



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique

Présentée dans le cadre de l'Ecole Doctorale EMMA,
pour l'obtention du grade de docteur de l'université Paul Verlaine - Metz

Mention : Sciences des Matériaux, Physique

Et

De l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen

Spécialité : Physique Energétique et Matériaux

Tewfik BAGHDADLI

Présentée et soutenue publiquement le 10 juillet 2009 devant le jury :

M. DJEBBOUR Zakaria, Maître de conférence à l'Université de Versailles-Saint-Quentin..... Rapporteur
M. KADOUN Abdeddaim, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès..... Rapporteur
M. BELHAMEL Maïouf, Directeur de Recherche (CDER) Examineur
M. RAMDANE Abderrahim, Directeur de Recherche au CNRS, LPN Marcoussis, (France) Examineur
M. SALVESTRINI Jean-Paul, Professeur à l'Université P. Verlaine-Metz..... Examineur
M. OULD SAAD HAMADY Sidi, Maître de conférence à l'Université P. Verlaine-Metz co-encadrant
M. OUGAZZADEN Abdallah, Professeur à Georgia Institute of Technology, UMI 2958.. Directeur de thèse (co-tutelle)
M. BENYOUCEF Boumediene, Professeur à l'Université de Tlemcen..... Directeur de thèse (co-tutelle)
M. CHABANE-SARI Nesr Eddine, Professeur à l'université de Tlemcen Invité

Remerciements

Le travail expérimental rapporté dans cette thèse a été mené au Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de l'Université Paul Verlaine - Metz sous la direction de A. Ougazzaden directeur de l'UMI 2958 Georgia Tech - CNRS et de S. Ould Saad Hamady, enseignant-chercheur à l'Université Paul Verlaine-Metz au LMOPS.

Je tiens à remercier Monsieur A. Ougazzaden pour son aide et la confiance qu'il m'a accordée depuis le début de cette thèse, son incroyable enthousiasme restera pour moi un modèle.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur S. Ould Saad Hamady co-directeur de ma thèse pour ces conseils éclairés et attentionnés, sa disponibilité et de m'avoir guidé pendant toute cette recherche en m'incitant à développer plus d'effort. Grâce à la confiance qu'il m'a témoignée, j'ai pu mener à bout ce travail, qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance et mes remerciements.

J'adresse mes remerciements à mon directeur de thèse à Tlemcen Monsieur B. Benyoucef, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd d'avoir dirigé cette thèse, pour ses conseils avisés et la motivation qu'il a su m'insuffler durant ce travail.

Je remercie également le directeur du laboratoire Monsieur M. Fontana et l'actuel directeur Monsieur J.P. Salvestrini de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir veillé au bon déroulement de mon travail.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur J.P. Charles pour son aide et son efficacité pour m'avoir facilité l'accueil au laboratoire LMOPS.

Je remercie sincèrement Monsieur Z. Djebbour, Maître de Conférence à l'Université de Versailles-Saint-Quentin et Monsieur A. Kadoun, Directeur du laboratoire de microscopie, microanalyse de la matière et spectroscopie moléculaire de l'Université de Sidi Bel Abbes d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à Messieurs les membres du jury, A. Ramdane, M. Belhamel, J.P. Salvestrini et N.E.Chabane Sari.

Je tiens aussi à adresser mes sincères remerciements aux membres du service technique du LMOPS, J.C. Petit, E. Doriath, J.M. Chassot pour leur disponibilité et leur aide.

Je tiens aussi à remercier très chaleureusement les membres du service administratif du LMOPS, V. Feitz, C. Schreiber, pour leur précieuse aide.

Je remercie également Messieurs B. Assouar et P..Miska, chercheurs à l'Institut Jean Lamour - Nancy, pour leur collaboration dans la réalisation des contacts métal/semi-conducteur par lithographie.

Merci à S. Gautier, T. Moudakir, J. Martin pour l'élaboration des couches de BGaN dont l'optimisation des conditions d'élaboration était très difficile, et pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant cette thèse.

Je tiens aussi à remercier G. Orsal, N. Maloufi et M. Bouchaour, pour les caractérisations morphologiques qu'elles ont réalisées et pour leur soutien.

Je remercie aussi tous les doctorants du LMOPS. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Je ne pourrai finir sans adresser mes vifs remerciements à tous mes collègues de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

A la mémoire de ma mère

A mon épouse Fadia, qui m'a soutenu jusqu'à la fin de ce travail

Et mes petits anges Abdelwakil, Younes et Merouane

A mon père, mon frère et mes sœurs

A ma belle famille.

Résumé :

Cette thèse, en cotutelle internationale avec l'Université Paul Verlaine - Metz et l'Université de Tlemcem (Algérie), portait sur la caractérisation électrique et optique de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique et la mise en œuvre de procédés de réalisation des contacts ohmiques et Schottky sur ces alliages III-N. Ces procédés concernent spécifiquement la réalisation de dispositifs ohmiques et redresseurs. Les dispositifs qui ont été réalisés sont de type TLM, quatre pointes et Schottky pour étudier respectivement les résistivités des contacts, les propriétés de transport des couches et les mécanismes de conduction.

Le premier volet de cette thèse de concernait la maîtrise des contacts métalliques, particulièrement délicate dans le cas de ces matériaux à large bande interdite où il faut optimiser les prétraitements de surface, la métallisation multicouches et les procédés de recuit. Sachant que les propriétés des contacts dépendent de celle de la couche active et de son état de surface. En effet la formation de la jonction métal/semi-conducteur met en œuvre des processus physico-chimiques complexes induits par le traitement chimique de la surface et par le recuit. Dans le cas du recuit, les procédés actuellement utilisés dans le cas des nitrures grand gap sont le plus souvent à haute température (autour de 900 °C). Nous avons développé des procédés à plus basse température (entre 200°C et 500°C). L'intérêt est double: disposer de procédés ayant une mise en œuvre plus souple et ayant très peu d'incidence sur les propriétés structurales des couches actives. L'intérêt est évident aussi bien pour l'application (composant de type HEMT ou photodétecteur) que pour la réalisation de dispositifs pour la caractérisation électrique des couches à base de ces nouveaux matériaux. Nous avons étudié l'influence du prétraitement chimique et des paramètres du recuit sur l'ohmicité des contacts et a pu trouver des conditions permettant d'obtenir des contacts Ti/Al avec une excellente ohmicité et des contacts Schottky Au et Pt avec des paramètres de conduction permettant de réaliser des dispositifs fonctionnels.

Le second volet de cette thèse concernait l'étude des propriétés électroniques et structurales de l'alliage BGaN, nouveau matériau élaboré au laboratoire par MOVPE. La caractérisation optique a été effectuée par la spectroscopie Raman et la transmittance et les mesures électriques ont été réalisées par les relevés courant-tension et par la méthode de van der Pauw/Effet Hall. La caractérisation électrique a montré pour la première fois une augmentation drastique de la résistivité associée à une diminution de la concentration des porteurs libres lorsqu'on augmente la composition de bore dans BGaN. Grâce à des mesures

de la résistivité du B GaN en fonction de la température et en utilisant un modèle qui prend en compte l'ensemble des interactions, cette augmentation de la résistivité a été discutée et interprétée en terme de compensation des dopants résiduels. En outre une très intéressante corrélation a pu être effectuée avec les résultats de la spectroscopie Raman via le couplage phonon-plasmon. Ce phénomène de l'augmentation de la résistivité via l'incorporation de bore dans GaN est particulièrement intéressant puisque l'un des verrous pour les applications est la difficulté d'élaborer des couches très peu dopées. En outre les procédés d'optimisation des contacts ont été appliqués au B GaN et ce travail a permis pour la première fois de réaliser des dispositifs aussi bien ohmiques que Schottky sur cet alliage. Ces résultats sont très prometteurs pour la réalisation des dispositifs tels que les photodétecteurs, et cette étude peut être étendue à d'autres ternaires et quaternaires nitrures.

Liste des publications :

- Ce travail de thèse a donné lieu à neuf publications et communications internationales:
- [1] T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Gautier, T. Moudakir, B. Benyoucef, and A. Ougazzaden, «Electrical and structural characterizations of B GaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy», *Phys. Status Sol (C)*, 1– 4 (2009).
 - [2] S. Ould Saad Hamady, T. Baghdadli, S. Gautier, M. Bouchaour, J. Martin, and A. Ougazzaden, «Raman scattering study of $B_xGa_{1-x}N$ growth on AlN template substrate», *Phys. Stat. Sol. (C)* 5, No. 9, 3051–3053 (2008).
 - [3] T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Gautier, J. Martin, M. Bouchaour, N. Maloufi, P.Miska, B. Benyoucef, A. Ougazzaden, « Optimisation des contacts Métal/Semi-conducteur et caractérisation électrique de matériaux grand gap à base de nitrure de gallium », *Journal of Electron Devices*, Vol. 5, 2007, pp. 101-103/ISSN: 1682 -3427.
 - [4] A. Ougazzaden, S. Gautier, T. Aggerstram, J. Martin, M. Bouchaour, T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Lourdudoss, N. Maloufi, Z. Djebbour, F. Jomard, « Progress on new wide bandgap materials B GaN, B GaAlN and their applications», *Proce. of SPIE Volume: 6479* (2007), ISBN: 9780819465924.
 - [5] T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Gautier, J. Martin, M. Bouchaour, N. Maloufi, P.Miska, B. Benyoucef, A. Ougazzaden, « Optimisation des contacts Métal/Semi-conducteur et caractérisation électrique de matériaux grand gap à base de nitrure de gallium », *Congrès International ICRESD_07*, à Tlemcen les 21-22-23 et 24 Mai 2007.

- [6] S. Gautier, A. Ougazzaden, T. Aggerstram, A. Soltani, J. Martin, M. Bouchaour, T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Lourdudoss, N. Maloufi, « Study of structural and electrical properties of BGa(Al)N alloys grown by MOVPE », EW-MOVPE, Bratislava, Slovaquie 3-6 Juin 2007.
- [7] T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Gautier, T. Moudakir, B. Benyoucef, and A. Ougazzaden, «Electrical and structural characterizations of B GaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy», The International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2008), Montreux, Swetzerland, 6-10 Octobre 2008.
- [8] M. Bouchaour, N. Maloufi, S. Gautier, J. Martin, T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, N-E. Chabane Sari, A. Ougazzaden, « Etude de la morphologie de couches minces à base de GaN épitaxiées par MOVPE sur substrat template AlN », ICRESO'07, Tlemcen (Algérie), 21-24 Mai 2007.
- [9] S. Ould saad hamady, T. Baghdadli, S. Gautier, M. Bouchaour, J. Martin and A. Ougazzaden , «Raman scattering study of B GaN growth on AlN template substrate», The International Conference on Nitride Semiconductors ICNS 2007 SEPT. 16-21, 2007.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Propriétés structurales et électroniques des nitrures III-N	4
I.1 Paramètres fondamentaux des nitrures III-N	4
I.1.1 Structure cristallographique.....	4
I.1.2 Structure de bande.....	6
I.1.3 La résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs.....	7
I.2 Croissance des matériaux nitrures III-N.....	9
I.2.1 Principe et précurseurs de la croissance MOVPE.....	11
I.2.2 Couches tampons pour la croissance EPVOM.....	12
I.3 Les propriétés électroniques.....	13
I.3.1 Origine du dopage résiduel.....	13
I.3.2 Le dopage intentionnel.....	15
I.4 Les composé ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ et $\text{B}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$.....	16
Références bibliographiques	18
Chapitre II : Caractérisations électrique et optique des matériaux III- N	22
II.1 Caractérisation électrique	22
II.1.1 Présentation de la plateforme de caractérisation électrique.....	22
II.1.2 Mesure de la résistivité	27
II.1.2.1 Méthode des quatre pointes.....	27
II.1.2.2 Technique de van der Pauw.....	29
II.1.3 Mesures Hall	32

II.1.4 Protocole expérimental.....	36
II.1.5 La caractéristique I-V - Mécanismes de conduction.....	40
II.1.6 Mesure capacitive - Profil de dopage.....	43
II.2 Caractérisation optique.....	46
II.2.1 Transmittance	46
II.2.2 La spectroscopie Raman.....	48
Références bibliographiques	57
Chapitre III: Optimisation des contacts métal semi-conducteur	60
III.1 Le Contact métal/semi-conducteur.....	60
III.1.1 Contacts ohmiques.....	63
III.2 Optimisation des contacts sur les nitrures.....	65
III.2.1 Optimisation des contacts ohmiques.....	66
III.2.1.1 Traitement de surface.....	67
III.2.1.2 Réalisation des dispositifs.....	69
III.2.1.3 Evaporation.....	69
III.2.1.4 contacts Ti/Al sur GaN.....	70
III.2.1 Optimisation des contacts Schottky.....	80
III.2.1.1 Contacts Schottky de platine	80
III.2.1.2 Contacts Schottky d'or.....	81
III.3 Application au $B_xGa_{1-x}N$	82
Références bibliographiques	84
Chapitre IV: Etude des propriétés électroniques et structurales du $B_xGa_{1-x}N$	88
IV.1 Propriétés structurales du $B_xGa_{1-x}N$	89

IV.2 Propriétés électroniques du $B_xGa_{1-x}N$	92
IV.2.1 $B_xGa_{1-x}N$ élaboré sur GaN.....	92
IV.2.2 $B_xGa_{1-x}N$ élaboré sur substrat d'AlN.....	95
IV.2.3. Etude des paramètres de transport en fonction de la température.....	100
IV.3 Propriétés optiques.....	109
IV.3.1 La transmittance.....	109
IV.3.2 La spectroscopie Raman.....	110
Références bibliographiques	115
Conclusions et perspectives	118
Publications	120

Introduction générale

Pour la micro-électronique le silicium est actuellement le matériau de base (plus de 80% des applications dans ce domaine), mais son gap indirect le rend non performant dans certains cas, notamment pour les applications optoélectroniques. Pour pallier cet inconvénient, une recherche très soutenue a été entreprise sur d'autres matériaux, notamment les semi-conducteurs III-V (association d'éléments des colonnes III et V du tableau de Mendeleïev). Le domaine d'application de ces matériaux connaît une expansion très large vue les récents progrès et la compréhension de la physique des semi-conducteurs. En effet, ces matériaux sont les plus utilisés dans les diodes électroluminescentes émettant dans la gamme infrarouge et visible (500 à 2000 nm), qui ont remplacé les diodes classiques par leur fort rendement de luminescence et leur grande durée de vie, permettant ainsi de réduire le coût de fonctionnement et d'entretien des sources lumineuses.

Des enjeux économiques et scientifiques importants sont à l'origine d'une compétition pour l'obtention d'une longueur d'onde toujours plus courte et des seuils sans cesse plus bas, notamment pour les photodétecteurs qui ont beaucoup d'applications potentielles, dans les domaines comme l'astronomie solaire, la détection des missiles et la surveillance des procédés de combustion. L'élaboration de structure permettant de couvrir la gamme optique bleu et UV (450 à 350 nm) et moins avancé vu des difficultés d'élaboration et de dopage des matériaux à large bande interdite. De plus, les alliages étant très résistifs, il est très difficile d'obtenir des contacts ohmiques de qualité.

Les composants à base de nitrure de gallium, en particulier ceux réalisés par la société Nichia (Japon), sont actuellement les plus performants dans le domaine des diodes émettrice de lumière, évalué à environ 200 millions de dollars en 1999, croît chaque année de 40 à 50%. Le fort engouement scientifique et commercial de ces dernières années envers les nitrures à large bande interdite résulte en grande partie du travail des équipes (notamment celle de Nakamura) débuté il y a une vingtaine d'années. En plein essor à l'heure actuelle, la recherche sur les nitrures à large bande interdite a été encouragée, en France par le GDR « semi-conducteurs à large bande interdite » du CNRS, débuté en 1996.

Les composés nitrures présentent l'avantage d'une bande interdite directe, d'une remarquable stabilité chimique, de bonnes propriétés mécaniques, ce qui les rendent attractifs pour les émetteurs bleu et UV et également pour l'électronique à haute température, haute puissance et haute fréquence. Leur large bande interdite permet leurs utilisation pour les

lasers, les LEDs et les photodétecteurs UV, donc le champ d'application des nitrures des éléments III s'avère très large, des diodes électroluminescentes (vertes, bleu), panneaux d'affichage géants et des LEDs blanches commercialisées pour le public et utilisées pour l'éclairage. L'intérêt des lasers bleus est notamment d'augmenter la densité d'informations sur les disques compacts car cette dernière est proportionnelle à l'inverse du carré de la longueur d'onde du laser utilisé pour la lecture. Ainsi la réduction du rouge (760-780nm) au bleu-violet (405nm) augmente d'un facteur quatre la quantité d'information [Coll. Dvd bd (blu-ray-disk). Science et vie, 1063, 2006.]

L'un des verrous technologiques à lever est la maîtrise des procédés de fabrication des structures Métal/Semi-conducteur, aussi bien ohmiques que Schottky car contrairement aux matériaux purement covalents que sont les semi-conducteurs de la colonne IV, les composés III-N à large bande interdite sont des matériaux partiellement ioniques, ce qui rend les propriétés d'interface entre le métal et le semi-conducteur très particulières. La difficulté est encore plus grande dans le cas d'un matériau nitrure dopé P, du fait notamment du choix très limité de métaux pouvant être utilisés (travail de sortie ~ 7.5 eV).

Dans ce cadre, ce travail était consacré à la caractérisation électrique des nitrures à large bande interdite et à l'optimisation des contacts métal/semi-conducteur. Les échantillons que nous avons étudiés, sont élaborés au Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes par l'Epitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Métalliques (MOVPE). Nous avons optimisé la fabrication des contacts ohmiques et Schottky qui comprend le prétraitement du semi-conducteur pour éliminer l'oxyde natif et optimiser l'état de surface, la réalisation de dispositif métal/semi-conducteur/métal avec un recuit rapide dans une atmosphère contrôlée. La caractérisation électrique des contacts métalliques ainsi réalisés est effectuée avec la méthode TLM pour mesurer la résistance spécifique du contact, paramètre clé pour la conception des contacts ohmiques, la méthode Van der Pauw et l'effet Hall pour déterminer la résistivité, la concentration et la mobilité des porteurs libres dans le semi-conducteur, et les mesures courant-tension pour analyser les mécanismes de conduction.

La résistance spécifique des contacts dépend de la résistivité de la couche, de l'état de la surface de la couche semi-conductrice, de la surface du contact et de la façon dont vont se comporter les métaux au contact de la couche semi-conductrice. La formation de la jonction métal/semi-conducteur met en œuvre des processus physico-chimiques complexes induits par le traitement chimique de la surface et le recuit rapide.

Ces processus comprennent notamment la diffusion du métal dans la couche semi-conductrice qui produit une couche interfaciale très fortement dopée, la maîtrise des procédés est une opération très délicate.

Dans le premier chapitre, nous décrivons les propriétés physiques, optiques et électroniques fondamentales des nitrures III-N qui rendent ces matériaux attractifs pour les applications en optoélectronique.

Le chapitre II est dédié aux techniques de caractérisation électrique utilisées pour la mesure de la résistivité, de la concentration des porteurs et de la mobilité. Dans ce chapitre sont présentés des résultats obtenus grâce à ces méthodes de caractérisation pour des couches minces de nitrures III-N.

Le chapitre III concerne l'optimisation et l'étude des contacts métal/semi-conducteur, ohmiques et Schottky, clé pour toutes les applications opto-.et microélectronique, avec la mise au point de procédés de réalisation des dispositifs métal/semi-conducteur/métal incluant le design des masques, le traitement de surface, la réalisation des contacts et le recuit rapide.

Le chapitre IV présente l'étude des propriétés électroniques et structurales du $B_xGa_{1-x}N$. Nous y présentons les résultats de l'étude structurale et électrique de ce ternaire en fonction de la composition du bore.

CHAPITRE I

PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES NITRURES III-N

Les nitrures III-N présentent un intérêt fondamental pour les applications en microélectronique de puissance, haute fréquence et pour l'optoélectronique dans les domaines spectrales bleu et ultra-violet (LEDs, Lasers, Photodétecteurs), du fait de leurs exceptionnelles propriétés électroniques, physiques et optiques. Dans ce chapitre nous présentons ces propriétés, ainsi que les techniques de croissance permettant d'élaborer ces matériaux.

I.1 PARAMETRES FONDAMENTAUX DES NITRURES III-N

I.1.1 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les nitrures III-N à large bande interdite sont des composés binaires, ternaires et quaternaires formés d'élément III (B, Ga, Al, In) et de l'azote. Ces composés III-N peuvent présenter deux phases cristallines: la phase Blende de Zinc qui se compose de deux réseaux cubiques à faces centrées (figure 1(a)), l'un occupé par les éléments III et l'autre occupé par les atomes d'azote, décalé d'un quart de la diagonale; la phase wurtzite, formée de deux réseaux hexagonaux compacts, l'un occupé par les atomes III et l'autre occupé par les atomes d'azote, décalés suivant l'axe c d'une valeur de $3c/8$ (figure 1(b)). La phase wurtzite est la plus stable dans les conditions normales de croissance (sur substrat saphir, SiC,...). Dans ce travail, nous nous intéresserons exclusivement à celle-ci. Notons néanmoins, que le nitrure de gallium cubique peut être obtenu sur des substrats présentant une symétrie cubique [Mizuta'86], comme par exemple GaAs (100). Dans ce premier cas la croissance se fait principalement suivant l'axe (0001).

On note que le nouveau ternaire BGaN peut être en accord de maille sur AlN, pour une fraction de bore d'environ 10%.

I.1.2 STRUCTURE DE BANDE

Les binaires GaN, AlN, InN et BN possèdent en général un gap direct (minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve aligné dans l'espace des $\mathbf{k}$ au centre de la zone de Brillouin).

Plusieurs méthodes, qui sont à la base de nombreux calculs, ont été réalisés pour la détermination de la structure de bande de ces binaires, et particulièrement pour le GaN et l'AlN. La figure 2 représente les structures de bande pour le GaN et l'AlN wurtzite obtenues par la méthode empirique des pseudo-potentiels, ce qui est en bon accord avec les mesures expérimentales du gap. Les études expérimentales nous donnent les valeurs des largeurs de bande interdite pour les binaires (Al,Ga)N wurtzite à 300K qui sont reportées dans le tableau 2. Ces valeurs de gap direct correspondent à des longueurs d'onde de 200 nm (pour l'AlN) et 364 nm (pour le GaN), permettant de concevoir des composants optoélectroniques de nouvelles générations dans la gamme spectrale de l'ultraviolet (LEDs, Lasers, Photodétecteurs).

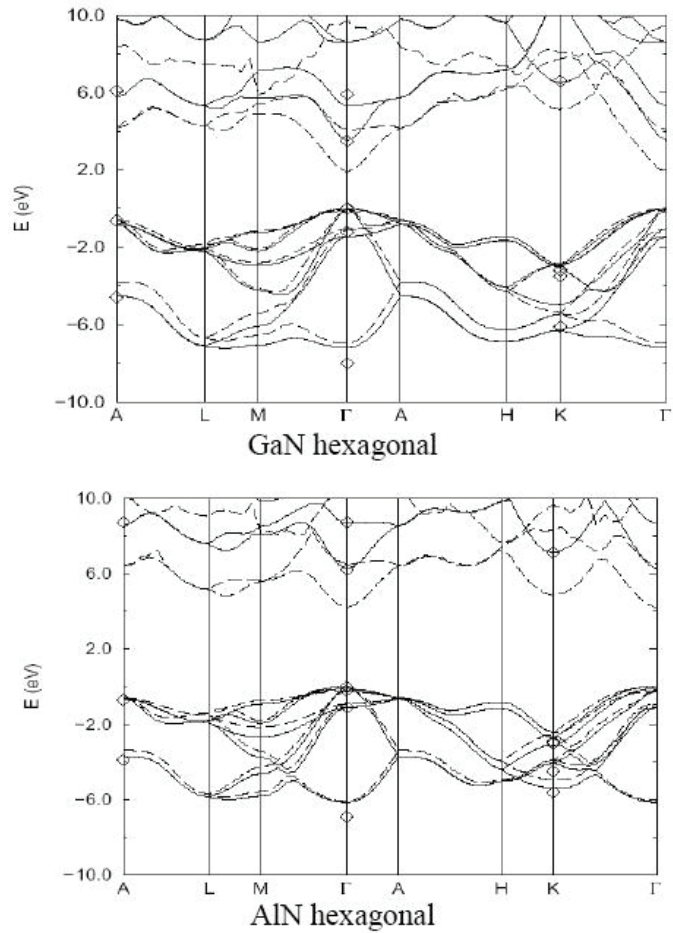


Fig. 2 Structure de bandes du GaN et AlN [Pugh, 1999]

	Eg (eV) à 300K	Références
GaN (WZ)	3,4	[Levinshtein, 2001]
AlN (WZ)	6,2	[Davydov, 2002]

Tab. 2 Largeurs de bande interdite pour les nitrures d'éléments III en phase wurtzite.

I.1.3 LA RESISTIVITE, LA MOBILITE ET LA CONCENTRATION DES PORTEURS

La concentration des électrons et leur mobilité sont directement liées à la résistivité de la couche, mesurée par la technique van der Pauw qu'on détaillera dans le chapitre suivant. Dans le GaN, ces paramètres ont été étudiés par plusieurs équipes [Look, 1997][Gotz, 1998]. Il ressort que ces paramètres varient en fonction de l'épaisseur de la couche, des propriétés structurales et morphologiques, des défauts étendus et ponctuels, du type de substrat, etc.

La mobilité est une caractéristique très importante du matériau, car elle traduit la capacité qu'ont les porteurs à se déplacer dans le matériau. C'est donc un facteur déterminant pour les dispositifs. Ceci est très important pour des domaines comme l'optoélectronique, ou les télécommunications. D'après la définition de la mobilité, le transport électronique dépend essentiellement de deux paramètres : la masse effective des électrons et la fréquence des interactions avec le réseau cristallin. La vitesse moyenne des électrons résulte de deux interactions antagonistes : l'accélération due au champ électrique et la diffusion par le réseau cristallin. L'action du potentiel cristallin est décrite par les notions de masse effective ; deux effets perturbateurs s'ajoutent de façon ponctuelle à l'action du potentiel cristallin. D'une part, à cause de l'agitation thermique, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre (phonon), d'autre part, il existe des perturbations locales du potentiel cristallin (dopant, alliages, ...) qui sont aussi sources d'autres types d'interactions des porteurs avec le réseau.

