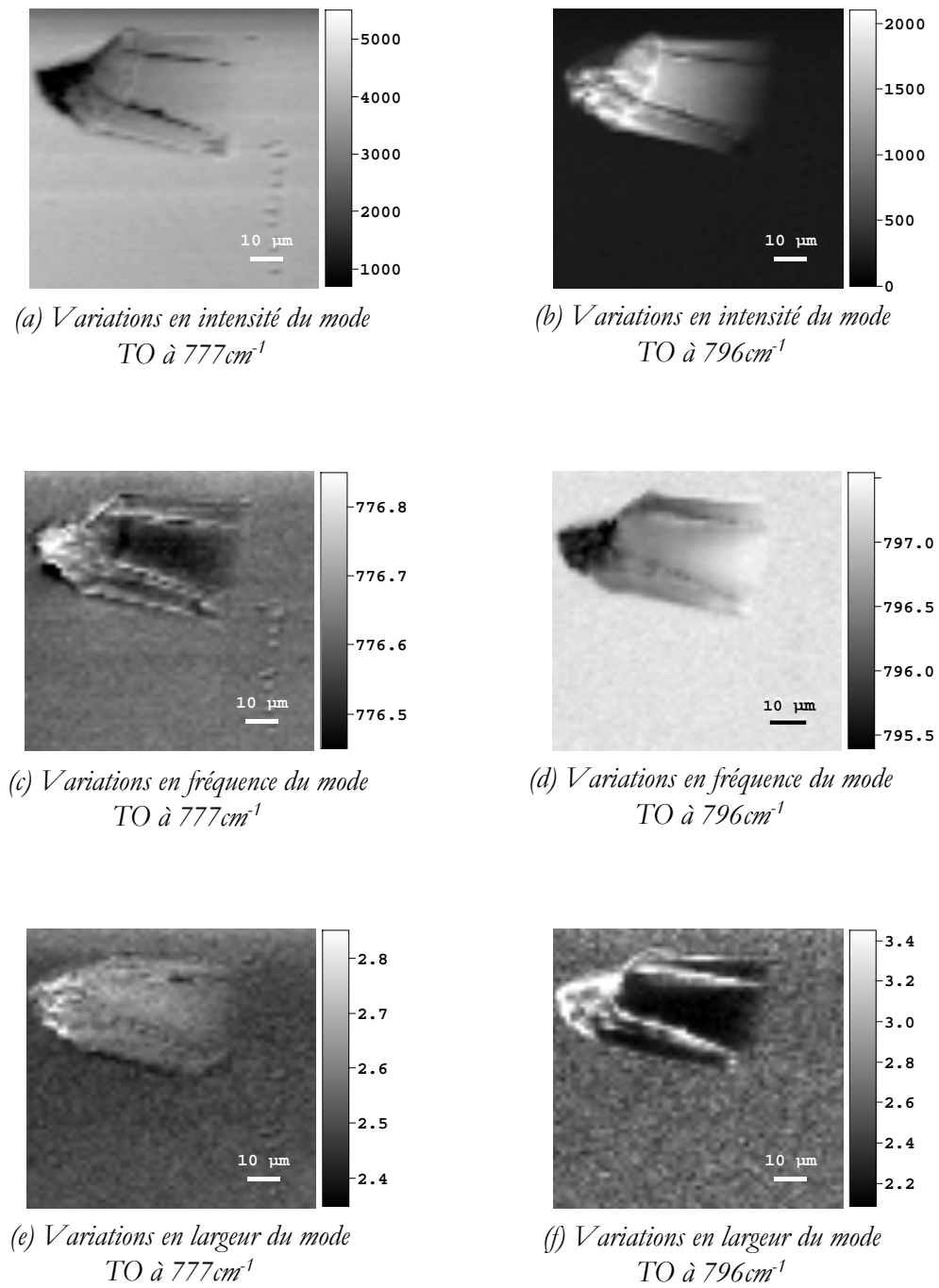
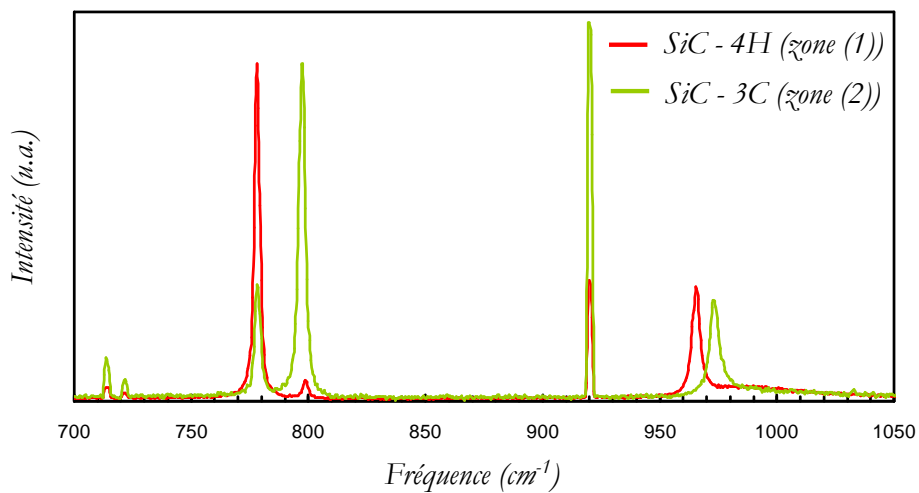
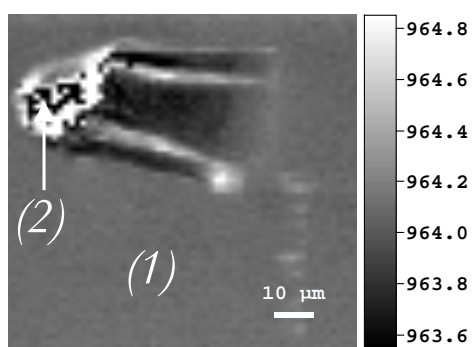


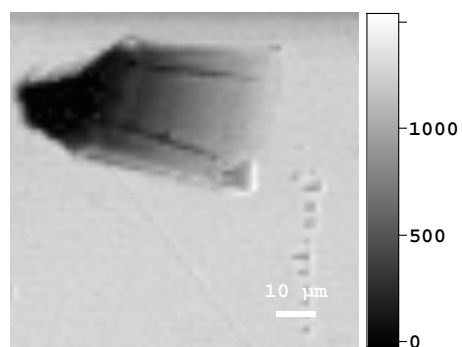
FIG. 5.6 – Cartographies Raman relatives à l'analyse du mode TO



(a) Spectres caractéristiques de l'inclusion (3C) et de la couche (4H)
(l'intensité des raies a été normalisée par rapport à la raie du mode TO)



(b) Variations en fréquence du mode LOPC
à 965cm^{-1}



(c) Variations en intensité du mode LOPC
à 965cm^{-1}

FIG. 5.7 – Spectres caractéristiques des zones défectueuse et non défectueuse (a) - Cartographies Raman relatives à l'analyse du mode LOPC (b et c)

Les cartographies Raman en intensité mettent clairement en évidence deux zones distinctes : l'une, caractérisée par la raie à 776.7cm^{-1} du mode TO, s'étend principalement autour du défaut et correspond au polytype $4H$ (voir image 5.6 (a)), tandis que la seconde, caractérisée par la raie à 796cm^{-1} du mode TO, est localisée au niveau du défaut et correspond au polytype $3C$ (voir figure 5.6 (b)). Les cartographies en fréquence (voir figures 5.6 (c) et (d)) et en largeur (voir figures 5.6 (e) et (f)) permettent de nuancer ces premières observations : la "tête" de l'inclusion apparaît comme une zone riche de $3C$, tandis que le "corps" du défaut correspond plutôt à un mélange des polytypes $3C$ et $4H$, et la couche, en dehors de la zone défectueuse, est de polytype $4H$. Ces différentes zones se distinguent également sur les cartographies relatives aux variations du mode LOPC (voir figure 5.7(b) et (c)), grâce à leurs fréquences de vibration différentes. Les images spectrales acquises par spectroscopie Raman depuis la face avant du dispositif permettent de décrire le défaut observé de façon précise et relativement complète (les informations spectrales recueillies en fréquence, largeur et intensité sont cohérentes et se corrélient entre elles).

Un défaut assez semblable à celui qui vient d'être présenté, a par ailleurs été observé depuis la face arrière sous le contact d'une diode voisine (voir figure 5.8).

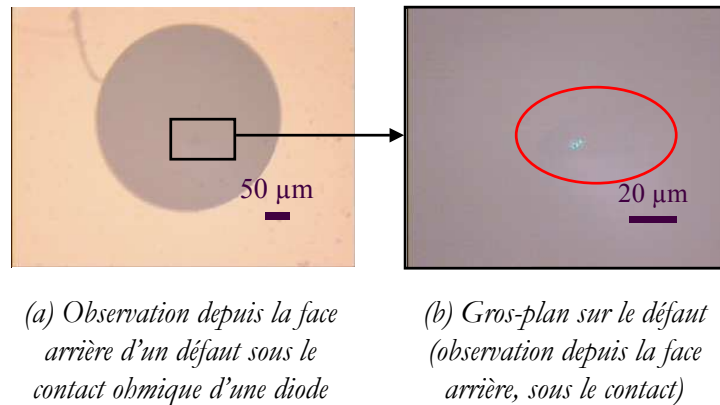
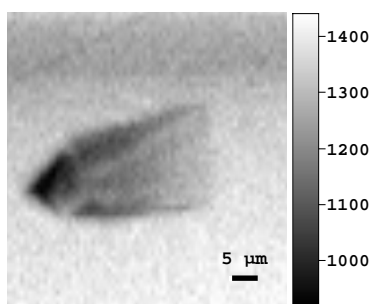


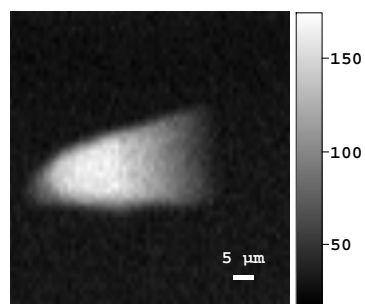
FIG. 5.8 – Image au microscope optique, depuis la face arrière, d'un défaut de croissance, situé sous le contact de la diode.

La zone correspondant à l'image 5.8 (b) a été scannée par spectroscopie Raman. Les cartographies résultantes sont présentées sur les figures 5.9 et 5.10.

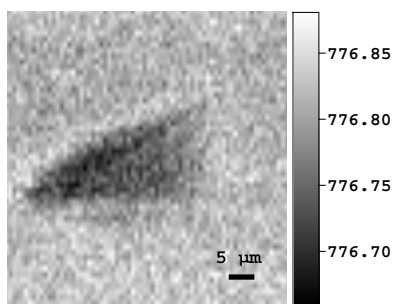
Comme dans le cas précédent, la présence du défaut est mise en évidence par l'apparition de fréquences de vibration caractéristiques du polytype $3C$ (mode TO à 796cm^{-1} et mode LOPC à 972cm^{-1}) parmi les fréquences de vibration du polytype $4H$ (mode TO à 776.7cm^{-1} et mode LOPC à 965cm^{-1}) (voir les spectres de la figure 5.10 (a)). Ces lignes spectrales supplémentaires permettent de confirmer la nature du défaut : il s'agit d'une inclusion de $3C$ dans la couche de $4H$. La résolution des images spectrales est par contre bien moindre que celle des cartographies collectées depuis la face avant : l'inclusion vue depuis la face arrière apparaît en effet comme une zone très peu contrastée et aux contours mal définis. En particulier, aucune information ne peut



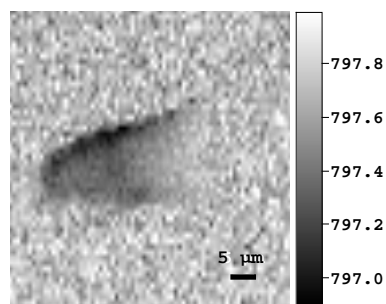
(a) Variations en intensité du mode TO à 777cm^{-1}



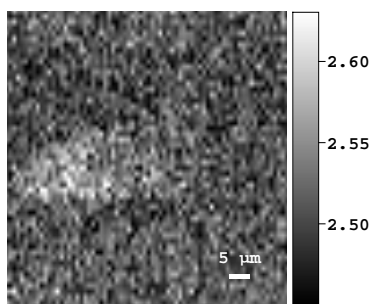
(b) Variations en intensité du mode TO à 796cm^{-1}



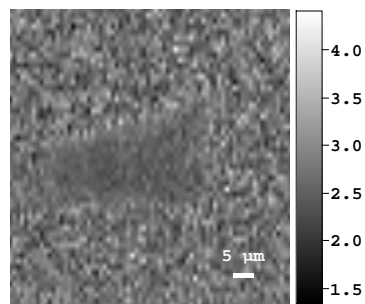
(c) Variations en fréquence du mode TO à 777cm^{-1}



(d) Variations en fréquence du mode TO à 796cm^{-1}

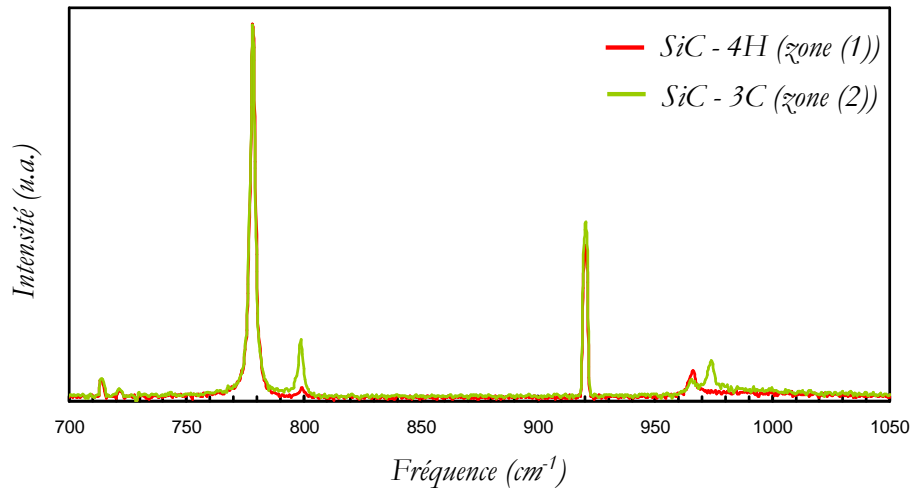


(e) Variations en largeur du mode TO à 777cm^{-1}

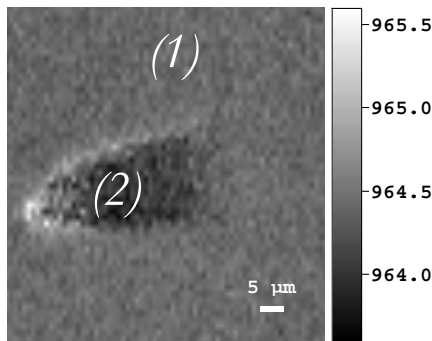


(f) Variations en largeur du mode TO à 796cm^{-1}

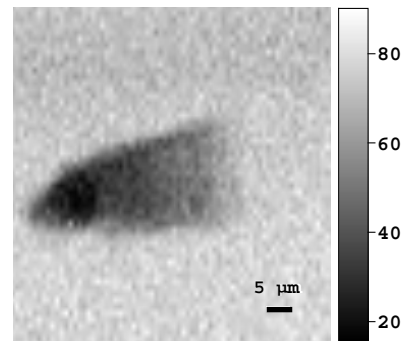
FIG. 5.9 – Cartographies Raman relatives à l'analyse du mode TO



(a) Spectres caractéristiques de l'inclusion (3C) et de la couche (4H) (l'intensité des raies a été normalisée par rapport à la raie du mode TO du 4H)



(b) Variations en fréquence du mode LOPC à 965cm^{-1}



(c) Variations en intensité du mode LOPC à 965cm^{-1}

FIG. 5.10 – Spectres caractéristiques des zones défectueuse et non défectueuse (a) - Cartographies Raman relatives à l'analyse du mode LOPC (b et c)

être extraite des cartographies en fréquence et largeur des modes TO et LOPC (figures 5.9 (c), (d), (e) et (f), et 5.10 (b) et (c)). Le seul contraste réellement existant est celui qui permet de révéler la présence du défaut dans la couche (cartographies en intensité des figures 5.9 (a) et (b)).

L'observation depuis la face arrière d'un défaut de croissance de plusieurs dizaines de microns de long localisé sur la face avant du composant a montré qu'il est possible de repérer l'existence d'un macro-défaut depuis la face arrière (contraste entre le défaut et la matrice) et d'en donner la nature. Par contre, cette expérience montre également qu'aucun détail du défaut n'est accessible en terme de variation spectrale (très peu de contraste dans la zone défectueuse). L'observation depuis la face arrière d'un composant n'apparaît pas comme une configuration adaptée à la mise en évidence de phénomènes subtils. D'ailleurs le type de défauts qui apparaissaient, depuis la face avant, en bas à droite sur les images en fréquence et en intensité du mode TO, n'est plus visible lorsque l'analyse est réalisée depuis la face arrière.

Les deux exemples précédents ont essentiellement mis l'accent sur la caractérisation des propriétés structurales des composants. L'étude présentée dans ce paragraphe s'attache à la caractérisation des propriétés électroniques, et porte sur la mise en évidence des couches constitutives d'un composant, depuis la face avant et depuis la face arrière. Ces couches se distinguent en effet par leur dopage (nature et taux), donc leur densité de porteurs libres : elles devraient en théorie se distinguer les unes des autres grâce aux variations du mode LOPC. La structure des dispositifs étudiés est présentée sur la figure 5.11.

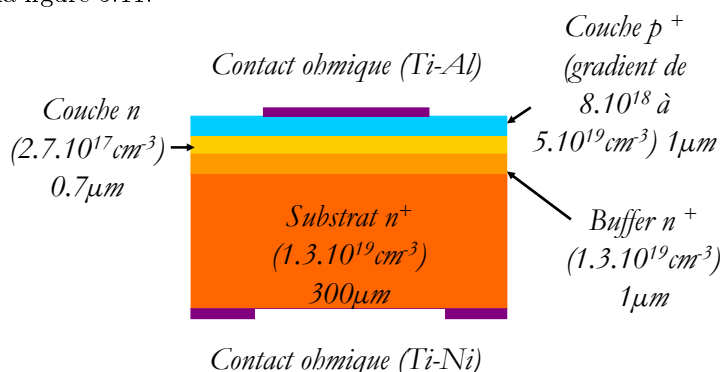


FIG. 5.11 – Structure de la diode PiN étudiée

Il s'agit de nouveau d'une structure PiN, non gravée cette fois (absence de mesa), ce qui permet de caractériser la zone active à la fois depuis la face avant et depuis la face arrière. La couche n , peu dopée, est particulièrement fine ($1.7 \mu\text{m}$), et sa détection nécessite un outil de caractérisation particulièrement sensible. Les mesures doivent être réalisées dans des conditions de confocalité optimales (choix d'un objectif à large ouverture numérique et fermeture du pinhole). Des pointés ont été réalisés en spectroscopie Raman, en plusieurs points de la structure correspondant à des épaisseurs de matériau variées. Pour cela, un cristal piézoélectrique a été adapté au niveau de l'objectif du microscope, de façon à pouvoir contrôler finement la position du point de focalisation dans le matériau (les mesures ont été réalisées par pas de $0.1 \mu\text{m}$). La référence en z est prise à

l'interface contact face avant - couche p . L'étude se fait à z croissants, des valeurs de z négatives vers 0 pour l'étude depuis la face arrière, et de 0 vers des valeurs de z positives pour l'étude depuis la face avant. La configuration expérimentale est précisée sur la figure 5.12, pour la caractérisation de la structure depuis la face arrière (5.12(a)) et depuis la face avant (5.12(b)).

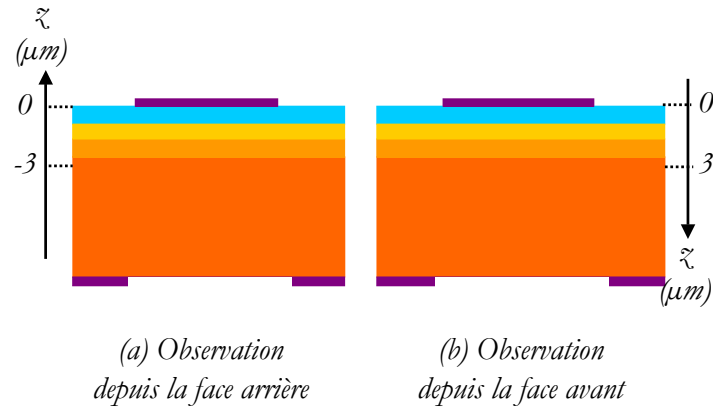


FIG. 5.12 – Orientation de l'axe z en fonction du type d'observation (arrière (a) ou avant (b))

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 5.13 pour l'observation depuis la face arrière, et 5.14 pour la caractérisation depuis la face avant.