Ainsi, les différentes interactions qui limitent la mobilité sont principalement :

- **L'interaction avec les impuretés ionisées**

L'ionisation des impuretés contenues dans le cristal conduit à l'apparition d'un potentiel coulombien qui perturbe la distribution périodique du potentiel cristallin. Ainsi, les électrons qui passent au voisinage d'une impureté ionisée trouvent leur trajectoire modifiée, ce qui réduit leur efficacité dans le transport du courant, mais ils conservent leur énergie cinétique (interaction élastique). Cette interaction a fait l'objet de plusieurs études, H. Brooks *et al.* [H.Brooks, 1951] donnent l'expression de la mobilité limitée par les impuretés ionisées, elle varie en $N_i^{-1}T^{3/2}$, avec N_i le nombre total d'impuretés et T la température.

Ce type d'interaction c'est la plus pénalisante pour la mobilité aux très basses températures, et elle est d'autant plus pénalisante que le nombre d'impuretés est élevé.

- **L'interaction avec les impuretés neutres**

Aux basses températures, quand le niveau de Fermi du semi-conducteur est au dessus du niveau énergétique correspondant à une impureté, celle-ci ne sera pas ionisée. Si des distorsions dans le réseau cristallin sont introduites, il y'a une rupture de la périodicité du réseau. Le couplage entre les porteurs et cette impureté n'est pas coulombien. Cette interaction est présente dans toute la gamme de température, et n'est pas prépondérante dans une gamme de températures en particulier.

- **La diffusion d'alliage**

A cause du désordre d'un alliage, le potentiel cristallin n'est pas périodique du fait des fluctuations locales de composition. Ce phénomène existe dans toute la gamme de température, mais à basse température, il est masqué par d'autres interactions prédominantes (impuretés ionisées et phonons optiques). C'est souvent l'interaction la plus pénalisante à des températures intermédiaires.

- **L'interaction avec les phonons**

Les phonons se distinguent en deux catégories, selon les vibrations des atomes : les phonons optiques, pour lesquels les atomes vibrent en opposition de phase, et les phonons acoustiques, où les atomes vibrent en phase. Ces interactions phonon-électron se font par absorption ou émission de phonons, en respectant la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. On distingue :

- **L'interaction avec les phonons acoustiques :** Avec les deux types de mécanismes qui font intervenir ces collisions: interaction acoustique (couplage par déformation de potentiel cristallin) et interaction piézoélectrique (couplage coulombien). Les collisions acoustiques sont des chocs élastiques dont l'effet principal est de rendre aléatoire la direction du vecteur de vitesse des électrons. Ces deux mécanismes sont pénalisants pour le transport de charges avec l'application d'un champ électrique. Ce type d'interaction est présent dans toute la gamme de températures mais rarement prépondérante.
- **L'interaction avec les phonons optiques:** A basse température, le nombre de phonons est faible, l'interaction électron-phonon est peu probable. Lorsque la température augmente, les vibrations du réseau augmentent. Ainsi l'interaction avec les phonons optiques devient prépondérante aux hautes températures. Cependant ce

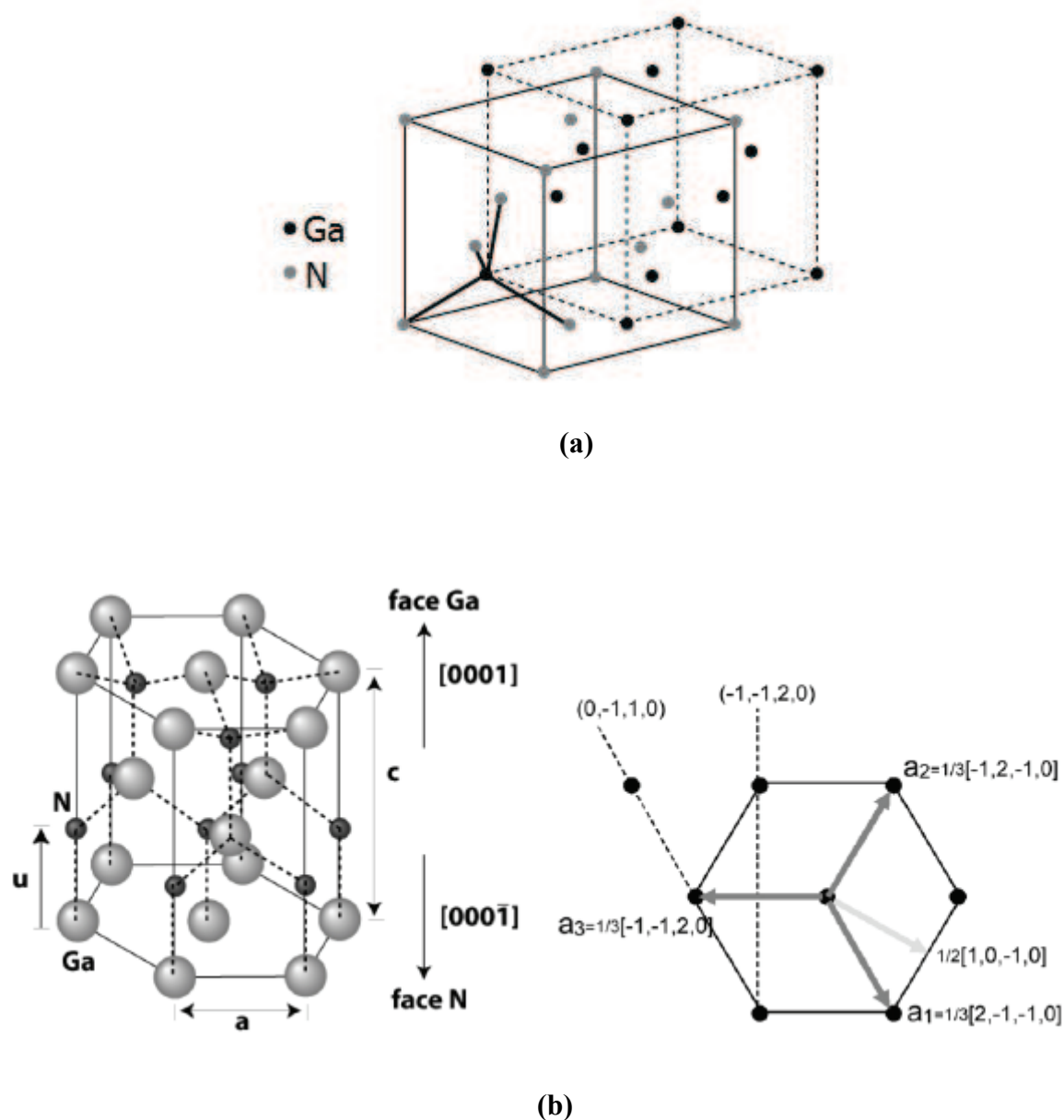


Fig. 1 Schéma de la structure cristalline Blende de Zinc (a) et Wurtzite (b)

Dans le tableau 1 sont reportés les paramètres de maille du nitrure de gallium (GaN), du nitrure d'indium (InN), du nitrure d'aluminium (AlN) et du nitrure de bore (BN).

	GaN	AlN	InN	BN
a (angström)	3,189	3,1212	3,54°	2,55
c (angström)	5,185	4,982	5,707	4,17

Tab. 1 Paramètres de maille des binaires III-N wurtzite [Vurgaftman, 2003]

phénomène cesse d'être pénalisant, dès que l'énergie cinétique dépasse le seuil d'émission du phonon polaire.

Pour les nitrures III-N, ce comportement indique que cette mobilité résulte principalement de l'interaction élastique de porteurs libres avec les impuretés ionisées [Stillman, 1976]. La figure 3 représente l'effet de chaque interaction sur la mobilité d'une couche de GaN déposé sur AlGaN en fonction de la température [Gökden, 2004]. Les résultats expérimentaux montrent qu'aux faibles températures, les interactions avec les impuretés ionisées sont les plus pénalisantes pour la mobilité et aux hautes températures, les interactions avec les phonons optiques sont les plus prépondérantes.

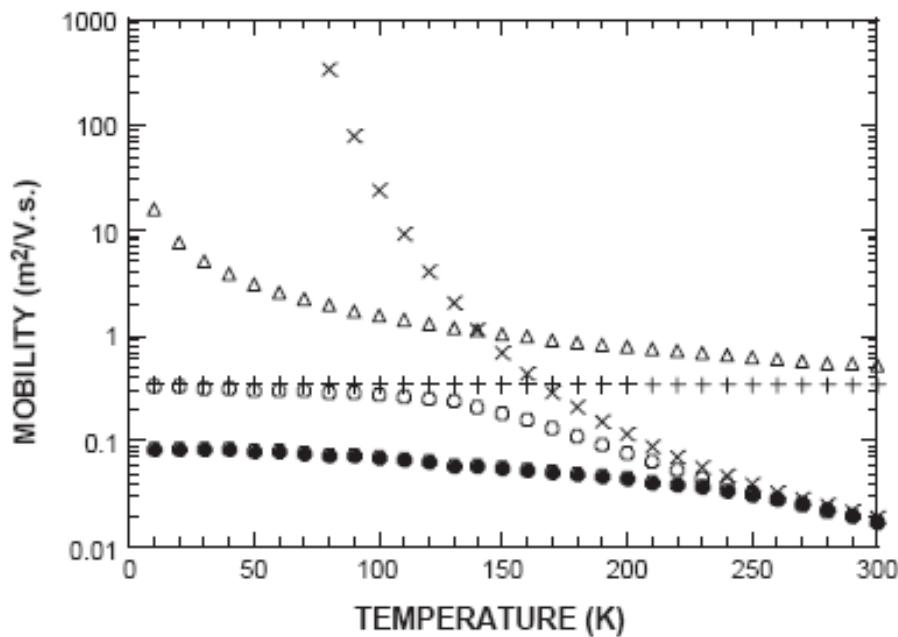


Fig. 3 Le calcul de la mobilité 2D en fonction de la température pour le GaN/AlGaN.

x : Phonons optiques; Δ : Phonons acoustiques; $+$: impuretés ionisées;

$\circ$: Total; $\bullet$: Expérimental [Gökden, 2004].

I.2 CROISSANCE DES MATERIAUX NITRURES III-N

Contrairement au cas des semi-conducteurs tels que le silicium ou le GaAs, il n'existe pas encore de substrat de GaN monocristallin massif disponible industriellement. La difficulté à obtenir ce type de cristaux vient de son point de fusion très élevé et des fortes pressions de vapeur saturante des composés. Des monocristaux massifs ont été élaborés avec succès à haute pression, mais la surface disponible est de 100 mm^2 pour 200 heures de croissance

[Karpenski, 1998]. Le dépôt de couches sur des grandes surfaces nécessite par conséquent l'utilisation de substrats différents du GaN, et il n'existe pas actuellement de substrat en accord de maille (figure 4), et ayant le coefficient thermique proche de ceux du GaN. Les substrats actuellement utilisés sont le carbure de silicium (SiC) et surtout le saphir (Al_2O_3). Ce dernier offre l'avantage d'être disponible en quantité, à coût relativement raisonnable, d'être très stable à haute température (autour de 1000 °C), et d'être transparent dans toute la gamme spectrale utile du GaN. Cependant, du fait du large désaccord de maille entre le nitrure de gallium et le saphir (33%), et leurs coefficients d'expansion thermique différents (25% de différence), la croissance de GaN va s'accompagner de nombreux défauts cristallins. Néanmoins, le désaccord de maille se réduit à 16% grâce à une croissance désorientée de 30° dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance (0001), les atomes de gallium se positionnant sur le sous réseau formé par les atomes d'oxygène du saphir.

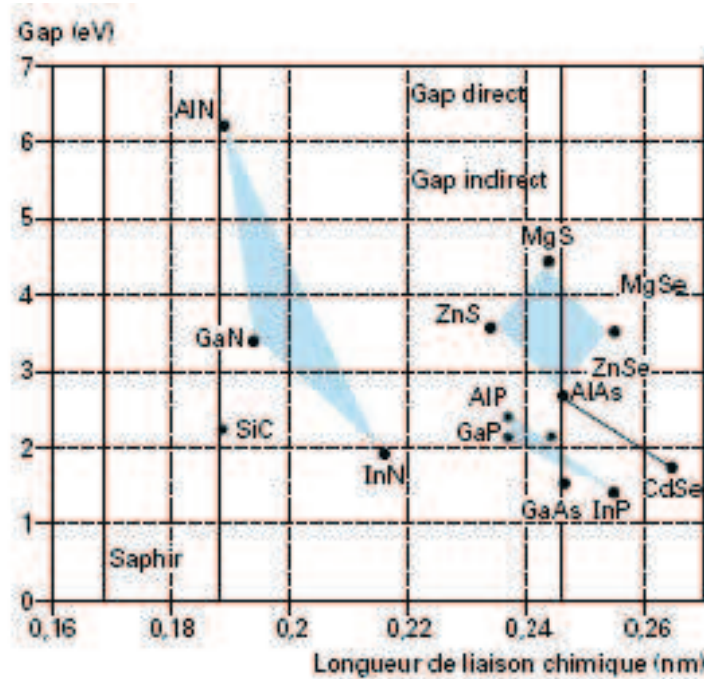


Fig. 4 Représentation du gap des semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille.

Les premiers films de nitrure de gallium ont été obtenus par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (EPVH) sur substrat saphir [Dingle, 1971] [Monemar, 1974]. Cette technique de dépôt, où le gallium est entraîné par le HCl gazeux pour s'allier à l'azote de l'ammoniac, présente l'avantage de donner des vitesses de croissances très grandes ($\mu\text{m}/\text{min}$), ce qui a permis d'obtenir des films très épais, de l'ordre de 100 μm . Cependant, les succès plus récents en MOVPE (acronyme de Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, également connue sous l'appellation MOCVD - Metallorganic Vapor Chemical Vapor Deposition, Epitaxie en

Phase Vapeur aux Organo-Métalliques), puis EJM (Epitaxie par Jet Moléculaire) dans l'obtention d'un matériau de bonne qualité. Tous les échantillons de nitrures III-N que nous avons étudiés ont été élaborés par MOVPE, dont nous présentons ci-après le principe.

I.2.1 PRINCIPE ET PRECURSEURS DE LA CROISSANCE MOVPE

Manasevit *et al.* ^[Manasevi, 1968] ont proposé les bases de la MOVPE. Elle consiste, pour élaborer l'arsenic de gallium (GaAs), à réaliser une pyrolyse de l'ammoniac et d'un composé organo-métallique (triméthylgallium (TMGa) ou triéthylgallium (TEGa)) à la surface du substrat chauffé. L'utilisation du TEGa lors de la croissance du GaAs comme précurseur limitait la contamination des couches par le carbone, du fait que le carbone proviendrait en grande partie des radicaux méthyles très réactifs. Dans le cas du GaN, ce phénomène de contamination, semble confirmer par la DLTS de Lee *et al.* ^[Lee, 1995]. Il apparaît que certains défauts électriquement actifs sont détectables uniquement dans les couches de GaN déposées à partir de TMGa ^[Chen, 1996].

Les parois de la chambre où se déroule la croissance (réacteur) sont froides, seul le substrat est porté à haute température ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), la pression dans le réacteur est comprise entre 50 torr et la pression atmosphérique. La haute température de la surface confère une grande mobilité aux atomes qui peuvent se ranger parfaitement en un cristal. C'est la croissance cristalline, ou l'épitaxie.

Plusieurs géométries de réacteurs MOVPE existent, qui dépendent de la qualité, de la régularité et de la stabilité du flux de gaz.

Le réacteur dont nous disposons au laboratoire est en forme de T (T-shaped reactor figure 5). Le Centre National d'étude des Télécommunications (CNET) a développé cette géométrie originale dans les années 90. Elle combine les avantages du réacteur horizontal pour l'uniformité du flux et du réacteur vertical, pour la facilité de chargement de l'échantillon. Il a été utilisé pour les matériaux III-V (InP et GaAs) ^[Mircea, 1989]. Puis, il a été reconfiguré par notre équipe pour étendre le champ de ses possibilités à la croissance des nitrures à haute température (jusqu'à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) ^[Gautier, 2006].

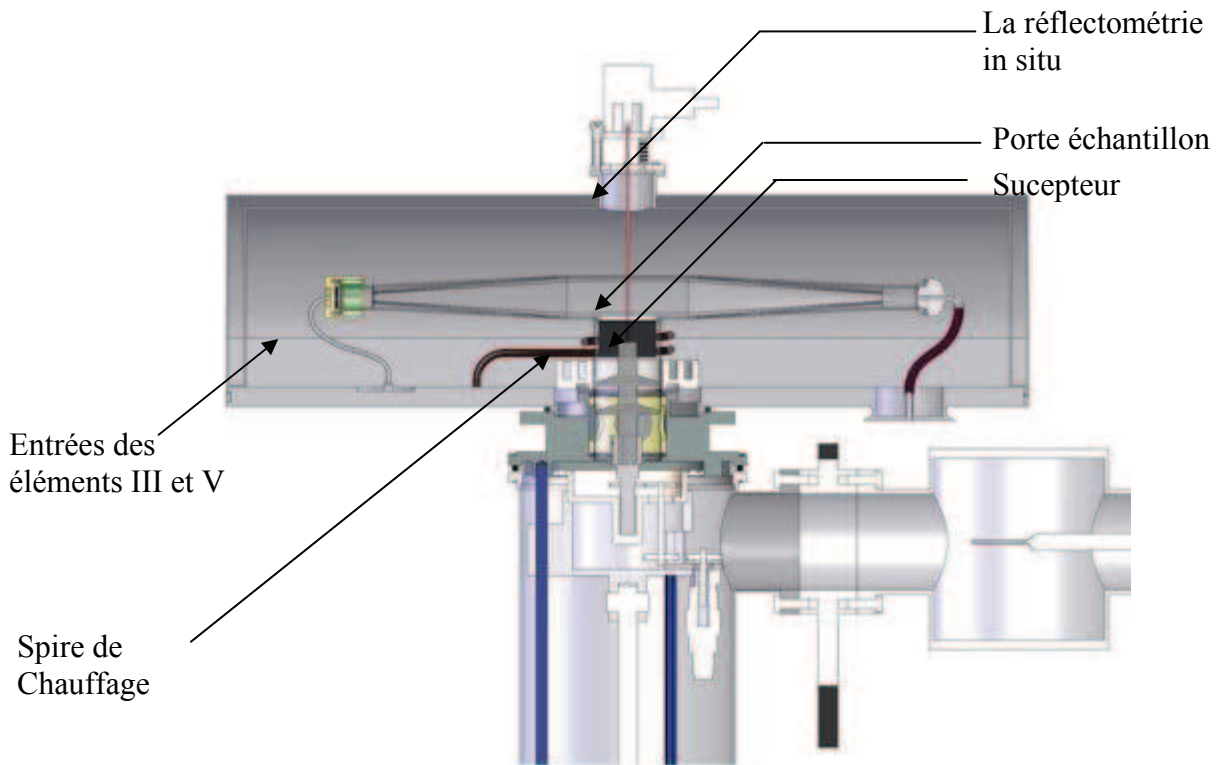


Fig. 5 Coupe de la chambre de croissance de type T.

I.2.2 COUCHES TAMPONS POUR LA CROISSANCE MOVPE

La qualité du GaN épitaxial est conditionnée par les premiers stades de la croissance. Yoshida *et al.* ont montré que le dépôt à basse température (entre 500 °C et 800 °C) d'une couche Tampon d'AlN sur le substrat saphir avant la croissance apporterait une amélioration significative de la qualité du GaN en EJM [Yoshida, 1983]. L'adoption de cette technique à la MOVPE par Amano *et al.* [Amamno, 1986], et ensuite par Nakamura *et al.* [Nakamura, 1991] ont mis en évidence que le même type d'amélioration pouvait être obtenu avec une couche tampon de GaN. Ces faibles températures de croissance permettent de limiter la diffusion des espèces en surface, et par conséquent d'obtenir une distribution homogène des atomes sur toute la surface du saphir. Ainsi la couche obtenue est amorphe et cristallise lorsqu'elle est portée à la température de croissance du GaN.

Les conditions de croissance des couches tampons sont primordiales pour obtenir une bonne cristallisation avant la reprise d'épitaxie. Par exemple, une couche tampon trop épaisse ne cristallisera pas entièrement lors de la montée en température; si la température de dépôt est élevée, la mobilité de surface accrue permettra aux atomes de se regrouper par îlots et la couche ne sera pas homogène.

I.3 LES PROPRIETES ELECTRONIQUES

Les propriétés électriques des nitrures III-N sont directement reliées à la concentration des porteurs libres (électrons et trous) dans le semi-conducteur, à leur mobilité et aux défauts structuraux étendus ou ponctuels présents dans le matériau. La concentration de porteurs libres, dans le meilleur des cas est fixée par le dopage intentionnel dans la couche. Cependant ,il existe, dans le cas des nitrures III-N, un dopage résiduel non intentionnel lié à la présence d'impuretés et de défauts structuraux, difficile à contrôler. La maîtrise du niveau de dopage résiduel et intentionnel dans les nitrures III-N est un point clé pour la réalisation de dispositifs.

I.3.1 ORIGINE DU DOPAGE RESIDUEL

Même les meilleurs échantillons de GaN contiennent une densité de défauts très élevée, ce dont témoignent leurs forts dopages résiduels de type N (de l'ordre de 10^{17} cm^{-3}) [Ploog, 1998]. L'étude d'un défaut isolé est difficile et nécessite la corrélation d'études théoriques et expérimentales. Il en résulte que la nature de la plupart des défauts électriquement actifs dans le GaN n'est pas déterminée avec certitude. Il existe dans la littérature plusieurs théories qui s'opposent pour expliquer ce dopage résiduel. Ces théories font intervenir les défauts structuraux, nombreux dans les nitrures. Nous reportons ici les principaux défauts ponctuels susceptibles d'être à l'origine du dopage résiduel dans les nitrures III-N:

- **Lacunes d'azote**

Ces lacunes se forment plus facilement avec des conditions de croissance riche en gallium et vis versa pour les lacunes de gallium [Briot, 1998]. Des calculs [Neugebauer, 1996] ont montré que l'énergie de formation de lacunes d'azote est de 4 eV, impliquant qu'elles ne devraient pas être assez nombreuses à température ambiante pour expliquer une telle

concentration de porteurs. Cependant, ces calculs aboutissent également à une faible énergie de formation des lacunes de gallium (accepteur profond) dans une couche de type N et à une faible énergie de formation des lacunes d'azote dans une couche de type P. Les lacunes semblent être les meilleurs candidats pour expliquer le phénomène de compensation observé dans le GaN.

- **Atomes en site interstitiel**

Une impureté en site interstitiel est supposée donner un niveau peu profond dans un cas et un niveau profond dans l'autre [Estreicher, 1997]. Les atomes interstitiels d'azote ou de gallium ont des énergies de formation très élevées. Leur formation est peu probable.

- **Atomes d'impuretés en site substitutionnel**

Le silicium, l'oxygène et le carbone sont souvent présents dans la couche épitaxiée. Les éléments en silice présents dans le bâti peuvent être l'origine du silicium et probablement de l'oxygène qui peut aussi provenir directement ou indirectement des gaz vecteurs ou du NH_3 quand il est utilisé comme précurseur. Le silicium, donneur dans les nitrures, se place préférentiellement en site Ga. L'oxygène se place en site azote et agit comme donneur simple, favorisé sous conditions de croissance riche en gallium. Son énergie d'activation, d'après Meyer *et al.* [Meyer, 1998], est de 80 meV. Chung *et al.* [Chung, 1992] ont montré que l'incorporation de l'oxygène diminue en augmentant la température de croissance. Comme la différence des rayons des atomes de carbone et de l'azote est faible, le carbone se place préférentiellement en site d'azote et se comporte comme un accepteur.

Pour expliquer l'origine du dopage résiduel, plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées. Par des mesures SIMS, Popovici et son équipe [Popovici, 1998] ont montré que la concentration en impuretés dans les couches déposées par MBE (Epitaxie par Jet Moléculaires) n'était pas corrélée avec la concentration en dopants résiduels mesurée par effet Hall. Ils ont aussi montré une diminution de la concentration des porteurs lorsque la concentration en azote dans la couche augmente. Ce qui confirme que les lacunes d'azote sont source du dopage résiduel. Cependant des résultats contradictoires ont été rapportés par Abernathy *et al.* [Abernathy, 1997] qui ont observé une grande concentration d'électrons pour des conditions riches en azote. Une contribution des deux phénomènes pourrait être à l'origine du dopage résiduel comme le suggère Xu *et al.* [Xu, 2001]. L'origine du dopage résiduel n'est donc pas nettement établie, même si la plupart des auteurs l'attribue aux lacunes d'azote.

Le dopage résiduel est néfaste pour les applications en micro- et optoélectronique (HEMT, Photodétecteurs...), tout d'abord parce que ces dispositifs nécessitent des couches semi-

isolantes et ensuite parce que dopage résiduel rend le dopage intentionnel (N ou P) particulièrement délicat. Il y'a deux possibilités, très difficiles à mettre en œuvre en pratique, pour éliminer ce dopage résiduel : (i) élimination des défauts intrinsèques qui en sont à l'origine mais la méconnaissance des ces défauts rend leur élimination difficile ; (ii) la compensation par des impuretés extrinsèques de type P. C'est cette dernière méthode qui est utilisée, notamment en dopant avec le fer. Nous avons aussi, dans le cadre de ce travail de thèse, montré que le bore peut être utilisé pour compenser le dopage résiduel dans le GaN.

I.3.2 LE DOPAGE INTENTIONNEL

La fabrication des dispositifs micro- et optoélectroniques à base de nitrures III-N nécessite le contrôle de la concentration d'impuretés résiduelles dans le matériau, ainsi que la maîtrise de l'incorporation d'impuretés spécifiques pour le dopage N et P. Le dopage s'effectue habituellement par trois techniques : l'incorporation lors de la croissance, la diffusion à l'état solide et l'implantation ionique. Toutefois, des problèmes spécifiques dans le cas des nitrures font encore l'objet d'une intense recherche. En effet, la grande complexité du dopage de type P constitue un obstacle au développement de diodes et détecteurs dans l'ultraviolet lointain.

DOPAGE DE TYPE N

Divers éléments peuvent être utilisés pour le dopage de type N, mais le plus courant est le silicium. Dans le GaN, les atomes de silicium se logent principalement sur les sites du gallium, car le silicium a un rayon de covalence plus proche de celui du gallium que de celui de l'azote [Sheu, 2002]. Les précurseurs utilisés sont le silane en MOVPE et une source solide en MBE. L'énergie d'activation du silicium n'est pas déterminée précisément, elle est généralement donnée entre 12 et 17 meV.

DOPAGE DE TYPE P

Le dopage de type P des nitrures est particulièrement complexe. Divers accepteurs ont été étudiés (notamment Li, Na, K, Be, Zn et Ca) mais le seul efficace semble être le magnésium du fait de sa plus grande solubilité dans les nitrures III-N [Stampfl, 1999]. Le problème

majeur du magnésium est que son énergie d'activation est élevée et augmente avec la concentration en aluminium dans l'AlGa_N [Li, 2002]. Ainsi à température ambiante, seulement quelques pourcents des atomes de Mg sont ionisés. Par ailleurs, les atomes de magnésium ont tendance à s'accumuler au centre des dislocations ce qui laisse autour de celles-ci des régions appauvries en magnésium, dont les propriétés électriques sont altérées.

I.4 LES COMPOSES TERNAIRES $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ ET $\text{B}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$

L'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ sert souvent de barrière de confinement dans les structures optoélectroniques à base de nitrures. La connaissance de ses propriétés et la maîtrise de sa croissance sont des objectifs impératifs, pour développer de nouveaux composants en particulier dans le domaine de l'UV lointain.

Dans les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ non dopés, l'effet de localisation des porteurs augmente avec la concentration en aluminium et au-delà d'une concentration de 50%, l'alliage n'est plus semi-conducteur mais semi-isolant (s'il n'est pas intentionnellement dopé). Lorsqu'on dope avec du silicium ces alliages à forte teneur en aluminium, on a une forte augmentation de la conductivité à partir de 10^{18} cm^{-3} . On sait à l'heure actuelle doper N les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ pour toutes les compositions en aluminium y compris 100% (AlN) [Jiang, 2002]. Il est toutefois important de noter qu'il existe une limite supérieure dans le dopage de type N de l'AlN par le silicium. Si la concentration atomique de ce dernier dépasse $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, un phénomène d'auto-compensation se produit et l'AlN devient à nouveau résistif [Taniyasu, 2002]. Les paramètres de maille des alliages ternaires sont très bien décrits par une interpolation linéaire des coefficients de GaN et AlN pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$. Cette interpolation (Loi de Vegard) [Végard, 1921] est généralement étendue aux propriétés structurales, thermiques et mécaniques, etc.

$$c_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xc_{\text{AlN}} + (1-x)c_{\text{GaN}} \quad (1)$$

Et

$$a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xa_{\text{AlN}} + (1-x)a_{\text{GaN}} \quad (2)$$

Pour les ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$, l'énergie de la bande interdite ne suit pas cette interpolation, puisqu'elle est généralement non linéaire en fonction de la composition. Un facteur de non linéarité est introduit : c'est le coefficient b (bowing), qui vaut 1 eV pour l'AlGa_N [Feng Yun, 2002]

$$E_{g \text{ Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xE_{g \text{ AlN}} + (1-x)E_{g \text{ GaN}} - x(1-x)b \quad (3)$$

Pour le $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, les études faites par notre équipe, pour déterminer les propriétés, structurales et électroniques en fonction de la composition, montre qu'un bowing existe aussi pour ce nouveau ternaire.

Les énergies de la bande interdite des binaires GaN, AlN et BN et leur paramètre de maille sont représenté sur la figure 6, montrant que les alliages AlGaN et BGaN (et le quaternaire BAlGaN) permettent de concevoir des composants optoélectronique fonctionnant dans la gamme spectrale de 200nm à 364nm. L'alliage BGaN (et le BAlGaN) peut être en accord de maille sur AlN pour une composition de bore de l'ordre de 10%.

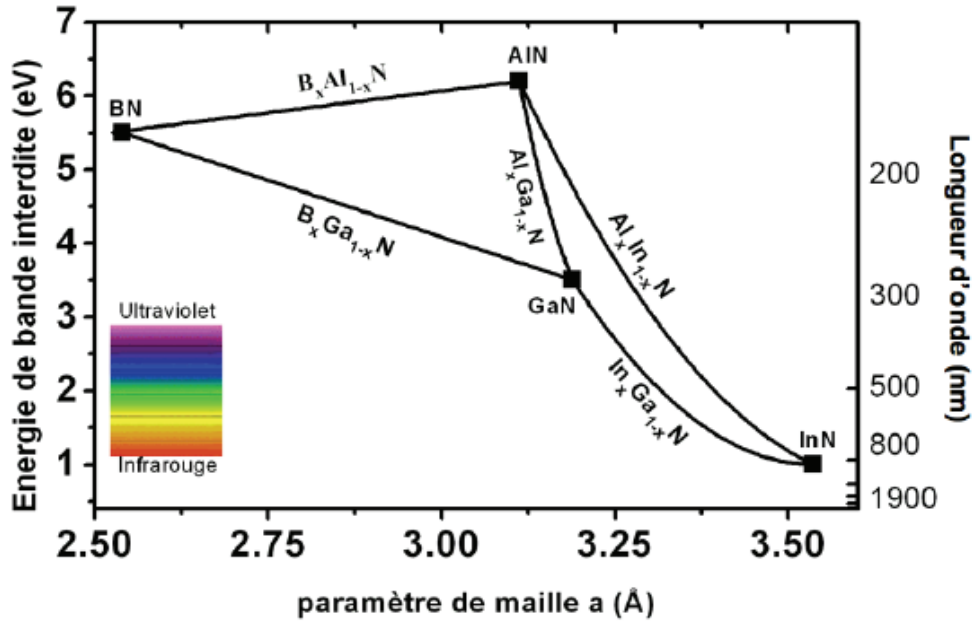


Fig. 6 Diagramme du gap en fonction du paramètre de maille des ternaires nitrures III-N.

CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les propriétés structurales et électroniques des nitrures III-N, ainsi que les méthodes permettant leur élaboration. Après avoir évoqué les paramètres structuraux des nitrures, nous avons passé en revue les propriétés de transport et particulièrement, la problématique du dopage résiduel et son origine. En outre, nous avons discuté la variation de la mobilité des porteurs avec la température et détaillé les différents mécanismes de diffusion qui limitent cette mobilité. Enfin les paramètres des alliages ternaires, et leur variation avec la composition, ont été présentés.

Bibliographie: Chapitre I

[Abernaty, 1997]

C.R. Abernaty

Growth of group II nitrides from molecular beam in GaN and related materials, Edited by S.J. Pearton, Gordon and Breach, New York, p.11-51, 1997.

[Amamno, 1986]

H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda

Metalorganic vapour phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, Appl. Phys. Lett., vol.48, n°5, pp. 353-355, 1986.

[Brooks, 1951]

H. Brooks

Physics Review, vol 23, P 879, 1951.

[Briot, 1998]

O. Briot,

MOVPE growth of nitrides. In group III nitride semiconductors compounds, edited by B.Gil. Oxford: Clarendon press, P.70-122, 1998.

[Chen, 1996]

J.-F. Chen, N.-C. Chen, W.-Y. Huang, W.-I. Lee, M.-S. Feng

Analysis of influence of alkyl sources on deep levels in GaN transient capacitance method Jpn. J. Appl. Phys., vol. 35. part 2. n°7A. pp. 1810-1812, 1996.

[Chung, 1992]

B. Chung, M. Gershenson

The influence of oxygen on the electrical and optical properties of GaN crystals grow by metalorganic vapour phase epitaxy
J. Appl. Phys, vol 72, n° 2, pp. 651-659, 1992.

[Davydov, 2002]

V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, V.V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, and E.E. Haller.

Phys. Stat. Sol., page 230, 2002.

[Dingle, 1971]

R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stowski, M. Ilgams

Absorption, Reflectance and Luminescence of GaN Epitaxial Layers
Phy. Rev. B, vol.4, n°4, pp. 1211-1218, 1971.

[Estreicher, 1997]

S.K. Estreicher, D.E. Boucher

Theoretical studies in GaN

In optoelectronic properties of semiconductors and superlattices. Edited by S. J. Pearton. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, pp. 171-199, 1997.

[Feng Yun, 2002]

Feng Yun, Michael A. Reshchikov, Lei He, Thomas King, and Hadis Morko
c. Energy band gap bowing in algal alloys. J. Appl. Phys., 2002.

[Gautier, 2006]

S. Gautier, C. Sartel, S. Ould-Saad, J. Martin, A. Sirenko, and A. Ougazzaden
GaN materials growth by MOVPE in a new-design reactor using DMHY and NH₃. Journal of Crystal Growth, doi :10.1016/j.jcrysgro.2006.10.064, 2006.

[Gotz, 1998]

W. Götz, L.T. Romano, J. Wilker, N.M. Johnson and R.J. Molnar
Hall- effect analysis of GaN films growth by hybrid vapor phase epitaxy
Appl. Phys. Lett., Vol.72, n° 10, p. 1214-1216, 1998.

[Jain, 2000]

S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan and V. Overstraten
III-nitrides : Growth, characterization and properties
J. Appl. Phys. Vol.87, n°3, p.265-1006, 2000.

[Jiang, 2002]

H.X. Jiang, J.Y. Lin
AlGa_N and InAlGa_N alloys – Epitaxial growth, optical and electrical properties, and applications, Opto-electron. Rev. 10, 271, 2002.

[Karpenski, 98]

J. Karpenski, S. Porowski, S. Miotkowska
J. Crystal Growth, 56 (1), 77, (1982)
ou **S. porowski**, J. Crystal Growth, 189/190, 153, 1998.

[Lee, 1995]

W.I. Lee, T.C. Huang, J.D. GUO, M.S. Fend
Effect of column III alkyl sources on deep levels in GaN grown by organometallic vapour phase epitaxy, Appl. Phys. Lett., vol.67, n° 12, pp. 1721-1723, 1995.

[Levinshtein, 2001]

M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, and M.S. Shur.
Properties of advanced Semiconductor Materials. Wiley interscience, 2001.

[Li, 2002]

J. Li, T. N. Oder, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang
Optical and electrical properties of Mg-doped p-type Al_xGa_{1-x}N
Appl. Phys. Lett. 80, 1210, 2002.

[Look, 1997]

D.C. Look and R.J. Molnar
Degenerate layer at GaN/sapphire interface : influence on Hall effect measurements
Appl. Phys. Lett. Vol 70, n° 25 p. 3377-3379, 1997.

[Manasevi, 1968]

H. Manasevit.

Applied Physics Letters, 12, 156, 1968.

[Meyer, 1998]

B.K. Meyer, A. Hoffmann, P. Thurian

Defect spectroscopy in the nitrides

In Group III nitride semiconductors compound: physics and application edited by B. Gil.

Oxford: Clarendon press, pp. 243-306, 1998.

[Mircea, 1989]

A. Mircea, A. Ougazzaden, and R. Mellet

Very uniform epitaxy. Prog. Cryst. Growth Charact., 19 :39–49, 1989.

[Mizuta'86]

M. Mizuta, S. Fujieida, Y. Matsumoto, T. Kawamura,

J. Appl. phys., 25 (12), L945, 1986.

[Monemar, 1974]

B. Monemar

Fundamental energy gap of GaN from luminescence excitation spectra

Phys. Rev. B, vol. 10, n° 2, pp. 676-681, 1974.

[Nakamura, 1991]

S. Nakamura

GaN growth using GaN buffer layer

Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, n° 10A, pp. L1705-L1707, 1991.

[Nakamura, 1992]

S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh

Si and Ge-doped films grown with GaN buffer layers

Jpn. J. Appl. Phys Part I. vol 31, n° 9A. p. 2883-2888, 1992.

[Neugebauer, 1996]

J. Neugebauer, and C.G. Van de Valla

Gallium vacancies and yellow luminescence in GaN

Appl. Phys. Lett., vol. 69, n° 4. p. 503-505, 1996.

[Popovici, 1998]

G. Popovici, H. Morkoç, S. Noor Mohammad

Deposition and properties of group III nitrides by molecular beam epitaxy in group III nitride semiconductors compounds edited by B. Gil. Oxford : Clarendon press, P. 19-69, 1998.

[Ploog, 1998]

K. H. Ploog, O. Brandt

Doping of group III nitride

J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1609, 1998.

[Pugh, 1999]

S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand and R.A. Abram

Electronic structure calculations on nitride semiconductors, *Semiconductors science and Technology.*, vol 14, n°1, P. 23-31, Jan. 1999.

[Sheu, 2002]

J. K. Sheu, G. C. Chi

The doping process and dopant characteristics of GaN

J. Phys.: Condens. Matter 14, R657, 2002.

[Stampfl, 1999]

C. Stampfl, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle

Doping of Al_xGa_{1-x}N alloys

Mater. Sci. Eng., B59, 253, 1999.

[Taniyasu, 2002]

Y. Taniyasu, M. Kasu, N. Kobayashi

Intentional control of n-type conduction for Si-doped AlN and Al_xGa_{1-x}N (0.42 < x < 1)

Appl. Phys. Lett. 81, 1255, 2002.

[Végard, 1921]

L. Végard. *Z. Phys.* 5, 17, 1921.

[Vurgaftman, 2003]

I. Vurgaftman and J. R. Meyer

Band parameters for nitrogen-containing semiconductors

J. Appl. Phys., 94 :3675–3696, 2003.

[Xu, 2001]

X.XU, H. Liu and C. Shi

Residual donors and compensation in metalorganic chemical vapor deposition as-grown n-GaN, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 12 p. 3762-3764, 2001.

[Yoshida, 1983]

S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda

Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates

Appl. Phys. Lett., vol. 42, n°. pp. 427, 1983.

CHAPITRE II

CARACTERISATIONS ELECTRIQUE ET OPTIQUE DES MATERIAUX III-N

Le développement des matériaux III-N, et plus particulièrement le GaN, l'AlGaN et l'InGaN, ont permis de réaliser des dispositifs optoélectroniques performants dans le domaine du visible (bleu), et ultraviolet [Nakamura, 1992][Wang,1993]. Les procédés d'élaboration ont été optimisés sur des substrats tels que le SiC, et surtout le saphir. Cela a permis l'industrialisation de diodes laser et de diodes électroluminescentes bleues, utilisées dans le stockage optique à haute densité et l'affichage notamment.

Néanmoins, peu d'études fondamentales ont été menées afin de comprendre les propriétés électroniques et physiques particulières de ces matériaux, et notamment en ce qui concerne les phénomènes de transport, la dynamique des porteurs libres, les défauts électriquement actifs, et la corrélation de ces propriétés électriques avec les propriétés structurales et optiques. Nous présentons dans ce chapitre les techniques de caractérisation que nous avons mis en œuvre pour étudier ces matériaux, notamment la technique Van der Pauw / Effet Hall, les mesures courant-tension, les spectroscopies Raman et de Transmission, et les mesures d'admittance. Cette présentation est illustrée par des résultats que nous avons obtenus sur des couches minces de nitrures.

II.1 CARACTERISATION ELECTRIQUE

II.1.1 PRESENTATION DE LA PLATEFORME DE CARACTERISATION ELECTRIQUE

En septembre 2006, au début de cette thèse, le laboratoire a fait l'acquisition d'équipements destinés à la caractérisation électrique. Grâce à ces équipements, nous avons monté une plateforme de caractérisation électrique qui comprend à ce jour :

- i. Une station de mesures électriques sous pointes (Figure 7) qui nous permet de caractériser, aussi bien les couches, que les dispositifs avec précision, stabilité et de façon fiable. Cette station sous pointes est équipée d'un microscope et d'une caméra CCD (Figure 7(a)), permettant de visualiser et de prendre des images des dispositifs à étudier, et de prendre les contacts de façon précise sur des géométries qui peuvent avoir des dimensions allant de la dizaine de microns jusqu'à quelques

centaines de microns. Ces contacts se font grâce à des pointes en tungstène montées sur des platines micrométriques hautes précisions (figure 7 (b)). La station dispose d'une connectique complète et fournie (12 connecteurs au total), reliée à un ensemble d'unités électriques source et mesure (SMU pour Source Measure Unit), un capacimètre quasi-statique, un impédance-mètre haute fréquence et des sources de tension.

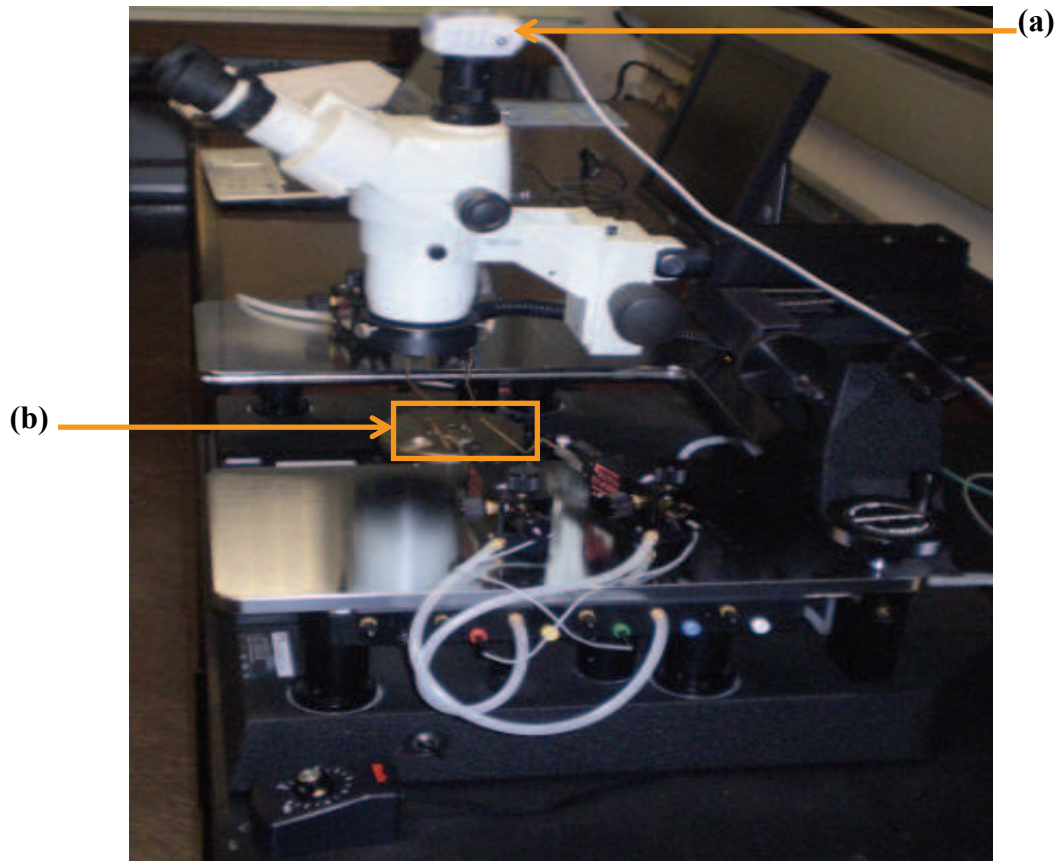


Fig. 7 Station sous pointes, (a) caméra CCD, (b) pointe de tungstène.

- ii. Une double SMU Keithley 2602 (figure 8 (a)) permettant de couvrir la gamme de courant 10nA-100mA (en source et en mesure de courant), la gamme de tension 10 μ V-40V (en source et en mesure de tension), avec deux unités indépendantes.



Fig. 8 Unités électrique : (a) Keithley 595, (b) Keithley 2602, (c) Agilent 4184A.

- iii. Une SMU Keithley 236 (figure 9), particulièrement bien adaptée à la régulation ou à la mesure de très faibles courants (de 10fA à 100mA)



Fig. 9 Keithley 236.

- iv. Un capacimètre quasi-statique Keithley 595 (figure 8 (b)) conçu pour les mesures capacité-tension (C(V)).
- v. Un impédance-mètre Agilent 4284A (figure 8 (c)) que nous utilisons pour les mesures d'admittance sur les dispositifs Schottky ou PN en fonction de la fréquence. Sa gamme de fréquence est de 100 Hz à 1 MHz, et il permet de faire la mesure dans diverses configurations électriques.
- vi. Un banc à effet Hall avec un aimant permanent de 0.55T (figure 10 (a)), un support pour l'aimant et l'échantillon, et un petit réservoir pour l'azote permettant de faire

les mesures à 77K (figure 10 (b)). Ce banc est relié à une double SMU permettant de réguler le courant et de faire les mesures de tension.

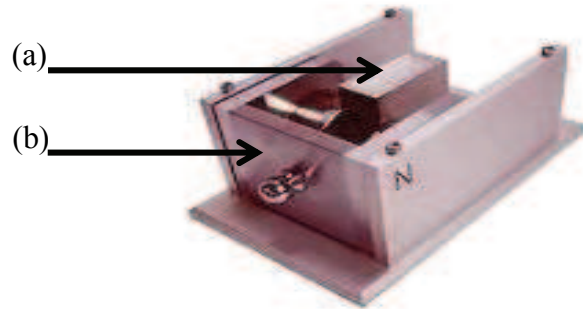


Fig. 10 Banc Hall, (a) reservoir d'azote, (b) aimant.

Un système de cryogénie, avec un cryostat (figure 11), un système de pompage primaire-secondaire et une régulation de température de type PID. Ce cryostat, alimenté en azote, permet de couvrir la gamme de température 77K-500K avec une précision d'environ 0.1K.

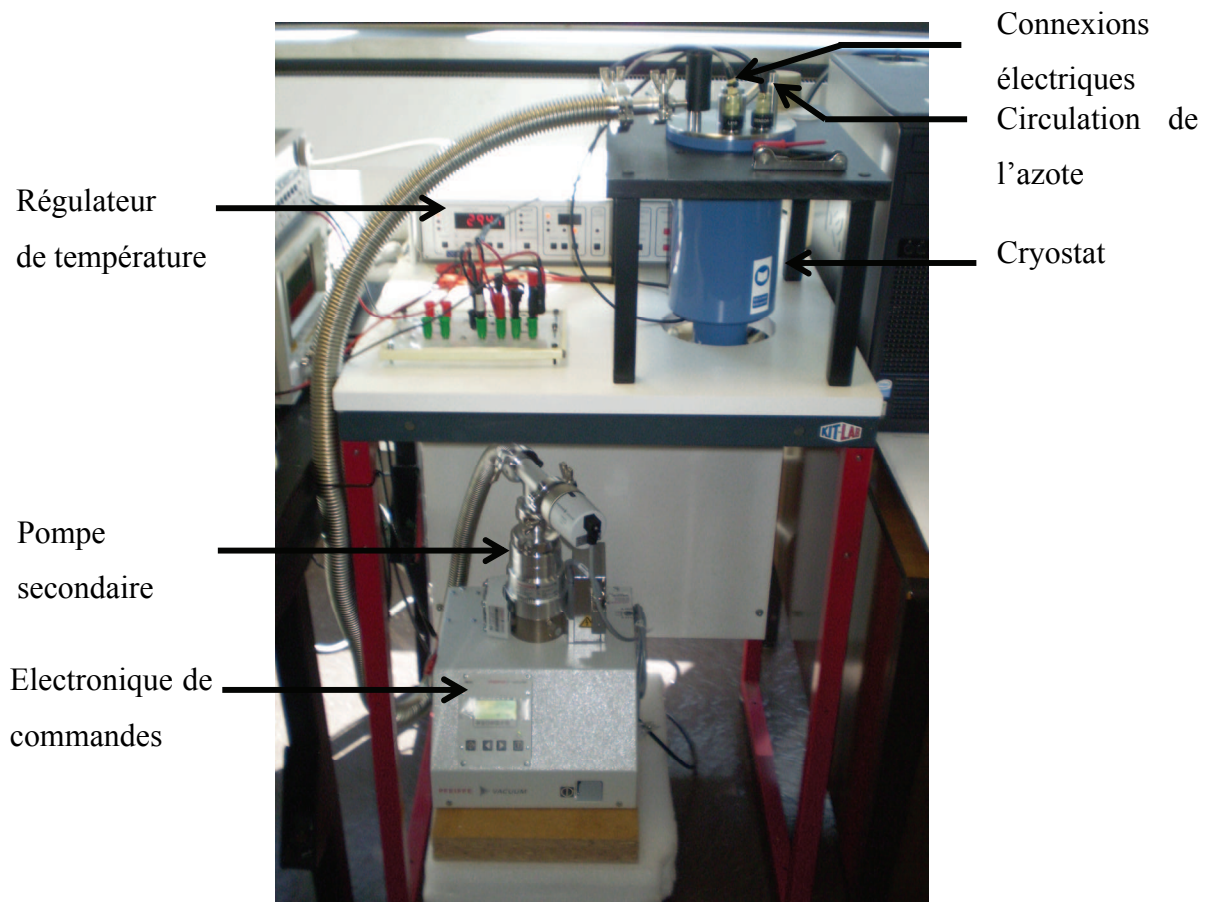


Fig. 11 Cryostat à l'azote pour les mesures en fonction de la température.