Le mode LOPC caractéristique des spectres Raman collectés depuis la face arrière est essentiellement constitué d'une composante, décalée vers les hautes fréquences (982cm^{-1} en moyenne), large et peu intense. Conformément à l'étude présentée dans la section 4.1.2 page 111, cette raie est caractéristique d'un matériau de type n , fortement dopé, en l'occurrence du substrat. Une étude plus approfondie de ce mode de vibration permet de mettre en évidence une seconde composante, qui émerge du bruit de la mesure à partir de $z = -5\mu\text{m}$ (les figures 5.13 (b) et (c) montrent des points de mesure à partir d'environ $z = -15\mu\text{m}$, mais l'erreur réalisée sur ces points ne permet pas de les considérer comme pertinents). Ce signal peu intense, de fréquence plus basse que celui qui est issu du substrat (environ 964cm^{-1} en moyenne), et dont la raie est relativement fine ($< 5\text{cm}^{-1}$) alors que la largeur de la raie caractéristique du substrat est de l'ordre d'une quarantaine de cm^{-1}) est attribué à la couche de type n . Cette couche comprise entre $z = -1.7\mu\text{m}$ et $z = -1\mu\text{m}$, apparaît pourtant sur les spectres Raman à partir de $z = -5\mu\text{m}$: cette mesure donne de fait une idée du volume effectivement sondé à chaque point de focalisation de l'objectif. Il est ici de l'ordre de $5\mu\text{m}$. Le signal Raman attendu pour la couche p est caractérisé, d'après la section 4.1.2 page 111, par une raie large, de fréquence quasi identique à celle de la couche n , et d'intensité particulièrement faible. Ce signal n'est pas observé depuis la face arrière, il est masqué par celui du substrat et ne peut pas être extrait du bruit de la mesure. Les courbes d'évolution de la fréquence et de la largeur du mode LOPC pour les deux composantes précédemment décrites, en fonction de z sont présentées sur les figures 5.13 (b) et 5.13 (c). Ces courbes ne montrent pas de variation significative (fréquence ou largeur) en fonction de la nature de la couche sondée : ces variations sont inférieures ou égales

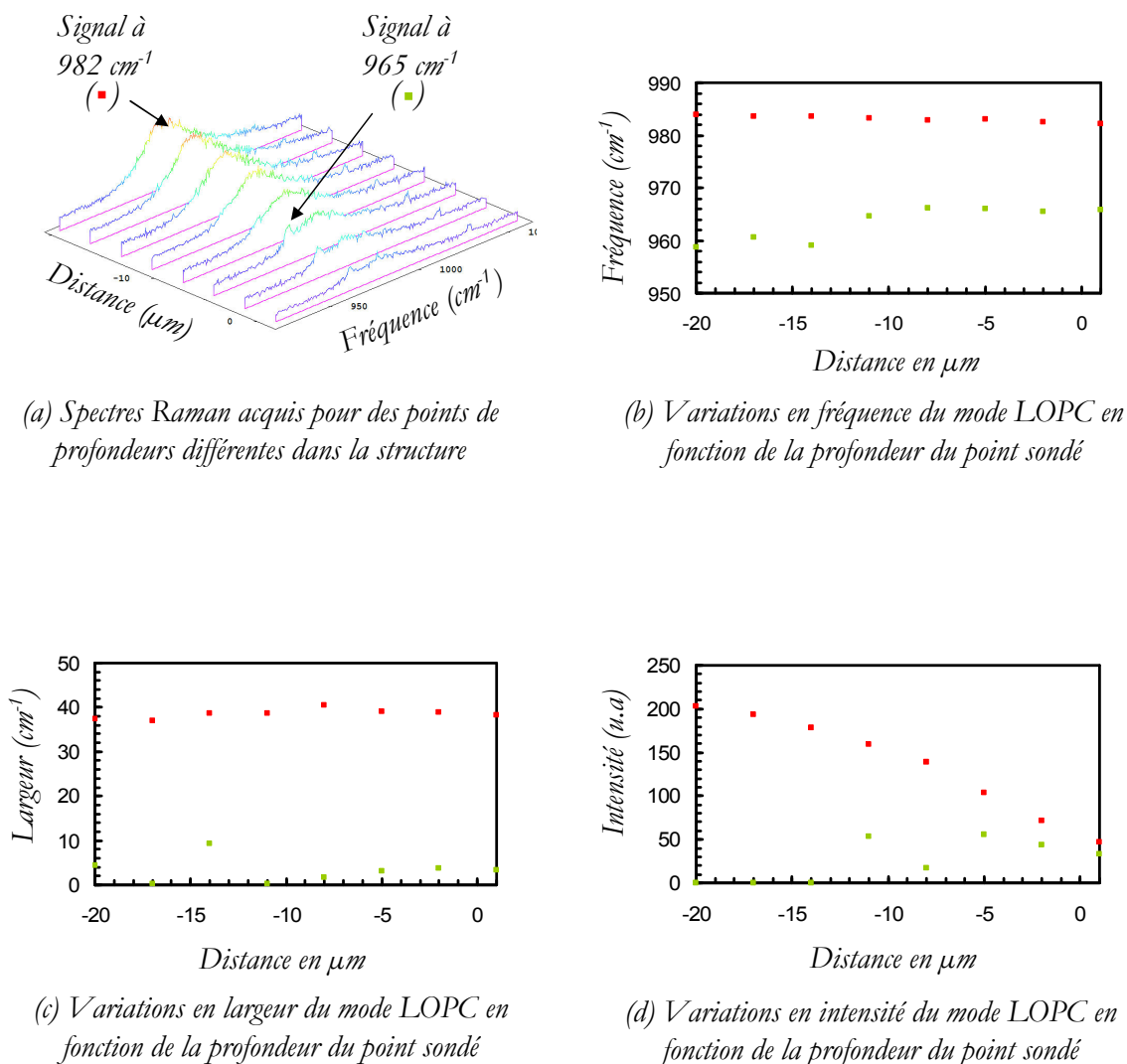


FIG. 5.13 – Caractérisation des interfaces de l'empilement PiN par spectroscopie Raman depuis la face arrière

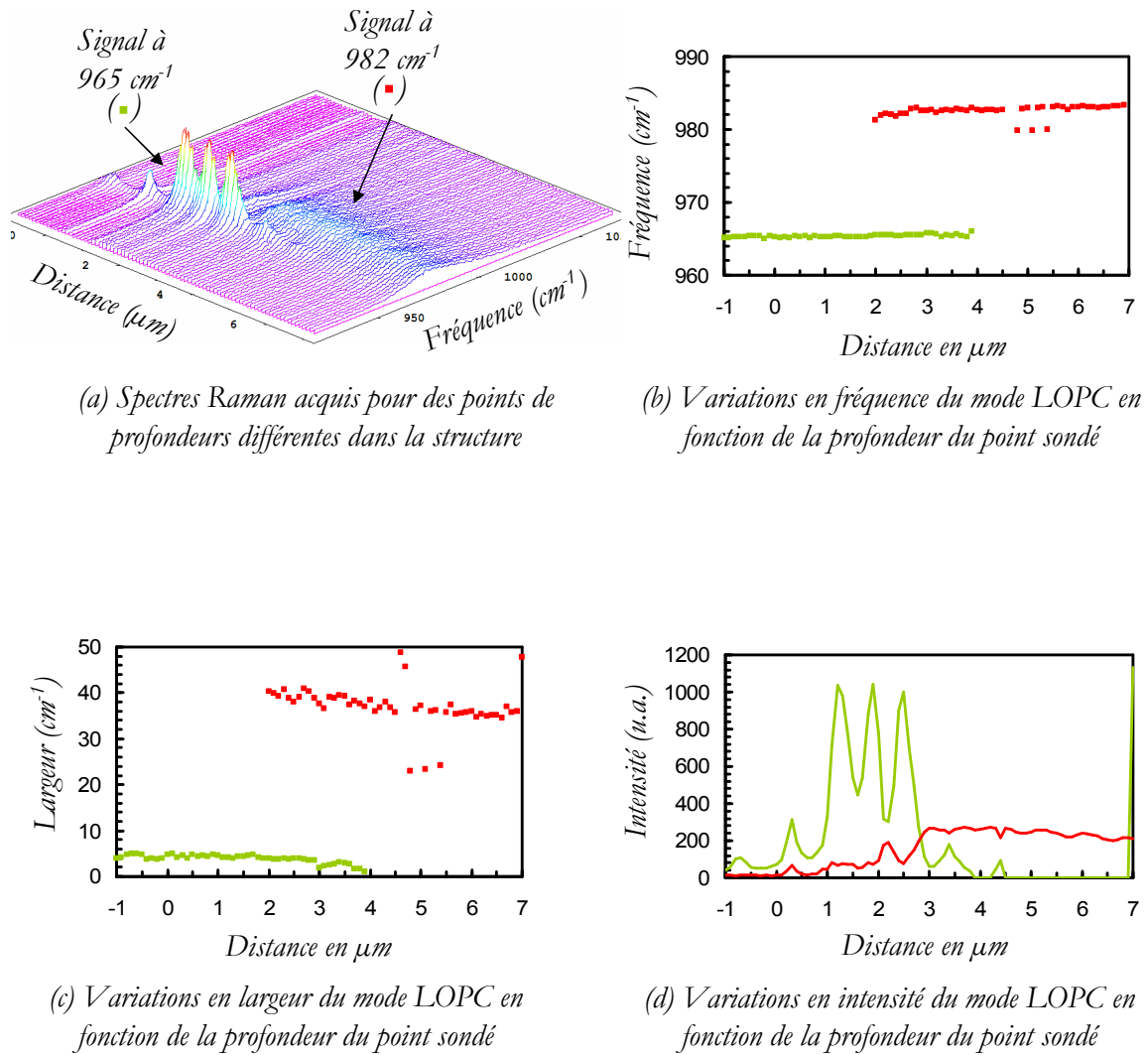


FIG. 5.14 – Caractérisation des interfaces de l'empilement PiN par spectroscopie Raman depuis la face avant

au bruit de la mesure. Seules les courbes d'intensité (figure 5.13 (c)), décrivent qualitativement le balayage en profondeur de la mesure : l'intensité de la raie à 982cm^{-1} diminue à mesure que le point de focalisation se rapproche de la surface avant de l'échantillon, tandis que la composante à 965cm^{-1} apparaît à partir de $z = -5\mu\text{m}$. Cette étude permet de montrer que la discrimination des couches de la structure PiN étudiée n'est pas possible en observant l'échantillon en spectroscopie Raman depuis la face arrière, à travers le substrat. La principale raison à l'origine d'une telle limitation repose sur les effets de réfraction du faisceau incident dans le matériau (voir section 3.1.1.2 page 75 du chapitre 3) : la profondeur de champ augmente en effet linéairement avec la position du point de focalisation dans le matériau, telle que définie par l'expérimentateur.

La même étude, réalisée depuis la face avant, montre des spectres Raman dont les profils de raie sont assez différents (voir figure 5.14). Le mode LOPC fait en particulier clairement apparaître deux composantes distinctes : l'une à la fréquence 965cm^{-1} , relativement fine (de l'ordre de 5cm^{-1}) et intense, l'autre à la fréquence 982cm^{-1} , large (entre 35 et 40cm^{-1}) et peu intense (intensité de l'ordre du quart de celle du signal à 965cm^{-1}). La première composante du mode LOPC est nettement identifiable entre $z = -1\mu\text{m}$ (point de focalisation dans l'air) et $z = 4\mu\text{m}$ (point de focalisation dans le substrat). Elle correspond essentiellement au signal de la couche n (celui de la couche p ne pouvant pas être identifié avec certitude), et la plage de sa détection souligne une nouvelle fois le volume sondé à chaque point de focalisation (de l'ordre de $5\mu\text{m}$). Pour la même raison, le signal caractéristique du substrat, à 982cm^{-1} , apparaît à partir de $z = 2\mu\text{m}$. L'un des aspects notoires de cette étude est la cohérence des informations extraites en fréquence, largeur et intensité pour les deux composantes principales du mode LOPC : ces raies peuvent être repérées, identifiées et analysées sans ambiguïté dans la configuration étudiée. La courbe de variation de l'intensité des raies du mode LOPC avec la profondeur sondée (figure 5.14 (d)) montre une modulation de l'intensité s'apparentant à une perturbation de la mesure par interférences. La source de l'interférence n'a pas été identifiée avec certitude (elle pourrait provenir de la réflexion du faisceau incident sur l'une des interfaces du matériau), mais le phénomène s'est montré rigoureusement reproductible pour les études réalisées dans la même configuration. Le mode LOPC n'est cependant pas le seul élément spectral sensible à la densité de porteurs libres (donc au dopage) : la caractérisation du composant depuis la face avant permet également de mettre en évidence les variations spectrales à basses fréquences caractéristiques du dopage de type p : apparition d'un fond de diffusion correspondant à un continuum d'états électroniques, et déformation des modes acoustiques repliés par effet Fano (voir la section 4.1.2 page 111). La figure 5.15 montre les spectres obtenus à basses fréquences depuis la face avant (figure 5.15 (a)) ainsi que la variation du continuum mesurée à 170cm^{-1} (figure 5.15 (b)).

Le continuum présente une intensité maximale entre $z = -1\mu\text{m}$ et $z = 1\mu\text{m}$, ce qui correspond bien au balayage de la couche p . Par ailleurs, si l'on superpose la figure 5.14 (d) à la figure 5.15 (b), qui représentent respectivement les variations de l'intensité du mode LOPC à 965cm^{-1} et celles de l'intensité du continuum, il apparaît que les courbes se juxtaposent et font apparaître deux zones : la première entre $z = -1\mu\text{m}$ et $z = 1\mu\text{m}$ qui correspond à la couche p , et la seconde entre $z = 1\mu\text{m}$ et $z = 3\mu\text{m}$, qui correspond à la couche n .

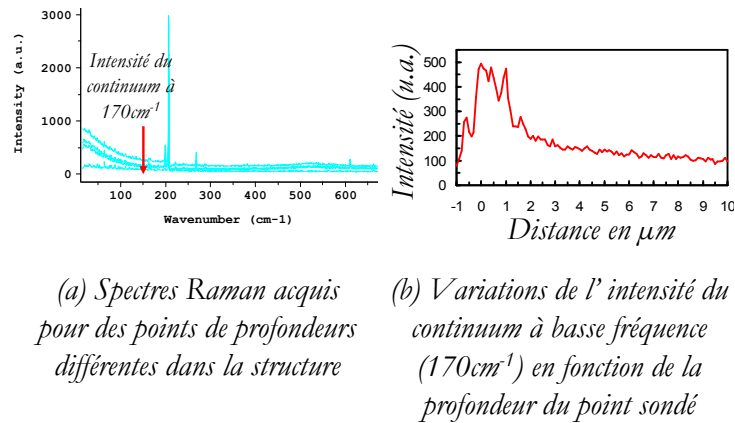


FIG. 5.15 – Modifications spectrales à basses fréquences en fonction du dopage. L'échantillon est caractérisé depuis la face avant.

Cette étude, dont le but était la caractérisation des propriétés électroniques de couches fines à travers la mise en évidence des interfaces, montre que la caractérisation par spectroscopie Raman de ces couches fines depuis la face arrière de l'échantillon, à travers le substrat ne permet pas d'accéder à leurs caractéristiques électroniques de façon précise et fiable, bien que les mesures aient été réalisées dans les conditions de confocalité optimales. La présence d'interférences occasionne par ailleurs une gêne qui nuit à la résolution et à l'interprétation de la mesure. Les informations recherchées sont en revanche accessibles depuis la face avant du dispositif : dans ce cas, l'étude précédente a montré qu'il était possible de révéler l'empilement de la structure PiN. Cette étude a d'autant plus de portée pour l'étude générale de défauts dans les composants électroniques, qu'elle prend en compte les différents facteurs limitant la détection de ces défauts : variation de la nature et du taux de dopage le long de la structure, fort dopage de la couche p , faibles épaisseurs des couches p et n . Le défaut à la fois le plus intéressant et le plus exigeant en terme de détection spectrale est en effet la faute d'empilement, pour laquelle les facteurs de taille, de variation très locale de la densité de porteurs libres, et de désordres structuraux également subtils et localisés, limitent sa détection par spectroscopie Raman.

Les études réalisées à la fois sur la détection d'une faute d'empilement depuis la face arrière du dispositif, sur la détection d'un macro-défaut depuis la face avant et depuis la face arrière, ainsi que sur la mise en évidence de la structure d'un dispositif en terme de caractéristiques électroniques sont quelques exemples illustratifs rencontrés qui concourent à démontrer la même thèse : la caractérisation par spectroscopie Raman des propriétés structurales et électroniques d'un composant de carbure de silicium depuis la face arrière n'est pas réalisable de façon fiable et pertinente. Les composants doivent être examinés depuis la face avant. Ayant à disposition une structure PiN avec des gravures mesa, l'idée proposée est d'ouvrir les contacts électriques de la face avant afin d'accéder directement à la zone active des composants, tout en ayant la possibilité de les examiner en fonctionnement. Néanmoins, la fiabilité électrique de ces composants ouverts

doit être étudiée, c'est l'objet de la partie suivante.

5.1.2 Simulations électriques des diodes PiN étudiées

Le but de cette section est de mettre en évidence, par le calcul, l'impact de l'ouverture des contacts électriques sur le fonctionnement des diodes PiN. Le régime inverse a été choisi pour effectuer la simulation. En effet, dans un premier temps les diodes seront caractérisées par spectroscopie Raman en régime inverse : dans cette configuration, la zone n (couche i) se vide de ses porteurs de charges libres et tend à devenir une zone isolante. La structure équivalente vue en spectroscopie Raman est alors un empilement constitué d'une couche riche de trous, sur une couche vide de porteurs sur un substrat très riche en électrons. Cette structure devrait permettre de mettre plus facilement en évidence la contribution de chacune des couches dans le spectre Raman obtenu, et donc de repérer plus facilement les anomalies spectrales qui pourraient être les indices de la présence de défauts.

Le comportement de diodes PiN de $200\mu\text{m}$ de diamètre a donc été simulé en régime inverse de façon à étudier les répercussions de l'ouverture des contacts ohmiques face avant sur les propriétés électriques de ces dispositifs. Les simulateurs bidimensionnels *Tsuprem-4* et *Medici* ont été conjointement utilisés, le premier pour simuler la structure de l'échantillon et définir les points de calcul (maillage), le second pour modéliser le comportement électrique des diodes. La structure a ainsi été discrétisée et définie en terme de régions et de profil de dopage avant de résoudre par éléments finis les équations de la physique des semiconducteurs en chaque noeud du maillage (équation de Poisson et équations de continuité pour les électrons et pour les trous). La pertinence des résultats de la simulation dépend des modèles physiques et des paramètres utilisés : modèle de bande et masse effective, mobilité des porteurs, coefficients relatifs aux mécanismes de génération et de recombinaison des porteurs. Ceux-ci initialement dédiés au silicium ont été adaptés au carbure de silicium. Les principaux paramètres utilisés dans la simulation sont précisés dans les tableaux 1, 2 et 3, joints en annexe. Des informations complémentaires sur les modèles et paramètres physiques utilisés par ces logiciels sont précisées dans les thèses de F. Nallet [189], R. Perez [190], ainsi que dans les notices des logiciels.

Le fonctionnement électrique des diodes PiN étudiées a ainsi été simulé en régime inverse pour des tensions appliquées de 0 à 350V. Les simulations ont de plus été réalisées en deux points particuliers de la diode, notés x_1 et x_3 (voir figure 5.16). Le premier correspond à un point situé au bord de l'électrode annulaire, tandis que le second correspond au centre de la diode. L'axe z correspond au volume (profondeur) du dispositif.

La figure 5.17 présente les variations du champ électrique dans la structure en fonction de la tension appliquée, au centre de la diode.

Conformément aux prédictions théoriques, ce dernier présente un maximum à $z = 1\mu\text{m}$, c'est-à-dire à la jonction $p^+ - n$. Il apparaît que le champ électrique croît en amplitude avec la tension imposée : en effet, à mesure que la tension inverse augmente, la couche de type n se vide de ses porteurs libres et devient peu à peu une zone isolante (seuls les porteurs minoritaires circulent),

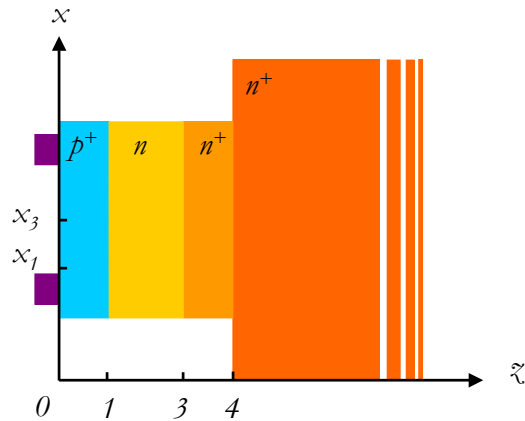


FIG. 5.16 – Repérage des points particuliers x et z , utilisés au cours de la simulation

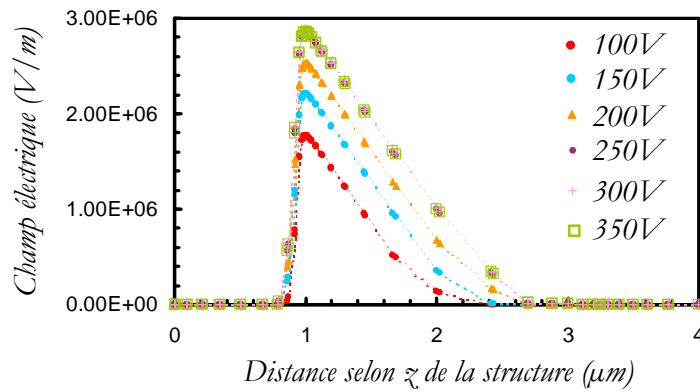


FIG. 5.17 – Courbes de champ électrique au point x_3 en fonction de la tension appliquée

appelée *zone de charge d'espace*. Ceci a pour conséquence d'augmenter le champ électrique à travers la structure. Au-delà de 250V, l'intensité du champ électrique reste constante, la diode atteint son régime d'*avalanche* : les porteurs (minoritaires ou thermiques) sont fortement accélérés par le champ électrique et créent des paires électrons-trous par ionisation par impact des atomes du cristal ; la zone isolante devient alors conductrice. Le régime d'avalanche est caractérisé par l'augmentation du courant électrique à travers la diode, à potentiel (quasi) constant.

Les courbes de potentiel au sein de la structure ont par ailleurs été modélisées aux points x_1 et x_3 , elles sont présentées sur la figure 5.18.

Le graphique 5.18 met en évidence la valeur identique que prend le potentiel au sein de la structure pour les points x_1 et x_3 , lorsque la tension appliquée n'excède pas 250V, c'est-à-dire la tension d'avalanche. Les caractéristiques électriques des diodes à contact annulaire de $200\mu m$ de diamètre, en régime inverse sont similaires à celles de diodes de même diamètre présentant un contact plein. Il est donc possible d'ouvrir les contacts ohmiques de la face avant de ces dispositifs de

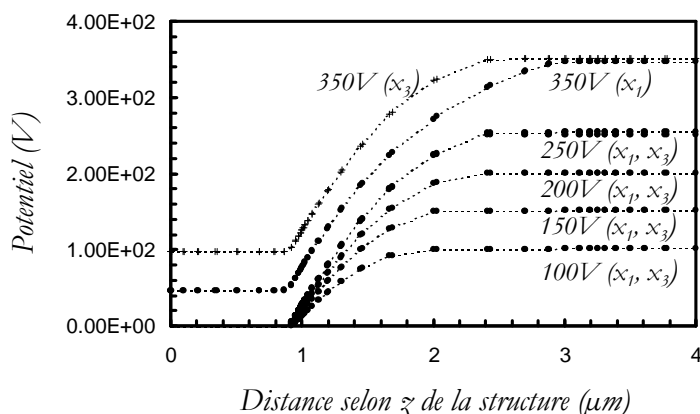


FIG. 5.18 – Courbes de potentiel en deux points x_1 et x_3 simulées pour des tensions appliquées de 100 à 350V

façon à faciliter les mesures optiques sans dégrader les caractéristiques électriques des composants. La figure 5.18 montre cependant que l'influence du contact ouvert ne peut plus être négligée lorsque l'avalanche est atteinte : le potentiel devient non uniforme dans la zone active (entre 1 et 3 μm) (il est plus important au centre de la diode, au point x_3 , qu'au bord de l'électrode, au point x_1).

La figure 5.19 présente une simulation à deux dimensions des courbes de potentiel dans la structure PiN étudiée, à 350V : l'influence de la structure annulaire du contact ohmique est clairement mise en évidence avec la déformation des équipotentielles dans la partie centrale de la diode. Cette dernière est en effet soumise d'une part à un champ électrique vertical, résultant de l'application d'une tension en régime inverse, et d'autre part à un champ électrique longitudinal entre le centre de la diode et l'électrode (champ électrique radial pour un contact annulaire), résultant de l'ouverture du contact ohmique sur la face avant des dispositifs.

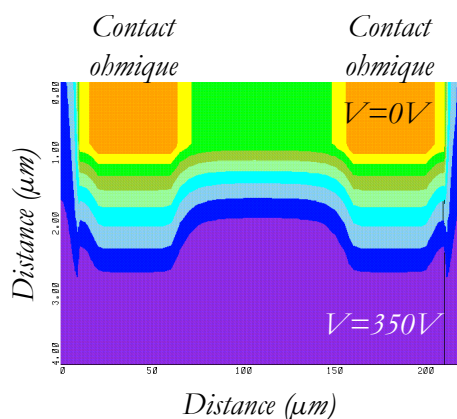


FIG. 5.19 – Simulation à deux dimensions du potentiel dans la structure PiN à 350V

Les modèles utilisés permettent également de calculer la densité de porteurs en fonction de

la tension appliquée, ce qui permet d'accéder à la zone de déplétion en fonction de la tension appliquée. Celle-ci est de l'ordre de $1\mu\text{m}$ à 100V et de l'ordre de $2.5\mu\text{m}$ à 250V .

Deux points forts émergent de cette étude de simulation des dispositifs en inverse : d'une part, les composants ouverts face avant de diamètre $200\mu\text{m}$ présentent des caractéristiques électriques inchangées par rapport à des dispositifs similaires présentant un contact ohmique plein. D'autre part, la caractérisation par spectroscopie Raman de la zone active du dispositif depuis la face avant (parallèlement à l'axe \vec{c}) apparaît ambitieuse, mais réalisable en se plaçant dans les conditions expérimentales optimales en terme de résolution axiale (confocalité). La caractérisation par spectroscopie Raman du dispositif aura ainsi pour objectif de mettre en évidence le signal provenant de la couche isolante de $1\mu\text{m}$ (à 100V en inverse) parmi le signal total collecté, correspondant à un volume sondé de l'ordre de $5\mu\text{m}$ dans les conditions optimales.

5.1.3 Structures de test finales

5.1.3.1 Description

Les structures de test initialement disponibles (diodes PiN avec ouverture possible du contact ohmique face arrière) ont été adaptées aux contraintes expérimentales en ouvrant les contacts ohmiques de la face avant, de façon à pouvoir accéder directement à la zone active des diodes. De nouveaux masques ont ainsi été dessinés de façon à ouvrir les contacts ohmiques de la face avant : les disques métalliques pleins ont été remplacés par des anneaux (voir figures 5.20 et 5.21). La structure des diodes PiN est similaire à celles qui ont été utilisées dans les parties précédentes, elle est rappelée sur la figure 5.20.

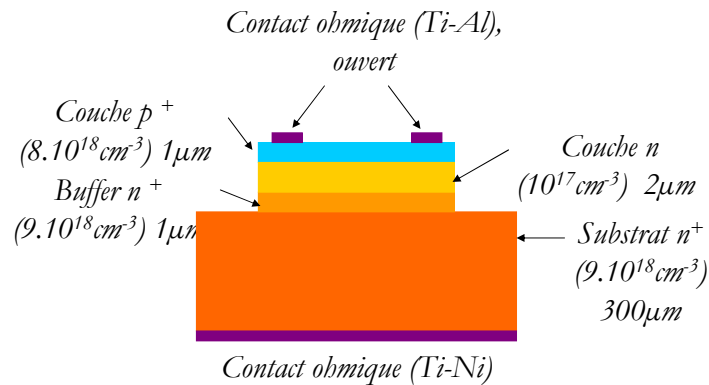


FIG. 5.20 – Structure des diodes PiN étudiées - Le contact est ouvert sur la face avant.

Les dispositifs ont été réalisés à partir de carbure de silicium de polytype $4H$. La zone active des dispositifs est constituée d'une fine couche p fortement dopée (8.10^{18}cm^{-3}), d'une couche i de $2\mu\text{m}$ (dopage de l'ordre de 10^{17}cm^{-3}), et d'un substrat de type n , fortement dopé (9.10^{18}cm^{-3}). Une couche tampon de mêmes caractéristiques que le substrat (buffer) a également été intercalée entre le substrat et la couche i . Les diodes PiN sont isolées les unes des autres *via* des gravures

mesa. Les contacts ohmiques ont été déposés par évaporation sous vide et recuits à 1000°C pendant quelques minutes. Ils sont composés d'un alliage de titane et de d'aluminium pour la couche p , et d'un alliage de titane et de nickel pour la couche n . La taille des diodes étudiées varie de $200\mu\text{m}$ à $1000\mu\text{m}$.

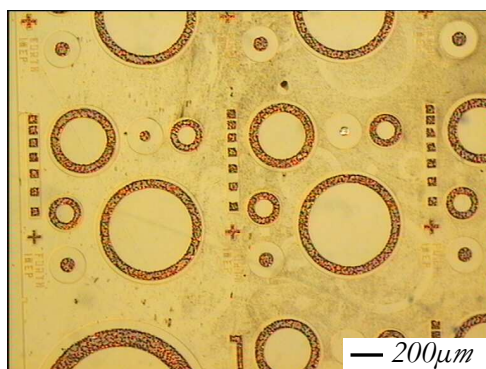


FIG. 5.21 – Image optique des diodes PiN ouvertes sur la face avant ; les contacts ohmiques ont la forme d'anneaux.

5.1.3.2 Caractéristiques électriques et spectroscopiques des structures PiN

5.1.3.2.1 Caractéristiques électriques La caractéristique $I(V)$ de l'une des diodes étudiées est présentée sur la figure 5.22.

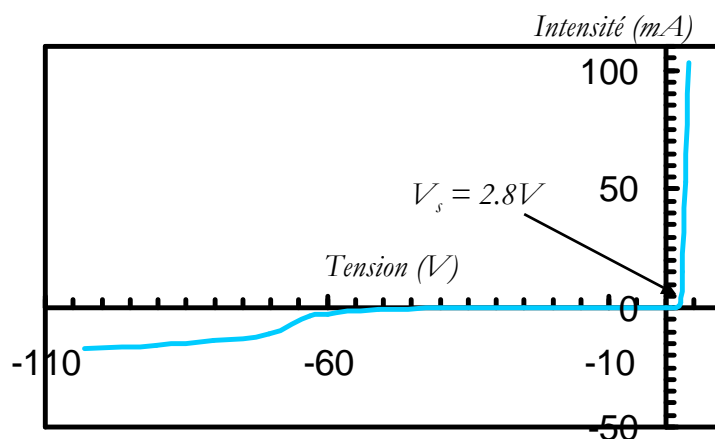


FIG. 5.22 – Caractéristique $I(V)$ d'une diode ouverte face avant ($200\mu\text{m}$ de diamètre)

La tension de seuil est de l'ordre de 2.8V , tandis que l'avalanche est atteinte vers 300V , ce qui est en accord avec les simulations présentées. Cette courbe caractéristique met en évidence une fuite de courant, visible en inverse à partir de -60V . Toutes les diodes testées ne présentent pas un tel décrochement en courant à -60V , mais la très grande majorité des dispositifs testés montrent

un ou plusieurs accidents de ce type en inverse, avant d'atteindre l'avalanche. D'ailleurs celle-ci n'est atteinte que pour quelques dispositifs (de l'ordre d'un tiers environ). La caractéristique $I(V)$ présentée est donc représentative des courbes obtenues pour l'ensemble des diodes étudiées.

5.1.3.2.2 Caractérisation par spectroscopie Raman de la structure PiN étudiée Le spectre Raman attendu, correspondant à l'empilement des couches constitutives des diodes PiN observées depuis la face avant, a été simulé en s'appuyant sur les caractéristiques spectrales des couches de dopages différents étudiées individuellement au chapitre 4. Ainsi pour modéliser l'empilement étudié, les contributions de couches de dopage 7.10^{18}cm^{-3} (pour la couche p), 2.10^{17}cm^{-3} (pour la couche i) et 3.10^{18}cm^{-3} (pour le substrat) ont été ajoutées. Le spectre Raman simulé a ensuite été normalisé par rapport à l'intensité de la raie du mode TO. La figure 5.23 permet de comparer le spectre expérimental caractéristique de l'empilement étudié et le spectre Raman simulé à partir de ce modèle simple.

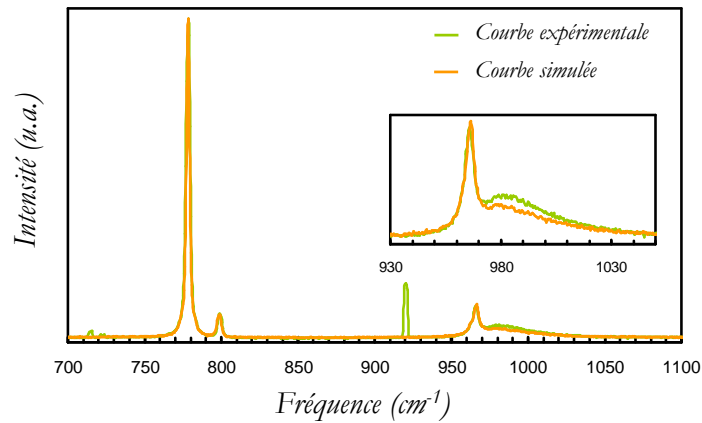


FIG. 5.23 – Comparaison entre la signature par spectroscopie Raman de l'empilement de couches constitutives des diodes PiN (spectre expérimental) et le spectre Raman simulé

Il apparaît que le spectre simulé présente un accord assez satisfaisant avec le spectre expérimental : les contributions relatives de la couche i et du substrat sur le spectre simulé sont particulièrement visibles et fidèles à l'expérience. Un léger décalage en intensité est observé au niveau de la contribution du substrat, l'intensité de celle-ci étant plus importante sur le spectre expérimental. En effet, le modèle utilisé ne prend en compte que le dopage des couches constitutives des diodes PiN, et non leurs épaisseurs relatives. Les couches p et i utilisées dans le modèle décrivent relativement bien l'empilement des couches réel (spectre expérimental) à la fois en terme de dopage et d'épaisseur, tandis que la couche n utilisée dans le modèle pour le substrat n'est fidèle au dispositif expérimental qu'en terme de dopage. Ces courbes montrent néanmoins que le modèle simple utilisé, qui consiste à ajouter les contributions de chaque couche de dopage différent, permet de décrire en première approximation l'empilement caractéristique des diodes PiN de façon satisfaisante.

L'évolution du profil de raie du mode LOPC en fonction de la polarisation des dispositifs en

régime inverse a également été simulée (voir figure 5.24). Lorsque la diode PiN est polarisée en inverse, le champ électrique est tel que la zone active se vide peu à peu de ses porteurs libres. La couche i présentant un dopage de deux ordres de grandeur inférieur à celui de la couche p , la zone de charge d'espace s'étend très majoritairement dans la couche i . Ainsi la structure PiN équivalente "vue" en spectroscopie Raman est constituée d'une couche de type p (8.10^{18}cm^{-3} , $1\mu\text{m}$) et d'une couche de type n (10^{17}cm^{-3} , $2\mu\text{m}$) sur un substrat de type n (9.10^{18}cm^{-3} , $300\mu\text{m}$), lorsque la diode n'est pas polarisée. Lorsque celle-ci est polarisée à une tension de l'ordre de -100V , la zone de charge d'espace est de l'ordre de $1\mu\text{m}$ d'après les simulations électriques précédemment réalisées. La structure équivalente "vue" en spectroscopie Raman est alors constituée d'une couche de type p (8.10^{18}cm^{-3} , $1\mu\text{m}$), d'une couche vide de porteurs ($1\mu\text{m}$) et d'une couche de type n (10^{17}cm^{-3} , $1\mu\text{m}$) sur un substrat de type n (9.10^{18}cm^{-3} , $300\mu\text{m}$). Peu avant l'avalanche, la couche i de la diode est complètement vidée de ses porteurs et la structure équivalente est constituée d'une couche de type p (8.10^{18}cm^{-3} , $1\mu\text{m}$), et d'une couche vide de porteurs ($2\mu\text{m}$) sur un substrat de type n (9.10^{18}cm^{-3} , $300\mu\text{m}$). L'accumulation de porteurs dans la couche p et le substrat résultant de la déplétion de la couche i ne sont pas pris en compte dans ce modèle simple. Les couches p et n seront modélisées respectivement à l'aide des spectres-modèles étudiés au chapitre 4 (couches de dopage 7.10^{18}cm^{-3} pour le type p et 3.10^{18}cm^{-3} pour le type n). La couche i sera modélisée en première approximation à l'aide du spectre caractéristique d'une couche de dopage 2.10^{17}cm^{-3} à l'état non polarisé de la diode, d'une couche de dopage 5.10^{16}cm^{-3} lorsqu'elle est vidée de la moitié de ces porteurs et d'une couche de dopage 4.10^{15}cm^{-3} lorsqu'elle est vide de porteurs. Ainsi, le paramètre d'épaisseur de la couche i , qui diminue au fur et à mesure que la diode est polarisée en inverse, est grossièrement remplacé par un taux de dopage moyen, correspondant à la couche i et à la couche vide de porteurs. Les résultats obtenus avec ce modèle simple sont présentés sur la figure 5.24.

Les spectres simulés en fonction de la polarisation des diodes en régime inverse montrent très peu de variation les uns par rapport aux autres. Les effets de la polarisation en inverse sont minimes et seules quelques tendances peuvent être évoquées. Il apparaît en effet que la raie du mode LOPC à 965cm^{-1} gagne en intensité lorsque la diode est polarisée. Par contre, aucune différence entre les deux états de polarisation en inverse n'est visible sur ces spectres. D'après le calcul, la raie du mode LOPC à 965cm^{-1} se décale de 0.17cm^{-1} vers les basses fréquences lorsque la zone de charge d'espace atteint $1\mu\text{m}$ (vers -100V), et sa largeur se réduit de 0.25cm^{-1} ; le décalage est de 0.4cm^{-1} vers les basses fréquences lorsque la déplétion de la couche i est totale tandis que la largeur de la raie n'est pas modifiée par rapport au cas précédent. La déplétion totale de la couche i est un cas limite qui ne sera pas atteint expérimentalement, mais qui permet de mettre en évidence les variations spectrales maximales possibles.

Ces simulations mettent ainsi en évidence une tendance au décalage vers les basses fréquences et à un amincissement de la raie du mode LOPC à 965cm^{-1} . En effet, cette raie résulte des contributions des couches p et i (la contribution du substrat apparaissant vers 985cm^{-1}). La contribution de la couche p est négligeable en intensité (voir section 4.1.2.2 page 116), si bien que les variations enregistrées correspondent essentiellement à celles de la couche i . Or à mesure

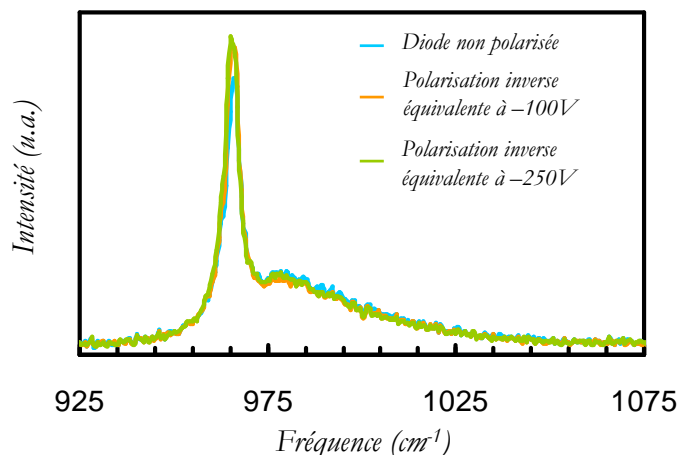


FIG. 5.24 – Simulation de la raie du mode LOPC obtenue dans le cas d’une diode non polarisée et dans le cas d’une diode polarisée en inverse, pour deux polarisations, l’une correspondant à la déplétion partielle de la couche i (polarisation à $-100V$), l’autre correspondant à la déplétion totale de la couche i (polarisation de l’ordre de $-250V$). (Les spectres ont été normalisés par rapport à l’intensité du mode TO).

que celle-ci se vide de ses porteurs (couche peu à peu isolante), le couplage phonon-plasmon est plus faible, et la raie caractéristique apparaît à plus basse fréquence. En revanche, ces effets sont minimes, et bien que prévus, ils sont à peine décelables sur les spectres.

Ce modèle très simple permet de décrire correctement les variations spectrales résultant de la polarisation en inverse de la structure PiN étudiée. Par contre, il met également en évidence la très faible amplitude de ces variations, et montre que les mesures par spectroscopie Raman doivent être menées avec le plus grand soin, et ce d’autant plus que les variations spectrales issues des probables effets d’autoéchauffement du dispositif polarisé n’ont pas été prises en compte dans ce modèle.

5.2 Étude des dispositifs polarisés

Un composant électronique résulte d’une part de l’empilement de différentes couches de matériaux, et d’autre part de la préparation et de la protection de ces dernières. Il peut ainsi être le siège de défauts provenant du matériau, et de défauts liés aux étapes technologiques (dépôt du contact ohmique et gravure des mesas essentiellement). Les deux types de défauts ont pu être mis en évidence dans les diodes PiN étudiées, en couplant spectroscopie Raman et photoémission. Par ailleurs, la spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser les composants au cours de leur fonctionnement. Cette partie a ainsi pour objet, d’une part de présenter les principaux défauts rencontrés dans les diodes PiN étudiées et mis en évidence grâce au couplage spectroscopie Raman - photoémission, et d’autre part de déterminer les apports et les limites de la spectroscopie Raman

quant à la caractérisation de composants polarisés.

5.2.1 Étude de défauts dans les composants

5.2.1.1 Phénomènes à l'origine d'une émission lumineuse : fautes d'empilement et bandes lumineuses

Le couplage des deux méthodes de caractérisation optique a permis de mettre en évidence certains défauts lumineux grâce à la photoémission, d'analyser les spectres de luminescence et d'identifier certains défauts grâce à la spectroscopie Raman. La figure 5.25 montre l'émission lumineuse issue d'une diode polarisée en régime direct (figure 5.25 (a)) ainsi que l'émission lumineuse telle que détectée par photoémission ou spectroscopie Raman (figure 5.25 (b)). Ces images, très similaires, mettent en évidence la présence d'une zone de forte luminescence correspondant à un défaut (zone de recombinaison (radiative) privilégiée des porteurs). Les spectres de luminescence collectés au niveau du défaut (zone 1) et dans une zone non défectueuse (zone 2) sont par ailleurs présentés sur la figure 5.25 (c).

Les spectres collectés s'étendent de 350nm environ jusqu'à 900nm, et présentent trois zones caractéristiques : une zone de forte émission vers 400nm, une région d'émission modérée vers 490-510nm, ainsi qu'une zone d'émission plus faible vers 830-850nm. Ces bandes d'émission, caractéristiques des défauts et impuretés présents dans les composants, résultent de la recombinaison radiative des porteurs piégés au niveau de ces défauts et / ou impuretés. La bande d'émission à 400nm peut être attribuée aux recombinaisons d'excitons liés aux donneurs (N) ($E_C - 0.095 = 3.17\text{eV}$ soit 391nm et $E_C - 0.045 = 3.22\text{eV}$ soit 385nm) et accepteurs (Al) ($E_C - (E_V + 0.191) = 3.069\text{eV}$ soit 404nm) utilisés comme dopants. La bande verte vers 490-510nm est plus délicate à interpréter : selon A. Galeckas *et al.* et S. Sridhara *et al.* [191, 192], cette bande serait due aux recombinaisons de types *Paires Donneurs Accepteurs* (abrégé en *DAP*) entre l'azote (N) et le bore (B) ($E_C - (E_V + 0.650) = 2.61\text{eV}$). Le bore pourrait dans ce cas être une impureté dopante non intentionnelle, présente dans certains bâtis de croissance utilisant des composants de graphite. Quant à la bande lumineuse apparaissant dans l'infra-rouge (vers 830-850nm), elle est attribuée aux dislocations, qui bordent les fautes d'empilement [193].

En particulier, l'un des défauts facilement identifiés en photoémission est la faute d'empilement (voir figure 5.26). Celle-ci est caractérisée par sa forme triangulaire et ses côtés particulièrement lumineux. Elle apparaît dans le composant polarisé en régime direct au bout de quelques secondes à quelques minutes ou quelques heures, selon la qualité des matériaux à l'origine des composants.

Néanmoins, il a été montré que les fautes d'empilement ne sont pas détectables depuis la face arrière des composants en spectroscopie Raman (voir section 5.1.1 page 148). Ces défauts n'ont par ailleurs pas pu être identifiés en examinant les dispositifs depuis la face avant. Le volume de cristal sondé (5 à 10 μm dans les conditions optimales exposées dans la section 3.1.1.2 page 75) reste trop important devant la taille des défauts à mettre en évidence (quelques dizaines de nm) et le signal issu des fautes d'empilement est masqué par le signal provenant des régions non défectueuses. De plus, l'utilisation d'un objectif à large ouverture numérique rend impossible l'observation de

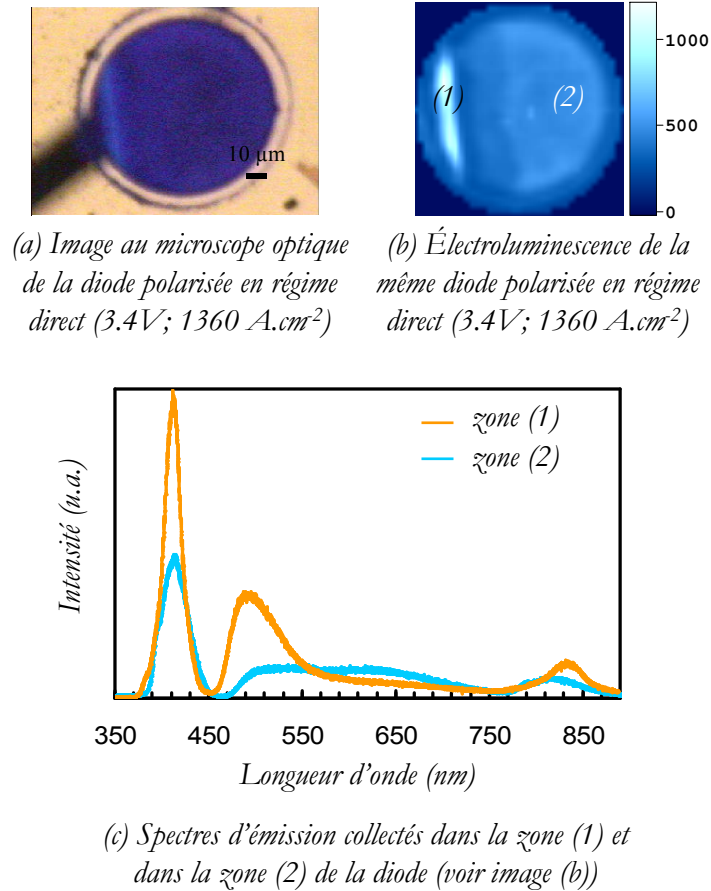


FIG. 5.25 – Présentation de la luminescence d'une diode polarisée et des spectres d'émission caractéristiques d'une zone défectueuse (1) et d'une zone non défectueuse (2)

l'apparition du mode de vibration interdit E_1 et de ses variations en fonction de la présence de fautes d'empilement. Ces résultats ne sont pas surprenants au regard de ceux obtenus sur le matériau (voir section 4.3.6 page 142 du chapitre 4), où une forte concentration de fautes d'empilement mises en évidence par cathodoluminescence n'ont pas été détectées en spectroscopie Raman.

D'autres défauts lumineux ont pu être observés dans les diodes PiN étudiées, par photoémission, en régime d'avalanche : les bandes lumineuses. Ces défauts sont caractérisés par des bandes lumineuses blanches orientées perpendiculairement à la direction de propagation des fautes d'empilement (voir figure 5.27). Ces bandes se présentent sous la forme d'une "tête" lumineuse particulièrement intense, et d'un "corps" dont l'intensité lumineuse est généralement plus faible, et traversent souvent de part en part le composant en avalanche, sans modifier ses caractéristiques électriques. Ces bandes lumineuses peuvent avoir pour origine un point quelconque du dispositif aussi bien que le bord de la mesa.

Ces bandes lumineuses ont été observées pour la première fois par C. Banc à la fin des années

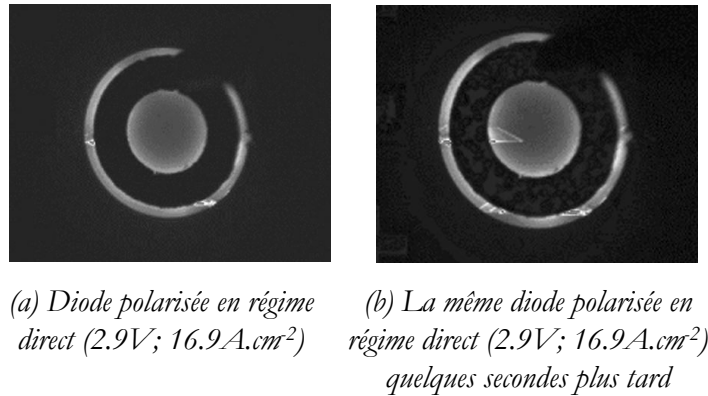


FIG. 5.26 – Observation en photoémission d’une diode ouverte sur la face avant, polarisée en régime direct (a). Au bout de quelques secondes des fautes d’empilement apparaissent (b).

1990 [164]. Leur origine n’est pas expliquée avec certitude, mais il semblerait que ces bandes lumineuses proviennent de la relaxation de trous *via* des transitions intrabandes, comme le suggèrent des études d’électroluminescence réalisées dans les années 1950 – 1960 sur des jonctions à base de germanium (Ge) [194]. Ces bandes lumineuses ont été étudiées en spectroscopie Raman, mais elles n’ont donné lieu à aucun signal particulier sur les spectres collectés.

5.2.1.2 Micropipe et gouttelette de silicium

Deux défauts, présentant des caractéristiques identiques en photoémission ont pu être identifiés en spectroscopie Raman. La figure 5.28 présente deux images caractéristiques de ces défauts : un point situé dans la partie centrale de la diode (à l’intérieur du contact ohmique annulaire) est le siège d’une émission lumineuse intense, caractéristique d’un point de fuite du courant. Ces images ont été obtenues en photoémission sur deux diodes polarisées en régime inverse, et observées depuis la face avant.

Ces deux points lumineux présentent le même spectre d’émission lumineuse en régime inverse (voir figure 5.29 (c) et (d)) : celui-ci couvre tout le domaine spectral du visible et présente un maximum entre 550 et 650nm.

Ils présentent cependant des signatures distinctes en spectroscopie Raman. Dans le premier cas (diode notée *A* sur la figure 5.28), le point lumineux correspond à une inclusion de silicium, localisée dans la couche *p* de la diode. Celle-ci est facilement identifiée grâce à la raie caractéristique du silicium, qui apparaît à $522cm^{-1}$ sur les spectres Raman (voir figure 5.30). L’hypothèse la plus probable quant à l’origine de cette gouttelette de silicium est qu’il s’agirait d’un défaut de croissance, apparu au cours de l’élaboration des couches épitaxiées.

Le second point lumineux (localisé dans la diode *B*) est une micropipe. Celle-ci a pu être identifiée grâce aux lobes de contraintes en tension et en compression qui la caractérisent sur les cartographies des variations en fréquence et en largeur du mode TO (voir figure 5.31).