- vii. Un cryostat à l'Hélium (figure 12), un système de pompage primaire-secondaire et une régulation de température de type PID. Ce cryostat, permet de couvrir la gamme de température 10K-300K,

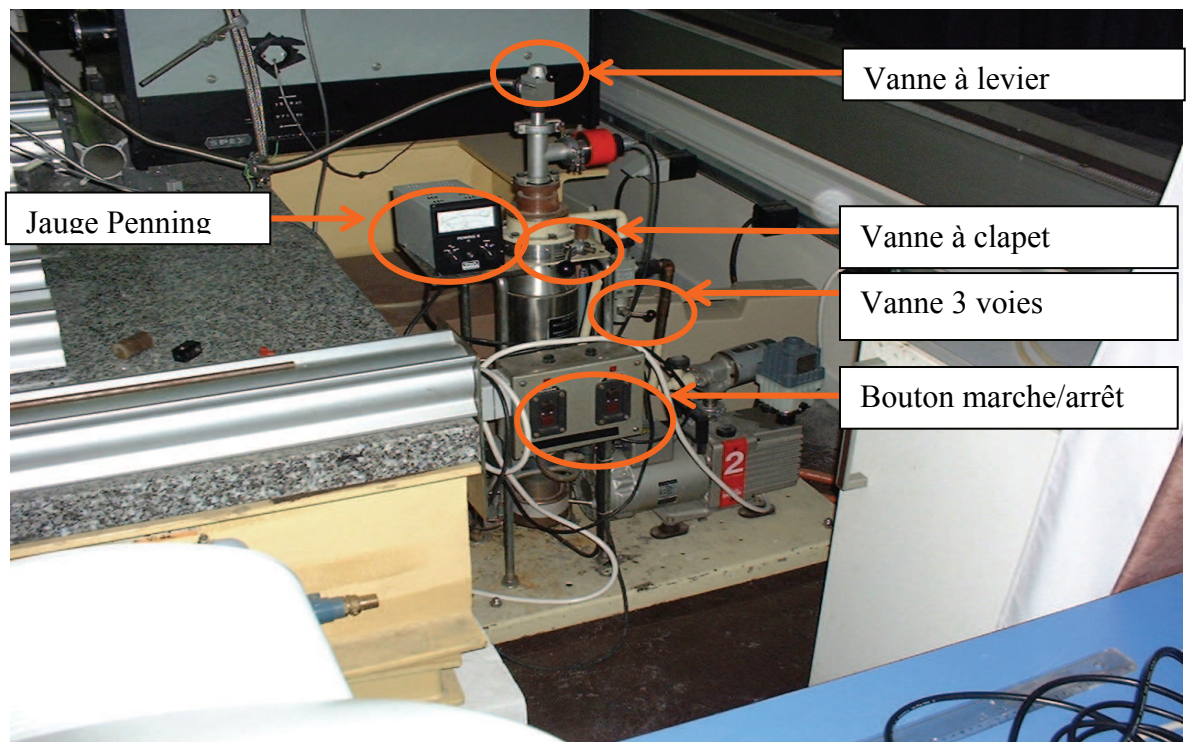
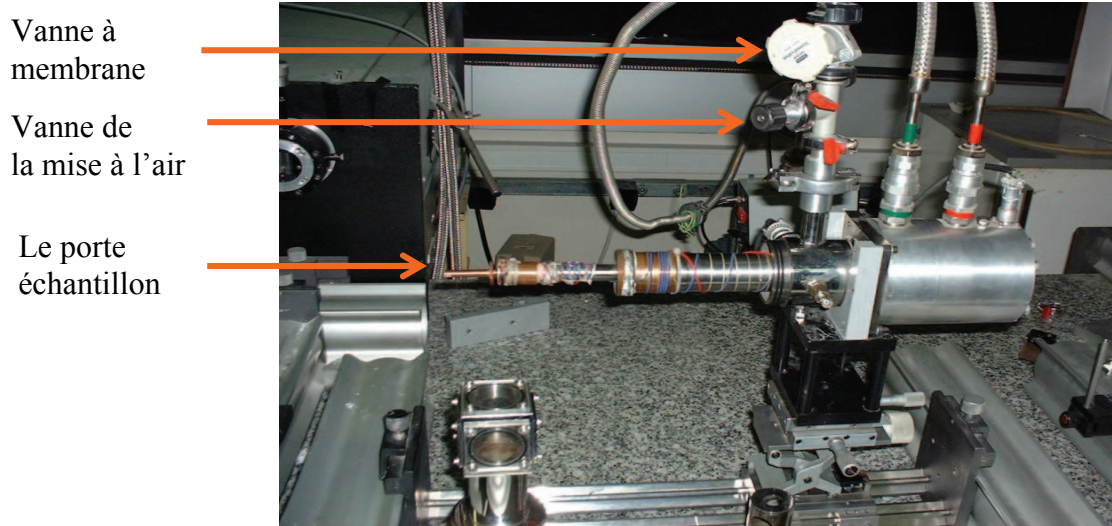


Fig. 12 Cryostat à l'hélium de mesure de la résistivité en fonction de la température

Les deux cryostats se complètent : l'un des deux permet de réaliser des mesures de 10K à la température ambiante et l'autre peut monter en température (à l'azote) jusqu'à 500K.

L'ensemble de cette plateforme de caractérisation électrique a été complètement automatisé, permettant ainsi de faire des mesures fiables et précises, avec en outre des outils de traitement informatique des données expérimentales.

II.1.2 MESURE DE LA RESISTIVITE

II.1.2.1 METHODE DES QUATRE POINTES

La résistivité électrique est un paramètre très important pour la conception des dispositifs à semi-conducteur. La résistivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs libres, de leur mobilité et par conséquent des paramètres structuraux de la couche, et des défauts ponctuels et étendus. La méthode classique des deux pointes permet de mesurer la résistivité d'un matériau, mais à condition que la résistance à mesurer soit très grande devant celle des contacts. Or pour les semi-conducteurs, cette condition n'est pas satisfaite dans la plupart des cas. Pour s'affranchir de cette contrainte, on utilise la méthode des quatre pointes qui permet de caractériser des matériaux semi-conducteurs ou semi-isolants. En effet, dans cette méthode non destructive on injecte le courant en deux points (a et d sur la figure 13) et on mesure la tension entre deux autres points distincts (b et c). Les pointes sont placées au centre de l'échantillon et écartées les unes des autres d'une distance s . Etant donné que la mesure de la tension est ainsi découplée de l'injection du courant, l'effet de la résistance de contact est éliminé (l'appareil de mesure de tension ayant une impédance d'entrée très grande).

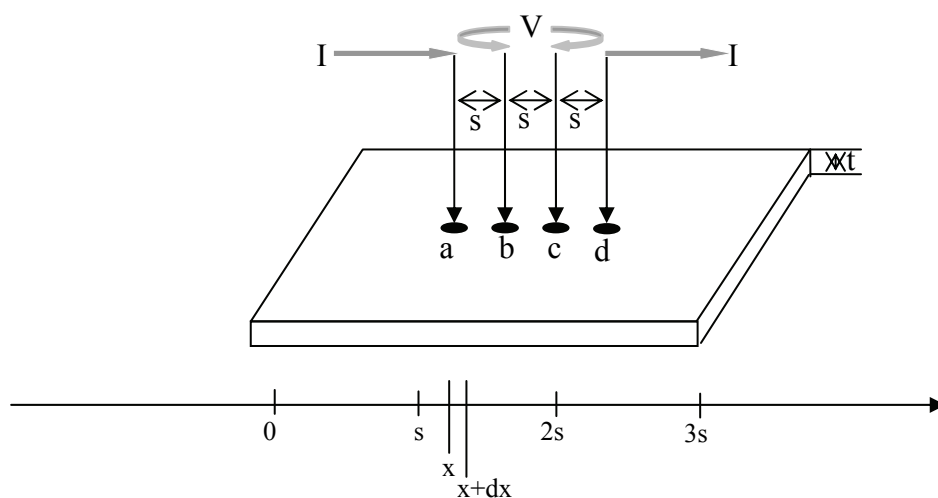


Fig. 13 Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre pointes.

Considérons les quatre pointes alignées et espacées de s . Entre un point d'abscisse x et un point d'abscisse $x+dx$ (figure 13), l'élément de résistance dR est donné par :

$$dR = \rho \frac{dx}{S}$$

$$R = \int_s^{2s} dR = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{S} \quad (4)$$

Où S est la surface.

Selon la géométrie de l'échantillon on distingue deux cas :

- (i) Le cas d'un échantillon « mince », c'est-à-dire avec une épaisseur t plus petite que l'écartement s entre les pointes, les équipotentiels sont cylindriques et la résistance totale entre les deux pointes internes est donnée par :

$$R = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{\pi \cdot x \cdot t} = \frac{\rho}{\pi \cdot t} \ln 2 \quad (5)$$

D'où la résistivité :

$$\rho = 4,53 \cdot t \cdot R = 4,53 \cdot t \cdot \frac{V}{I} \quad (6)$$

- (ii) Le cas d'un échantillon « épais », c'est-à-dire avec une épaisseur t plus grande que l'écartement s entre les pointes, les équipotentiels sont des sphères et la résistance totale entre les deux pointes internes est donnée par :

$$R = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{\pi \cdot x^2} = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot s} \quad (7)$$

Ainsi la résistivité est donnée par :

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot R = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \quad (8)$$

On peut pondérer ces deux expressions de la résistivité par un facteur correctif, qui tient compte des variations de l'épaisseur d'échantillon, des dimensions latérales de l'échantillon, du placement des pointes loin du centre. Ce facteur peut être déterminé de façon empirique et nécessite une procédure de calibration.

Les épaisseurs des couches que nous avons étudié sont au plus de quelques micromètres, et l'espacement des pointes est de quelques centaines de micromètres. Nous sommes donc dans le cas de couches minces et par conséquent c'est la formule (6) qui est appliquée.

II.1.2.2 TECHNIQUE DE VAN DER PAUW

La méthode des quatre pointes est très sensible à la géométrie de l'échantillon, à l'espacement entre les points de mesure. Dans certains cas (notamment pour des géométries arbitraires), nous utilisons la technique Van der Pauw ^[Van-Der-Pauw, 1958] qui permet de mesurer la résistivité ρ d'un échantillon plat, de forme quelconque.

Trois conditions sont cependant nécessaires pour pouvoir appliquer cette méthode :

- Echantillon plat et uniforme.
- Contacts ponctuels, ohmiques et situés à la périphérie de l'échantillon, avec un espacement très grand par rapport à la dimension de ces contacts.
- Echantillon connexe, c'est-à-dire sans trous isolés.

THEOREME DE VAN DER PAUW:

On dispose d'un échantillon de forme quelconque, possédant quatre contacts A, B, C, D, de sorte que l'on soit proche des trois conditions de Van der Pauw.

On injecte le courant entre les contacts A et B et on mesure la tension entre D et C (côté opposé). Ensuite on injecte le courant entre B et C et la tension est mesurée entre A et D, comme illustré sur la figure 14. Le rapport entre la tension mesurée et le courant injecté, nous donne les résistances R_A et R_B .

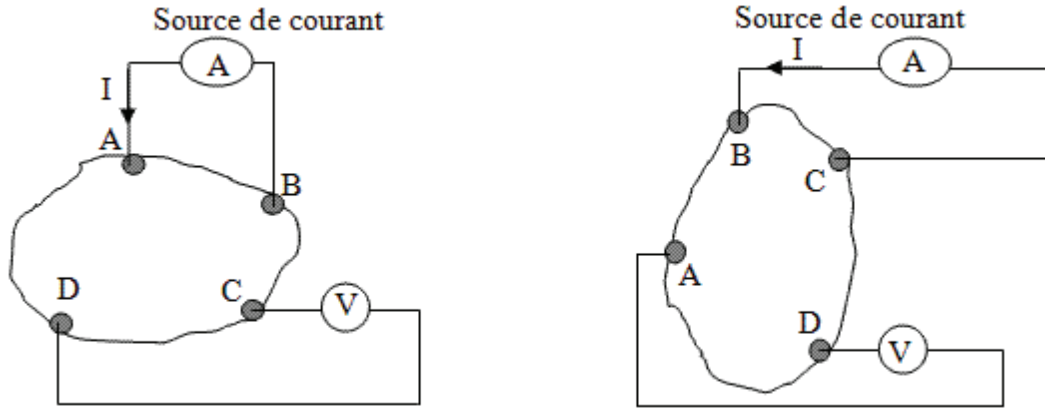


Fig. 14 La configuration du courant et la mesure de la tension avec la configuration Van der Pauw de la résistivité.

Van der Pauw a montré que la résistivité ρ de l'échantillon obéit à la relation suivante (théorème de Van der Pauw) :

$$\exp\left(-\pi \frac{R_A}{\rho} t\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_B}{\rho} t\right) = 1 \quad (9)$$

Avec :

$$R_A = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad (10)$$

$$R_B = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (11)$$

Où t est l'épaisseur de l'échantillon et ρ la résistivité du matériau.

Si $R_A \approx R_B$ (pour un échantillon de forme carré par exemple), alors :

$$\rho \approx \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} t \approx 4.53 \frac{R_A + R_B}{2} t \quad (12)$$

Et si l'échantillon est de forme quelconque alors :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} \cdot t \cdot f(R_A / R_B) \quad (13)$$

Où f est un facteur de correction obtenu en résolvant l'équation de Van der Pauw. Ce facteur varie peu avec la géométrie, comme le montre la figure 15. Si on applique la formule 9 (valable dans le cas symétrique (un carré par exemple)) à une géométrie non symétrique (un rectangle par exemple), l'erreur commise est le plus souvent négligeable.

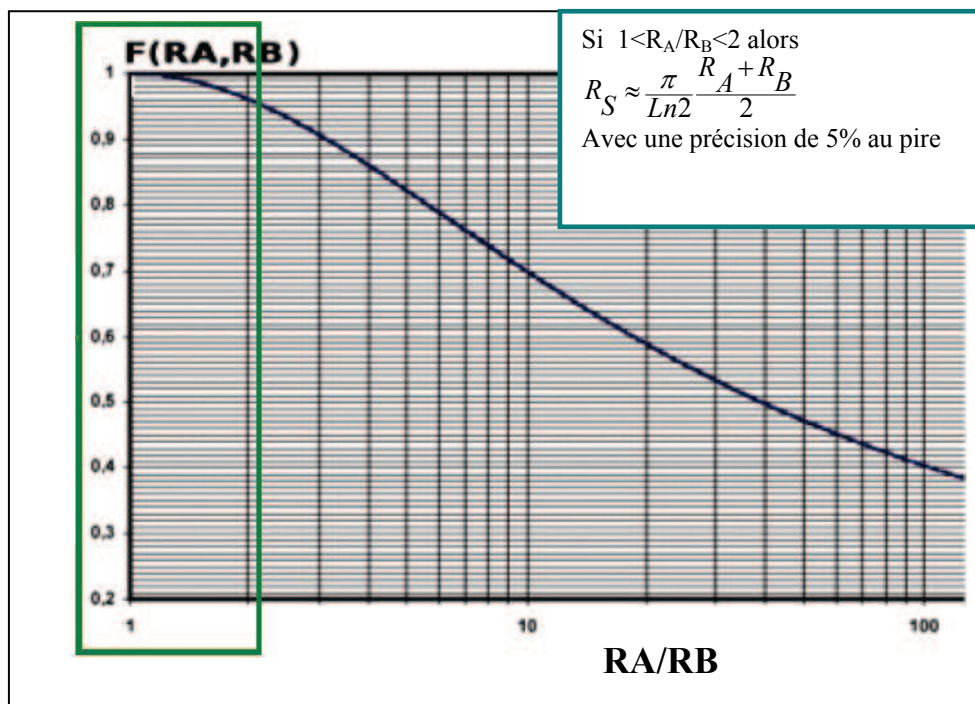


Fig. 15 Représentation du facteur de correction de Van der Pauw.

MESURE

En théorie il y'a deux mesures de tension à faire, mais en pratique on en fait huit pour s'affranchir des tensions parasites, notamment d'origine thermoélectrique, qui peuvent être relativement importantes pour les semi-conducteurs et les conducteurs.

A partir du théorème de Van der Pauw (résolution numérique de l'équation (9) en utilisant la méthode de Brent ou Newton), on calcule la résistivité de la couche. Ces huit mesures sont nécessaires pour minimiser l'erreur de mesure.

II.1.3 MESURES HALL

La résistivité, mesurée par la méthode des quatre pointes ou par Van der Pauw, dépend de la concentration d'électrons et de trous n et p et de leur mobilité μ_n , μ_p respectivement, selon la relation suivante :

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (14)$$

Il est donc indispensable de mesurer la concentration des porteurs et de déterminer leur type, ainsi que leur mobilité. Pour ce faire, nous utilisons l'effet Hall découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall dont le principe est le suivant:

Un courant électrique traversant un matériau soumis à un champ magnétique engendre une tension perpendiculaire à ce champ et aux lignes de courant (figure 16). Dans certaines conditions, cette tension croît par paliers, effet caractéristique de la physique quantique. Notons que le Prix Nobel de physique a été attribué en 1985 pour l'effet Hall quantique entier et en 1998 pour l'effet Hall quantique fractionnaire.

Pour effectuer la mesure Hall, on utilise la même configuration Van der Pauw avec les quatre connections, en satisfaisant les trois conditions de Van der Pauw. On applique un champ magnétique dans la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon, on impose un courant et on mesure la tension Hall, comme illustré dans la figure 17.

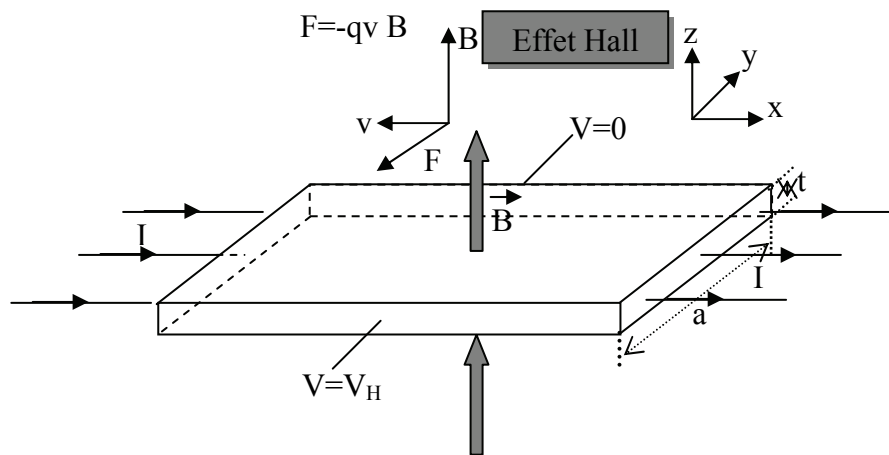


Fig. 16 Effet Hall

La tension Hall nous renseigne sur le type et la concentration des porteurs.

Si le matériau est de type N (électrons majoritaires), la tension Hall est donnée par:

$$V_H = -\frac{1}{nq} \frac{IB}{t} < 0 \quad (15)$$

Et si le matériau est de type P (trous majoritaires), la tension Hall est donnée par:

$$V_H = +\frac{1}{pq} \frac{IB}{t} > 0 \quad (16)$$

Le signe de V_H nous renseigne donc sur le type de porteurs libres.

La concentration en surface N_s est calculé par l'équation suivante :

$$N_s = \frac{IB}{q|V_H|} \quad (17)$$

La concentration des porteurs en volume N_B est :

$$N_B = N_s / t \quad (18)$$

Et la mobilité est donnée par la formule suivante :

$$\mu = \frac{t}{qN_s\rho} \quad (19)$$

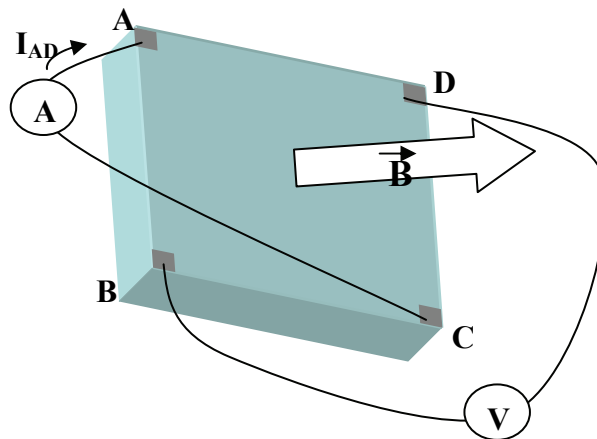


Fig. 17 Configuration de la mesure Effet Hall

MESURE

On vient de voir qu'en théorie c'est une seule mesure à effectuer (V_H), c'est à dire appliquer un courant entre deux contacts opposés sur la diagonale et mesurer la tension sur l'autre diagonale avec l'application d'un champ magnétique (figure 17), mais en pratique on effectue douze mesures, en modifiant la configuration et en inversant le sens du champ magnétique et le courant injecté, ceci afin de s'affranchir des tensions parasites et de minimiser les erreurs expérimentales. Ceci est d'autant plus indispensable que la tension Hall est souvent relativement faible. Pour illustrer l'effet de ces tensions parasites (que nous appelons aussi tension d'offset), la figure 18(a) montre une mesure Hall avec champ magnétique positif et négatif. Pour un courant positif, les tensions mesurées sont positives quelque soit le signe du champ magnétique, ce qui montre la présence de forte tension d'offset. En éliminant ces tensions d'offset, on accède à la tension Hall qui bien évidemment change de signe avec le sens du champ magnétique (figure 18(b)).

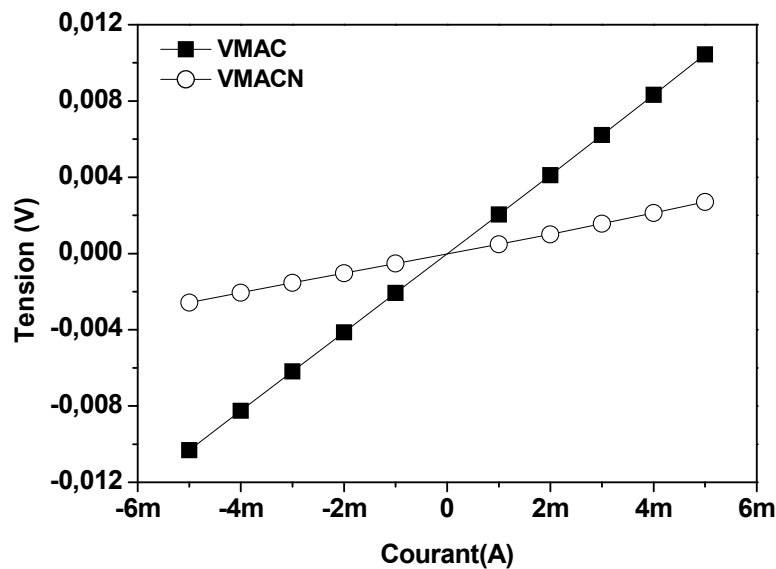


Fig. 18 (a) Tension Hall en fonction du courant injecté, pour un champ magnétique positif (V_{MAC}) et négatif (V_{MACN}).

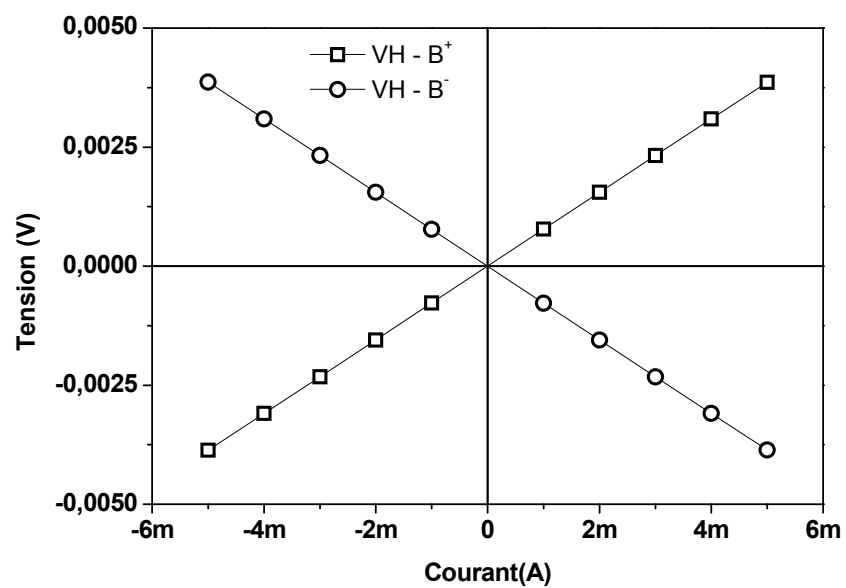


Fig. 18(b) Tension Hall, après élimination des tensions d'offset, en fonction du courant injecté, pour un champ magnétique positif et négatif.

II.1.4 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Pour effectuer les mesures Van der Pauw / Hall, le protocole expérimental, qui a été détaillé dans les paragraphes précédents et qui est conforme au standard du NIST (National Institute of Standards and Technology), est résumé dans la figure 19 ci-dessous :

Mesure Van der Pauw / Effet Hall	
Echantillon :	Température :
Epaisseur :	Dimension :
Date :	Opérateur :
Type de contact :	Process :

Mesure de la résistivité	Mesure de la tension Hall
$I_{BA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{CD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $R_{BA,CD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{AB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{DC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $R_{AB,DC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{CB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{DA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $R_{CB,DA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{BC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{AD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $R_{BC,AD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{DC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{AB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $R_{DC,AB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{CD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{BA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $R_{CD,BA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{AD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{BC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $R_{AD,BC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{DA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{CB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $R_{DA,CB} = \underline{\hspace{2cm}}$ R_A eq(10) R_B eq(11) Eq (9) ρ μ	Sans B : $I_{AC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{BD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{CA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{DB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{DB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{AC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{BD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{CA} = \underline{\hspace{2cm}}$ + B : $I_{AC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{BDP} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{CA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{DBP} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{DB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{ACP} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{BD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{CAP} = \underline{\hspace{2cm}}$ - B : $I_{AC} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{BDN} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{CA} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{DBN} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{DB} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{ACN} = \underline{\hspace{2cm}}$ $I_{BD} = \underline{\hspace{2cm}}$ $V_{CAN} = \underline{\hspace{2cm}}$ ↓ V_H N_S eq(17) ↓ N_B eq(18)
μ Eq(19)	

Fig. 19 Protocole expérimental de mesure Van der Pauw/ Hall

Ce protocole expérimental a été implémenté grâce aux logiciels d'acquisition et de traitement développés par S. Ould Saad Hamady. Les mesures effectuées sont réalisées à l'aide d'un Keithley 2602 qui présente l'avantage d'avoir deux unités électriques indépendantes.

Le logiciel de commande et d'acquisition est très pratique à utiliser : il faut préciser l'épaisseur de la couche, la valeur du champ magnétique, les valeurs initiales et finales du courant, ainsi que le pas. L'utilisateur est directement guidé au cours des mesures, toutes les configurations utilisées s'affichent et le moment de mettre l'aimant dans le sens positif et négatif. Les valeurs des paramètres de transports s'affichent directement après la mesure (figure 20), ainsi que les courbes de leur variation avec le courant injecté.

La méthode de mesure que nous avons adopté suit le standard du NIST, a été validée par des mesures sur un template GaN et de GaAs.

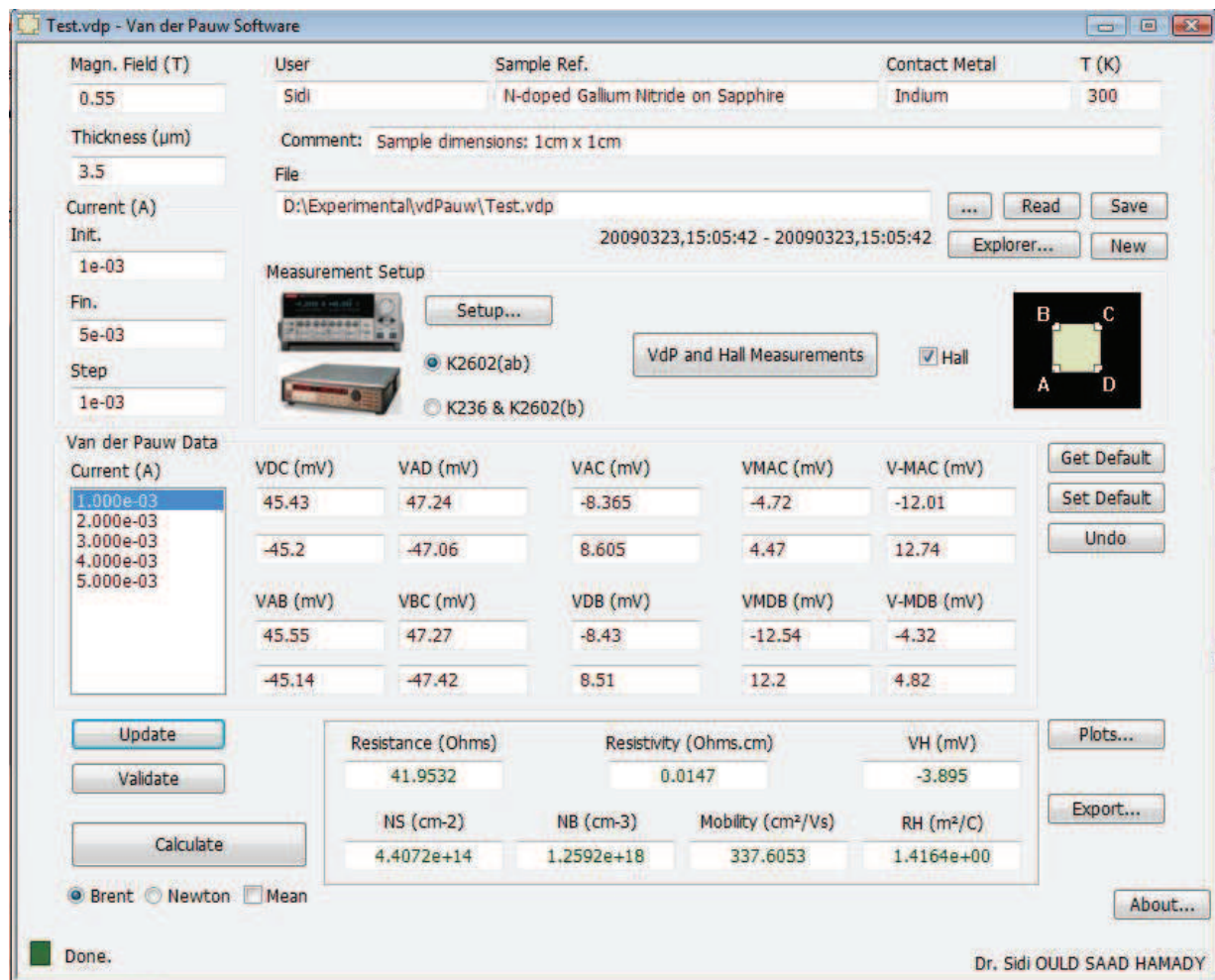


Fig. 20 Le logiciel de mesure Van der Pauw / Effet Hall.

Pour illustrer cette technique de caractérisation, nous donnons l'exemple d'une couche de GaN dopée silicium épitaxiée sur un substrat de saphir. Dans un premier temps, nous avons réalisé des contacts ohmiques sur l'échantillon de forme carrée, après un traitement chimique de la surface du GaN. Cette étape est cruciale puisque la technique Van der Pauw ne peut s'appliquer que si l'ohmicité des contacts est excellente. Pour vérifier cette ohmicité, les quatre caractéristiques tension-courant entre les contacts sont relevées dans la configuration Van der Pauw. La figure 21 montre, pour notre exemple, ces quatre relevés mettant en évidence l'excellente ohmicité des contacts. Ensuite, la mesure est effectuée suivant le protocole décrit plus haut. La résolution de l'équation de Van der Pauw permet ensuite d'avoir la valeur précise de la résistivité en fonction du courant injecté (figure 22). Cette résistivité est constante avec le courant, comme attendu pour une couche semi-conductrice homogène.

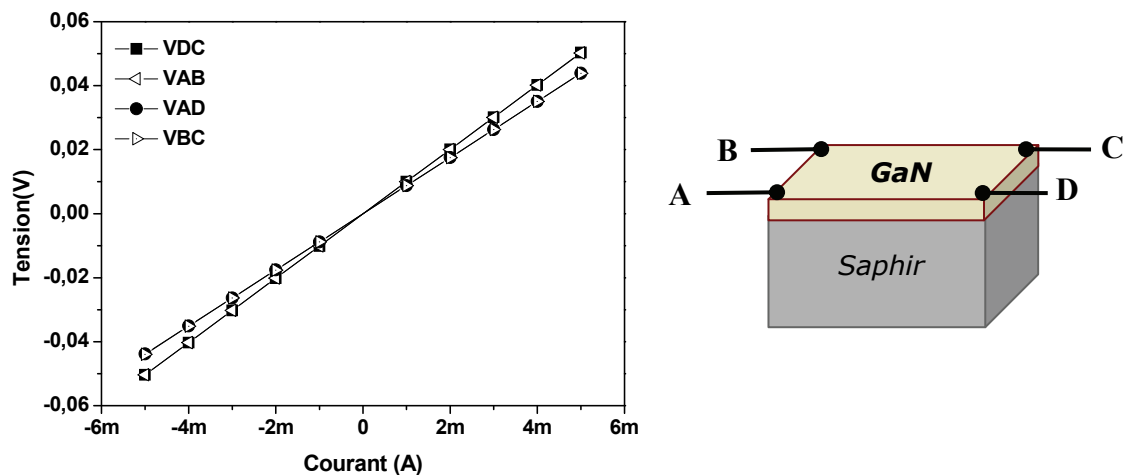


Fig. 21 Les caractéristiques tension-courant sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir.

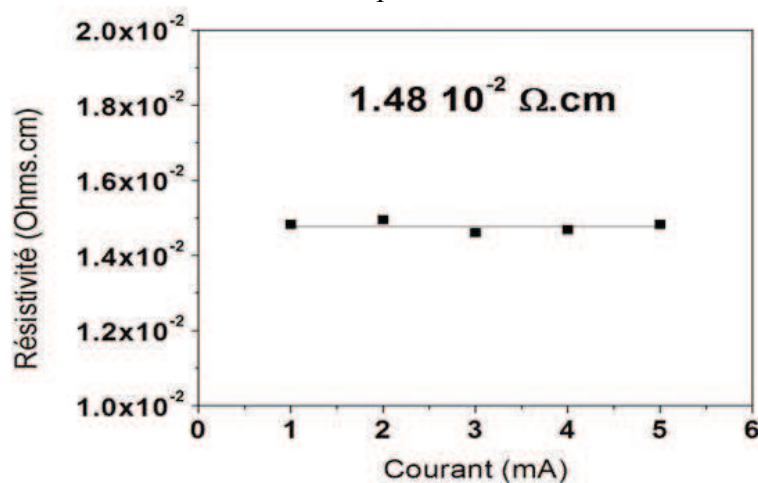


Fig. 22 La résistivité en fonction du courant injecté pour une couche de GaN dopée silicium sur saphir.

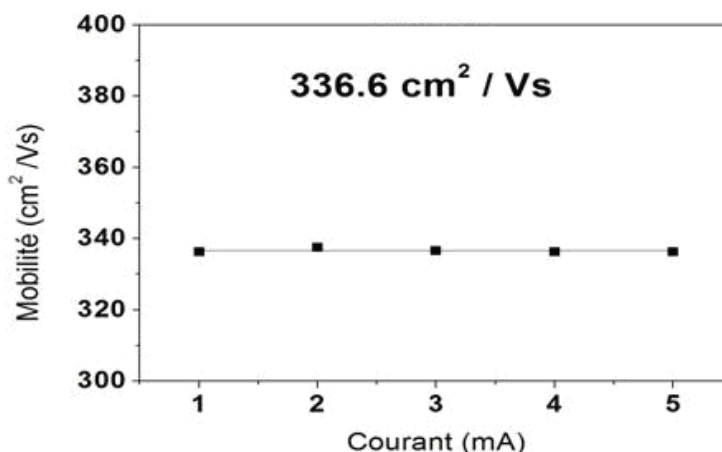


Fig. 23 La mobilité en fonction du courant injecté sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir.

La figure 23 représente la mobilité en fonction du courant injecté, qui reste pratiquement constante avec le courant, comme prévue pour une couche homogène.

Ces résultats obtenus sur un échantillon de référence GaN dopé silicium sur substrat saphir, donnent une valeur de la résistivité de $1.48 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, une concentration de porteurs libres (électrons) de $1.25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité de $336 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles habituellement rapportées dans la littérature (Chen 2004 par exemple), c'est-à-dire pour une couche de GaN dopée silicium sur substrat saphir, une résistivité comprise entre 10^{-3} et $1 \Omega \cdot \text{cm}$, une concentration de porteurs entre 10^{16} et 10^{19} cm^{-3} ainsi qu'une mobilité entre 100 et $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Notons que les valeurs de la résistivité mesurées par la méthode des quatre pointes sont quasiment les mêmes que celles mesurées par la méthode de Van der Pauw.

Le tableau 3 résume les paramètres de transport pour ces couches de GaN de référence :

Température (K)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Concentration de porteurs (cm^{-3})
77	$3.2 \cdot 10^{-2}$	162	$1.19 \cdot 10^{18}$
300	$1.5 \cdot 10^{-2}$	336	$1.2 \cdot 10^{18}$

Tab. 3 Paramètres de transport de GaN dopé Si mesurés par la méthode Van der Pauw / Hall.

On note que, la concentration des porteurs libres dans ces couches de GaN est pratiquement constante avec la température dans la gamme de températures considérée. Ceci est principalement dû au fait que le silicium est un dopant très peu profond dans le GaN, et quasiment tous les dopants sont ionisés dans cette gamme de températures. La variation de la résistivité est par conséquent uniquement liée à celle de la mobilité.

II.1.5 LA CARACTERISTIQUE I-V - MECANISMES DE CONDUCTION

Un contact ohmique est un contact métal/semi-conducteur avec une très faible résistance de contact R_C . Le courant I y est proportionnel à la tension V avec un facteur de proportionnalité ($1/R_C$). Par contre pour un contact Schottky, il existe une barrière de potentiel s'opposant au passage du courant. Dans ces cas (diode Schottky), il existe différents mécanismes de conduction, illustrés dans le figure 24: principalement l'émission thermoïonique, l'effet tunnel (thermiquement activé ou pas) et les recombinaisons. Ces mécanismes de conduction dépendent fortement de la tension de polarisation de la jonction Schottky :

➤ MECANISMES DE CONDUCTION EN POLARISATION DIRECTE

- **L'émission thermoïonique** des porteurs leur permettant de franchir la barrière de potentiel. L'expression qui relie le courant au potentiel appliquée est :

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_S)}{nKT} \right) - 1 \right) + \frac{V - IR_S}{R_P} \quad (20)$$

Avec :

$$I_0 = AA * T^2 \exp \left(\frac{-q\Phi_b}{KT} \right) \quad (21)$$

Ou I_0 : courant de saturation de la diode.

A : surface du contact.

A^* : constante de Richardson.

K : constate de Boltzmann.

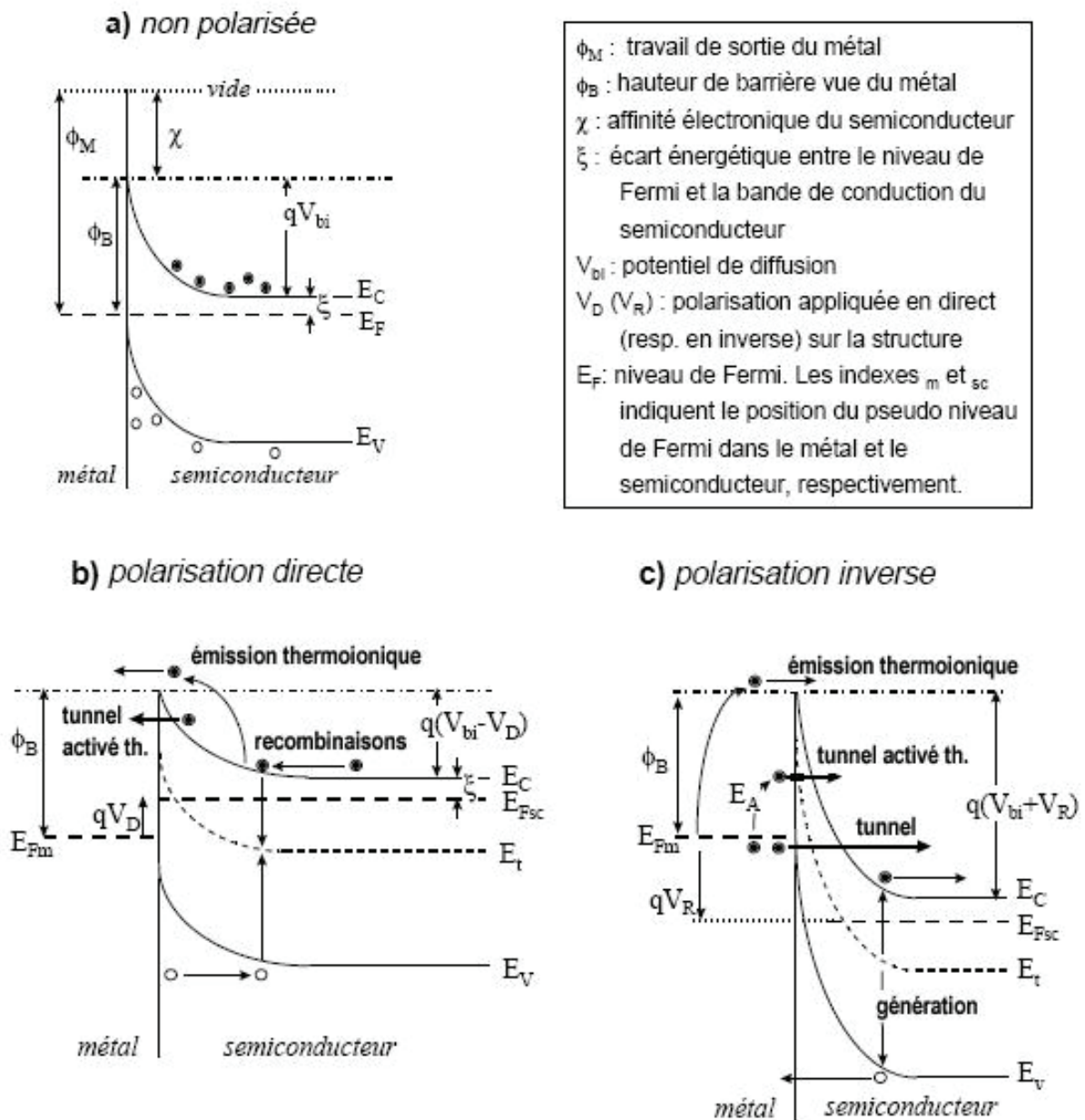
T : température.

n : facteur d'idéalité.

ϕ_b : hauteur de la barrière.

R_s : Résistance série.

R_p : Résistance parallèle.



- La **recombinaison** de porteurs assistée par les centres profonds de génération - recombinaison. Le courant suit la même loi de variation que pour l'émission thermoïonique, avec un facteur d'idéalité proche de 2.
- Le passage par **effet tunnel** des électrons à travers la barrière de potentiel, du semi-conducteur vers le métal. On distingue l'effet tunnel « pur » et l'effet tunnel activé thermiquement, avec une activation thermique des porteurs avant leur passage par effet tunnel à travers la barrière. L'effet tunnel pur ne peut généralement être observé en direct que dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré.

L'équation du courant tunnel activé thermiquement est donnée par :

$$I_{tun} = I_{0tun} \exp \frac{(V - IR_s)}{E_0} \quad (22)$$

Avec :

$$E_0 = E_{00} \coth \left(\frac{qE_{00}}{kT} \pi \right) \quad (23)$$

Et :

$$E_{00} = q \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{\epsilon_s \epsilon_0 m_e^*}} \quad (24)$$

➤ MECANISMES DE CONDUCTION EN POLARISATION INVERSE

- l'**émission thermoïonique** des porteurs à travers la barrière.
- La **génération** des porteurs dans la zone de charge d'espace (ZCE) par des centres profonds. Cette génération varie avec la racine carrée de la tension dans le cas d'un dopage uniforme.
- Le passage par **effet tunnel** pur ou activé thermiquement, chacun des deux mécanismes peut être assisté par les défauts électriquement actifs.

A titre d'exemple, la figure 25 montre une caractéristique courant-tension obtenue avec une jonction Schottky que nous avons réalisé, avec du platine sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir. A partir de cette caractéristique I(V), et grâce à la modélisation numérique des différents mécanismes de conduction présentés (émission thermoïonique, génération-

recombinaison, tunnel assisté thermiquement), nous pouvons étudier les phénomènes de transport dans la diode Schottky. En outre, on tient compte dans la modélisation des effets de la résistance série et de la résistance parallèle. Cette modélisation nous permet entre autres d'accéder à la hauteur de la barrière (dans cet exemple cette hauteur est d'environ 1.3 eV).

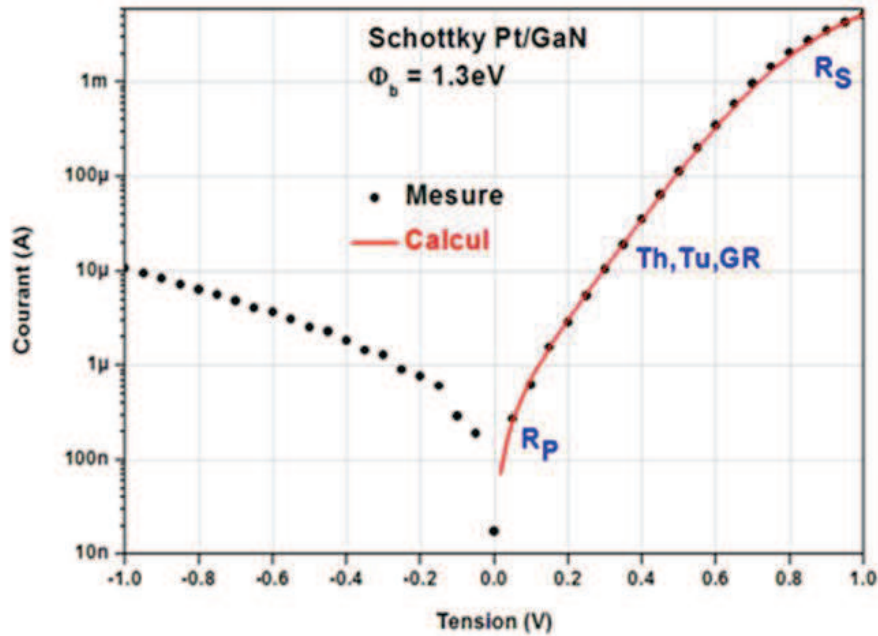


Fig. 25 Caractéristique courant-tension d'une diode Schottky platine sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir. Les points représentent la mesure et la ligne représente le résultat de la modélisation numérique.

II.1.6 MESURE CAPACITIVE - PROFIL DE DOPAGE

Les mesures capacitives en fonction de la tension de polarisation nous permettent de déterminer le profil de dopage et la hauteur de la barrière. Cette méthode est basée sur la modulation de la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) par la tension appliquée. Cette méthode est généralement utilisée pour une structure de type Schottky. Pour une telle structure, la capacité est donnée par la variation de la charge dans la ZCE avec la tension :

$$C = \frac{dQ_m}{dV} = \frac{dQ_s}{dV} \quad (25)$$

Où Q_m et Q_s représentent respectivement la charge du métal et du semi-conducteur.

La capacité est mesurée en superposant une tension sinusoïdale de faible amplitude v à la tension continue V . La fréquence de cette tension sinusoïdale est en général de quelques kilohertz à quelques mégahertz avec une amplitude typiquement inférieure à une vingtaine de millivolt.

La tension variable module la charge dans la ZCE, et à partir de cette modulation on accède à la capacité de la ZCE. Dans le cas d'une diode Schottky sur un semi-conducteur de type N, la charge dans la ZCE est donnée par :

$$Q_s = qA \int_0^w (p - n + N_D^+ - N_A^-) dx \approx qA \int_0^w N_D^+ dx \quad (26)$$

Et la capacité C est donnée par l'équation suivante:

$$C = \frac{dQ_s}{dV} = qA \frac{d}{dV} \int_0^w N_D dx = qA N_D \frac{dW}{dV} \quad (27)$$

On a donc :

$$\frac{1}{C^2} = 2(V_{bi} - V - KT/q) / A^2 q N_D \epsilon \quad (28)$$

ϵ : étant la permittivité de la couche ($\epsilon_{\text{GaN}}/\epsilon = 9.5$ à 300K [Bourgrov, 2001]) ; k la constante de Boltzmann ; q la charge élémentaire ; V_{bi} le potentiel interne et A la surface du contact Schottky.

L'équation (29) nous permet de déterminer le taux de dopage et le potentiel interne de la jonction. En outre, on peut accéder à la variation du dopage dans la couche (profil), si ce dopage n'est pas uniforme. Cette variation du dopage en fonction de la profondeur dans la couche semi-conductrice est très importante à connaître dans le cas des nitrures, étant donné la présence d'un dopage résiduel relativement important et non homogène, et des phénomènes de compensation.

A titre d'exemple, la figure 26 montre les résultats de mesures capacitatives sur un contact Schottky de platine sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir. Dans cet exemple, ces mesures nous ont permis de remonter à un taux de dopage de $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, qui varie peu dans

le volume de la couche de GaN. A partir de ces mesures on retrouve une valeur de la hauteur de la barrière proche de celle déterminée à partir des caractéristiques courant-tension.

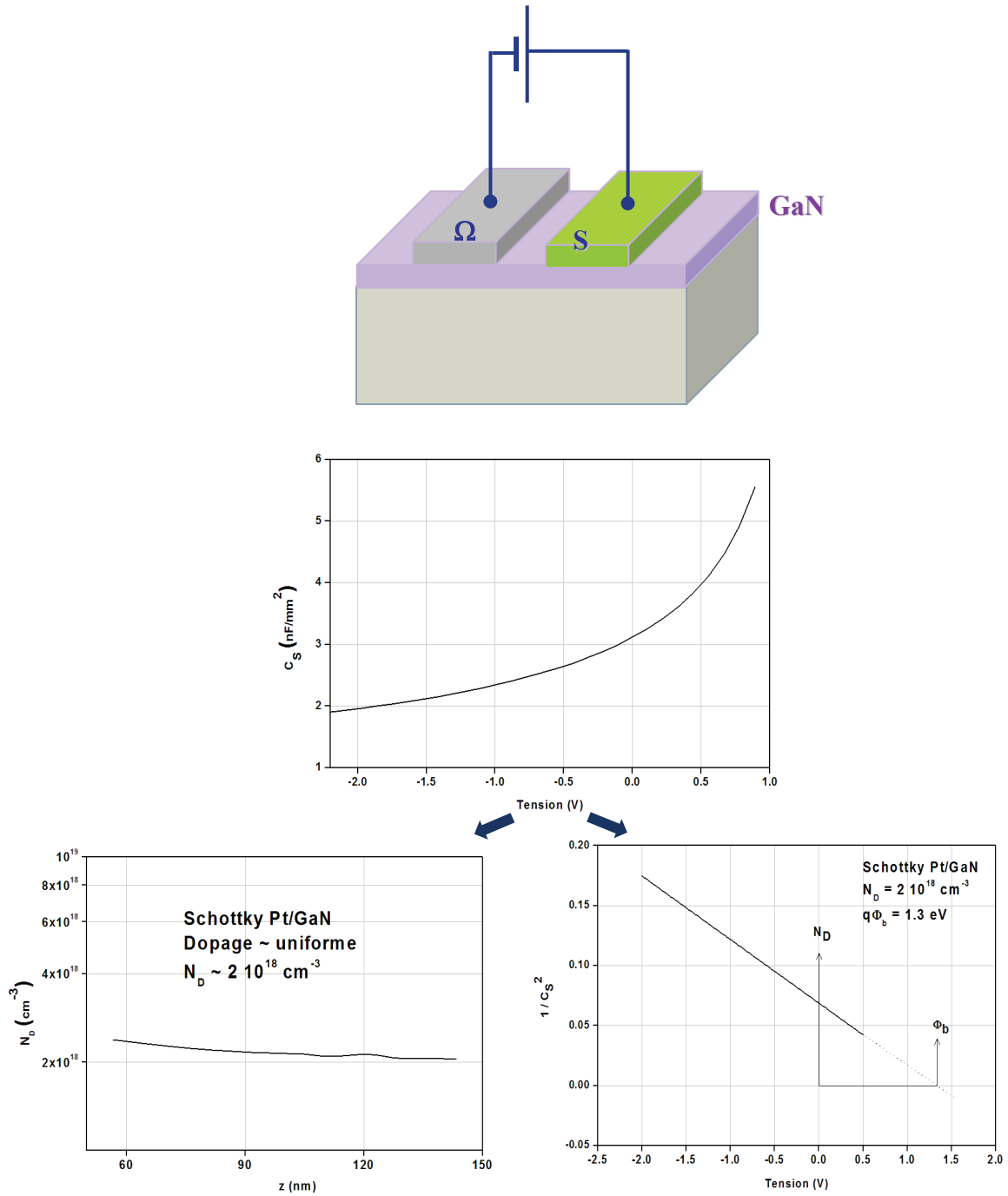


Fig. 26 Mesure capacitive sur un contact Schottky réalisé sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir ainsi que le profil de dopage en fonction de la profondeur.