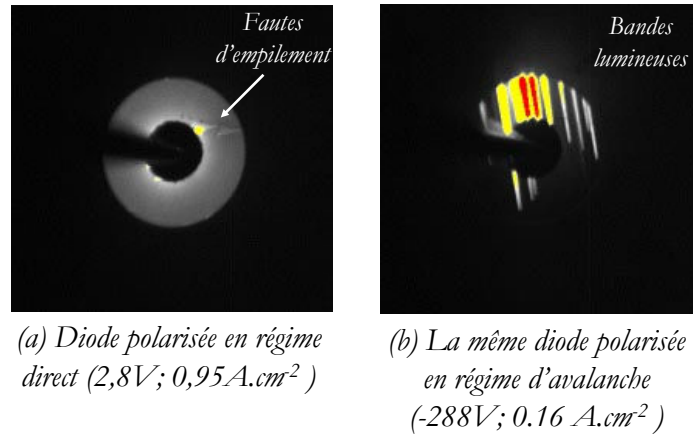


FIG. 5.27 – Observation en photoémission depuis la face avant de fautes d’empilement en régime direct (a) et de bandes lumineuses en inverse (b). Les bandes lumineuses sont toutes parallèles entre elles et perpendiculaires à la direction de propagation des fautes d’empilement.

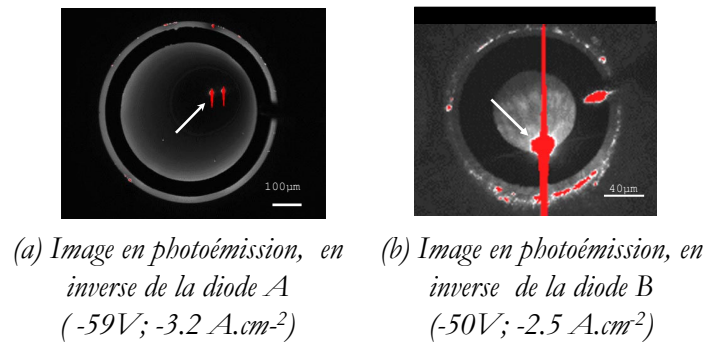


FIG. 5.28 – Observation de la luminescence de deux diodes polarisées en inverse : mise en évidence de deux points particuliers

Dans le cas présent, des décalages en fréquence de $\pm 0,5 cm^{-1}$ du mode TO par rapport à une zone non défectueuse ont été observés au voisinage de la micropipe, ainsi qu’un élargissement de la raie caractéristique du mode TO de l’ordre de $0,2 cm^{-1}$. Cette micropipe permet de relâcher un champ de contrainte de quelques dizaines de MPa. Cette micropipe ne semble cependant pas avoir de conséquences quant à la distribution des porteurs libres autour du défaut : les variations en fréquence et en largeur observées sur la raie relative au mode LOPC sont en effet similaires à celles du mode TO. Les cartographies des variations en fréquence des modes TO et LOPC acquises sur la diode polarisée ont par ailleurs montré que cette micropipe n’est pas le siège d’un échauffement privilégié ni d’une redistribution particulière des porteurs.

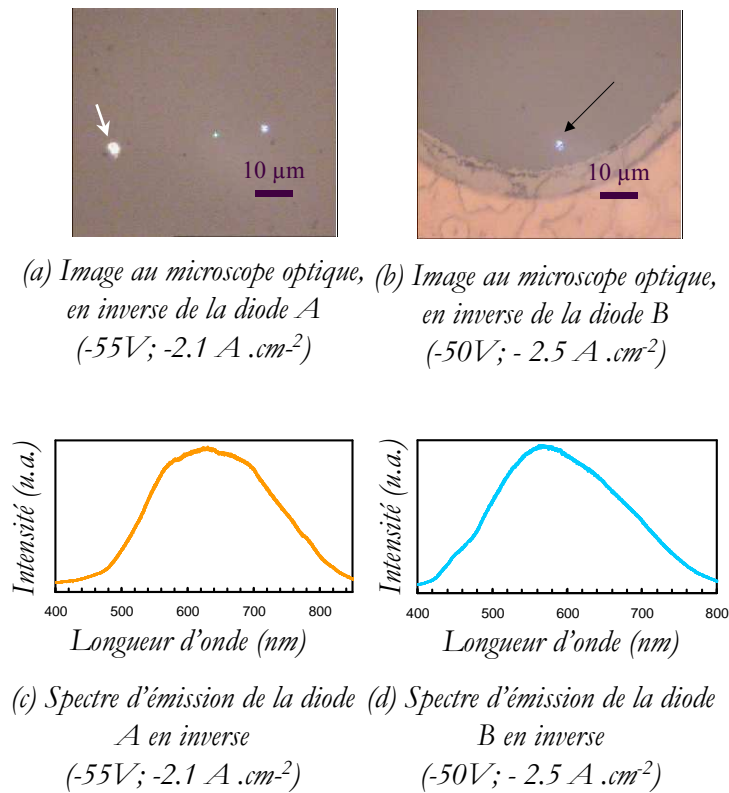


FIG. 5.29 – Observation des deux points lumineux particuliers au microscope optique (a) et (b) et spectres d'émission relatifs (c) et (d)

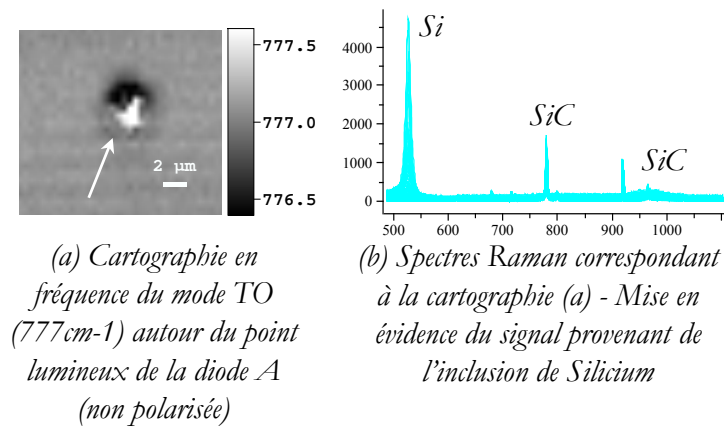


FIG. 5.30 – Inclusion de silicium mise en évidence par spectroscopie Raman

5.2.1.3 Contact électrique et défauts

Les défauts précédents ont été observés dans le volume du composant. Cependant, le contact ohmique s'avère être également une zone perturbée et sujette à la formation de défauts. Une zone

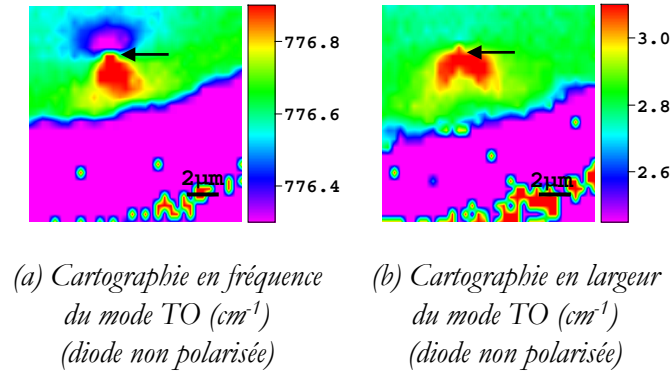


FIG. 5.31 – Micropipe révélée par spectroscopie Raman

de contrainte en compression a été observée par spectroscopie Raman sous le contact ohmique de diodes PiN, observées depuis la face arrière. La structure des diodes étudiées a été précédemment présentée sur la figure 5.1. Les perturbations observées au voisinage du contact ohmique, en terme de variations de fréquence du mode TO ($777cm^{-1}$), sont exposées sur les cartographies Raman de la figure 5.32 (a) (diode non polarisée).

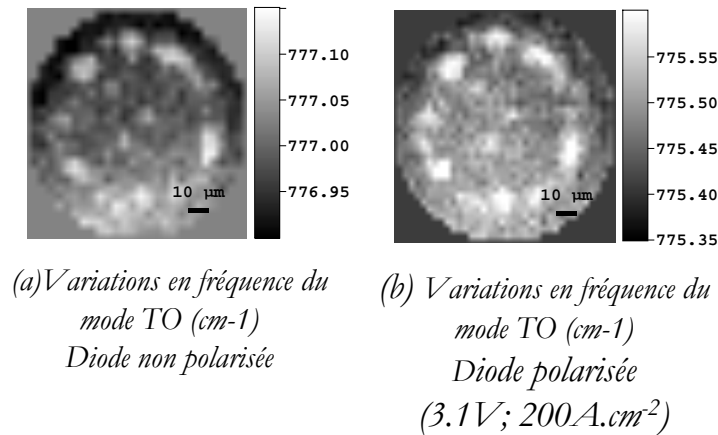


FIG. 5.32 – Cartographie Raman autour du contact ohmique d'une diode PiN

Une couronne constituée d'ilôts, dont la fréquence du mode TO est supérieure à la fréquence de vibration moyenne de la surface, est observée. La fréquence du mode TO y est en effet décalée de $1.5cm^{-1}$ vers les hautes fréquences : ces ilôts correspondent à des zones soumises à des contraintes locales en compression (de l'ordre de 100MPa).

La même diode a également été étudiée sous polarisation. Dans ce cas, un décalage de la fréquence moyenne du mode TO de $1.5cm^{-1}$ vers les basses fréquences est observé sur la globalité de la diode (voir figure 5.32 (b)). Celui-ci s'explique par l'échauffement du dispositif polarisé (voir section 5.2.2 page 178). Le même décalage de la fréquence du mode TO vers les basses fréquences est

observé au niveau des zones de compression : celles-ci ne constituent donc pas un lieu d'échauffement particulier. Aucune conclusion ne peut être tirée quant à la répartition des porteurs libres sous le contact, l'analyse ayant été réalisée depuis la face arrière des composants.

La zone de compression observée coïncide avec la périphérie du contact ohmique, et il est possible que les zones de compression apparaissent au cours du refroidissement suivant le recuit du contact. En effet, les coefficients de dilatation thermique, plus élevés pour les métaux constitutifs du contact électrique que pour le carbure de silicium¹, peuvent expliquer l'apparition de contraintes en compression dans le semiconducteur au cours du refroidissement. Ces zones de compression peuvent également s'expliquer par la présence de nouvelles phases formées au cours du recuit, ces phases étant caractérisées par des volumes molaires différents du SiC. La zone située au voisinage du contact électrique peut ainsi être le siège de perturbations cristallines locales ou de la création de nouvelles phases. Les contraintes observées peuvent de plus être à l'origine de la formation de défauts, comme les fautes d'empilement par exemple. D'ailleurs une faute d'empilement, dont un côté correspond au bord du contact ohmique, a été observée en photoémission sur la même diode (voir figure 5.33).

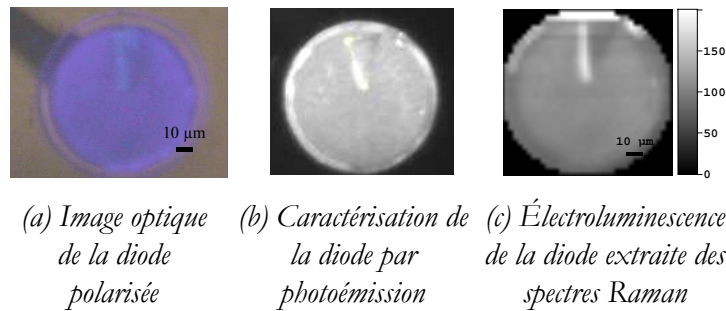


FIG. 5.33 – Mise en évidence d'une faute d'empilement. La diode étudiée est polarisée en régime direct (3.1V, 200 A.cm⁻²) et observée depuis la face arrière.

Cette faute d'empilement n'a cependant pas pu être localisée dans la structure PiN, ni détectée en spectroscopie Raman. Il faut rappeler que cette analyse a été réalisée depuis la face arrière des composants. Cette observation vient appuyer les hypothèses de R. Okojie et R. Stahlbush, selon lesquelles les fautes d'empilement auraient pour origine une contrainte mécanique, et se propageraient grâce à l'énergie apportée par la polarisation des dispositifs [187, 195]. Il est donc probable que le contact ohmique constitue un lieu mécaniquement et énergétiquement favorable à la création et à la propagation de fautes d'empilement.

Cette section montre que des défauts préalablement repérés dans le matériau (voir chapitre 4) ont pu être mis en évidence en couplant spectroscopie Raman et photoémission dans les structures PiN étudiées, tels les micropipes par exemple. D'autres défauts, moins intuitifs ont également pu

¹Les coefficients de dilatation thermique du titane et de l'aluminium valent respectivement $8.9.10^{-6}K^{-1}$ et $23.5.10^{-6}K^{-1}$, alors que celui du carbure de silicium est de l'ordre de $4.5.10^{-6}$ (mesures effectuées entre 20 et 100°C).

être mis en évidence, comme les gouttelettes de silicium dans la couche épitaxiée *p*. Par ailleurs, la photoémission a permis d'identifier la présence de fautes d'empilement et de bandes lumineuses, qui apparaissent au cours de la polarisation des composants. Celles-ci ne sont pas détectées en spectroscopie Raman. Enfin, l'étude des zones voisines du contact électrique a montré que ce dernier constitue un lieu privilégié de formation de défauts, en particulier de fautes d'empilement.

5.2.2 Caractérisation des diodes par spectroscopie Raman en fonction de leur régime de fonctionnement

Les diodes PiN ouvertes depuis la face avant et polarisées en régime direct et en régime inverse ont été caractérisées par spectroscopie Raman. Les spectres collectés en fonction du régime de polarisation sont exposés sur les figures 5.34 et 5.35. L'intensité des raies a été normalisée par rapport à celle du mode TO de la diode non polarisée.

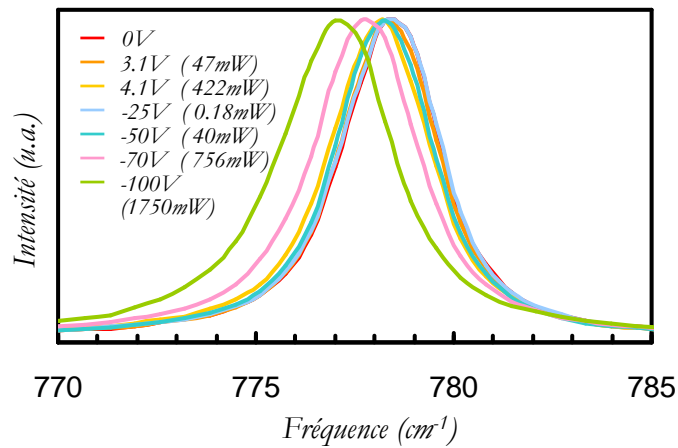


FIG. 5.34 – Évolution du profil de raie du mode TO en fonction de la polarisation des diodes (régimes direct et inverse)

Comme prévu par les spectres Raman simulés pour des diodes PiN polarisées en inverse (section 5.1.3.2.2 page 168), les variations du mode LOPC avec la polarisation sont relativement faibles. En revanche, le profil de raie du mode TO varie de façon sensible avec la polarisation.

5.2.2.1 Étude du mode TO

La figure 5.34 montre le glissement vers les basses fréquences de la raie du mode TO avec la polarisation des dispositifs, celui-ci est d'autant plus marqué que la puissance est élevée. L'évolution du profil de raie du mode TO est exposée de façon plus précise sur la figure 5.36.

Cette figure montre que le profil de raie du mode TO se décale vers les basses fréquences et s'élargit de façon proportionnelle à la polarisation des composants : la raie du mode TO (777cm^{-1}) se décale ainsi de 1.42cm^{-1} vers les basses fréquences lorsque la zone de charge d'espace atteint

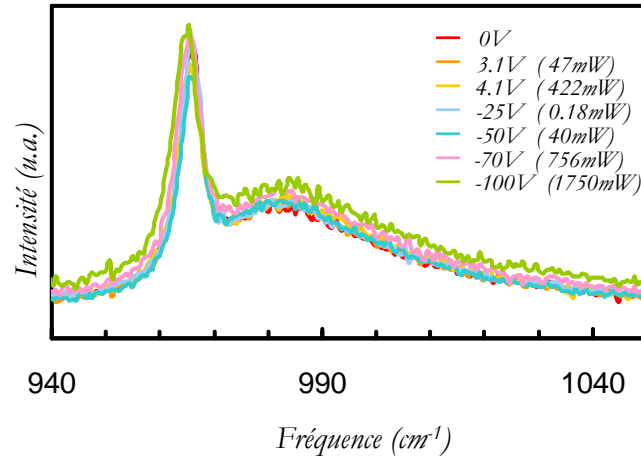
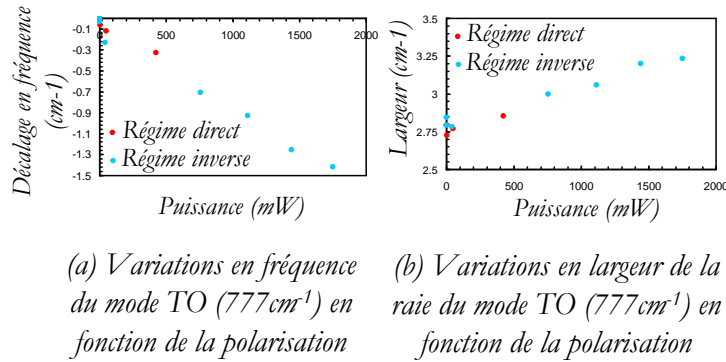


FIG. 5.35 – Évolution du profil de raie du mode LOPC en fonction de la polarisation des diodes (régimes direct et inverse)



(a) Variations en fréquence du mode TO (777cm^{-1}) en fonction de la polarisation

(b) Variations en largeur de la raie du mode TO (777cm^{-1}) en fonction de la polarisation

FIG. 5.36 – Variations en fréquence et largeur du profil de raie du mode TO en fonction de la polarisation des diodes (régimes direct et inverse)

$1\mu\text{m}$ (soit à -100V ou 1750mW), et s'élargit de 0.45cm^{-1} .

Les facteurs qui peuvent entraîner une variation de la fréquence de vibration du mode TO sont la constante de raideur de la liaison entre les atomes (c'est-à-dire l'état de contrainte de la région sondée), la masse des atomes (c'est-à-dire la nature chimique du cristal étudié), et la température. En l'absence de défauts ou de contraintes résiduelles dans la zone étudiée, le seul facteur susceptible de modifier la fréquence du mode TO est donc la température : les variations en fréquence et en largeur du mode TO observées ont pour origine l'échauffement des composants sous polarisation.

Les variations du profil de raie du mode TO en fonction de la température peuvent ainsi permettre de relier l'élargissement et le décalage en fréquence du mode TO vers les basses fréquences à la température du cristal (voir figure 5.37, courbe verte) (voir section 4.2 page 123 du chapitre 4). Ceci n'est toutefois rigoureusement possible qu'en l'absence de défauts et contraintes résiduelles.

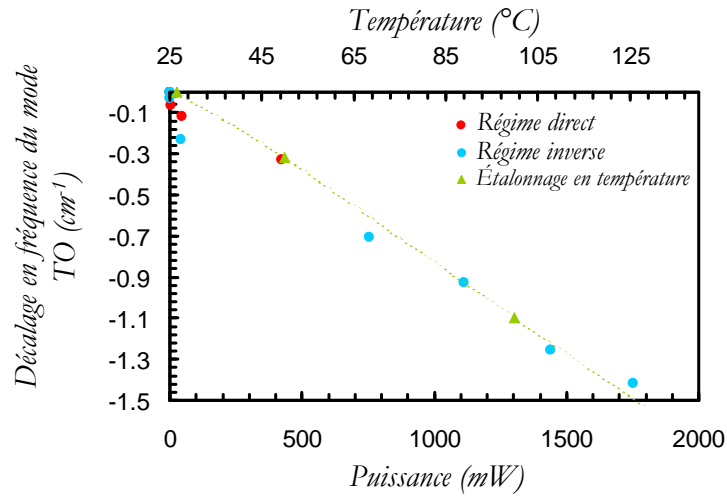


FIG. 5.37 – Variations en fréquence et largeur du profil de raie du mode TO en fonction de la polarisation des diodes (régimes direct et inverse)

La température du dispositif polarisé à $-100V$ peut de cette façon être estimée à $125^{\circ}C$.

5.2.2.2 Étude du mode LOPC

Les figures 5.38 (a) et (b) montrent l'influence de la polarisation, respectivement en régime direct et en inverse, sur le profil de raie du mode LOPC. Celui-ci se compose d'une raie à $965cm^{-1}$, essentiellement due aux contributions de la couche p et de la couche i , et d'une raie à $985cm^{-1}$ correspondant au signal du substrat.

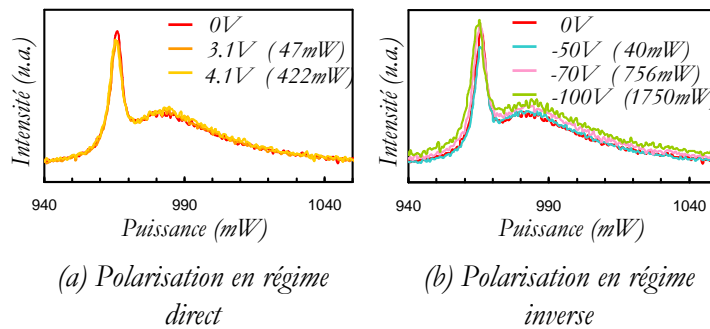


FIG. 5.38 – Variation du mode LOPC pour une diode polarisée en régime direct(a) et en régime inverse (b) (les raies ont été normalisées par rapport à l'intensité du mode TO)

Contrairement aux observations faites sur le mode TO, les spectres caractéristiques du mode LOPC se distinguent très peu les uns des autres, aussi bien en régime direct, qu'en inverse. En régime direct (figure 5.38 (a)), les spectres se superposent parfaitement ; une très légère variation en

intensité peut être remarquée sur les spectres présentés, entre l'état non polarisé et l'état polarisé, mais celle-ci n'est pas tenue pour significative.

Un examen plus approfondi de la position en fréquence du mode LOPC à 965cm^{-1} révèle cependant que la raie correspondante tend à glisser vers les basses fréquences à mesure que la puissance de polarisation est plus importante. La figure 5.39 permet de comparer les variations en fréquence des raies des modes TO et LOPC.

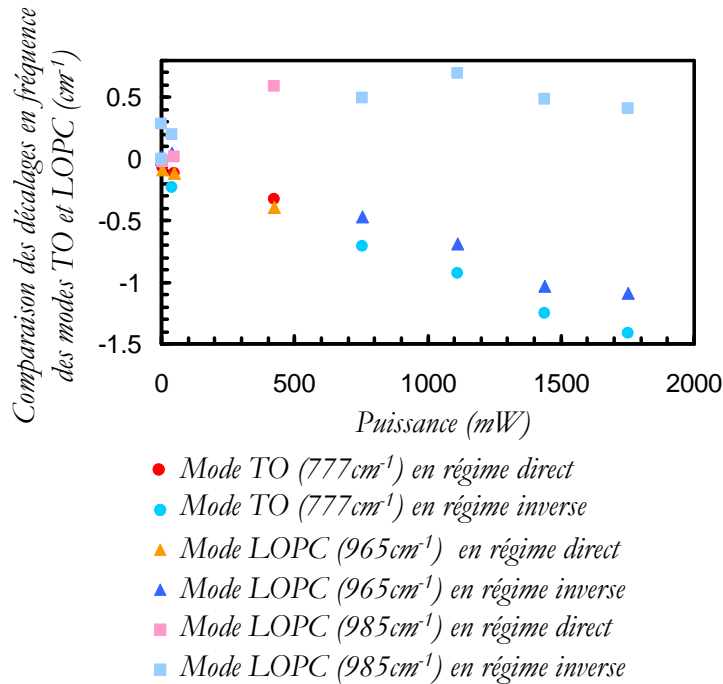


FIG. 5.39 – Variations en fréquence des raies du mode LOPC et du mode TO

Les courbes de variation en fréquence des modes TO (777cm^{-1}) et LOPC (raie à 965cm^{-1}) en fonction de la puissance sont identiques en régime direct, et en régime inverse à forte puissance (supérieure à 100mW) : le phénomène principal à l'origine de ces variations de profils de raie est l'échauffement des diodes polarisées.

En revanche, en régime inverse à faible puissance (inférieure à 50mW), les variations en fréquence de la raie à 965cm^{-1} du mode LOPC n'apparaissent pas similaires à celles du mode TO : alors que dans ce dernier cas, la raie caractéristique se décale vers les basses fréquences (-0.230cm^{-1} à 40mW (soit -50V)), elle se décale vers les hautes fréquences dans le cas de la raie à 965cm^{-1} du mode LOPC ($+0.048\text{cm}^{-1}$ à 40mW). Bien que faible, l'amplitude de ce phénomène (0.25cm^{-1}) est significative et correspond à une variation réelle. L'interprétation de cette variation est assez délicate. L'une des hypothèses possibles pour expliquer le décalage de la raie à 965cm^{-1} vers les hautes fréquences consisterait à considérer que la position en fréquence de cette raie du mode LOPC est principalement influencée par la contribution de la couche p : les porteurs désertant

la jonction entre les zones p et i à mesure que la polarisation en inverse augmente, la couche p équivalente "vue" en spectroscopie Raman correspondrait à une couche de dopage plus faible, dont le signal apparaîtrait à plus hautes fréquences. Cette hypothèse, satisfaisante du point de vue mathématique, ne tient pas compte des phénomènes physiques : la couche p , dopée de plus d'un ordre de grandeur que la couche i , est très peu susceptible de se vider de ses porteurs. Quant aux variations de la raie à 985cm^{-1} du mode LOPC, celle-ci se décale en un premier temps vers les hautes fréquences, avant de glisser vers les basses fréquences. Ce comportement est caractéristique des couches fortement dopées soumises à un échauffement (voir section 4.2 page 123 du chapitre 4).

Dans le cas du mode LOPC, deux phénomènes principaux sont susceptibles de modifier le profil de raie : d'une part, la hausse de la température, comme dans le cas du mode TO, d'autre part la densité de porteurs, qui varie avec la polarisation essentiellement (déplétion de la couche i en régime inverse). Les expériences précédentes montrent que la caractérisation par spectroscopie Raman de diodes PiN polarisées permet essentiellement de mettre en évidence l'échauffement des dispositifs, à travers les variations du mode TO. La température en cours de fonctionnement peut ainsi être évaluée. En revanche, les effets liés à la distribution des porteurs au sein du dispositif en fonction du régime de polarisation ne sont pas décelables, ils sont masqués par le phénomène d'échauffement.

5.3 Études en cours et perspectives

Pour répondre à la limitation de la résolution des mesures en spectroscopie Raman quant à la détection des défauts dans les structures PiN, la solution adoptée a consisté à observer les composants depuis la face avant, en ouvrant le contact ohmique en forme d'anneau. Une solution alternative consiste à observer les échantillons perpendiculairement à l'axe \vec{c} , sur la tranche. Cette piste a également été investiguée et les résultats préliminaires sont présentés dans la première partie de cette section. Par ailleurs, la méthodologie adoptée pour étudier les défauts dans les composants de carbure de silicium, en particulier les composants polarisés, a été appliquée au diamant : photoémission et spectroscopie Raman ont été couplées pour caractériser des jonctions PN de diamant, en fonctionnement. Cette étude sera présentée dans la seconde partie de cette section.

5.3.1 Étude de composants en coupe

Une solution alternative à la caractérisation des empilements des couches constitutives des composants électroniques, depuis la face arrière, ou depuis la face avant avec l'ouverture des contacts électriques, consiste à examiner les dispositifs perpendiculairement à l'axe \vec{c} du cristal, en coupe sur la tranche. Cette solution permet de s'affranchir des problèmes de résolution axiale. En effet, dans les caractérisations effectuées parallèlement à l'axe \vec{c} , les contributions des couches situées au-dessus et en-dessous de la couche étudiée peuvent masquer le signal recherché, tandis que les

caractérisations effectuées perpendiculairement à l'axe \vec{c} ne peuvent être limitées, en spectroscopie Raman, que par la résolution latérale du faisceau incident. Or celle-ci est inférieure à la largeur des couches étudiées (résolution submicronique), en utilisant un objectif à large ouverture numérique (voir chapitre 3.1.1 page 73). Des essais préliminaires ont été réalisés sur des structures similaires à celles qui ont été utilisées dans les études présentées au paragraphe 5.1.1 page 148. Cependant un problème majeur a été rencontré au niveau de l'étape de polissage de la surface perpendiculaire à l'axe \vec{c} : l'état de contrainte mécanique original de l'échantillon est en effet modifié au cours du polissage, ce qui rend toute étude des propriétés structurales caduque. Pour pallier à la dégradation mécanique des échantillons, ces derniers, préalablement polis sur la tranche, ont été usinés à l'aide d'un FIB (pour *Focused Ion Beam*). La figure 5.40 présente quelques images prises au microscope électronique à balayage de diodes polies perpendiculairement à l'axe \vec{c} , avant d'être usinées au FIB.

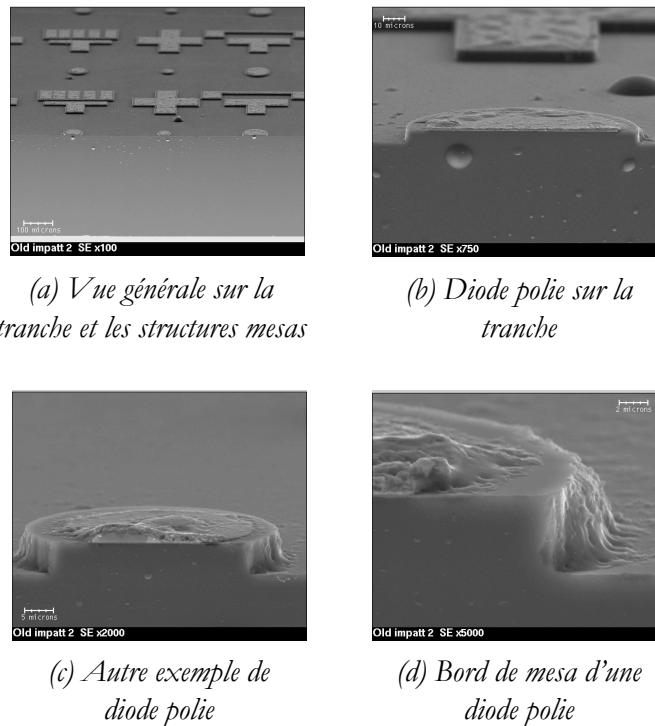


FIG. 5.40 – Images de la tranche polie au microscope électronique à balayage

Les résultats préliminaires obtenus sur la tranche par spectroscopie Raman sont exposés sur la figure 5.41. Celle-ci présente les cartographies obtenues sur une diode observée perpendiculairement à l'axe \vec{c} , à partir des variations en fréquence (figure 5.41 (b)), largeur (figure 5.41 (c)) et intensité (figure 5.41 (d)) du mode LOPC. La figure 5.41 (a) (image au microscope optique) montre l'apparence de la diode étudiée, usinée sur la tranche, tandis que le cadre bleu précise la région étudiée en spectroscopie Raman et exposée sur les images 5.41 (b) (c) et (d). La zone étudiée est donc située sous le contact ohmique et s'étend jusqu'au bord de la mesa dans une direction, et

jusqu'au substrat dans l'autre direction.

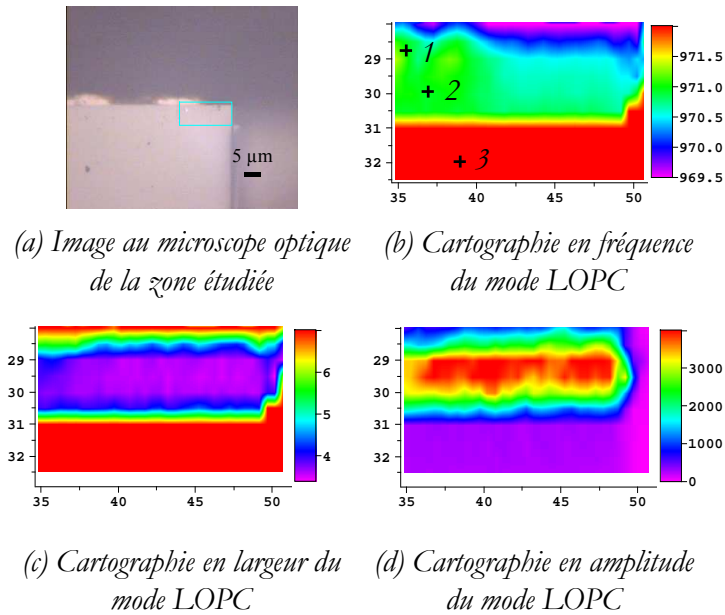


FIG. 5.41 – Cartographies du mode LOPC : caractérisation de l'empilement des couches constitutives des diodes étudiées

Les cartographies en fréquence, largeur et intensité s'accordent pour faire apparaître deux interfaces, l'une repérée à $29\mu\text{m}$, l'autre à $31\mu\text{m}$ (le zéro de l'image étant fait en haut à gauche sur la figure 5.41 (a)), et l'interface métal - SiC étant repérée à $28\mu\text{m}$ sur cette échelle). Trois régions apparaissent ainsi, l'une de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur, entre le contact électrique à $28\mu\text{m}$ et la seconde couche à $29\mu\text{m}$, l'autre entre $29\mu\text{m}$ et $31\mu\text{m}$, la dernière s'étendant à partir de $31\mu\text{m}$. Les spectres collectés dans chacune de ces régions sont exposés sur la figure 5.42.

Ces spectres sont caractéristiques de chacune des couches constitutives de l'empilement PiN : le spectre 1 dont la raie relative au mode LOPC apparaît vers 967.5cm^{-1} , peu intense et légèrement asymétrique vers les basses fréquences, est issu de la couche *p*, de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur. De même le spectre 2 est caractéristique de la couche *i* ($2\mu\text{m}$ d'épaisseur), avec la raie fine et intense du mode LOPC à 970cm^{-1} . Le substrat est quant à lui, identifié à l'aide du spectre 3, où la raie caractéristique du mode LOPC, très peu intense et très élargie, apparaît vers 989cm^{-1} . Les cartographies en largeur et intensité (figures 5.41 (c) et (d)) issues des variations du mode LOPC mettent particulièrement en évidence la raie fine et intense représentative de la couche *i*.

La contribution de chacune des couches constitutives de l'empilement PiN est ainsi assez facilement identifiable dans cette configuration, par rapport à celle où les diodes sont examinées parallèlement à l'axe \vec{c} (voir figure 5.23). Ce point sera particulièrement important ultérieurement, lors de la localisation et de l'étude de la propagation de défauts, ainsi que lors de la caractérisation en fonctionnement de ces dispositifs (voir les études menées dans la section 5.2 page 170 sur les dispositifs observés depuis la face avant).

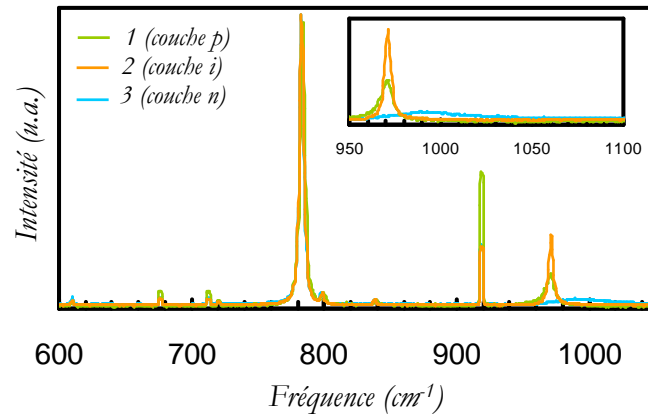


FIG. 5.42 – Mise en évidence de la structure des diodes PiN étudiées (l'intensité des spectres a été normalisée par rapport à la raie à 783cm^{-1} du mode TO)

Par ailleurs l'observation des composants perpendiculairement à l'axe \vec{c} permet de caractériser l'état de contrainte sous le contact électrique, ce qui est impossible lors de la caractérisation des composants depuis la face avant. Deux effets ont ainsi pu être mis en évidence : un état de compression du semiconducteur sous le contact électrique, ainsi qu'une modification locale du polytype.

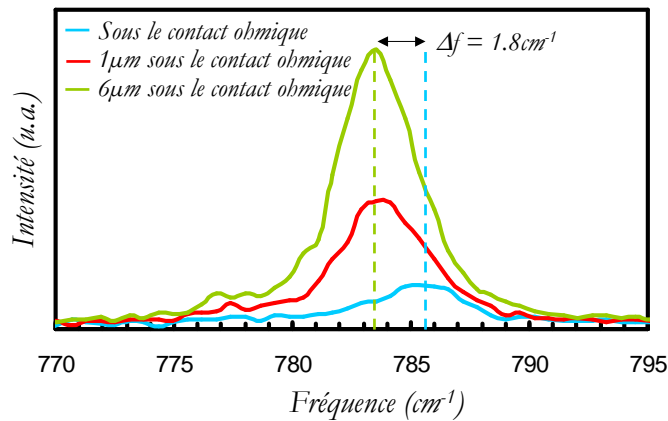


FIG. 5.43 – Mise en évidence du décalage en fréquence du mode TO au voisinage du contact électrique (zone comprimée)

La figure 5.43 montre le décalage en fréquence de la raie caractéristique du mode TO (783cm^{-1}), observé au voisinage du contact ohmique. Ce décalage est de l'ordre de 1.8cm^{-1} vers les hautes fréquences sous le contact électrique (décalage relativement important), ce qui correspond à un état de compression de plusieurs centaines de MPa. Ces observations permettent de confirmer les résultats obtenus lors de l'étude de composants similaires, depuis la face arrière (voir section 5.2.1.3 page 175).

Des modifications polytypiques ont en outre pu être observées sur plusieurs composants sous le contact électrique. La figure 5.44 présente les spectres obtenus sur une diode en coupe au voisinage du contact. Cette diode, qui présente une structure de type Schottky (voir figure 5.4), a été polie sur la tranche, mais n'a pas été usinée au FIB. Néanmoins, les modifications polytypiques présentées sur ce dispositif ne proviennent pas du polissage, elles ont également été observées dans le cas des dispositifs usinés au FIB. La diode étudiée a été scannée par spectroscopie Raman le long de l'axe z (trait bleu sur la photo au microscope optique de la figure 5.44) et les spectres présentés ont été collectés à différentes profondeurs ($z = 0$ correspondant à l'interface métal - SiC).

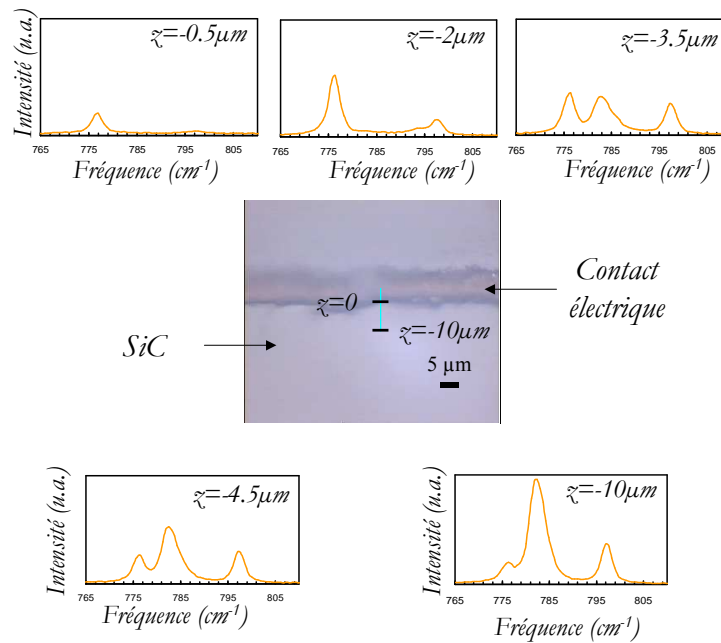


FIG. 5.44 – Mise en évidence de l'existence de plusieurs polytypes sous le contact électrique

Les modes de vibration attendus n'ont pas pu être calculés selon la méthode exposée au chapitre 3 (voir section 3.1.2 page 82). En effet, les échantillons ont été observés perpendiculairement à l'axe \vec{c} , mais l'axe d'étude est inconnu (le calcul présenté au chapitre 3 s'applique au cas où l'axe d'étude perpendiculaire à l'axe \vec{c} est l'axe $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, et où l'axe \vec{c} est perpendiculaire au champ électromagnétique incident). Or le carbure de silicium de polytype hexagonal ne possède pas de symétrie de révolution autour de l'un des axes caractéristiques de la structure, perpendiculairement à l'axe \vec{c} . Néanmoins, l'expérience montre, dans le cas du dispositif de polytype $4H$ présenté sur la figure 5.44, que la raie caractéristique du mode TO apparaît à 783cm^{-1} . Or les spectres présentés sur la figure 5.44 montrent l'apparition successive d'une raie à 777cm^{-1} et d'une raie à 797cm^{-1} , puis d'une raie à 783cm^{-1} , l'intensité relative de ces trois raies étant favorable à la raie à 777cm^{-1} avant de le devenir à la raie à 783cm^{-1} . Ces spectres mettent ainsi en évidence l'existence d'un autre polytype du carbure de silicium que le polytype $4H$ sous le contact électrique. Par ailleurs, du carbone (graphite) a pu être observé sous le contact, ce qui laisse supposer que le silicium est

engagé dans des liaisons métalliques (famille Ti_xSi_y en particulier, même si cette phase n'a pas pu être clairement mise en évidence sur les spectres Raman collectés au voisinage du contact).

Ces résultats montrent une nouvelle fois que le contact électrique peut localement modifier l'état de contrainte du cristal, voire engendrer de nouvelles phases, et être un lieu privilégié de formation des défauts, en particulier des fautes d'empilement.

5.3.2 Application à la caractérisation de jonctions PN en diamant

5.3.2.1 Présentation des jonctions étudiées

L'étude menée sur la caractérisation des composants de carbure de silicium a été étendue à celle de jonctions PN en diamant. Le diamant est, comme le carbure de silicium, un cristal à large bande interdite (5.5eV), de nature indirecte. Il cristallise dans une structure cubique à face centrée, où la moitié des sites tétraédriques sont également occupés par des atomes de carbone (voir figure 5.45).

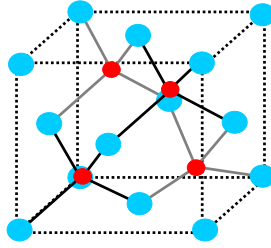


FIG. 5.45 – Structure cristalline du diamant. Les atomes en rouge sont ceux qui occupent les sites tétraédriques.

Cette structure est identique à celle du carbure de silicium de polytype cubique. Par contre le diamant, ne comportant qu'une seule espèce chimique, sa signature spectrale ne comporte qu'une seule raie à 1331cm^{-1} , correspondant au mode T_{2g} triplement dégénéré (pas d'éclatement LO-TO comme dans le carbure de silicium). Par ailleurs le diamant n'est pas un cristal polaire. Le diamant possède des propriétés électriques (mobilités et vitesses de saturation des porteurs, champ critique), optiques (constante diélectrique) et thermiques (conductivité thermique) particulièrement prometteuses (voir tableau 1.1 dans le chapitre 1.1.2 page 9), qui font de lui le semiconducteur de la prochaine génération en microélectronique. Le diamant est en particulier envisagé pour des applications optopélectroniques, électroniques à hautes températures et fortes puissances [9]. Cependant, l'une des étapes cruciales dans le développement de composants microélectroniques est la réalisation de jonctions PN , impliquant la disponibilité de matériau de type n et de matériau de type p . Le dopage de type p est généralement réalisé à partir de bore (B) et son incorporation dans le diamant est relativement bien maîtrisée [196] tandis que le dopage de type n , souvent réalisé au phosphore (P), est plus délicat et fait l'objet de nombreuses études [197, 198]. Les premières jonctions PN en diamant ont néanmoins vu le jour au Japon au début des années 2000 [78]. Les

jonctions *PN* étudiées ici ont été réalisées à l'*Institut National de Science des Matériaux* (NIMS - Tsukuba - Japon) et font l'objet de la thèse de C. Tavarès [79] au *Laboratoire d'Études des Propriétés Électroniques des Solides* (LEPES - Grenoble -France).

La structure des jonctions *PN* étudiées est présentée sur la figure 5.46. Les couches épitaxiées *p* et *n* ont été déposées par MPCVD (pour *Microwave Plasma enhanced Chemical Vapor Deposition*) sur un substrat de type *p*, orienté $\langle 111 \rangle$. Le dopage de type *p* a été réalisé au bore, tandis que celui de type *n* a été réalisé au phosphore. Les contacts ohmiques ont été déposés par évaporation sous vide, puis recuits à 400°C pendant 30min [199]. Ils sont composés d'un alliage de titane et d'aluminium. Les diodes ont été isolées les unes des autres par des gravures méso. Néanmoins, les contacts ohmiques (150µm de diamètre) ne recouvrent pas complètement la surface des diodes, et celles-ci peuvent être observées depuis la face avant.

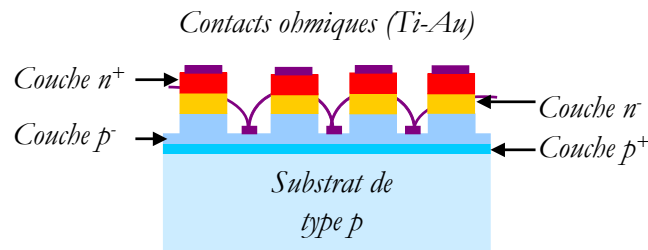


FIG. 5.46 – Structure des jonctions *PN* étudiées

Ces diodes ont été caractérisés à la fois en spectroscopie Raman selon l'axe $\langle 111 \rangle$ du cristal, et en photoémission.

5.3.2.2 Caractérisation des diodes en fonctionnement

La caractéristique $I(V)$ des diodes étudiées est présentée sur la figure 5.47. La tension de seuil est de l'ordre de 7V, tandis que l'avalanche semble atteinte vers 90V.

L'échauffement du dispositif relatif à sa polarisation a été étudié par spectroscopie Raman. Les diodes ont été caractérisées depuis la face avant. Comme le carbure de silicium, le diamant est transparent aux longueurs d'onde du visible (constante diélectrique $\epsilon = 5.7$). La longueur d'onde de l'onde excitatrice a été choisie de façon à éviter la luminescence du substrat vers 550nm (la raie Ar^+ à 514nm a donc été écartée), et les défauts du substrat, particulièrement visibles en infra-rouge. Les raies à 363.8nm et 488nm d'un laser Ar^+ ont donc été utilisées. La figure 5.48 présente le décalage en fréquence de la raie caractéristique du diamant en fonction de la puissance du dispositif polarisé. Le décalage en fréquence du mode *TO* à $777cm^{-1}$ caractéristique du carbure de silicium a été ajouté à titre comparatif.

Il apparaît que la raie caractéristique du diamant se décale très peu vers les basses fréquences ($0.7cm^{-1}$ pour 1800mW). Par ailleurs aucun élargissement significatif de la raie n'a été relevé. Le comportement du SiC est différent : à mesure que la puissance dissipée par le composant augmente,

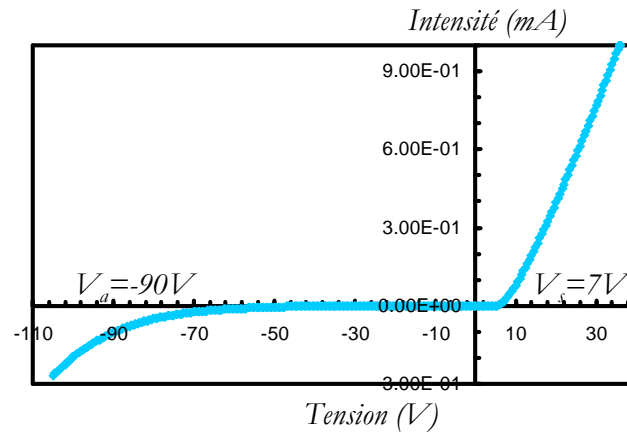


FIG. 5.47 – Caractéristique $I(V)$ d'une des jonctions PN étudiée. Les tensions de seuil (V_s) et d'avalanche (V_a) sont indiquées sur la courbe.

la raie du mode TO se décale vers les basses fréquences et s'élargit : un décalage de 2.04cm^{-1} pour 1800mW est observé, doublé d'un élargissement de la raie de 0.7cm^{-1} (par rapport à sa valeur à 0mW). La température de la jonction PN en diamant (en fonctionnement) a ainsi été évaluée à 50°C pour une puissance de 1800mW (en utilisant les courbes d'étalonnage de H. Herchen *et al.* [200]). A puissance égale, la température atteinte par une diode SiC est de l'ordre de 130°C .