II.2 CARACTERISATION OPTIQUE

La caractérisation optique est nécessaire pour notre étude car elle permet d'étudier les propriétés structurales des couches et de corréler ces propriétés avec les résultats des caractérisations électriques. Cette caractérisation optique nous a permis d'étudier les phonons dans les matériaux (Raman) et d'analyser la transmission et l'absorption dans les couches (Transmittance). La connaissance précise des propriétés structurales est indispensable notamment pour exploiter les résultats des caractérisations électriques.

II.2.1 TRANSMITTANCE

Les spectres de transmission optique nous permettent de déduire l'épaisseur des films t , le coefficient d'absorption optique $\alpha(\lambda)$, le gap optique, mais aussi l'indice de réfraction et sa relation de dispersion $n(\lambda)$. Ces paramètres nous sont indispensables pour comprendre la structure des matériaux et pour l'exploitation des résultats des autres caractérisations.

Pour traiter ces spectres, nous nous basons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [Swanepoel, 1983]. Sur un spectre de transmission pour un échantillon transparent, on observe deux régions bien distinctes :

- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs sensiblement constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.
- Une région où l'absorption est importante, ce qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance.

Nous considérons le cas d'une couche mince semi-transparente (supposée "idéale"), d'épaisseur t déposée sur un substrat épais transparent (figure 27). Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe $\tilde{n}=n+ik$ où n est l'indice de réfraction réel et k l'indice d'extinction, ce dernier étant relié au coefficient d'absorption optique par la relation $\alpha=4\pi k/\lambda$.

L'expression de la transmission de l'ensemble film et substrat s'écrit:

$$T = \frac{Ae^{-\alpha t}}{B - C \cos xe^{-\alpha t} + De^{-2\alpha t}} \quad (29)$$

Où :

$$A = 16n_1^2 n_2, B = (1 + n_1)^3 (n_1 + n_2^2), C = 2(1 - n_1^2)^3 (n_2^2 + n_1^2), D = (n_1 - 1)^3 (n_1 - n_2^2) \quad (30)$$

Et :

$$x = \frac{4\pi n_1}{\lambda} \quad (31)$$

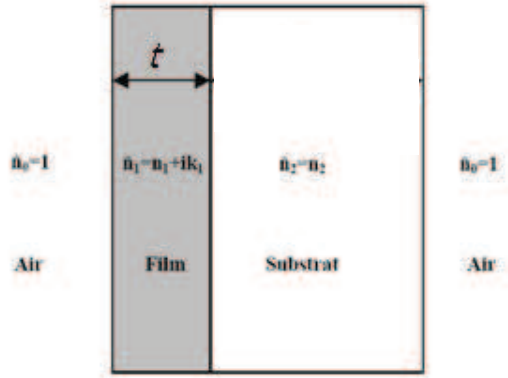


Fig. 27 Modélisation de l'ensemble couche plus substrat baignant dans l'air.

Nous avons implémenté numériquement ces expressions pour extraire automatiquement les paramètres pertinents, et notamment l'épaisseur et le coefficient d'absorption.

Les spectres de transmission ont été réalisés au sein de notre laboratoire LMOPS à température ambiante avec le spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 900. Le spectre de transmittance réalisé sur une couche de GaN sur saphir, montre deux régions principales, l'une vers les basses longueurs d'onde correspondant au domaine d'absorption du matériau, l'autre au delà du front d'absorption correspondant à la zone de transparence du matériau (figure 28). De ces spectres, nous déduisons l'indice de réfraction de la couche épitaxiée, son coefficient d'absorption et son épaisseur. Le paramètre essentiel pour ce qui nous concerne est l'épaisseur qu'il faut déterminer avec la meilleure précision possible afin d'exploiter les résultats des caractérisations électriques. Dans cet exemple (fig. 28), l'épaisseur de la couche est de $(3.50 \pm 0.02) \mu\text{m}$.

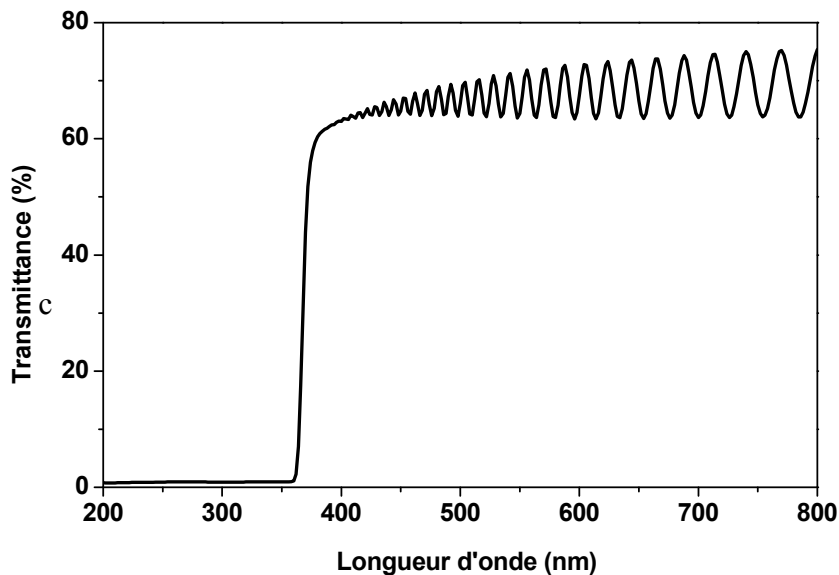


Fig. 28 Spectre de transmission d'une couche de GaN dopée silicium sur substrat saphir.

II.2.2 LA SPECTROSCOPIE RAMAN

➤ PRINCIPE :

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 par Raman et Krishnan, lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.

La spectroscopie Raman est une technique non destructive pour identifier les matériaux; elle permet l'étude des modes vibrationnels ^[Lewis, 2001] à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière.

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique (un laser, le plus souvent) avec les phonons, qui diffusent une radiation décalée en longueur d'onde (le décalage correspondant à l'énergie du phonon) qui est collectée, puis analysée par un détecteur adéquat. Cette diffusion inélastique concerne une infime partie des photons (1 sur 100000 à 1 sur 10000), la plupart des photons étant diffusés élastiquement par le matériau (diffusion Rayleigh). La diffusion Raman étant un processus intrinsèquement de très faible intensité, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. Pour que la diffusion Raman se produise, il faut aussi que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule.

Dans la diffusion Raman, deux cas se présentent (figure 29), suivant le décalage de la longueur d'onde :

- **Diffusion Raman Stokes** : la longueur d'onde de la lumière diffusée est plus grande que celle de la lumière d'excitation : décalage vers le rouge.
- **Diffusion Raman anti-Stokes** : la longueur d'onde de la lumière diffusée est plus faible que celle de la lumière d'excitation : décalage vers le bleu.

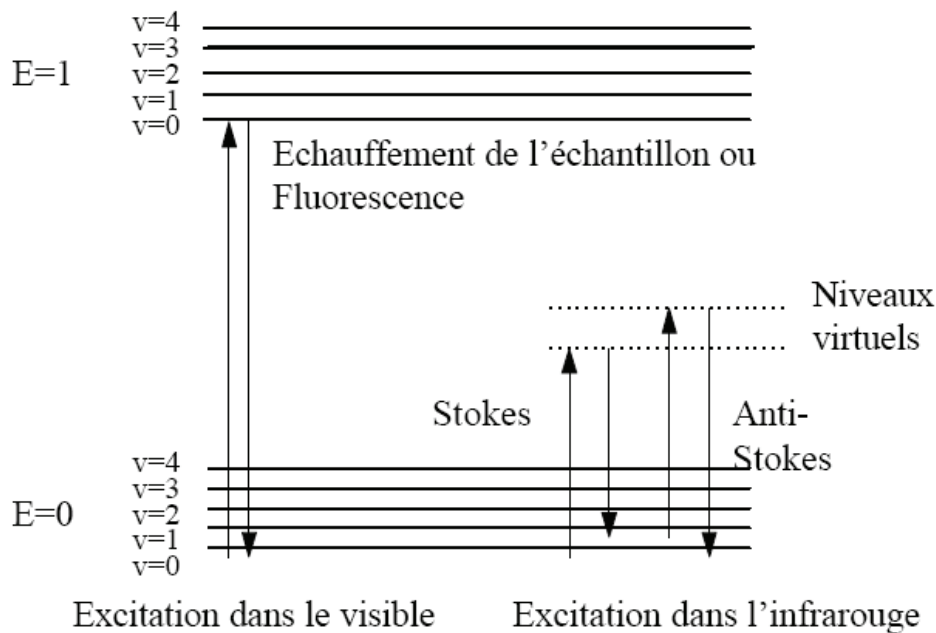


Fig. 29 Diagramme de Jablonski: Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Ces décalages en longueur d'onde (i.e. en énergie) correspondent aux énergies des phonons actifs en Raman, du matériau considéré. Le spectre Raman contient par conséquent une série de pics caractéristique du matériau. La position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur de ces pics renseignent sur la composition, la symétrie, l'état de contraintes, la présence de défauts, etc.

Un phonon, ou mode de vibration, est actif en Raman lorsque la susceptibilité électrique du matériau est modifiée par ce mode. Cependant, un mode actif en Raman n'est pas nécessairement observé expérimentalement (intensité faible, masqué par d'autres modes, ...). L'observation des modes actifs en Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de la susceptibilité associée au mode. Cette susceptibilité est décrite par un tenseur $\overline{R}_\lambda$. La

mécanique quantique montre que l'intensité du signal Raman associé à ce mode est proportionnelle à :

$$\left| e_i \cdot \overline{R_\lambda} \cdot e_d \right|^2 \quad (32)$$

Où e_i et e_d désignent respectivement les directions de polarisation des ondes lumineuses incidente et diffusée [Loudon, 1964]. Les tenseurs Raman dépendent de la symétrie cristalline du matériau, ainsi que de l'interaction électron-phonon impliquée dans la diffusion Raman. La géométrie est décrite à l'aide de la notation dite de Porto: $k_i(e_i, e_d)k_d$, avec k_i la direction du rayon incident, k_d la direction dans laquelle sont collectés les rayons diffusés, e_i , e_d représentent respectivement la polarisation du champ incident et du champ diffusé.

➤ INSTRUMENTATION

Les spectres présentés dans ce travail, ont été réalisés avec le spectromètre micro-Raman du laboratoire LMOPS (figure 30). Cet appareil est équipé de trois lasers, le laser Hélium- Néon avec une longueur d'onde de 633 nanomètre (rouge), une diode laser avec une longueur d'onde de 785 nm (proche infrarouge) et un laser (Argon) dont la longueur d'onde est de 514.5 nm (vert). La densité puissance optique sur l'échantillon est d'environ 10^5 W/cm². Pour nos mesures sur les matériaux III-N, le laser vert est le mieux adapté. Ce spectromètre est aussi équipé d'un microscope confocal permettant d'avoir une résolution spatiale de l'ordre d'un micromètre, ce qui nous a permis de faire des cartographies sur l'échantillon. Le faisceau laser est focalisé par un objectif x100 dont l'ouverture numérique est de 0.90. L'ouverture confocale a été fixée pour analyser approximativement 1 μm^3 de volume.

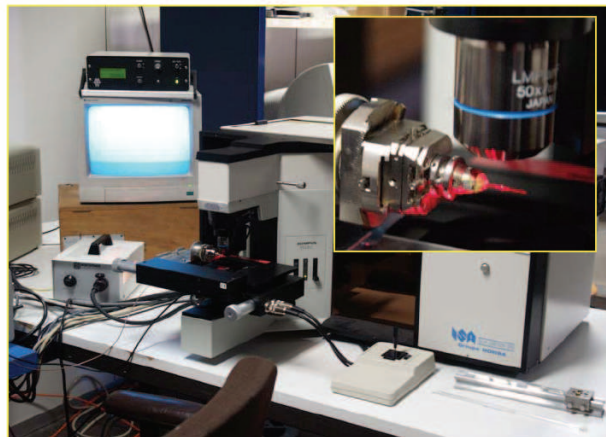


Fig. 30 Le Micro-Raman au sein du LMOPS, LABRAM 010 (Jobin-Yvon).

➤ SPECTRES RAMAN DES NITRURES:

La théorie des groupes détermine les modes de vibrations. Nous nous intéressons uniquement aux phonons optiques et de grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire au centre de la première zone de Brillouin. La plupart des alliages nitrures cristallise dans la structure wurtzite (groupe C_{6v}^4), dans laquelle les modes vibrationnels permis sont : $2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$ [Siegle, 1997][Ohba, 1998][Harima, 2002][Karch, 1997]. Les déplacements atomiques associés à ces modes de vibration sont présentés sur la figure 31.

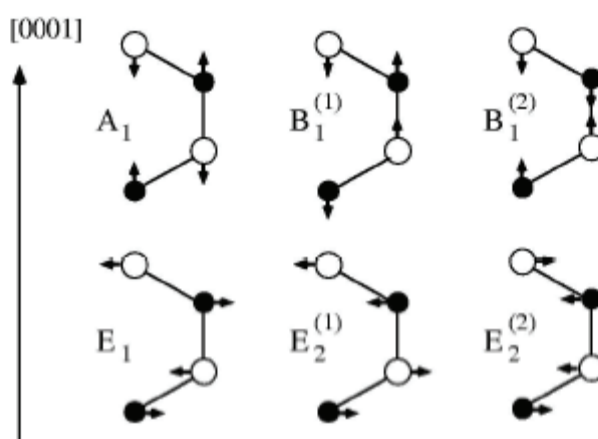


Fig. 31 Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration des cristaux de structure wurtzite.

Les représentations unidimensionnelles, irréductibles A_1 et B_1 correspondent à des vibrations selon l'axe cristallographique $[0001]$, alors que les modes bidimensionnels, E_1 et E_2 sont associés à des vibrations dans le plan (0001) . Aussi la théorie des groupes nous renseigne sur l'activité optique, les modes B_1 sont optiquement inactifs, les modes E_2 sont actifs en Raman et inactifs en infrarouge (IR), et ils ne sont pas polaires car les deux ions de même nature de la maille élémentaire vibrent en opposition de phase, de sorte que les barycentres des charges positives et négatives restent confondus. L'unique mode non polaire considéré est le mode appelé $E_2^{(2)}$, en effet, les phonons B_1 sont silencieux en spectroscopie Raman et le mode $E_2^{(1)}$, dont la fréquence est relativement basse, ne sera pas observé dans nos conditions expérimentales.

Les modes A_1 et E_1 sont observables à la fois par les spectroscopies Raman et IR. Ils sont polaires puisque les sous-réseaux anionique et cationique vibrent en opposition de phase. Ce type de phonons est particulièrement sensible aux effets électroniques de résonance et de dopage.

Dans le tableau 4 sont répertoriés les phonons autorisés pour la structure wurtzite du GaN, de l'AlN et du BN dans les deux géométries $z(-,-)z$ et $x(-,-)x$. L'observation des modes de symétrie $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$ et E_2 dépend de la polarisation du faisceau incident, selon les règles de sélection Raman. Le tableau 4 montre les fréquences prévues pour les modes de la structure wurtzite w-BN. La structure hexagonale du BN (h-BN) a deux modes vibrationnelles Raman actifs ($2E_{2g}$), avec des fréquences prévues à 50 cm^{-1} et à 1382 cm^{-1} [Ohba, 2001].

Géométrie	Modes autorisés	Fréquence Raman (cm^{-1})		
		w-GaN	w-AlN	w-BN
$X(Z,Z)X$	$A_1(\text{TO})$	531	610	1043
$X(Z,Y)X$	$E_1(\text{TO})$	560	669	1075
$Z(Y,Y)Z$	E_2	568	656	979
	$A_1(\text{LO})$	734	889	1280
$Z(Y,X)Z$	E_2	568	656	979

Tab. 4 Règles de sélection des phonons du GaN, AlN et BN dans leur phase wurtzite

[Harima, 2002]

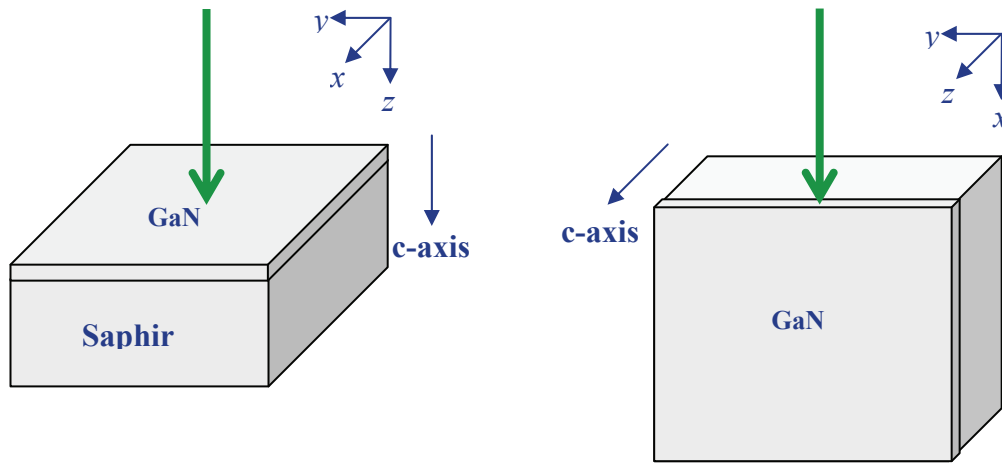


Fig. 32 Les géométries utilisées pour l'étude des spectres Raman du GaN.

A titre d'illustration, nous présentons dans les figures (33, 34 et 35) les spectres de nos échantillons de référence : le saphir, GaN et l'AlN. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (300K) dans les deux géométries $z(-,-)z$ et $x(-,-)x$ illustré sur la figure 32.

Dans le cas du saphir, tous les modes sont identifiés (figure 33) avec des fréquences très proches de celles rapportées dans la littérature. Ces spectres Raman ont été mesurés en rétrodiffusion $z(-,-)z$.

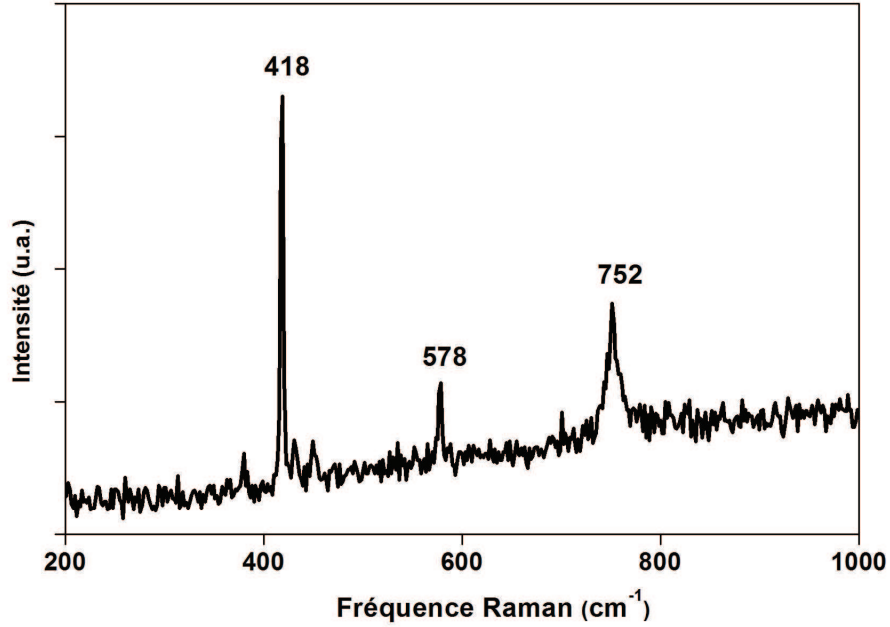


Fig. 33 Spectre Raman du saphir en rétrodiffusion $z(-,-)z$.

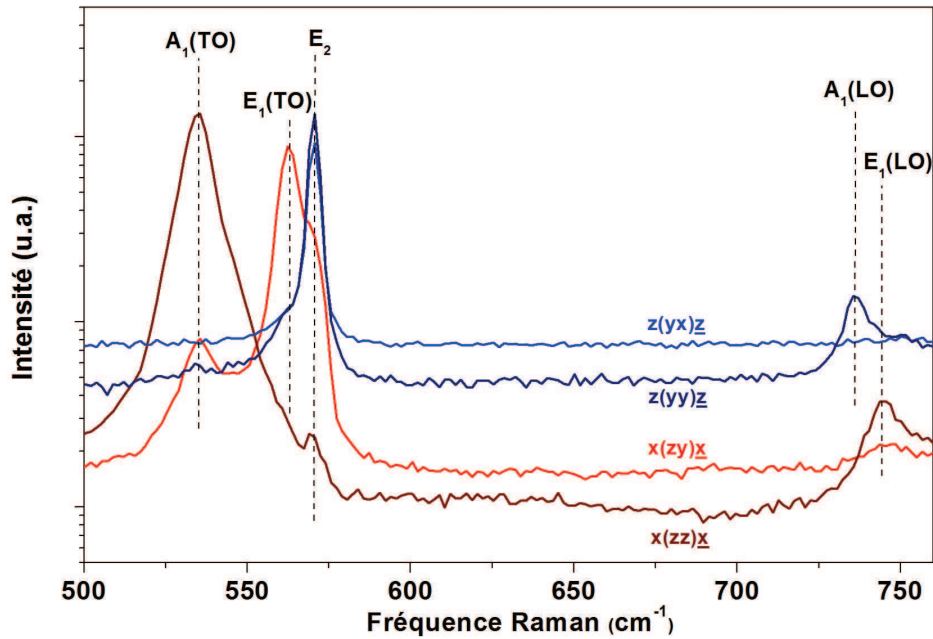


Fig. 34 Les spectres Raman du GaN dopé silicium sur saphir dans différentes géométries

Sur la figure 34 est représenté le spectre Raman d'une couche de GaN dopée silicium élaborée sur substrat saphir. Le mode E_2 apparaît dans les deux géométries $z(y,x)\underline{z}$ et $z(y,y)\underline{z}$, conformément aux règles de sélection. Le mode $A_1(LO)$ disparaît dans la configuration croisée $z(y,x)\underline{z}$, comme prévu par la théorie. Le phonon non polaire E_2 est observé vers 566 cm^{-1} et il est toujours présent quelque soit la polarisation.

Dans les semi-conducteurs dopés, le couplage entre le phonon LO et le plasmon conduit habituellement deux modes couplés, notés L^+ et L^- , qui correspondent respectivement aux branches à haute et basse énergies [Darakchieva, 2004]. Avec l'augmentation du dopage, l'intensité du mode L^+ diminue, sa largeur augmente et sa fréquence se décale de celle des phonons LO du côté des plus hautes fréquences. Le mode L^- est de plus en plus intense, sa fréquence approche celle des phonons TO vers les hautes fréquences. C'est souvent la branche L^+ qui est observée et étudiée. Sur le spectre du GaN dopé silicium on observe à 733 cm^{-1} le mode $A_1(LO)$ dont l'intensité diminue fortement avec le dopage à cause de cet effet de couplage phonon plasmon. L'étude de ce mode est très importante pour les nitrures, puisqu'elle permet de corréler les propriétés électroniques et la spectroscopie Raman, comme nous le verrons dans le chapitre IV pour le BGaN. Le mode $A_1(TO)$ quant à lui apparaît dans les configurations $x(z,y)\underline{x}$ et $x(z,z)\underline{x}$. Il est beaucoup plus intense dans la dernière configuration (fréquence $\sim 531\text{ cm}^{-1}$) et il disparaît dans les configurations $z(y,x)\underline{z}$ et $z(y,y)\underline{z}$ en accord avec les règles de sélection. Dans les configurations $x(-,-)\underline{x}$ on observe l'apparition des modes TO à savoir le $A_1(TO)$ et le $E_1(TO)$.

A noter que certains modes « interdits » (par les règles de sélection) apparaissent tout de même, à cause entre autres de l'ouverture numérique de l'objectif et de l'orientation de l'échantillon. Néanmoins, l'intensité de ces modes qui apparaissent dans des configurations « interdites » reste relativement faible.

Sur la figure 35 sont représentés les spectres Raman de l'AlN sur saphir. Les pics du saphir sont bien identifiable (fréquences $418, 578$ et 752 cm^{-1}) dans la configuration $z(y,y)\underline{z}$.

Le mode $A_1(TO)$ à 610 cm^{-1} apparaît dans la configuration $x(z,z)\underline{x}$ et disparaît dans les autres configurations, comme prévu théoriquement. Le mode $A_1(LO)$ à 889 cm^{-1} quant à lui apparaît dans la configuration « permise » $z(y,y)\underline{z}$. Dans la configuration $x(z,y)\underline{x}$ apparaît le mode $E_1(TO)$ à 669 cm^{-1} .