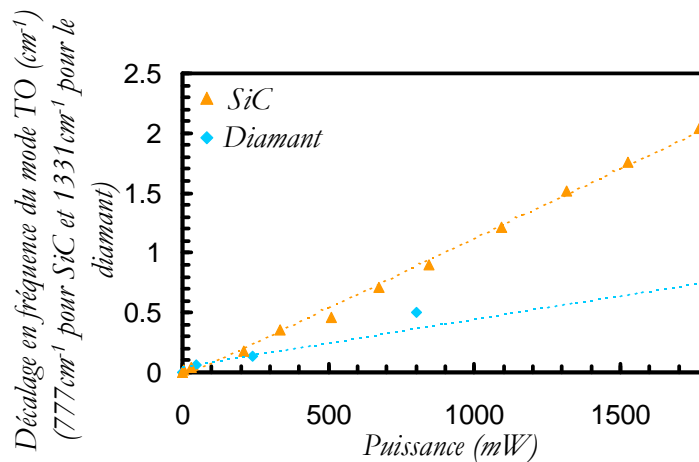


FIG. 5.48 – Décalage en fréquence des raies caractéristiques du diamant et du SiC (diodes polarisées) en fonction de la puissance dissipée par ces composants (les diodes SiC et diamant ont un diamètre identique, de $200\mu\text{m}$)

Cette étude met en avant les propriétés thermiques supérieures du diamant devant le carbure de silicium, et justifie l'utilisation du diamant pour des applications à haute température. La conductivité thermique du diamant vaut en effet $20\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ alors que celle du carbure de

silicium est de l'ordre de $5\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

5.3.2.3 Étude de la luminescence des jonctions *PN*

Les jonctions *PN* polarisées présentent un spectre d'émission qui s'étend de l'UV au visible. Les principaux éléments caractéristiques, dans l'UV et dans le visible, sont présentés sur les figures 5.49 et 5.50.

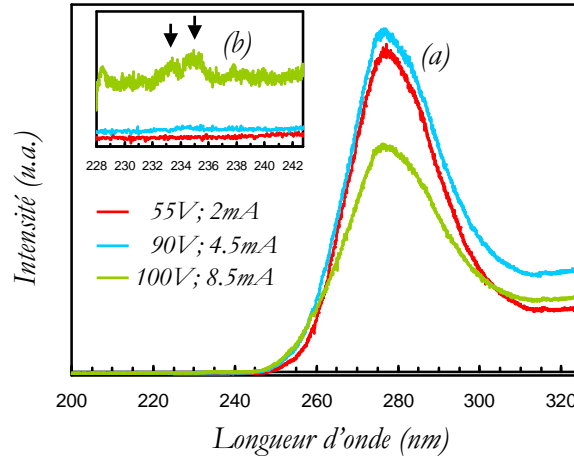


FIG. 5.49 – Spectres d'électroluminescence des jonctions *PN* dans l'UV

Dans l'UV (voir figure 5.49), une raie d'émission intense apparaît dans le dispositif polarisé à 278nm, soit à 4.5eV. Or le niveau donneur du phosphore étant situé 0.6eV sous la bande de conduction, et le niveau accepteur du bore étant localisé à 0.4eV au-dessus de la bande de va-

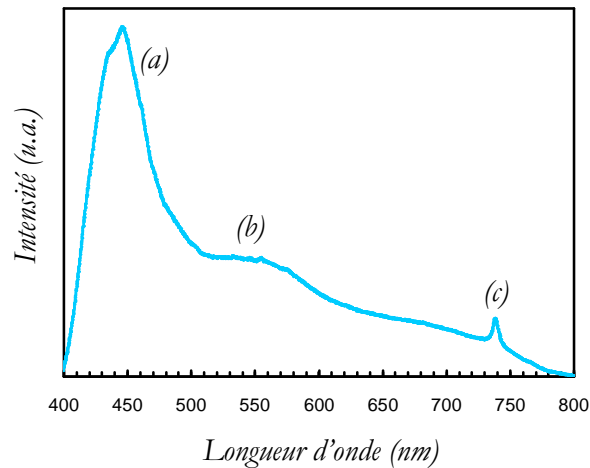


FIG. 5.50 – Spectres d'électroluminescence des jonctions *PN* dans le visible

lence, la transition à 4.5eV pourrait être attribuée à l'exciton lié phosphore-bore. Si tel était le cas, l'augmentation de la tension excitatrice entraînerait la "libération" des porteurs liés, ce qui se traduirait en terme spectral par l'apparition d'une ligne correspondant à la recombinaison d'excitons libres, peu avant 5.5eV, soit peu après 225nm. Or les spectres expérimentaux montrent qu'à mesure que la polarisation augmente, l'intensité de la raie à 278nm décroît, au profit d'une petite bande qui apparaît à 235nm-238nm (soit 5.3eV). Ces résultats confirment les hypothèses proposées : les excitons liés phosphore-bore sont visibles à température ambiante, et disparaissent au profit des excitons libres du diamant lorsque l'excitation augmente. Il est important de remarquer que ces phénomènes sont visibles à température ambiante. Ce phénomène a également été observé par S. Koizumi sur les premières jonctions *PN* réalisées [78].

Dans le visible, trois éléments caractéristiques apparaissent sur les spectres d'électroluminescence (voir figure 5.50) : une bande relativement intense à 446nm (élément (a) de la figure 5.50), une bande plus large observée vers 550nm (élément (b) de la figure 5.50), et un pic fin à 738nm (élément (c) de la figure 5.50). La première bande intense (a) est appelée "bande A" et est caractéristique de la présence de défauts structuraux (dislocations en particulier) ; la seconde bande, large (b), provient de l'azote contenu dans le substrat, tandis que le pic fin (c) est attribué à du silicium (dopant non intentionnel).

5.3.2.4 Mise en évidence de défauts structuraux dans les jonctions *PN*

Le couplage de la spectroscopie Raman et de la cathodoluminescence a permis, dans le cas des jonctions *PN* étudiées, de mettre en évidence la présence de dislocations.

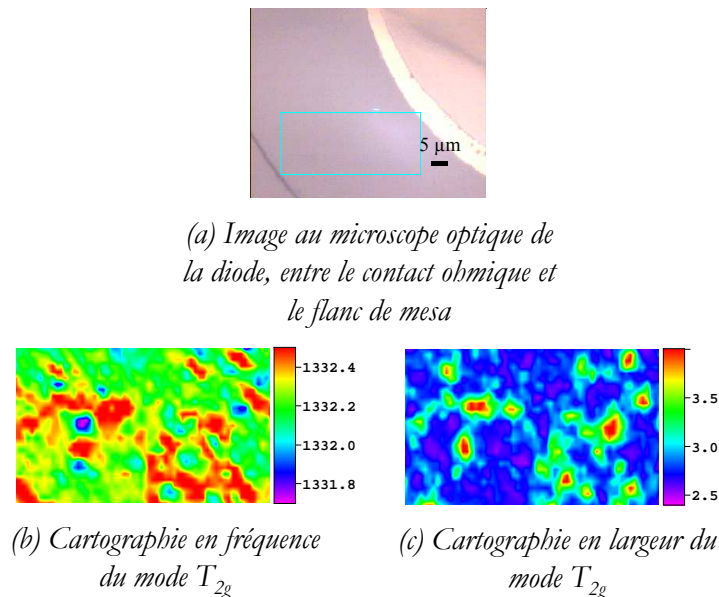


FIG. 5.51 – Analyse Raman (b) et (c) de la zone encadrée en bleu sur l'image de microscopie optique (a)

La figure 5.51 présente les cartographies Raman en fréquence et largeur du mode T_{2g} collectées sur la face avant de l'une des diodes étudiées, à côté du contact ohmique. Celles-ci font apparaître des variations vers les hautes fréquences du mode T_{2g} (0.4 cm^{-1} en moyenne), ainsi qu'un élargissement de la raie correspondante (de l'ordre de 1.3 cm^{-1}). Ces zones de compression locales mettent en évidence la présence de défauts structuraux ; la nature de ces derniers n'est toutefois pas identifiable. Pour cela des mesures de cathodoluminescence ont été réalisées sur la même zone. Les images sont présentées sur la figure 5.52.

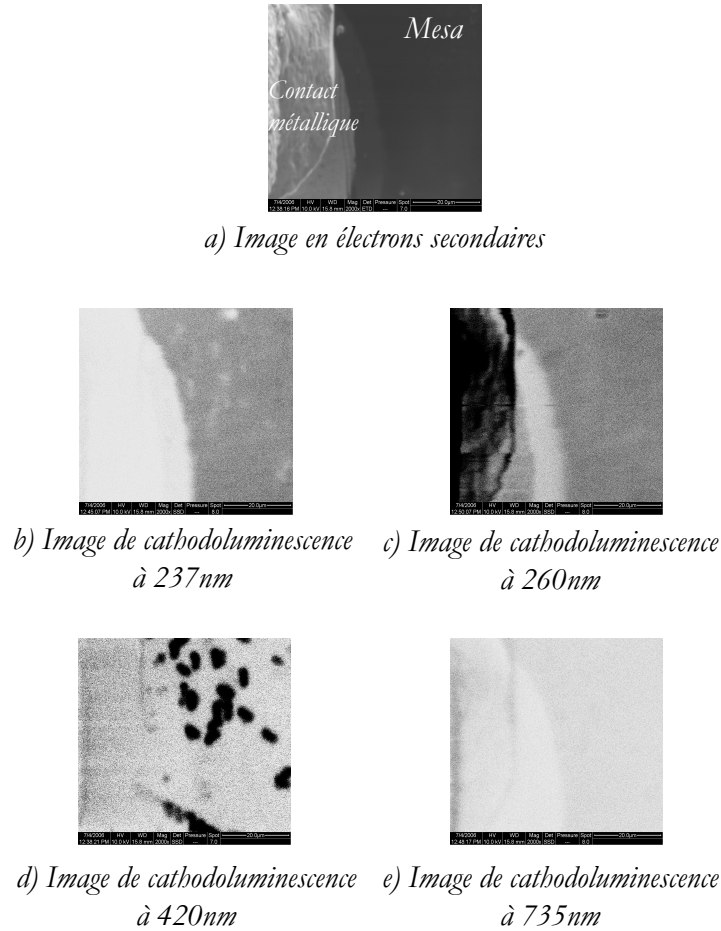


FIG. 5.52 – Cartographies de cathodoluminescence, réalisées sur la même jonction PN

Quatre zones d'émission particulières ont été étudiées : la zone correspondant aux recombinaisons des excitons libres (237nm, figure 5.52 (b)), celle correspondant aux recombinaisons des excitons liés aux dopants (B et P) (260nm, figure 5.52 (c)), l'émission de la bande A (420nm, figure 5.52 (d)) et l'émission proche infra-rouge correspondant au silicium (735nm, figure 5.52 (e)). La zone défectueuse repérée en spectroscopie Raman apparaît sur les images de cathodoluminescence essentiellement à 237nm et 420nm : la zone étudiée correspond à une chute de l'émission provenant

des recombinaisons des excitons libres (tâches blanches sur la figure 5.52 (b)), confirmant la nature défectueuse de cette zone, et à un maximum d'intensité de l'émission de bande A (tâches noires sur la figure 5.52 (d)), caractéristique de la présence de défauts structuraux et plus particulièrement de dislocations.

Ces études sont les premières reportées : des dislocations ont pu être mises en évidence dans des jonctions PN de diamant grâce au couplage de la spectroscopie Raman, qui a permis de repérer ces défauts, et de la cathodoluminescence qui a permis leur identification.

5.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de caractériser les défauts présents dans des composants électroniques, en particulier des composants électroniques polarisés. Pour cela, les structures de test ont dû être adaptées aux outils de caractérisation optiques utilisés. Des diodes PiN dont le contact ohmique de la face avant a été dessiné en forme d'anneau ont ainsi été choisies comme structures de test. Ces structures permettent d'étudier la zone active des dispositifs, sans être gêné par le signal issu du substrat et sans modifier les caractéristiques électriques des composants dans la gamme courant-tension étudiée. Des défauts préalablement repérés dans le matériau (voir chapitre 4) ont pu être mis en évidence en couplant spectroscopie Raman et photoémission dans les structures PiN étudiées, tels les micropipes par exemple. D'autres défauts, moins intuitifs ont également pu être mis en évidence, comme les gouttelettes de silicium dans la couche épitaxiée p . Par ailleurs, des défauts, apparaissant au cours de la polarisation des composants, ont pu être identifiés : les fautes d'empilement possèdent une signature caractéristique en photoémission, mais elles n'ont pas pu être mises en évidence par spectroscopie Raman, étant donnée leur faible dimension devant celle du volume étudié. De même, des bandes lumineuses parallèles entre elles ont clairement pu être observées en photoémission, mais ne sont pas décelables en spectroscopie Raman ; ceci peut s'expliquer par la nature (probable) de ces défauts : ils auraient en effet pour origine la relaxation de porteurs (trous) fortement excités. L'investigation des défauts dans les structures étudiées a de plus permis de souligner l'implication probable du contact ohmique dans la formation de défauts. Un grand nombre de structures devraient être étudiées à ce stade pour pouvoir déterminer précisément l'influence du contact électrique sur la génération de défauts, et notamment de fautes d'empilement. Les structures PiN ont de plus été caractérisées par spectroscopie Raman sous polarisation. Les variations du mode TO avec la polarisation ont permis de mettre en évidence l'échauffement des composants et de mesurer la température des dispositifs en fonction de leur polarisation. En revanche, les effets liés à la distribution des porteurs au sein du dispositif en fonction du régime de polarisation n'ont pas pu être clairement mis en évidence, ils sont masqués par le phénomène d'échauffement. Dans la dernière section de ce chapitre, les résultats préliminaires obtenus au cours de la caractérisation de composants perpendiculairement à l'axe \vec{c} ont été présentés. En particulier, les contacts électriques des diodes ont été étudiés et il a été une nouvelle fois montré que ceux-ci constituent des zones privilégiées de formation des défauts. Les travaux réalisés sur le carbure de

silicium ont pu être appliqués avec succès à la caractérisation de jonctions PN en diamant. Des dislocations ont notamment pu être mises en évidence dans ces structures en couplant spectroscopie Raman et cathodoluminescence.

Conclusion Générale

CET TRAVAIL DE THÈSE a été conduit selon deux axes principaux. L'un des axes privilégiés de cette étude visait à caractériser les défauts présents dans les substrats et couches épitaxiées de carbure de silicium, puis à réinvestir les connaissances acquises dans la caractérisation de composants électroniques à base de carbure de silicium, notamment dans les composants polarisés. Pour cela, des méthodes de caractérisation optique ont été choisies : la spectroscopie et l'imagerie Raman, la photoluminescence, ainsi que la photoémission et la microscopie optique en lumière polarisée. Le second axe d'étude consistait à déterminer les apports et les limites de ces techniques de caractérisation, utilisées de façon individuelle ou couplées entre elles : couplage de la spectroscopie Raman et de la microscopie optique en lumière polarisée pour la caractérisation de substrats et de couches épitaxiées, couplage de la spectroscopie Raman et de la photoémission lors de la caractérisation de composants en fonctionnement.

Dans un premier temps, les caractéristiques du matériau étudié, des défauts dont il souffre et les techniques d'investigation utilisées pour détecter ces défauts ont été présentées (chapitres 1 et 2). Les conditions expérimentales relatives à l'utilisation de la photoluminescence et de la spectroscopie Raman ont ensuite été explorées et déterminées (chapitre 3). En particulier, il a été montré que la taille submicronique des défauts les plus fins recherchés (fautes d'empilement de quelques dizaines de nm) et l'indice de réfraction élevé du carbure de silicium imposent de travailler, en spectroscopie Raman, dans des conditions de confocalité, de façon à bénéficier d'une résolution axiale et latérale optimale.

Des substrats et couches épitaxiées, semi-isolants ou dopés, ont ensuite été caractérisés (chapitre 4), le but étant de mettre en évidence les facteurs et paramètres à l'origine de la modification des propriétés structurales et électroniques de ces échantillons. Un défaut ponctuel, le UD-4, a ainsi été mis en évidence par photoluminescence, dans des cristaux semi-isolants de carbure de silicium de polytype $4H$. Les expériences réalisées ont permis de mettre en évidence l'anisotropie et donc la faible symétrie de ce défaut profond. L'une des hypothèses avancée quant à l'origine de ce défaut repose sur l'interaction possible entre un électron quasi-libre et un trou profond, situé en milieu de gap. Le trou pourrait provenir d'un état laissé vide par une impureté métallique ou un défaut intrinsèque. Des mesures en spectroscopie Raman ont par ailleurs été réalisées sur des substrats et épitaxies de carbure de silicium dopés. Il a été montré que la spectroscopie Raman peut être utilisée comme outil d'investigation des propriétés électroniques dans les cristaux de carbure de

silicium (cristaux polaires). Dans le cas d'un matériau de type n , il a été montré que l'analyse par spectroscopie Raman du profil de raie du mode LOPC permet une mesure quantitative du dopage à partir de quelques 10^{17}cm^{-3} . En revanche, dans le cas d'un cristal de type p , l'étude du profil de raie du mode LOPC ne permet de faire qu'une mesure semi-quantitative du dopage. En particulier, l'analyse des spectres à basse fréquence permet de déterminer le dopage des cristaux étudiés à partir de quelques 10^{18}cm^{-3} .

Substrats et couches épitaxiées ont par ailleurs été caractérisés par imagerie Raman. Les défauts détectés ont été présentés des plus facilement repérables aux défauts les plus fins. L'imagerie Raman a ainsi permis de mettre en évidence les inclusions dans les substrats et couches épitaxiées, les champs de déformation induits par la présence de défauts, ainsi que la modification locale des propriétés électriques au voisinage de défauts (en particulier des micropipes). Il a notamment été montré que l'imagerie Raman couplée à la microscopie optique en lumière polarisée permet de détecter des désorientations cristallines très légères et peut mettre en évidence, dans certaines conditions, les dislocations du cristal. La qualité des images Raman obtenues s'est avérée très voisine de celle des images de microscopie optique en lumière polarisée; ces résultats n'étaient pas attendus au début de ce travail. Néanmoins, tous les défauts structuraux n'ont pas pu être révélés par imagerie Raman, en particulier les fautes d'empilement, clairement mises en évidence par cathodoluminescence et photoluminescence, n'ont pas pu être observées en imagerie Raman.

La dernière partie de ce travail (chapitre 5) a été consacrée à l'étude de dispositifs électroniques. Ces derniers ont été conçus et mis au point de façon à répondre aux contraintes imposées par l'utilisation de méthodes de caractérisation optiques (spectroscopie Raman et photoémission). Des diodes PiN dont le contact ohmique de la face avant a été dessiné en forme d'anneau, ont été choisies comme structures de test. Un certain nombre de défauts, notamment au niveau du contact électrique, ont pu être repérés dans ces structures par imagerie Raman, avant de les polariser et d'étudier ces composants en fonctionnement. Une étude en température préalablement réalisée a permis de quantifier l'échauffement des dispositifs polarisés. En revanche, les effets liés à la réorganisation des porteurs au sein du dispositif en fonction du régime de polarisation ne sont pas détectables en spectroscopie Raman, dans les structures étudiées, ils sont masqués par le phénomène d'échauffement. Le couplage de la spectroscopie Raman et de la photoémission a par ailleurs permis de révéler d'autres défauts et de les localiser, grâce à l'émission lumineuse qu'ils induisent. En particulier, des micropipes ont pu être mises en évidence de cette façon. D'autres défauts, moins intuitifs, comme la présence de gouttelettes de silicium dans les couches épitaxiées, ont pu également être identifiés.

Les perspectives de ce travail ont été exposées avec la présentation de nouvelles pistes : les études préliminaires menées sur une diode PiN observée en coupe après polissage et usinage au FIB, par spectroscopie Raman, d'une part. Il semble que cette configuration puisse apporter une solution quant à la détection de défauts dans les couches actives des composants. D'autre part, la méthodologie proposée pour la caractérisation de défauts dans les composants de carbure de silicium a été appliquée avec succès à la caractérisation de jonctions PN de diamant, où des dislocations ont pu être mises en évidence dans la zone active des jonctions PN, la présence de ces dislocations

ayant par ailleurs été confirmée par cathodoluminescence.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence, grâce au couplage de la spectroscopie Raman et de la photoémission, plusieurs types de défauts dans des composants de carbure de silicium : des défauts structuraux liés à la croissance des cristaux et préalablement repérés dans le matériau, ainsi que des défauts liés aux procédés technologiques, mettant notamment en évidence les prédispositions de la zone sous le contact électrique à la formation et la propagation de défauts. La localisation précise de défauts éventuels dans la zone active des composants est rendue possible avec l'identification de la couche dans laquelle se propage le défaut étudié, grâce à la nature du dopage de la couche à laquelle est sensible la spectroscopie Raman. Il est par ailleurs possible d'accéder facilement à la température du composant en fonctionnement. Une étude systématique sur un grand nombre de dispositifs serait à ce stade nécessaire pour valider totalement la pertinence des mesures, l'efficacité du couplage de la spectroscopie Raman et de la photoémission, et pour déterminer avec plus de précision l'effet des défauts observés sur les caractéristiques électriques des composants.

Les apports et les limites de la photoluminescence et des techniques dérivées ont été montrées au cours de l'étude menée sur le défaut ponctuel UD-4, de même pour l'imagerie Raman à travers l'étude de défauts dans les substrats et couches épitaxiées, et dans les composants électroniques.

Des essais ont été réalisés dans l'UV en imagerie Raman, de façon à repousser la limite de la technique quant à la résolution axiale des mesures (volume sondé de l'ordre de 5 à 10 μm dans des conditions de confocalité, dans le carbure de silicium, avec une longueur d'onde de 514nm). Les mesures d'imagerie réalisées dans le proche UV ($\lambda = 363\text{nm}$) ont montré une qualité d'image équivalente à celle du visible. Par contre la profondeur sondée reste trop importante pour la détection de défauts de faible étendue. Quelques essais ont également été réalisés en utilisant une onde excitatrice dans l'UV lointain ($\lambda = 244\text{nm}$). Les mesures ainsi réalisées permettent vraiment d'obtenir une analyse de surface de l'échantillon. En revanche, ces mesures à faible profondeur exigent une augmentation significative de la durée d'acquisition de la mesure. Outre la poursuite de ces mesures dans l'UV, il peut également être intéressant à l'issue de ce travail d'appliquer la méthodologie de caractérisation utilisée à d'autres semiconducteurs, spécialement les semiconducteurs à large bande interdite. Les essais réalisés sur le diamant sont de ce point de vue particulièrement encourageants. Des expériences réalisées sur des pseudo-mosfets de silicium dans le but de mesurer l'échauffement des composants, montrent que les techniques utilisées peuvent également être appliquées à la technologie silicium.