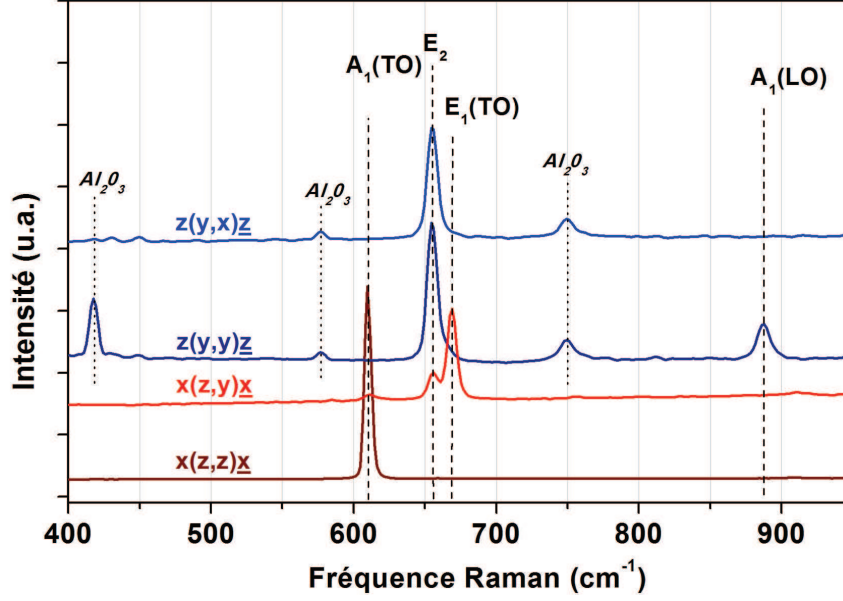


Fig. 35 Les spectres Raman de l'AlN sur saphir dans différentes géométries

EFFET DES CONTRAINTES SUR LES SPECTRES RAMAN :

La croissance épitaxiale des couches nitrures se fait généralement sur des substrats désaccordés en maille (Saphir, SiC, Si). Cela génère une compression ou une tension des couches qui peut être très importante. L'influence des états de contraintes sur l'énergie des phonons a été étudiée numériquement (calcul *ab initio*) [Wagner, 2000] [Wagner, 2002] et expérimentalement [Davydov, 1997][Darakchieva, 2005]. Il en résulte que les fréquences de résonance de chacun des modes dépendent des états de contraintes. Cet effet peut être décrit par la relation suivante :

$$\Delta\omega(j) = 2a(j)\varepsilon_{xx} + b(j)\varepsilon_{yy} \quad (33)$$

Cette relation est valable dans le cas d'une contrainte biaxiale ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$), où l'indice j représente le mode de phonon. Wager *et al.* [Wagner, 2002] trouvent pour le mode de phonon $A_1(LO)$, les valeurs suivantes : $a = -664 \text{ cm}^{-1}$ et $b = -881 \text{ cm}^{-1}$. L'évolution en fréquence des modes de phonon en fonction de la contrainte est représentée sur la figure 36 issue de [Wagner, 2002].

Pour résumer, mis à part le mode $E_2(\text{low})$, on observe un décalage de la fréquence de vibration vers les basses énergies de $\Delta\omega \sim 30 \text{ cm}^{-1}$ (3,7 meV) pour tous les autres modes lorsque s'exerce une compression biaxiale de $\sim 2 \%$ sur le GaN.

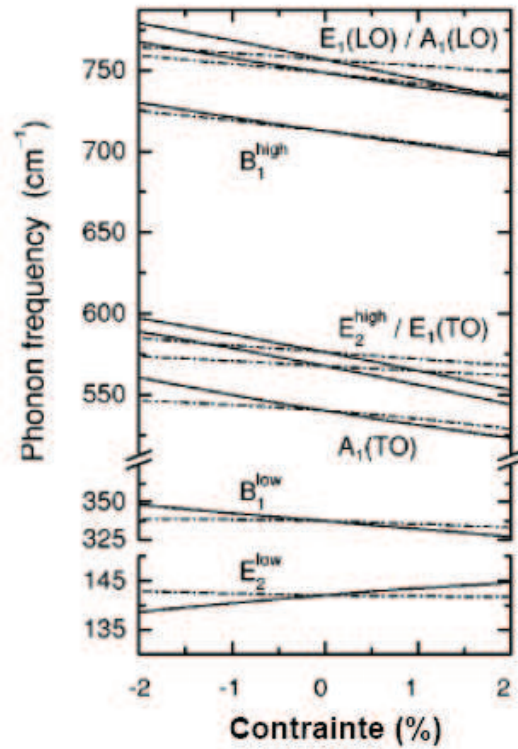


Fig. 36 Evolution des fréquences de vibration des différents modes de phonon du GaN en fonction d'une contrainte bi-axiale dans le plan xy (lignes continues) et d'une contrainte verticale suivant l'axe z (lignes discontinues).

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté la plateforme de caractérisation électrique et nous avons détaillé les différentes techniques de caractérisation électrique, à savoir la méthode des quatre pointes, la technique Van der Pauw / Hall, la caractéristique courant-tension, les mesures capacitives. Ces méthodes complémentaires permettent d'étudier les phénomènes de transport dans les couches et les dispositifs. Nous avons présenté les caractérisations optiques (Transmission et Raman) qui permettent d'étudier les propriétés optiques et structurales, et de corréler ces propriétés avec les propriétés électroniques déduites des caractérisations électriques.

Bibliographie: Chapitre II

[Bourgrov, 2001]

V. Bourgrov, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov, in : M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur (Eds), Properties of advanced semiconductor, Materials GaN, AlN, InN, BN, Sic, SiGe, Wiley, New York, PP.1-30, 2001.

[Chen, 2004]

Z. Z. Chen, Z. X. Qin, C. Y. Hu, T. J. Yu, Y.Z. Tong, X. M. Ding, G. Y. Zhang
Materials Science and Engineering B111, pp. 36-39, 2004.

[Darakchieva, 2004]

V. Darakchieva, P. P. Paskov, E. Valcheva, T. Paskova, B. Monemar, M. Schubert, H. Lu, and W. J. Scha
Deformation potentials of the E1(TO) and E2 modes of InN. Appl. Phys.Lett., 84 :3636, 2004.

[Darakchieva, 2005]

V. Darakchieva, E.Valcheva, P. P. Paskov, M. Schubert, T. Paskova, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki
Phonon mode behavior in strained wurtzite AlN/GaN superlattices
Phys. Rev. B **71**, 115329, 2005.

[Davydov, 1997]

V. Yu. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, O. K. Semchinova
Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC. Appl. Phys. **82**, 5097, 1997.

[Gökden, 2004]

S. Gökdena, A. Ilgaza, N. Balkanb, S. Mazzucato
The effect of scattering mechanisms on the low field mobility in GaN/AlGaN heterostructures, Physica E **25**, 86–92, 2004.

[Harima, 2002]

H. Harima
J. Phys. Cond. Matter., **14** :R967–R993, 2002.

[Karch, 1997]

Karch and F. Bechstedt
Ab initio lattice dynamics of bn and AlN: Covalent versus ionic forces
Physical Review B, **56**(12) :7404–7415, 1997.

[Lewis, 2001]

I.R. Lewis and H.G.M. Edwards
Edts, “Handbook of Raman spectroscopy” ISBN: 0-8247-0557-2, Marcel Dekker, Inc – New York , 2001.

[Loudon , 1964]

R. Loudon

The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*, 13 :423, 1964.

[Mooradian, 1967]

A. Mooradian and A. L. McWhorter

Polarization and intensity of Raman scattering from plasmons and phonons in gallium arsenide. *Phys. Rev. Lett.*, 19 :849, 1967.

[Nakamura, 1992]

S. Nakamura, S. Iwasa, M. Senoh and T. Mukay

Hole compensation mechanism of p-type GaN films

Japanese journal of applied physics, part 1

(Regulr papers & Short notes), vol.31, n°5A, p. 1558-1566, 1992.

[Ohba, 1998]

N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, and A. Fukumoto, *Phys.Rev. B* 63, 115207 (2001)]

Shimada, T. Sota, and K. Suzuki

First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN

J. Appl. Phys., 84(9) :4951–4858, 1998.

[Ohba, 2001]

N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, and A. Fukumoto

Phys. Rev. B 63, 115207, 2001.

[Philippe, 1999]

Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention de d'émetteurs bleus.

Thèse pour l'obtention de grade de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 1999.

[Pinquier, 2006]

C. Pinquier

Etude Raman de semi-conducteurs nitrures couches minces et nanostructures

Thèse, l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2006

[Siegle, 1997]

H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. P. Litvinchuk, A. Hoffmann, and C.

Thomsen

Phys. Rev. B 55, 7000, 1997.

[Shen, 1992]

T. C. Shen, G. B. Gao, H. Morkoç

Dev. in Ohmic contacts for III-V semiconductors

Journal of Vac. Sc. Technol. B, vol 10, N°5, pp 2113-2132, sept-oct 1992.

[Stillman, 1976]

G. E. Stillman, C. M. Wolfe

Thin solid Films, 31, pp.69-88, 1976.

[Swanepoel, 1983]

R. Swanepoel

Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon

J. Phys. E: Sci. Instrum., 16, 1214, 1983.

[Van der Pauw, 1958]

L.J. Van der Pauw

A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape *Phil. Res. Rep.* **13**, 1–9, Feb. 1958.

[Vest, 1999]

R.E. Vest, L.R. Canfield, M.L. Furst, R.M. Graves, A. Hamilton, L.R. Hughey, T.B.

Lucatorto and R.P. Madden, Nist programs for radiometry in the far ultraviolet spectral region. In: **G.R. Carruthers, K.F. Dymond (Eds)**, Ultraviolet atmospheric and space remote sensing; Methods and instrumentation II, Proceeding of the SPIE 3818, pp.15-26, 1999.

[Wagner, 2000]

J.-M. Wagner and F. Bechstedt

Phonon deformation potentials of alpha-GaN and -AlN: An ab initio calculation

Appl. Phys. Lett. **77**, 346,359, 2000.

[Wagner, 2002]

J.M. Wagner, et F. Bechstedt

Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies

Phys. Rev. B **66**, 115202, 2002.

[Wang, 1993]

C. Wang, R. F. Davis

Deposition of highly resistive, undoped, and p-type magnesium doped gallium nitride films by modified gas source molecular beam epitaxy

Appl. Phys. Lett., vol.63, n°7, p.900-2, 1993.

[Wang, 1996]

L. Wan, M.I. Nathan,

Phys. Lett. **68**(9) pp. 1, 1996

CHAPITRE III

OPTIMISATION DES CONTACTS METAL SEMI-CONDUCTEUR

La réalisation de dispositifs électroniques, qu'il s'agisse de transistors, de DEL ou de diode laser, nécessite la réalisation de contacts métalliques sur les semi-conducteurs; des contacts ohmiques avec de très faibles résistances, sont nécessaires dans les dispositifs optoélectronique. Le contact métal/semi-conducteur a été découvert par Braun en 1874^[Braun, 1874]. La Première théorie acceptable a été développée par Schottky en 1930 ^{[Schottky, 1938][Schottky, 1939][Schottky, 1942]}. Pour cet honneur, le contact métal/semi-conducteur se réfère à une barrière Schottky. Généralement cette nomination est utilisée quand on a un redressement c'est-à-dire une caractéristique courant-tension non linéaire. Un contact ohmique a une caractéristique courant tension linéaire ou quasi-linéaire.

Les contacts doivent être en mesure de fournir le courant nécessaire pour le dispositif, et la chute de tension à travers les contacts doit être faible par rapport aux chutes de tension dans la région active. La particularité des propriétés d'interface entre le métal et les nitrures est le fait qu'ils sont des matériaux partiellement ioniques. La difficulté est encore plus grande dans le cas d'un matériau nitrure dopé P, du fait notamment du choix très limité de métaux pouvant être utilisés.

Dans cette partie nous présentons l'optimisation du contact métal/semi-conducteur sur les nitrures.

III.1 LE CONTACT METAL/SEMI-CONDUCTEUR

L'interface entre un semi-conducteur et un métal, où la conductivité est élevée, présentera une déviation par rapport à la loi d'ohm, le contact sera en général redresseur. Le caractère Schottky de ce contact est en effet le plus naturel.

Une illustration classique de l'interface métal/semi-conducteur ^[Dalmasso, 2001], à l'équilibre thermodynamique, est représentée sur la figure 37. Dans cette représentation schématique nous regardons le positionnement des niveaux d'énergie des électrons à l'interface entre un métal et un semi-conducteur de type N, le problème lors de la juxtaposition de métaux de différentes natures, réside dans l'alignement de différentes bandes et donc dans la hauteur de la barrière de potentiel qui existe à l'interface. A l'équilibre

thermodynamique, les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur sont alignés par définition.

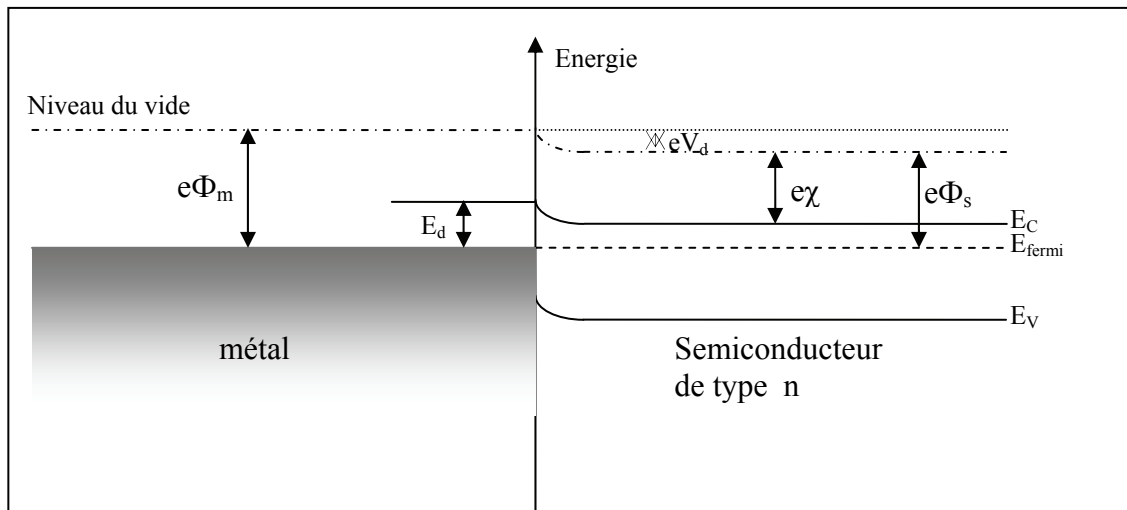


Fig. 37 représentation schématique de l'alignement des niveaux d'énergies à l'interface entre métal et un semi-conducteur de type n à l'équilibre thermodynamique.

Où

- E_c (E_v) : représente le bas (haut) de la bande de conduction (valence).
- E_{fermi} : niveau de fermi dans le semi-conducteur.
- $e\Phi_m$: travail de sortie du métal, soit l'énergie à fournir à un électron pour l'amener du niveau de Fermi au niveau vide.
- $e\Phi_s$: travail de sortie de semi-conducteur.
- $e\chi$: affinité électronique du semi-conducteur représentant l'énergie à fournir à un électron pour l'amener au niveau vide depuis le bas de la bande de conduction.
- $e\Phi_b$: barrière énergétique que doivent franchir les porteurs pour passer du métal dans le semi-conducteur.
- V_d : potentiel de diffusion.

Si on tient compte des états d'interface et de leurs potentiels associés, qui peuvent s'ajouter aux hauteurs de barrière, la formation d'un contact ohmique est déterminée par les différences entre les deux fonctions « travail de sortie » du métal ($e\Phi_s$) et de l'affinité électronique du semi-conducteur ($e\chi$). Les électrons présents à l'interface se trouvent face à une barrière de potentiel $e\Phi_b = e\Phi_m - e\chi$ et ceci dans le cas d'un semi-conducteur dopé N.

La qualité d'un contact ohmique dépend donc à la fois du choix du métal avec une hauteur de barrière adaptée, et du dopage du semi-conducteur à travers son affinité

électronique et l'extension de la zone de charge d'espace. Quand le dopage est élevé, le passage des porteurs se fait par effet tunnel à travers la barrière alors que pour un dopage peu élevé le courant sera dominé par émission thermoïonique.

A partir de la théorie de Schottky, la barrière du potentiel est indépendante du dopage, avec le choix approprié du métal on peut obtenir les trois types de barrières nommées:

a) accumulation, b) neutre, c) déplétion (figure 38)

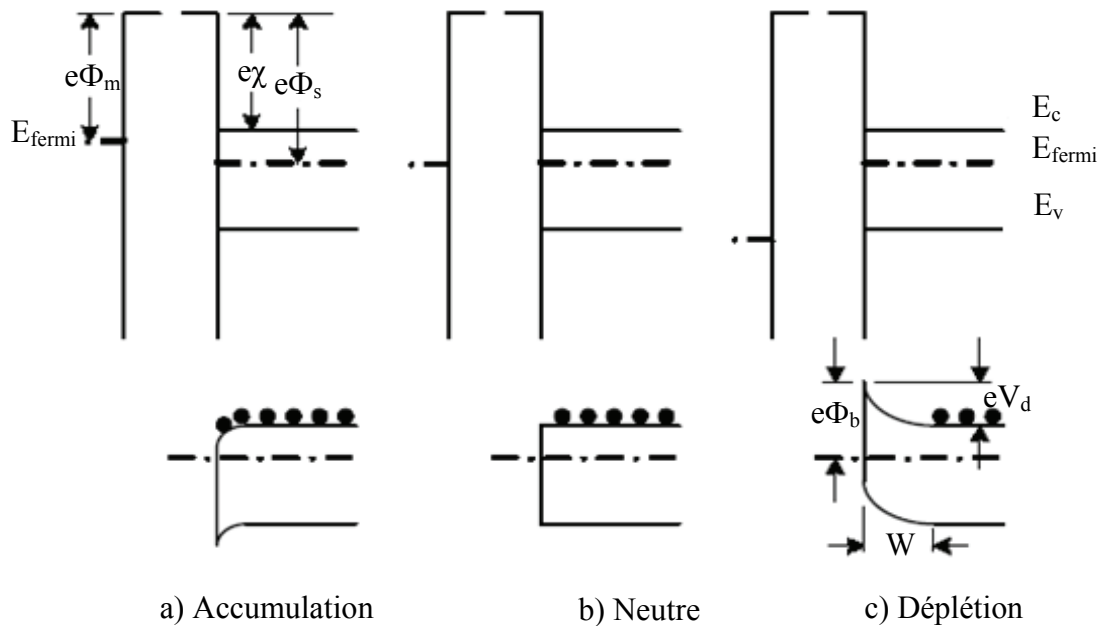


Fig. 38 Contact métal/semi-conducteur selon le model de Schottky.

Le haut et bas de la figure montrent le contact métal/semi-conducteur avant et après contact respectivement.

Il est évident de la figure 38 que pour l'accumulation le contact ohmique est préféré, parce que les électrons dans le métal ne rencontrent pas de barrière à leur écoulement dans ou hors le semi-conducteur.

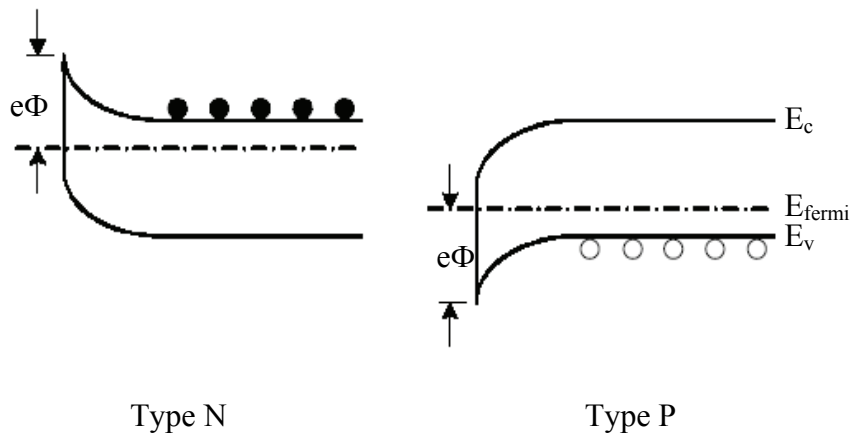


Fig. 39 Type de déplétion sur un semi-conducteur de type N et de type P

Une zone de déplétion se forme généralement entre le métal et les semi-conducteurs III-V dopé N ou dopé P comme le montre la figure 39 avec un $e\Phi_b \approx 2E_g/3$ pour le type N et $e\Phi_b \approx E_g/3$ [Mead, 1969], c'est le caractère Schottky du contact.

III.1.1 CONTACTS OHMIQUES

Tout échantillon ou structure semi-conductrice est inévitablement reliée à des lignes métalliques de transport du courant. Il est indispensable que les contacts entre les lignes de transport et le semi-conducteur laissent passer le courant dans les deux sens, et présentent des résistances les plus faibles possible.

Une détermination courante de la résistivité de contacts ρ_c est la technique TLM (Transmission Line Method), c'est des mesures très délicates qui dépendent de nombreux paramètres comme la surface du contact, la rugosité de la surface et la façon dont vont se comporter les métaux au contact du semi-conducteur. Le calcul de cette résistivité repose sur une méthode de mesures de résistances entre des plots séparés de distances croissantes, décrite par H.Berger *et al.* [Berger, 1972] (figure 40) ; elle a été complétée par Reeves *et al.* [Reeves, 1972]. Pour cela, il faut reporter la résistance mesurée entre deux contacts de longueur W et de largeur L en fonction de la largeur de séparation l. La mesure de la résistance entre chaque plot permet ainsi d'échelonner les valeurs de résistance en fonction de l'espacement inter-plot. Dans le cas idéal, les points sont alignés et l'ordonnée à l'origine permet de remonter à la résistance spécifique de contact. En pratique, on observe généralement une faible dispersion et on trace alors la droite de régression linéaire afin de

déterminer la résistance, comme illustré sur la figure 40. La résistance total entre deux contacts distants de l , s'écrit :

$$R_T = 2R_C + R_{sh} * l / W \quad (34)$$

Où R_{sh} est la résistance carrée du semi-conducteur et R_C la résistance de contact.

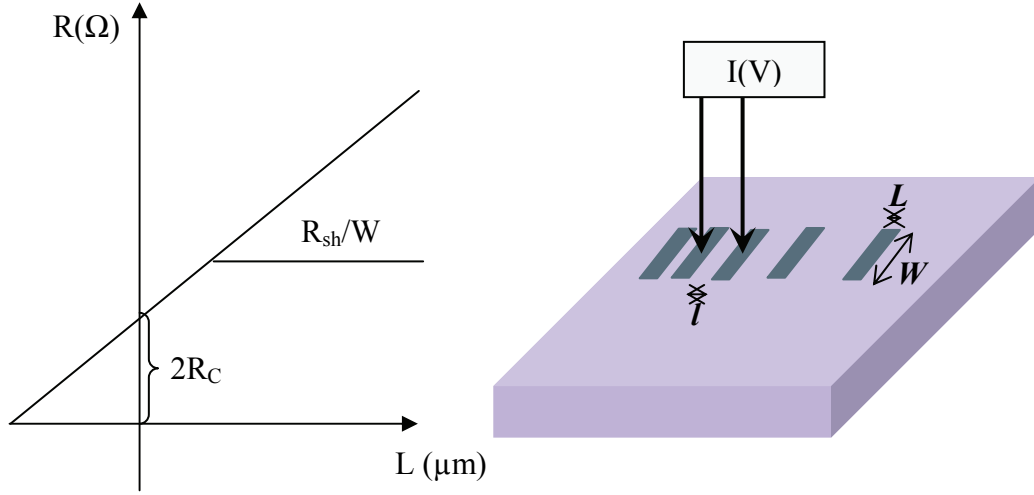


Fig. 40 Schéma de principe de détermination de la résistivité de contact.

Dans la majorité d'articles, la façon dont est déterminée la résistivité de contact est systématiquement occultée. Une très bonne approximation de la résistance spécifique du contact est :

$$\rho_c = (R_c W)^2 / R_{sh} \quad (35)$$

Cette méthode nécessite la réalisation de motifs d'échelle de résistance qui peuvent être fabriqués en même temps que les composants.

III.2 OPTIMISATION DES CONTACTS SUR LES NITRURES

Contrairement aux matériaux purement covalents que sont les semi-conducteurs de la colonne IV, les nitrures sont des matériaux partiellement ioniques ce qui rend les propriétés d'interface entre métal et le semi-conducteur très particulières. Foresi *et al.* [Foresi, 1993] ont

suggéré que la formation d'un contact ohmique sur du GaN dopé de type N devrait être possible en sélectionnant directement des métaux dont la fonction travail de sortie était inférieure ou égale à l'affinité électronique de GaN, $e\chi(\text{GaN})=4,1\text{eV}$ [Pankove, 1974]. Dans le tableau 5, sont reportés les travaux de sorties de métaux. Par conséquent, des métaux ayant un travail de sortie tel que $e\Phi_b = e\Phi_m - e\chi \rightarrow 0$ doivent convenir pour l'obtention de contact ohmique sur du GaN du type N. Cela devrait être possible, en sélectionnant directement des métaux dont le travail de sortie étant inférieur ou égale à l'affinité électronique du semi-conducteur et ces contacts doivent avoir une très faible résistance mesurée par la méthode de transmission en line, le titane avec son travail de sortie de 4.33eV est le meilleur candidat (Figure 41), mais bien sûr il n'y a pas que le choix du métal il faut aussi voir les conditions nécessaires pour le dépôt du métal, comme le montre la figure 41 ou est représenté la résistivité de contact en fonction de la durée et de la température de recuit et on voit bien que la résistance de contacts est faible pour une plage bien définie et une durée très court de recuit rapide, cela passe par une formation d'une couche TiN très conductrice dont il faut étudier les propriétés électroniques et structurales, par contre le choix des métaux potentiels pour la réalisation des contacts ohmiques sur des nitrures de type P demeure d'une très grande difficulté technologique pour trouver un métal avec un travail de sortie très élevé. Il y'a un autre métal avec un faible travail de sortie mais avec une faible température de fusion, l'Indium. L'indium ne peut pas être utilisé dans les dispositifs de puissance mais il est largement suffisant pour les dispositifs destinés à la caractérisation électrique. Le tableau 5 regroupe les travaux de sortie de différents métaux.