Annexe : Paramètres de simulation sous *Medici* pour SiC-4H

MODÈLE DE BANDE		
$E_g(0) = 3.26\text{eV}$		
$E_g(\alpha) = 3.3 \cdot 10^{-4}$		
$E_g(\beta) = 0$		
$N_{C300} = 1.67 \cdot 10^{19}$		$N_{V300} = 3.19 \cdot 10^{19}$
$G_{cb} = 2$		$G_{vb} = 4$
$E_{DB} = 0.08\text{eV}$		$E_{AB} = 0.19\text{eV}$

TAB. 1 – Paramètres relatifs au modèle de bande

MOBILITÉ	
$\mu_{nmin} = 40\text{cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_{pmin} = 16\text{cm}^2/\text{Vs}$
$\mu_{nmax} = 950\text{cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_{pmax} = 117\text{cm}^2/\text{Vs}$
$N_{refn} = 1,94 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$	$N_{refp} = 1,76 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$
$\nu_n = -2,6$	$\nu_p = -2,6$
$\alpha_n = 0,76$	$\alpha_p = 0,34$
$vsat_n = 2,2 \cdot 10^7\text{cm.s}^{-1}$	$vsat_p = 2,2 \cdot 10^7\text{cm.s}^{-1}$
$\beta_n = 1,2$	$\beta_p = 1,2$

TAB. 2 – Paramètres relatifs au modèle de mobilité des porteurs

GÉNÉRATION		RECOMBINAISON	
$N_{Ion.} = 1,76 \cdot 10^8$	$P_{Ion.} = 3,4 \cdot 10^8$	$Aug_n = 5 \cdot 10^{-31}$	$Aug_p = 2 \cdot 10^{-31}$
$E_{cnII} = 3,3 \cdot 10^7$	$E_{cpII} = 2,5 \cdot 10^7$	$\tau_{n0} = 5 \cdot 10^{-7}$	$\tau_{p0} = 1 \cdot 10^{-7}$
		$N_{shr_n} = 1 \cdot 10^{-30}$	$N_{shr_p} = 1 \cdot 10^{-30}$

TAB. 3 – Paramètres relatifs au modèle de génération et de recombinaison des porteurs

Bibliographie

- [1] H.J.ROUND. . *Electrical World*, 19 :309, 1907.
- [2] S.NAKASHIMA and H.HARIMA. *Raman Investigation of SiC Polytypes. Phys. Stat. Sol. (a)*, 162 :39, 1997.
- [3] B.MAGNUSSON and E.JANZÉN. *Optical Characterization of Deep Level Defects in SiC. Mat. Sci. Forum*, 483-485 :341, 2005.
- [4] O.J.GLEMBOCKI, S.M.PROKES, R.E.STALHBUSH, and M.F.MACMILLAN. *Cross-Polarization Imaging and Micro-Raman Detection of Defects in the Epitaxy of 4H-SiC. J. Elec. Mater.*, 34 :382, 2005.
- [5] I.DE WOLF and M.RASRAS. *From Photoemission Microscopy to Raman Spectroscopy : Failure Analysis in Microelectronics. Eur. J. Appl. Phys.*, 27 :59, 2004.
- [6] H.MOISSAN. . *C. R. Acad. Sci. Paris*, 140 :405, 1905.
- [7] E.G.ACHESON. *Visible Light from a Silicon p-n Junction. Eng. Pat. 17911*, 1892.
- [8] J.J.BERZELIUS. . *Ann. Phys.*, 1 :169, 1824.
- [9] M.WILLANDER, M.FRIESEL, Q.U.WAHAB, and B.STRAUMAL. *Silicon Carbide and Diamond for High Temperature Device Applications. Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 17 :1, 2006.
- [10] P.G.NEUDECK. *Silicon Carbide Electronic Devices*. Elsevier Science Ltd, 2001.
- [11] C.PERSSON and U.LINDEFELT. *Relativistic Band Structure Calculation of Cubic and Hexagonal SiC Polytypes. J. Appl. Phys*, 82 :5496, 1997.
- [12] R.G.HUMPHREYS, D.BIMBERG, and W.J.CHOYKE. *Wavelength Modulated Absorption in SiC. Solid State Commun.*, 39 :163, 1981.
- [13] W.F.KNIPPENBERG. . *Philips Research Reports*, 18 :161, 1963.
- [14] J.A.LELY. . *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 32 :229, 1955.
- [15] Y.M.TAIROV and V.F.TSVETKOV. *Investigation of Growth Processes of Ingots of Silicon Carbide Single Crystals. J. Cryst. Growth*, 43 :209, 1978.
- [16] Y.M.TAIROV and V.F.TSVETKOV. *General principles of Growing Large-Size Single Crystals of Various Silicon Carbide Polytypes. J. Cryst. Growth*, 52 :146, 1981.

- [17] G.ZIEGLER, P.LANIG, D.THEIS, and C.WEYRICH. *Single Crystal Growth of SiC Substrate Material for Blue Light Emitting Diodes. IEEE Transactions on Electron Devices*, 30 :277, 1983.
- [18] H.McD.HOBGOOD, M.F.BRADY, W.BRIXIUS, G.FECHKO, R.C.GLASS, D.HENSHALL, J.R.JENNY, R.T.LEONARD, D.P.MALTA, S.G.MÜLLER, V.F.TSVETKOV, and C.H.CARTER JR. *Status of Large Diameter SiC Crystal Growth for Electronic and Optical Applications. Mat. Sc. Forum*, 338-442 :3, 2000.
- [19] J.R.JENNY, D.P.MALTA, M.R.CALUS, S.G.MÜLLER, A.R.POWELL, V.F.TSVETKOV, H.McD.HOBGOOD, R.C.GLASS, and C.H.CARTER JR. *Development of Large Diameter High-Purity Semi-Insulating 4H-SiC Wafers for Microwaves Devices. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :35, 2004.
- [20] A.R.POWELL, R.T.LEONARD, M.F.BRADY, S.G.MÜLLER, V.F.TSVETKOV, R.TRUSSEL, J.J.SUMAKERIS, H.McD.HOBGOOD, A.A.BURK, R.C.GLASS, and C.H.CARTER JR. *Large Diameter 4H-SiC Substrates for Commercial Power Applications. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :41, 2004.
- [21] T.ANDERSON, D.BARRETT, J.CHEN, E.EMORHOKPOR, A.GUPTA, R.HOPKINS, A.SOUZIS, C.TANNER, M.YOGANATHAN, I.ZWIEBACK, W.J.CHOYKE, R.P.DEVATY, and F.YAN. *Growth of Large Diameter SiC Crystals by Advanced Physical Vapor Transport. Mat. Sc. Forum*, 483-485 :9, 2005.
- [22] <http://www.cree.com/press/overview.asp>. Annonce CREE du 22 septembre 2005.
- [23] P.G.NEUDECK and J.A.POWELL. *Performance Limiting Micropipe Defects in Silicon Carbide Wafers. IEEE Electronic Device Letter*, 15 :63, 1994.
- [24] H.McD.HOBGOOD, D.L.BARRETT, J.P.MACHUGH, R.C.CLARK, S.SRIRAM, A.A.BURK, J.GREGGI, C.D.BRANDT, R.H.HOPKINS, and W.J.CHOKE. *Large-Diameter 6H-SiC for Microwave Device Applications. J. Cryst. Growth*, 137 :181, 1994.
- [25] S.G.MÜLLER, J.J.SUMAKERIS, M.F.BRADY, R.C.GLASS, H.McD.HOBGOOD, J.R.JENNY, R.LEONARD, D.P.MALTA, M.J.PAISLEY, A.R.POWELL, V.F.TSVETKOV, S.T.ALLEN, M.K.DAS, J.W.PALMOUR, and C.H.CARTER JR. *Defects in SiC Substrates and Epitaxial Layers Affecting Semiconductor Performance. Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 27 :29, 2004.
- [26] H.McD.HOBGOOD, M.F.BRADY, M.R.CALUS, J.R.JENNY, R.T.LEONARD, D.P.MALTA, S.G.MÜLLER, A.R.POWELL, V.F.TSVETKOV, R.C.GLASS, and C.H.CARTER JR. *Silicon Carbide Crystal and Substrate Technology : A Survey of Recent Advances. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :3, 2004.
- [27] C.BASCERI, Y.KHLEBNIKOV, G.STRATIY, P.MUZYKOV, M.SHARMA, M.SILAN, and C.BALKAS. *Status of Commercial Scale 3-inch and 100mm Diameter Micropipe Free Silicon Carbide (SiC) Substrate Production. Mat. Sc. Forum*, 2007. (To be published).

-
- [28] P.G.NEUDECK, W.HUANG, and M.DUDLEY. *Breakdown Degradation Associated with Elementary Screw Dislocations in 4H-SiC p^+n Junction Rectifiers*. *Solid-State Electron.*, 42 :2157, 1998.
- [29] H.LENDENMANN, F.DAHLQUIST, N.JOHANSSON, R.SÖDERHOLM, P.A.NILSSON, J.P.BERGMAN, and P.SKYTT. *Long-term Operation of 4.5 kV PiN Diodes and 2.5 kV JBS Diodes*. *Mat. Sc. Forum*, 353-356 :727, 2001.
- [30] R.K.MALHAN, H.NAKAMURA, S.ONDA, D.NAKAMURA, and K.HARA. *Impact of SiC Structural Defects on the Degradation Phenomenon of Bipolar SiC Devices*. *Mat. Sc. Forum*, 433-436 :917, 2003.
- [31] D.NAKAMURA, I.GUNJISHIMA, S.YAMAGUCHI, T.ITO, A.OKAMOTO, H.KONDO, S.ONDA, and KTAKATORI. *Ultrahigh Quality Silicon Carbide Single Crystals*. *Nature*, 430 :1009, 2004.
- [32] J.TAKAHASHI and N.OHTANI. *Modified-Lely siC Crystal Grown in $\langle 1 - 100 \rangle$ and $\langle 11 - 20 \rangle$ Directions*. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 202 :163, 1997.
- [33] J.TAKAHASHI, M.KANAYA, and Y.FUJIWARA. *Sublimation Growth of SiC Single Crystalline Ingots on Faces Perpendicular to the (0001) Basal Plane*. *J. Cryst. Growth*, 135 :61, 1994.
- [34] J.TAKAHASHI, N.OHTANI, and M.KATSUNO and S.SHINOYAMA. *Sublimation Growth of 6H- and 4H-SiC Single Crystals in the $\langle 1 - 100 \rangle$ and $\langle 11 - 20 \rangle$ Directions*. *J. Cryst. Growth*, 181 :229, 1997.
- [35] D.NAKAMURA. *Ultrahigh-Quality Single Crystals of Silicon Carbide by Alternate Repetition of Growth Perpendicular to c -axis*. *Microelectronic Engineering*, 83 :139, 2006.
- [36] R.W.BRANDER and R.P.SUTTON. *Solution Grown SiC p - n Junctions*. *Brit. J. Appl. Phys.*, 2 :309, 1969.
- [37] V.A.DIMITRIEV, P.A.IVANOV, I.V.KORKIN, Y.V.MOROZENKO, I.V.POPOV, T.A.SIDOROVA, F.V.STRELCHUK, and V.E.CHELNOKOV. . *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 11 :98, 1985.
- [38] A.ELLISON, B.MAGNUSSON, B.SUNDQVIST, G.POZINA, J.P.BERGMAN, E.JANZÉN, and A.VEHANEN. *SiC Crystal Growth by HTCVD*. *Mat. Sc. Forum*, 457-460 :9, 2004.
- [39] O.KORDINA, C.HALLIN, A.ELLISON, A.S.BAKIN, I.G.IVANOV, A.HENRY, R.YAKIMOVA, M.TUOMINEN and A.VEHANEN, and E.JANZÉN. *High Temperature Chemical Vapor Deposition of SiC*. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :1456, 1996.
- [40] A.ELLISON, T.KIMOTO, I.G.IVANOV, Q.WAHAB, A.HENRY, O.KORDINA, J.ZHANG, C.G.HEMMINGSSON, C.Y.GU, M.R.LEYS, and E.JANZÉN. *Growth and Characterisation of Thick SiC Epilayers by High Temperature CVD*. *Mat. Sc. Forum*, 264-268 :103, 1998.
- [41] S.T.ALLEN, R.A.SADLER, T.S.ALCORN, J.SUMAKERIS, R.C.GLASS, C.H.CARTER, and J.W.PALMOUR. *Silicon Carbide MESFETs for High Power S-Band Applications*. *Mat. Sc. Forum*, 264-268 :953, 1998.
- [42] H.F.LI, S.DIMITRIJEV, H.B.HARRISON, and D.SWEATMAN. *Interfacial Characteristics of N_2O and NO Nitrided SiO_2 Grown on SiC by Rapid Thermal Processing*. *Appl. Phys. Lett.*, 70 :2028, 1997.

- [43] J.P.XU, P.T.LAI, C.L.CHAN, B.LI, and Y.C.CHENG. *Improved Performance and Reliability of N₂O-grown Oxynitride on 6H-SiC. IEEE Electron Dev. Lett.*, 21 :298, 2000.
- [44] L.A.LIPKIN, M.K.DAS, and J.W.PALMOUR. *N₂O Processing Improves the 4H-SiC :SiO₂ Interface. Mat. Sc. Forum*, 389-393 :985, 2002.
- [45] R.SHORNER, P.FRIEDRICH, D.PETERS, D.STEPHANI, S.DIMITRIJEV, and P.JAMET. *Enhanced Channel Mobility of 4H-SiC Metal-Oxide-Semiconductor Transistors Fabricated with Standard Polycrystalline Silicon Technology and Gate-Oxide Nitridation. Appl. Phys. Lett.*, 80 :4253, 2002.
- [46] C.Y.LU, J.A.COOPER, T.TSUJI, G.CHUNG, J.R.WILLIAMS, K.MCDONALD, and L.C.FELDMAN. *Effect of Process Variations and Ambient Temperature on Electron Mobility at the SiO₂/4H-SiC Interface. IEEE Trans. Electron Dev.*, 50 :1582, 2003.
- [47] P.JAMET, S.DIMITRIJEV, and P.TANNER. *Effects of Nitridation in Gate Oxides Grown on 4H-SiC. J. Appl. Phys.*, 90 :5058, 2001.
- [48] S.DIMITRIJEV. *The SiC-SiO₂ Interface : A Unique Advantage of SiC as a Wide Energy-Gap Material. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :1263, 2004.
- [49] T.NAKAMURA, T.MIYANAGI, H.TSUCHIDA, I.KAMATA, T.JIKIMOTO, and K.IZUMI. *Improvement in Electrical Performance of Schottky Contacts for High-Voltage Diode. Mat. Sc. Forum*, 483-485 :721, 2005.
- [50] F.MOSCATELLI, A.SCORZONI, A.POGGI, M.CANINO, and R.NIPOTI. *Ni-Silicide Contacts to 6H-SiC : Contact Resistivity and Barrier Height on Ion Implanted n-type and Barrier Height on p-type Epilayer. Mat. Sc. Forum*, 483-485 :737, 2005.
- [51] A.PARISINI, A.POGGI, and R.NIPOTI. *Structural Characterization of Alloyed Al/Ti Contacts on SiC. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :837, 2004.
- [52] B.H.TSAO, S.LIU, and J.SCOFIELD. *Improved AlNi Ohmic Contacts to p-type SiC. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :841, 2004.
- [53] R.KAKANAKOV, L.KASAMAKOVA-KOLAKLIEVA, N.HRISTEVA, G.LEPOEVA, J.B.GOMES, I.AVRAMOVA, and T.MARINOVA. *High Temperature and High Power Stability Investigation of Al-based Ohmic Contacts to p-type 4H-SiC. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :877, 2004.
- [54] P.G.NEUDECK, D.J.LARKIN, J.A.POWELL, L.G.MATUS, and C.S.SALUPO. *2000 V 6H-SiC p-n junction diodes grown by chemical vapor deposition. Appl. Phys. Lett.*, 64 :1386, 1994.
- [55] O.KORDINA, J.P.BERGMAN, A.HENRY, E.JANZÉN, S.SAVAGE, J.ANDRÉ, L.P.RAMBERG, U.LINDEFELT, W.HERMANSSON, and K.BERGMAN. *A 4.5 kV 6H silicon carbide rectifier. Appl. Phys. Lett.*, 67 :1561, 1995.
- [56] H.M.McGLOTHIN, D.T.MORISSETTE, J.A.COOPER, and M.R.MELLOCH. *Device Research Conference Digest*, page 42, 1999.
- [57] Y.SUGAWARA. *SiC Devices for High Voltage Power Applications. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :963, 2004.

- [58] M.K.DAS. *Recent Advances in (0001) 4H-SiC MOS Device Technology*. *Mat. Sc. Forum*, 457-460 :1275, 2004.
- [59] J.McGLOTHIN, T.KIMOTO, J.SUDA, and H.MATSUNAMI. *4H-SiC MOSFETs with Novel Channel Structure (Sandwich Channel MOSFET)*. *Mat. Sc. Forum*, 457-460 :1409, 2004.
- [60] Y.SUGAWARA, D.TAKAYAMA, K.ASANO, R.SINGH, J.PALMOUR, and T.HAYASHI. . *Proc. of 13th Int. Symp. on Power Semiconductor Devices*, page 27, 2001.
- [61] M.MEHREGANY, C.A.ZORMAN, N.RAJAN, and H.W.CHIEN. *Silicon carbide MEMS for harsh environments*. *Proc. IEEE*, 14 :1594, 1998.
- [62] C.A.ZORMAN and M.MEHREGANY. *Advanced Processing Techniques for Silicon Carbide MEMS and NEMS*. *Mat. Sc. Forum*, 457-460 :1451, 2004.
- [63] J.DUNNING, X.A.FU, S.RAJGOPAL, M.MEHREGANY, and C.A.ZORMAN. *Characterization of Polycrystalline SiC Thin Films for MEMS Applications using Surface Micromachined Devices*. *Mat. Sc. Forum*, 457-460 :1523, 2004.
- [64] P.GODIGNON. *SiC Materials and Technologies for Sensors Development*. *Mat. Sc. Forum*, 483-485 :1009, 2005.
- [65] D.M.BROWN, E.DOWNEY, J.KRETCHMER, G.MICHON, E.SHU, and D.SCHNEIDER. *SiC flame sensors for gas turbine control systems*. *Solid-State Electron.*, 42 :755, 1998.
- [66] Z.WU, X.XIN, F.YAN, and J.H.ZHAO. *Demonstration of the First 4H-SiC Metal-Semiconductor-Metal Ultraviolet Photodetector*. *Mat. Sc. Forum*, 457-460 :1491, 2004.
- [67] H.WINGBRANT. *Studies on MISiC-FET Sensors for Car Exhaust Gas Monitoring*. PhD thesis, Linköping University, 2005.
- [68] M.ANDERSSON. *Development and Characterization of SiC based Field Effect Gas Sensors and Sensor Systems for Emissions Monitoring and Control of Biomass Combustion*. PhD thesis, Linköping University, 2005.
- [69] A.LLOYD SPETZ, A.BARANZAH, P.TOBIAS, and I.LUNDSTRÖM. *High Temperature Sensors Based on Metal-Insulator-Silicon Carbide Devices*. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 162 :493, 1997.
- [70] P.G.NEUDECK. *Electrical Impact of SiC Structural Crystal Defects on High Electric Field Devices*. *Mat. Sc. Forum*, 338-342 :1161, 2000.
- [71] R.RUPP, M.TREU, P.TÜRKE, H.BEERMANN, T.SCHERG, H.PREIS, and H.CERVA. *Influence of Overgrown Micropipes in the Active Area of SiC Schottky Diodes on Long Term Reliability*. *Mat. Sc. Forum*, 483-485 :925, 2005.
- [72] P.G.NEUDECK, W.HUANG, and M.DUDLEY. *Study of Bulk and Elementary Screw Dislocation Assisted Reverse Breakdown in Low-Voltage (< 250V) 4H-SiC p⁺n Junction Diodes*. *IEEE Trans. Electron Dev.*, 46 :478, 1999.
- [73] S.SOLOVIEV, D.CHEREDNICHENKO, Y.GAO, A.GREKOV, Y.MA, and T.S.SUDARSHAN. *Forward Voltage Drop Degradation in Diffused SiC PiN Diodes*. *J. Appl. Phys.*, 95 :4376, 2004.

- [74] J.P.BERGMAN, H.LENDENMANN, P.A.NILSSON, U.LINDEFELT, and P.SKYTT. *Crystal Defects as Source of Anomalous Forward Voltage Increase of 4H-SiC Diodes. Mat. Sc. Forum*, 353-356 :299, 2001.
- [75] J.J.SUMAKERIS, M.DAS, H.McD.HOBGOOD, S.G.MÜLLER, M.J.PAISLEY, S.HA, M.SKOWRONSKI, J.W.PALMOUR, and C.H.CARTER. *Approches to Stabilizing the Forward Voltage of Bipolar siC Devices. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :1113, 2004.
- [76] M.K.DAS, J.J.SUMAKERIS, M.J.PAISLEY, and A.POWELL. *High Power 4H-SiC PiN Diodes with Minimal Forward Voltage Drift. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :1105, 2004.
- [77] A.LLOYD SPETZ, A.BARANZAH, P.TOBIAS, and I.LUNDSTRÖM. *High Temperature Sensors Based on Metal-Insulator-Silicon Carbide Devices. Mat. Sc. Forum*, 162 :493, 2005.
- [78] S.KOIZUMI, K.WATANABE, M.HASEGAWA, and H.KANDA. *Formation of Diamond P-N Junction and its Optical Emission Characteristics. Diamond Rel. Mater.*, 11 :307, 2002.
- [79] C.TAVARES. *Étude et Réalisation de Jonctions P/N en Diamant*. PhD thesis, INPG, 2006.
- [80] A.H.WILSON. . *Proc. R. Soc. A*, 134 :277, 1932.
- [81] W.J.CHOYKE. . *Mater. Res. Bull.*, 4 :141, 1969.
- [82] A.HENRY and E.JANZÉN. *Photoluminescence of Phosphorus Doped SiC. Mat. Sc. Forum*, 527-529 :589, 2006.
- [83] L.L.CLEMEN, R.P.DEVATY, M.F.MACMILLAN, M.YOGANATHAN, W.J.CHOYKE, D.J.LARKIN, J.A.POWELL, J.A.EDMOND, and H.S.KONG. *Aluminum Acceptor Four Particle Bound Exciton Complex in 4H, 6H and 3C-SiC. Appl. Phys. Lett.*, 62 :2953, 1993.
- [84] R.P.DEVATY, W.J.CHOYKE, S.G.SRIDHARA, and L.L.CLEMEN. *Neutral Aluminum and Gallium Four Particle Complexes in Silicon Carbide Polytypes. Mat. Sc. Eng.*, 61-62 :187, 1999.
- [85] J.SCHNEIDER, H.D.MÜLLER, K.MAIER, W.WILKENING, F.FUCHS, A.DÖRNEN, S.LEIBENZEDER, and R.STEIN. *Infrared Spectra and Electron Spin Resonance of Vanadium Deep-Level Impurities in Silicon Carbide. Appl. Phys. Lett.*, 56 :1184, 1990.
- [86] B.MAGNUSSON, M.WAGNER, N.T.SON, and E.JANZÉN. *Vanadium Related Center in 4H Silicon Carbide. Mat. Sc. Forum*, 338-342 :631, 2000.
- [87] W.GÖTZ, A.SCHÖNER, G.PENSL, W.SUTTROP, W.J.CHOYKE, R.STEIN, and S.LEIBENZEDER. *Nitrogen Donors in 4H-Silicon Carbide. J. Appl. Phys.*, 73 :3332, 1993.
- [88] M.WAGNER. *Magneto-Optical Characterization of Deep-Level Defects in SiC and GaN*. PhD thesis, Linköping University, 2002.
- [89] T.EGILSSON. *Bound Excitons in Silicon Carbide*. PhD thesis, Linköping University, 1999.
- [90] W.M.CHEN. *Magneto-Optical Studies of the Electronic Structure of Complex Defects in Compound Semiconductors*. PhD thesis, Linköping University, 1987.
- [91] E.JANZÉN, I.G.IVANOV, N.T.SON, B.MAGNUSSON, Z.ZOLNAI, A.HENRY, J.P.BERGMAN, L.STORASTA, and F.CARLSSON. *Defects in SiC. Physica B*, 340-342 :15, 2003.

-
- [92] B.MONEMAR and L.SAMUELSON. *Optical Transitions via the Deep O Donor in GaP.I. Phonon Interaction in Low Temperature Spectra. Phys. Rev. B*, 18 :809, 1978.
- [93] S.T.PANTELIDES. *The Electronic Structure of Impurities and Other Point Defects in Semiconductors. Rev. Mod. Phys.*, 50 :797, 1978.
- [94] B.MONEMAR. *Bound Excitons in GaN. J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :7011, 2001.
- [95] H.P.GISLASON, B.MONEMAR, P.J.DEAN, D.C.HERBERT, S.DEPINNA, B.CCAVENETT, and N.KILLORAN. *Photoluminescence Studies of the 1.911eV Cu-related Complex in GaP. Phys. Rev. B*, 26 :827, 1982.
- [96] L.STORASTA. *Electrically active defects in 4H Silicon Carbide*. PhD thesis, Linköping University, 2003.
- [97] W.SHOCKLEY and W.T.READ. *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. Phys. Rev.*, 87 :835, 1952.
- [98] R.N.HALL. *Electron-Hole Recombination in Germanium. Phys. Rev.*, 87 :387, 1952.
- [99] S.T.PANTELIDES. *Deep Centers in Semiconductors*. Gordon and Breach, 1986.
- [100] A.M.STONEHAM. *Theory of Defects in Solids*. Clarendon, 1975.
- [101] M.JAROS. *Deep Levels in Semiconductors*. Adam Hilger, 1982.
- [102] G.WANNIER. *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. Phys. Rev.*, 52 :191, 1937.
- [103] R.F.MOTT and R.W.GURNEY. *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Clarendon, 1940.
- [104] W.KOHN. *Solid State Phys.*, 5 :257, 1957.
- [105] M.LANNOO and J.BOURGOIN. *Point Defects in Semiconductors I*. Springer, 1981.
- [106] H.HARIMA, S.NAKASHIMA, and T.UEMURA. *Raman Scattering from Anisotropic LO Phonon-Plasmon Coupled Mode in n-type 4H and 6H-SiC. J. Appl. Phys.*, 78 :1996, 1995.
- [107] F.C.FRANK. *Capillary Equilibria of Dislocated Crystals. Acta. Cryst.*, 4 :497, 1951.
- [108] X.R.HUANG, M.DUDLEY, W.M.VETTER, W.HUANG, S.WANG, and C.H.CARTER. *Direct Evidence of Micropipe-related Pure Superscrew Dislocations in SiC. Appl. Phys. Lett.*, 74 :353, 1999.
- [109] J.HEINDL, W.DORSCH, H.P.STRUNK, S.G.MÜLLER, R.ECKSTEIN, D.HOFMANN, and A.WINNACKER. *Dislocation Content of Micropipes in SiC. Phys. Rev. Lett.*, 80 :740, 1998.
- [110] R.C.GLASS, D.HENSHALL, V.F.TSVETKOV, and C.H.CARTER. *SiC Seeded Crystal Growth. Phys. Stat. Sol. (b)*, 202 :149, 1997.
- [111] J.HEINDL, H.P.STRUNK, V.D.HEYDEMANN, and G.PENSL. *Micropipes : Hollow Tubes in Silicon Carbide. Phys. Stat. Sol. (a)*, 162 :251, 1997.
- [112] J.P.BERGMAN, H.LENDENMANN, P.A.NILSSON, U.LINDEFELT, and P.SKYTT. *Crystal Defects as Source of Anomalous Forward Voltage Increase of 4H-SiC Diodes. Mat. Sc. Forum*, 353-356 :299, 2001.

- [113] J.Q.LIU, M.SKOWRONSKI, C.HALLIN, R.SÖDERHOLM, and H.LENDENMANN. *Structure of Recombination-Induced Stacking Faults in High-Voltage SiC PN Junctions. Appl. Phys. Lett.*, 80 :749, 2002.
- [114] R.E.STAHLBUSH, J.B.FEDISON, S.D.ARTHUR, L.B.ROWLAND, J.W.KRETCHMER, and S.WANG. *Propagation of Current-Induced Stacking Faults and Forward Voltage Degradation in 4H-SiC PiN Diodes. Mat. Sc. Forum*, 389-393 :427, 2002.
- [115] M.E.TWIGG, R.E.STAHLBUSH, M.FATEMI, S.D.ARTHUR, J.B.FEDISON, J.B.TUCKER, and S.WANG. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :2410, 2003.
- [116] H.JACOBSON, J.P.BERGMAN, C.HALLIN, E.JANZÉN, T.TUOMI, and H.LENDENMANN. *Properties and Origins of Different Stacking Faults that Cause Degradation in SiC PiN Diodes. J. Appl. Phys.*, 95 :1485, 2004.
- [117] H.POULET and J.P.MATHIEU. *Spectres de Vibration et Symétrie des Cristaux*. Gordon et Breach, 1970.
- [118] J.G.GRASSELLI and B.J.BULKIN. *Analytical Raman Spectroscopy*. Wiley Interscience Publication, 1991.
- [119] L.PATRICK. *Infrared Absorption in SiC Polytypes. Phys. Rev.*, 167 :809, 1968.
- [120] H.JONES. *The Theory of Brillouin Zone and Electronic States in Crystals*. North Holland Publishing Company, 1960.
- [121] D.W.FELDMAN, J.H.PARKER, W.J.CHOYKE, and L.PATRICK. *Raman Scattering in 6H SiC. Phys. Rev.*, 170 :698, 1968.
- [122] D.W.FELDMAN, J.H.PARKER, W.J.CHOYKE, and L.PATRICK. *Phonon Dispersion Curves by Raman Scattering in SiC Polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R. Phys. Rev.*, 173 :787, 1968.
- [123] Z.C.FENG, W.J.CHOYKE, and J.A.POWELL. *Raman Determination of Layer Stresses and Strains for Heterostructures and its Application to the cubic SiC/Si system. Phys. Rev. B*, 25 :3878, 1982.
- [124] D.OLEGO, M.CARDONA, and P.VOGL. *Pressure Dependence of the Optical Phonons and Transverse Effective Charge in 3C-SiC. Phys. Rev. B*, 25 :3878, 1982.
- [125] S.NAKASHIMA and H.HARIMA. *Characterization of Defects in SiC Crystals by Raman Scattering in Silicon Carbide : Recent Major Advances*. W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl - Springer, 2003.
- [126] S.NAKASHIMA, Y.NAKATE, H.HARIMA, M.KATSUNO, and N.OHTANI. *Detection of Stacking Faults in 6H-SiC by Raman Scattering. Appl. Phys. Lett.*, 77 :3612, 2000.
- [127] D.OLEGO, M.CARDONA, and P.VOGL. *Characterisation of Implantation and Annealing of Zn-Implanted InP by Raman Spectrometry. Phys. Rev. B*, 25 :3878, 1982.
- [128] G.IRMER, M.WENZEL, and J.MONECKE. *Light Scattering by a Multicomponent Plasma Coupled with Longitudinal-Optical Phonons : Raman Spectra of p-type GaAs :Zn. Phys. Rev. B*, 56 :9524, 1997.

-
- [129] A.MOORADIAN and G.B.WRIGHT. *Observation of the Interaction of Plasmons with Longitudinal Optical Phonons in GaAs*. *Phys. Rev. Lett.*, 16 :999, 1966.
- [130] B.B.VARGA. *Coupling of Plasmons to Polar Phonons in Degenerate Semiconductors*. *Phys. Rev.*, 137 :A1896, 1965.
- [131] M.V.KLEIN, B.N.GANGULY, and P.J.COLWELL. *Theoretical and Experimental Study of Raman Scattering from Coupled LO-Phonon-Plasmon Modes in Silicon Carbide*. *Phys. Rev. B*, 6 :2380, 1972.
- [132] G.IRMER, V.V.TOPOROV, B.H.BAIRAMOV, and J.MONECKE. *Determination of the Charge Carrier Concentration and Mobility in n-GaP by Raman Spectroscopy*. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 119 :595, 1983.
- [133] H.YUGAMI, S.NAKASHIMA, A.MITSUSHI, A.UEMOTO, M.SHIGETA, K.FURUKAWA, A.SUZUKI, and S.NAKAJIMA. *Characterization of the Free-Carrier Concentrations in Doped β -SiC by Raman Scattering*. *J. Appl. Phys.*, 61 :354, 1987.
- [134] W.L.FAUST and C.H.HENRY. *Mixing of Visible and Near-Resonance Infrared Light in GaP*. *Phys. Rev. Lett.*, 17 :1265, 1966.
- [135] P.T.B.SCHAFFER. *Refractive Index, Dispersion and Birefringence of Silicon Carbide Polytypes*. *Appl. Opt.*, 10 :1034, 1971.
- [136] L.PATRICK and W.J.CHOYKE. *Static Dielectric Constant of Silicon Carbide*. *Phys. Rev. B*, 2 :2255, 1970.
- [137] K.WAN and J.F.YOUNG. *Interaction of Longitudinal-Optic Phonons with Free Holes as Evidenced in Raman Spectra from Be-Doped p-type GaAs*. *Phys. Rev. B*, 41 :10772, 1990.
- [138] H.HARIMA, T.HOSODA, and S.NAKASHIMA. *Carrier Density Evaluation in p-type SiC by Raman Spectroscopy*. *Mat. Sc. Forum*, 338-342 :607, 2000.
- [139] I.G.IVANOV, U.LINDEFELT, A.HENRY, O.KORDINA, C.HALLIN, M.AROYO, T.EGILSSON, and E.JANZÉN. *Phonon replicas at the M point in 4H-SiC : a theoretical and experimental study*. *Phys. Rev. B*, 58 :13634, 1998.
- [140] A.H.KITAI. *Solid State Luminescence*. Chapman and Hall, 1993.
- [141] T.EGILSSON, I.G.IVANOV, A.HENRY, J.P.BERGMAN, and E.JANZÉN. *Exciton and Defect Photoluminescence from SiC*. 2003.
- [142] P.J.DEAN, J.R.HAYNES, and W.F.FLOOD. *New Radiative Recombination Processes Involving Neutral Donors and Acceptors in Silicon and Germanium*. *Phys. Rev.*, 161 :711, 1967.
- [143] A.HENRY, C.HALLIN, I.G.IVANOV, J.P.BERGMAN, O.KORDINA, U.LINDEFELT, and E.JANZÉN. *Ga-Bound Excitons in 3C, 4H and 6H-SiC*. *Phys. Rev. B*, 53 :13503, 1996.
- [144] P.J.DEAN, R.A.FAULKNER, S.KIMURA, and M.ILEGEMS. *Optical Properties of Excitons Bound to Neutral Acceptors in GaP*. *Phys. Rev. B*, 4 :1926, 1971.
- [145] T.EGILSSON, A.HENRY, I.G.IVANOV, A.ELLISON, and E.JANZÉN. *Excitation Properties of Hydrogen-related Photoluminescence in 6H-SiC*. *Phys. Rev. B*, 62 :7162, 2000.

- [146] A.HENRY, O.KORDINA, C.HALLIN, C.HEMMINGSSON, and E.JANZÉN. *Photoluminescence Determination of the Nitrogen Doping Concentration in 6H-SiC*. *Appl. Phys. Lett.*, 65 :2457, 1994.
- [147] I.G.IVANOV, C.HALLIN, A.HENRY, O.KORDINA, and E.JANZÉN. *Nitrogen Doping Concentration as Determined by Photoluminescence in 4H and 6H-SiC*. *J. Appl. Phys.*, 80 :3504, 1996.
- [148] U.FORSBERG, A.HENRY, M.K.LINNARSSON, and E.JANZÉN. *Photoluminescence Study of CVD Layers Highly Doped with Nitrogen*. *Mat. Sc. Forum*, 338-342 :618, 2000.
- [149] A.HENRY, A.ELLISON, U.FORSBERG, B.MAGNUSSON, G.POZINA, and E.JANZÉN. *Characterization of Bulk and Epitaxial SiC Material Using Photoluminescence Spectroscopy*. *Mat. Sc. Forum*, 389-393 :593, 2002.
- [150] LYLE PATRICK and W. J.CHOYKE. *Photoluminescence of Ti in Four SiC Polytypes*. *Phys. Rev. B*, 10 :5091, 1974.
- [151] K. M.LEE, L. S.DANG, G. D.WATKINS, and W. J.CHOYKE. *Optically Detected Magnetic Resonance Study of SiC :Ti*. *Phys. Rev. B*, 32 :2273, 1985.
- [152] W.J.CHOYKE and L.PATRICK. *CH and CD Bond-Stretching Modes in the Luminescence of H- and D-Implanted SiC*. *Phys. Rev. Lett.*, 29 :355, 1972.
- [153] W.J.CHOYKE, L.PATRICK, and P.J.DEAN. *Magneto-Optical Measurements on H-implanted 6H SiC*. *Phys. Rev. B*, 10 :2554, 1974.
- [154] T.EGILSSON, I.G.IVANOV, A.HENRY, and E.JANZÉN. *Zeeman Spectroscopy of the D1 Bound Exciton in 3C and 4H-SiC*. *Physica B*, 273-274 :677, 1999.
- [155] S.G.SRIDHARA, D. G.NIZHNER, R.P.DEVATY, W.J.CHOYKE, T.DALIBOR, G.PENSL, and T.KIMOTO. *D_{II} Revisited in a Modern Guise - 6H and 4H SiC*. *Mat. Sc. Forum*, 264-268 :493, 1998.
- [156] P.ZEEMAN. *On the Influence of Magnetism on the Nature of Light Emitted by a Substance*. *Philosophical Magazine*, 1897.
- [157] J.M.HOLLAS. *Modern Spectroscopy, 4th Edition*. Wiley, 2003.
- [158] B.MONEMAR, U.LINDEFELT, and W.M.CHEN. *Electronic Structure of Bound Excitons in Semiconductors*. *Physica B*, 146 :256, 1987.
- [159] B.MONEMAR. *Electronic Structure and Bound Excitons for Defects in Semiconductors from Optical Spectroscopy*. *CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 15 :111, 1988.
- [160] S.DEPINNA, B.C.CAVENETT, N.KILLORAN, and B.MONEMAR. *Optically-Detected-Magnetic-Resonance Investigation of Triplet Exciton Recombination at 1.91eV in GaP :Cu*. *Phys. Rev. B*, 24 :6740, 1981.
- [161] I.G.IVANOV, U.LINDEFELT, A.HENRY, T.EGILSSON, O.KORDINA, and E.JANZÉN. *Changes in the Exciton-Related Photoluminescence of 4H and 6H-SiC Induced by Uniaxial Stress*. *Mat. Sc. Forum*, 364-268 :489, 1998.

-
- [162] R.NEWMAN. *Visible Light from a Silicon p-n Junction*. *Phys. Rev.*, 100 :700, 1955.
- [163] N.KHURANA. *Pulsed Infra-Red Microscopy, A Powerful Tool for Debugging C-MOS Latch-up*. *22nd IEEE International Reliability Physics Symposium*, page 122, 1984.
- [164] C.BANC. *Application de la Microscopie d'Émission de Photons à la Caractérisation de Composants en Carbure de Silicium (SiC)*. PhD thesis, INPG, 2001.
- [165] N.J.EVERALL. *Confocal Raman Microscopy : Why the Depth Resolution and Spatial Accuracy Can Be Much Worse than You Think*. *Appl. Spectroscopy*, 54 :1515, 2000.
- [166] K.J.BALDWIN and D.N.BATCHELDER. *Confocal Raman Microspectroscopy through a Planar Interface*. *Appl. Spectroscopy*, 55 :517, 2001.
- [167] X.MA, M.PARKER, and T.S.SUDARSHAN. *Non Destructive Defect Delineation in SiC Wafers based on an Optical Stress Technique*. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :3298, 2002.
- [168] E.PERNOT, M.MERMOUX, J.KREISEL, O.CHAIX-PLUCHERY, M.ANIKIN P.PERNOT-REJMÁNKOVÁ, B.PELISSIER, A.M.GLAZER, and R.MADAR. *X-Ray Diffraction, Micro-Raman and Birefringence Imaging of Silicon Carbide*. *Mat. Sci. Forum*, 353-356 :283, 2001.
- [169] B.MAGNUSSON, A.ELLISON, and E.JANZÉN. *Properties of the UD-1 Deep-Level Center in 4H-SiC*. *Mat. Sci. Forum*, 389-393 :505, 2002.
- [170] W.E.CARLOS, E.R.GLASER, and B.V.SHANABROOK. *Optical and EPR Signatures of Intrinsic Defects in Ultra High Purity 4H-SiC*. *Mat. Sci. Forum*, 457-460 :461, 2004.
- [171] W.E.CARLOS, E.R.GLASER, and B.V.SHANABROOK. *Optical and Magnetic Resonance Signatures of Deep Levels in Semi-Insulating 4H-SiC*. *Physica B*, 340-342 :151, 2003.
- [172] M.MAGNUSSON, A.ELLISON, F.H.C.CARLSSON, N.T.SON, and E.JANZÉN. *As-Grown and Process-Induced Intrinsic Deep-Level Luminescence in 4H-SiC*. *Mat. Sci. Forum*, 353-356 :365, 2001.
- [173] M.WAGNER, B.MAGNUSSON, W.M.CHEN, and E.JANZÉN. *The UD – 3 Defect in 4H, 6H and 15R SiC : Electronic Structure and Phonon Coupling*. *Phys. Rev. B*, 66 :115204, 2002.
- [174] I.G.IVANOV, A.STELMACH, M.KLEVERMAN, and E.JANZÉN. *Effective-Mass Theory of Shallow Donors in 4H-SiC*. *Mat. Sci. Forum*, 483-485 :511, 2005.
- [175] T.EGILSSON, J.P.BERGMAN, I.G.IVANOV, A.HENRY, and E.JANZÉN. *Properties of the D₁ Bound Exciton in 4H-SiC*. *Phys. Rev. B*, 59 :1956, 1999.
- [176] L.STORASTA, F.H.C.CARLSSON, S.G.SRIDHARA, J.P.BERGMAN, A.HENRY, T.EGILSSON, A.HALLEN, and E.JANZÉN. *Pseudodonor Nature of the D₁ Defect in 4H-SiC*. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :46, 2001.
- [177] J.P.BERGMAN, O.KORDINA, and E.JANZÉN. *Time-Resolved Spectroscopy of Defects in SiC*. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 162 :65, 1997.
- [178] J.PERNOT, S.CONTRERAS, and J.CAMASSEL. *Electrical Transport Properties of Aluminum-implanted 4H SiC*. *J. Appl. Phys.*, 98 :23706, 2005.

- [179] R.MÜLLER, U.KÜNECKE, A.THUAIRE, M.MERMOUX, M.PONS, and P.WELLMANN. *Investigation of the Charge Carrier Concentration in Highly Aluminium Doped SiC using Raman Scattering. Phys. Stat. Sol. (c)*, 3 :551, 2006.
- [180] R.SINGH, D.C.CAPELL, K.G.IRVINE, J.T.RICHMOND, and J.W.PALMOUR. *7.4 kV, 330 A (pulsed), Single Chip, High Temperature 4H-SiC PiN Rectifier. Electronics Lett.*, 38 :1738, 2002.
- [181] H.HARIMA, T.HOSODA, and S.NAKASHIMA. *Electronic Properties of Doped SiC at Elevated Temperature Studied by Raman Scattering. Mat. Sci. Forum*, 264-268 :449, 1998.
- [182] J.PERNOT, W.ZAWADZKI, S.CONTRERAS, J.L.ROBERT, E.NEYRET, and L.DI CIOCCIO. *Electrical Transport in n-type 4H Silicon Carbide. J. Appl. Phys.*, 90 :1869, 2001.
- [183] S.NAKASHIMA, Y.NAKATAKE, H.HARIMA, M.KATSUNO, and N.OHTANI. *Detection of Stacking Faults in 6H-SiC by Raman Scattering. Appl. Phys. Lett.*, 77 :3612, 2000.
- [184] H.HARIMA, T.HOSODA, and S.NAKASHIMA. *Carrier Density Evaluation in p-type SiC by Raman Scattering. Mat. Sci. Forum*, 338-342 :607, 2000.
- [185] M.MERMOUX, A.CRISCI, and F.BAILLET. *Raman Imaging Characterization of Structural and Electrical Properties in 4H-SiC. Mat. Sci. Forum*, 457-460 :609, 2004.
- [186] N.CAMARA. *Conception, Réalisation et Caractérisation de Diodes PiN en Carbure de Silicium (SiC) pour Applications Micro-Ondes de Puissance.* PhD thesis, INPG, 2006.
- [187] R.S.OKOJIE, M.ZHANG, and P.PIROUZ. *Residual Stress and Stacking Faults in n-type 4H-SiC Epilayers. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :529, 2004.
- [188] S.LIMPIJUMNONG, W.R.L.LAMBRECHT, S.N.RASHKEEV, and B.SEGALL. *Optical Absorption Bands in the 1 – 3eV Range in n-type SiC Polytypes. Phys. Rev. B*, 59 :12890, 1999.
- [189] F.NALLET. *Conception, Réalisation et Caractérisation d'un Composant Limiteur de Courant en Carbure de Silicium.* PhD thesis, INSA Lyon, 2001.
- [190] R.PEREZ. *Planar Edge Terminations and Related Manufacturing Process Technology for High Power 4H-SiC Diodes.* PhD thesis, Université de Barcelone, 2005.
- [191] A.GALECKAS, J.LINNROS, B.BREITHOLTZ, and H.BLEICHNER. *Application of Optical Emission Microscopy for Reliability Studies in 4H-SiC $p^+/n^-/n^+$ Diodes. J. Appl. Phys.*, 90 :980, 2001.
- [192] S.G.SRIDHARA, L.L.CLEMEN, R.P.DEVATY, W.J.CHOYKE, D.J.LARKIN, H.SKONG, T.TROFFER, and G.PENSL. *Photoluminescence and Transport Studies of Boron in 4H-SiC. J. Appl. Phys.*, 83 :7909, 1998.
- [193] A.O.KONSTANTINOV and H.BLEICHNER. *Bright-Line Defect Formation in Silicon Carbide Injection Diodes. Appl. Phys. Lett.*, 71 :3700, 1997.
- [194] P.A.WOLFF. *Theory of Optical Radiation from Breakdown Avalanche in Germanium. J. Phys. Chem. Solids*, 16 :184, 1960.

-
- [195] R.E.STAHLBUSH, M.E.TWIGG, K.G.IRVINE, J.J.SUMAKERIS, T.P.CHOW, P.A.LOSEE, L.ZHU, Y.TANG, and W.WANG. *Stacking Fault Formation Sites and Growth in Thick-Epi SiC PiN Diodes. Mat. Sc. Forum*, 457-460 :533, 2004.
- [196] T.H.BORST and O.WEIS. *Electrical Characterization of Homoepitaxial Dimond Films Doped with B, P, Li and Na during Crystal Growth. Diamond Rel. Mater.*, 4 :948, 1995.
- [197] R.KALISH. *The Search for Donors in Diamond. Diamond Rel. Mater.*, 10 :1749, 2001.
- [198] E.GHEERAERT, N.CASANOVA, A.TAJANI, A.DENEUVILLE, E.BUSTARRET, J.A.GARRIDO, C.E.NEBEL, and M.STUTZMANN. *N-type doping of Diamond by Sulfur and Phosphorus. Diamond Rel. Mater.*, 11 :289, 2000.
- [199] C.TAVARES, A.TAJANI, C.BARON, F.JOMARD, S.KOIZUMI, E.GHEERAERT, and E.BUSTARRET. *<111>-oriented Diamond Films and PN Junctions Grown on B-doped type Ib Substrates. Diamond Rel. Mater.*, 14 :522, 2005.
- [200] H.HERCHEN and M.A.CAPPELLI. *Fist-Order Raman Spectrum of Diamond at High Temperatures. Phys. Rev. B*, 43 :11740, 1991.

Apport de l'Imagerie Raman et de la Photoluminescence à la Caractérisation de Carbure de Silicium (SiC). Application à l'Etude de Composants Electroniques.

Le carbure de silicium est aujourd'hui commercialement disponible sous forme de larges substrats (10cm de diamètre), ou de composants électroniques de plus en plus puissants. Néanmoins, les performances des dispositifs électroniques sont limitées par la présence de défauts. Ce travail de thèse consiste ainsi d'une part à étudier les défauts présents dans les substrats et épitaxies dans le but de mettre en évidence les facteurs et paramètres à l'origine de la modification des propriétés structurales et électroniques de ces échantillons. D'autre part, les connaissances acquises sont réinvesties dans la caractérisation de composants électroniques polarisés (diodes PiN à base de SiC et jonctions PN en diamant). Les apports et les limites des techniques de caractérisation utilisées, spectroscopie et imagerie Raman, photoluminescence, ainsi que photoémission et microscopie optique en lumière polarisée, auxquelles est couplée la spectroscopie Raman, sont par ailleurs mis en évidence.

Mots-clés :

SiC, Diodes PiN , Imagerie Raman, Spectroscopie Raman, Photoluminescence, Photoémission, Microscopie Optique en Lumière Polarisée, Défauts.

Contribution of Raman Imaging and Photoluminescence to the Characterization of Silicon Carbide Material. Application to the Study of Silicon Carbide-based Microelectronic Devices.

To date, 100-mm silicon carbide substrates as well as high power electronic devices are commercially available. Devices performance is however limited by defects. This PhD thesis focuses on the study of defects in substrates and epitaxial layers, as well as their characterization in electronic devices. Defects located in substrates and epitaxial layers are investigated by Raman spectroscopy and Raman imaging, photoluminescence and optical microscopy in order to evidence critical parameters responsible for the modification of structural and electronic properties. The acquired knowledge is re-used for the study of defects in biased SiC PiN diodes, as well as in diamond PN junctions. Coupling between Raman spectroscopy and photoemission reveals an efficient combination. The contributions and limitations of the characterization techniques used in this work, including Raman spectroscopy and imaging, photoluminescence as well as photoemission and polarized optical microscopy, are specified.

Keywords:

SiC, PIN Diodes , Raman Imaging, Raman Spectroscopy, Photoluminescence, Photoemission, Polarized Optical Microscopy, Defects.