	Al	In	Ta	Ti	W	Au	Pd	Ni	Pt
$e\Phi_m$ (eV)	4,08 4,28	4,12	4,25	4,33	4,55	5,1	5,12	5,15	5,65
$e\Phi_b = e\Phi_m - e\chi$ (eV)		0,02	0,15	0,23	0,45	1,0	1,02	1,05	1,55

Tab. 5 Travail de sortie de métaux

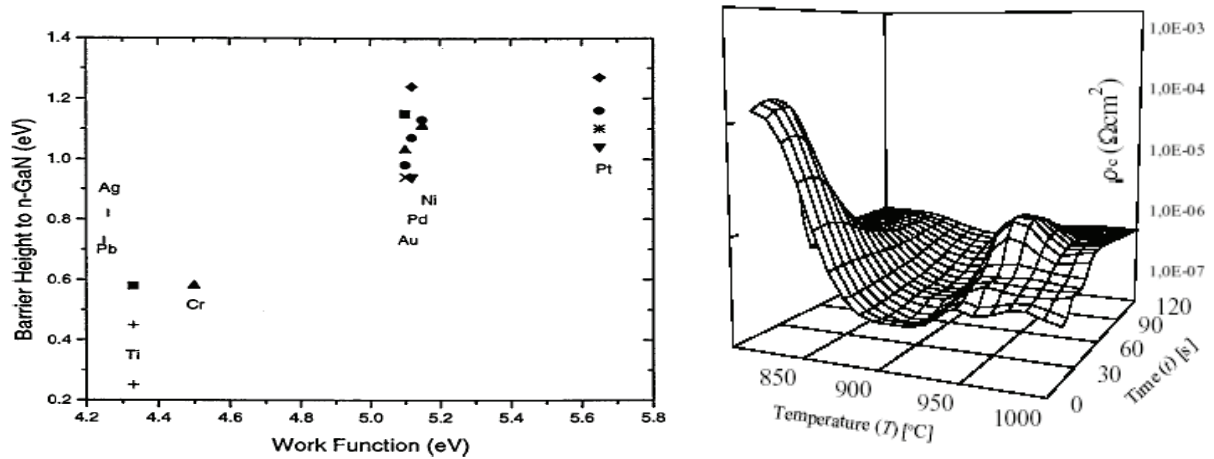


Fig. 41 Travail de sortie des différents métaux et l'effet du recuit et sur la résistance de contact [Jacobs, 2002].

III.2.1 OPTIMISATION DES CONTACTS OHMIQUES

Historiquement l'or et l'aluminium ont été les premiers métaux étudiés dans la réalisation de contacts sur du GaN dopé de type N [Nakamura, 1997]. Plus tard, des contacts en multiples couches ont été réalisés dans le but d'arrêter la diffusion, et le recuit qui augmentait la résistance du contact. La réalisation des contacts ohmiques est reliée principalement au faible travail de sortie du métal. Les études ont été entreprises pour la réalisation de contact sur du GaN. Un contact l'aluminium [Smith, 1996] dont le travail de sortie mesuré est de ($\phi_m=4.28\text{eV}$) [Lide, 1996], le titane ($\phi_m=4.28\text{eV}$) [Smith, 1996][Wu, 1997] [Kaminska, 1997] et la multicouche Ti/Al a été étudiée par Lin *et al.* [Lin, 1994] mais l'inconvénient de ces contacts c'est l'oxydation rapide donc dans plusieurs travaux, en général l'or est ajouté pour protéger l'aluminium de l'oxydation, mais l'or pénètre dans la couche d'aluminium après le recuit [Lin, 1994] [Lee, 2000][Wang,2001]. Actuellement du fait de la relation chimique complexe entre l'aluminium et le GaN, les propriétés des contacts d'aluminium sur GaN (N) ne sont pas complètement comprises et maîtrisées. Même si certains résultats montrent que la diffusion, après recuit, de l'aluminium à travers le titane, peut être responsable de la bonne ohmicité des contacts [Grandjean, 1999], il est généralement admis que le titane réagit avec le GaN pour former après le recuit une couche de TiN (métal plus conducteur que le titane) [Damilano, 2001], qui permet la diminution de la résistance du contact. Cette réaction créerait une fine région riche en sites vacants d'azote (donneurs) formant une région superficielle dopé N [Risch, 2000]. De plus le titane en piégeant l'oxyde surfacique favoriserait l'adhérence du contact métallique.

Plusieurs facteurs interviennent pour l'obtention d'une bonne qualité de contact bien sur la qualité de la couche épitaxie (désaccord de maille), ainsi que la préparation de surface avant l'évaporation. Une large bibliographie révèle l'étude du traitement de surface avant le dépôt des contacts et du recuit des contacts, une étude très large sur l'épaisseur et le recuit a été traitée par Wang *et al.*^[Wang, 2005], ainsi que plusieurs études ont été entreprises pour la réalisation des contacts ohmiques en utilisant l'aluminium sur du GaN ^{[Hake, 1993][Amano, 1989][Nakamura, 1993]} et Wang *et al.*^[Wang, 1996] n'ont pas utilisé de recuit pour le contact ohmique d'aluminium. Wang *et al.*^[Wang, 2005] ont utilisé des contacts ohmiques d'Indium, et une très large étude sur les épaisseurs des contacts Schottky a été réalisée, dans notre étude nous avons réalisé des contacts multicouche Ti\Al, aussi nous avons réalisé des contacts ohmiques en utilisant que de l'aluminium sans recuit.

III.2.1.1 TRAITEMENT DE SURFACE

Les semi-conducteurs ont une surface chimiquement très active permettant facilement l'absorption d'oxygène et la formation d'oxyde et aussi de dépôt de poussière qui peuvent former une barrière aux passages des porteurs. Afin d'optimiser la qualité des contacts entre le semi-conducteur et les métaux, il faut traiter la surface semi-conductrice, dans la littérature plusieurs traitements ont été utilisés, L.S.Tan *et al.*^[Tan, 2006] ont utilisé un traitement chimique de HCl:H₂O (1:1) pendant 3 min. Ensuite, rinçage à l'eau désionisée puis séchage à l'azote. Wang *et al.* ont utilisé un traitement chimique BOE:H₂O (1:10) pendant 30 sec ^[Wang, 1996], et Hake *et al.* ont fait un traitement chimique à l'eau régale pendant 10 minutes, suivi d'un traitement aux solvants dans un bain à ultrasons ^[Hake, 1993], Rajagopal Reddy *et al.* utilisent du trichloréthylène suivi de l'acétone et du méthanol pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons, ensuite un traitement chimique à l'eau régale pendant 10 minutes ^[Rajagopal, 2007].

La figure 42 montre que sans traitement de surface d'un échantillon de GaN dopé silicium sur saphir avant d'évaporer les contacts d'Indium à travers un masque et sans recuit des contacts, la caractéristique courant-tension n'est pas linéaire par contre pour le même échantillon traité avec de l'acétone puis de l'éthanol dans un bain à ultrasons et recuit des contacts d'indium après l'évaporation, la caractéristique est bien linéaire (ohmique) et symétrique.

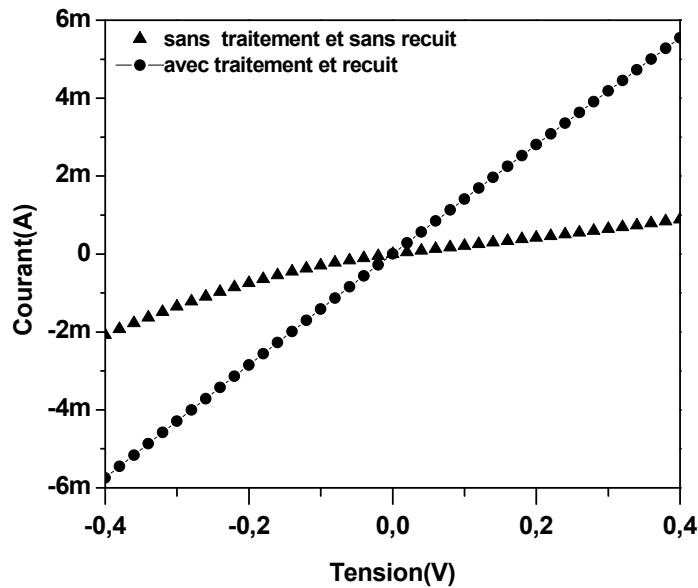
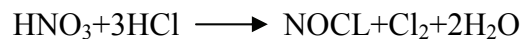
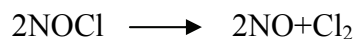


Fig. 42 Caractéristique courant –tension entre deux contacts d’indium sur une couche de nitrure de gallium dopé Si sur saphir avec et sans traitement de surface et recuit des contacts d’Indium.

Pour voir l’effet de traitement de surface nous avons utilisé deux protocoles, le premier consiste à utiliser du $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1 :1), puis rinçage avec de l’eau désionisée et séchage à l’azote. Le deuxième protocole consiste à utiliser de l’eau régale découverte au IX^e siècle par l’alchimiste arabo-yéménite Jabir ibn Hayyan qui découvrit aussi l’acide chlorhydrique. Le mélange fut nommé « eau régale » (*eau royale*) par les alchimistes car il pouvait dissoudre les métaux nobles comme l’or, c’est est un mélange de trois volumes d’acide Chlorhydrique et un volume d’acide nitrique. L’eau régale n’est pas très stable, elle se décompose rapidement par formation de chlorure de nitrosyle et de chlore :



Le chlorure de nitrosyle se décompose par la suite :



Les produits de ces réactions n’ont pas le pouvoir oxydant de l’acide nitrique, et donc avec le temps l’eau régale perd ses propriétés. Elle doit donc être préparée juste avant utilisation.

Après le traitement à l’eau régale les échantillons sont ensuite plongés dans de l’acétone dans un bain à ultrasons pendant quinze minutes, puis l’acétone est remplacé par de l’éthanol dans le bain à ultrasons, toujours pendant quinze minutes, ensuite rinçage avec de l’eau désionisée et séchage à l’azote.

III.2.1.2 REALISATION DES DISPOSITIFS

Les masques ont été réalisés à l'atelier de SUPELEC c'est des plaques d'aluminium très minces le diamètre des trous est de 0.7mm intercalé espace de 1mm comme le montre la figure 43.

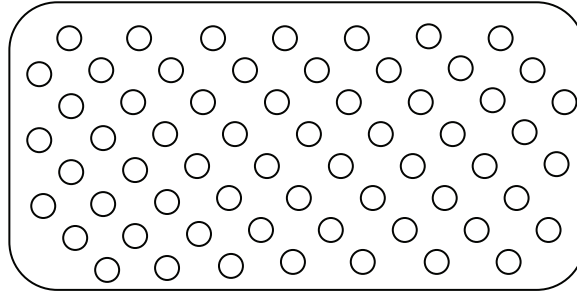


Fig. 43 Masque pour l'évaporation

III.2.1.3 EVAPORATION

L'évaporation des métaux s'effectue au sein du laboratoire avec un banc d'évaporation à effet de joule (figure 44) Edwards 306, sous un vide de 10^{-6} millibars l'épaisseur du métal est contrôlée à 0,1 nanomètre.

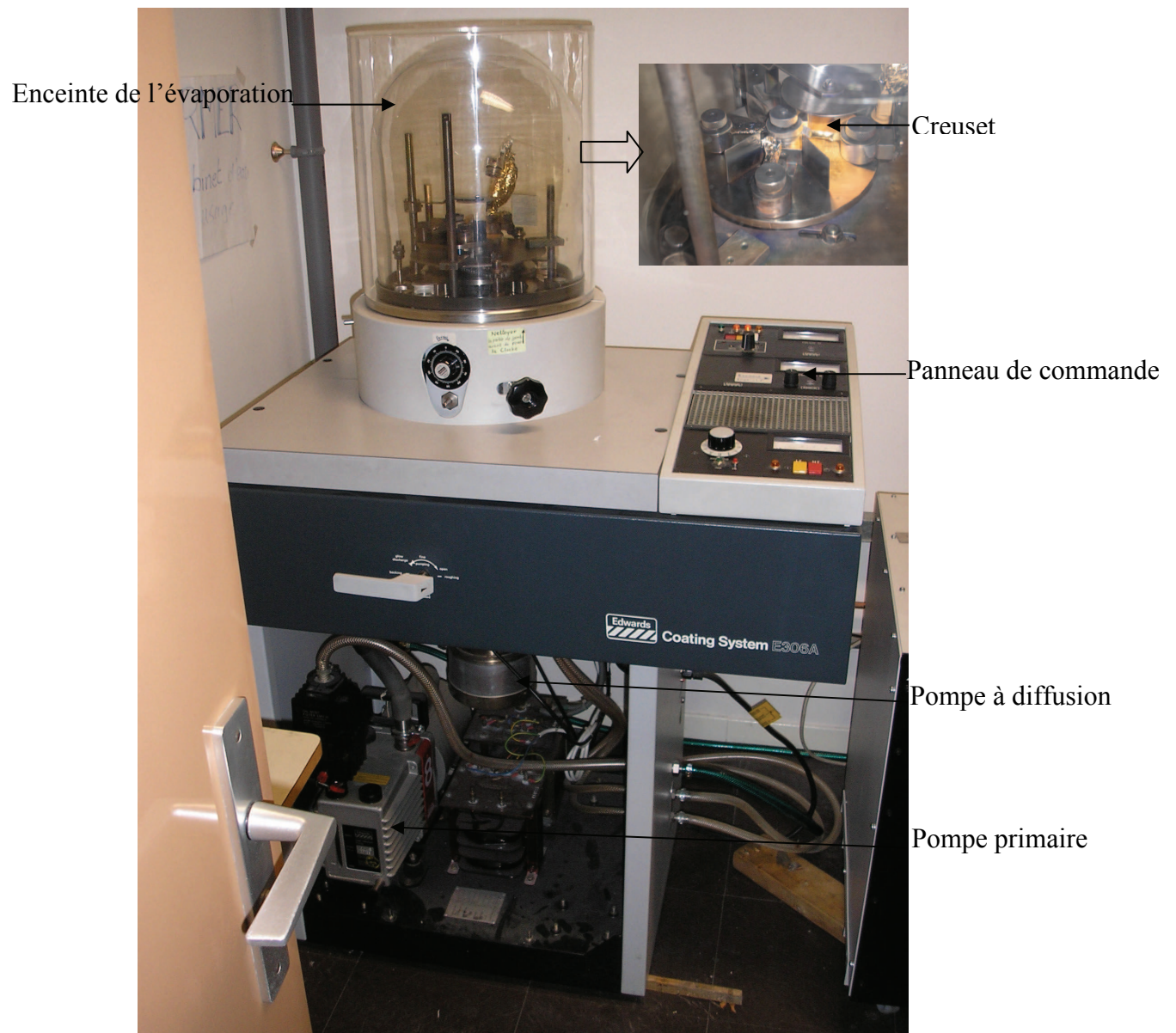


Fig. 44 Banc d'évaporation à effet de joule (Edwards 306).

Les images microscopique en mode Normaski de contacts d'aluminium et d'or sur du nitrure de gallium, montrent la qualité des contacts et on arrive à voir même les marches de croissance du GaN (Figure 45)

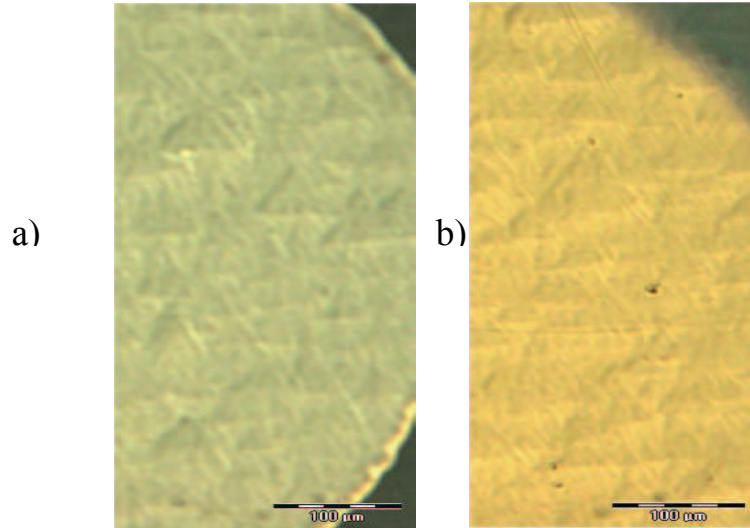


Fig. 45 Image de microscopie en mode Normaski du contact a) d'Aluminium, b) du contact Au.

III.2.1.4 CONTACTS Ti/AL SUR GAN

En collaboration avec l'Institut Jean Lamour de Nancy, nous avons réalisé par lithographie sur une couche de nitrure de gallium dopé silicium sur saphir des contacts ohmiques Ti (20nm à 30nm) / Al (100nm à 120nm) (figure 46), avec un recuit rapide à 900°C pendant 30 seconde, sous atmosphère d'azote.

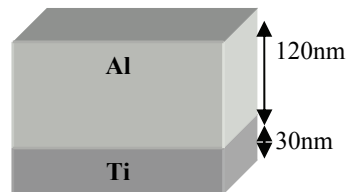


Fig. 46 Contact Ti /Al.

PROCEDE TECHNOLOGIQUE

La réalisation des contacts par lithographie en salle blanche (figure 47), nécessite l'utilisation de masque en verre où sont définis les motifs géométriques désirés, qui seront transférés sur le semi-conducteur en utilisant la résine photosensible. Il existe deux sortes de révélation des motifs géométriques : en résine positive et en résine inversée qui consiste :

- a- Ependage de la résine au moyen d'une tournette suivi d'un recuit sur plaque chauffante.
- b- Insolation UV à travers les motifs définis par le masque, ou fragiliser la résine.
- c- L'échantillon est ensuite placé dans une solution révélatrice.
- d- Métallisation dans un évaporateur (10^{-6} torr) les métaux sont évaporés depuis des creusets chauffés par effet joule. Les épaisseurs sont contrôlées par une balance à quartz.
- e- Lift off : La résine est dissoute pour ne laisser que les contacts métalliques



Fig. 47 Dispositif de lithographie optique au sein du Laboratoire de Physique des matériaux à Nancy.

MASQUE POUR LA LITHOGRAPHIE

Nous avons conçu le masque utilisé pour la réalisation de contact micrométrique (figure 48). Dans cette conception nous avons inclue divers motifs : motif TLM pour la mesure de la résistivité des contacts, motif annulaire afin d'étudier les mécanismes de conduction et des motifs inter-digits pour les photodétecteurs.

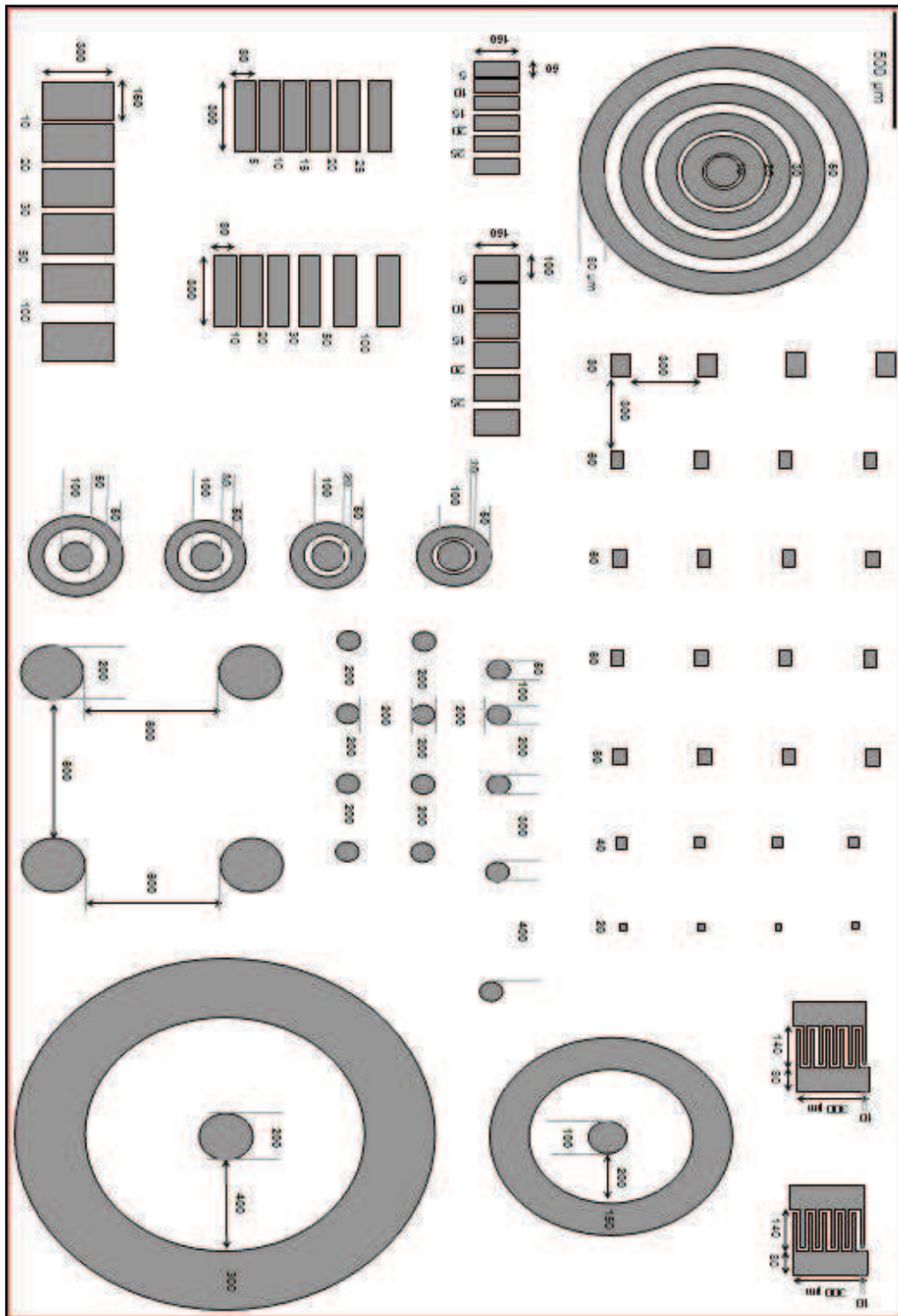


Fig. 48 Masque pour la lithographie.

IMAGE DE MICROSCOPIE EN MODE NORMASKI

Les images des différents contacts par microscope optique (Figure 49) montrent que les différents contacts sont de très bonne qualité, à part quelques dépassements ou chevauchements qui apparaissent sur quelques motifs isolés surtout au niveau des contacts annulaires.

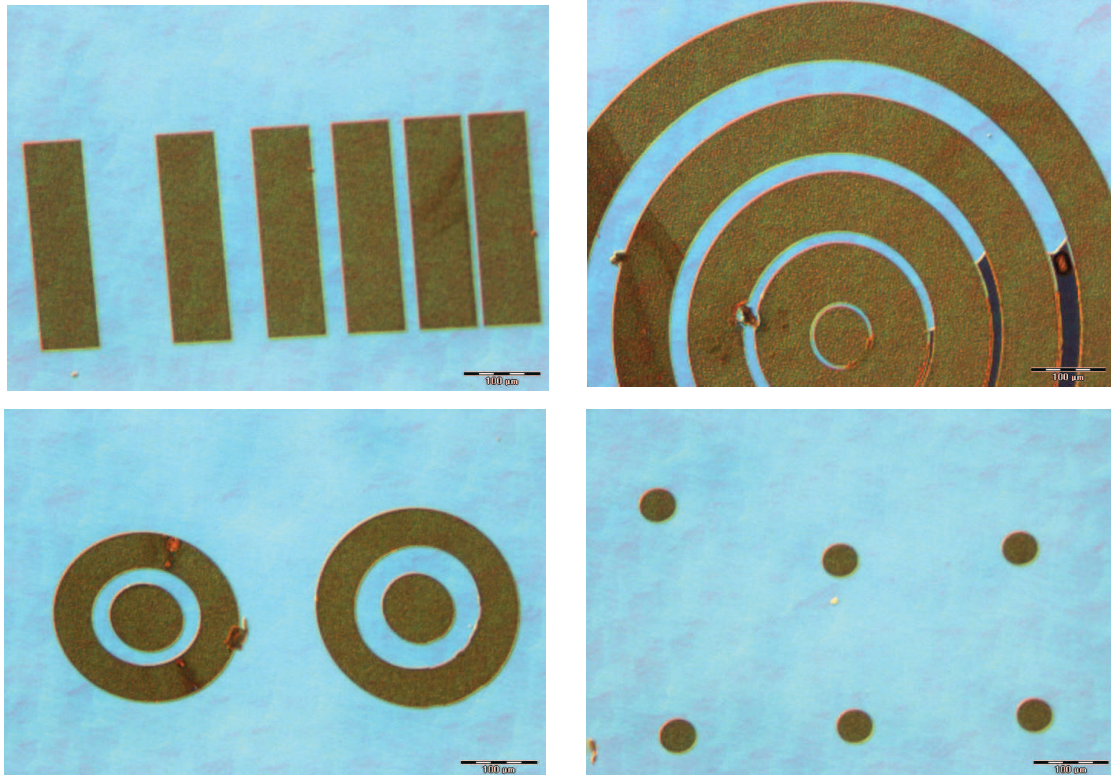


Fig. 49 Image microscope optique des contacts Ti/Al.

CARACTERISTIQUE I (V)

En utilisant la station de mesure (chapitre II) qui permet d'avoir la caractéristique I(V) sur des contacts micrométrique (figure 50), grâce à des pointes très fine de tungstène avec des déplacement très bien contrôlé, avec un système de pompage pour fixer l'échantillon et pour assurer une bonne stabilité des pointes de mesures, et avec une binoculaire pour une meilleure prise de contact.

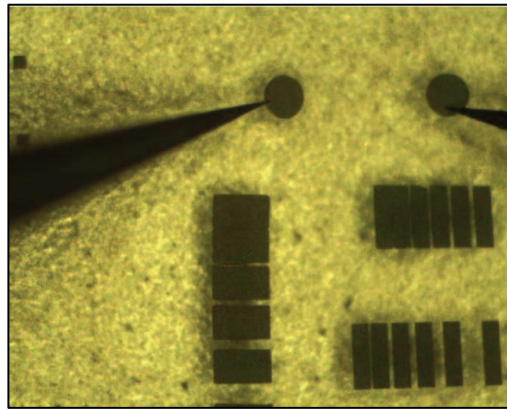
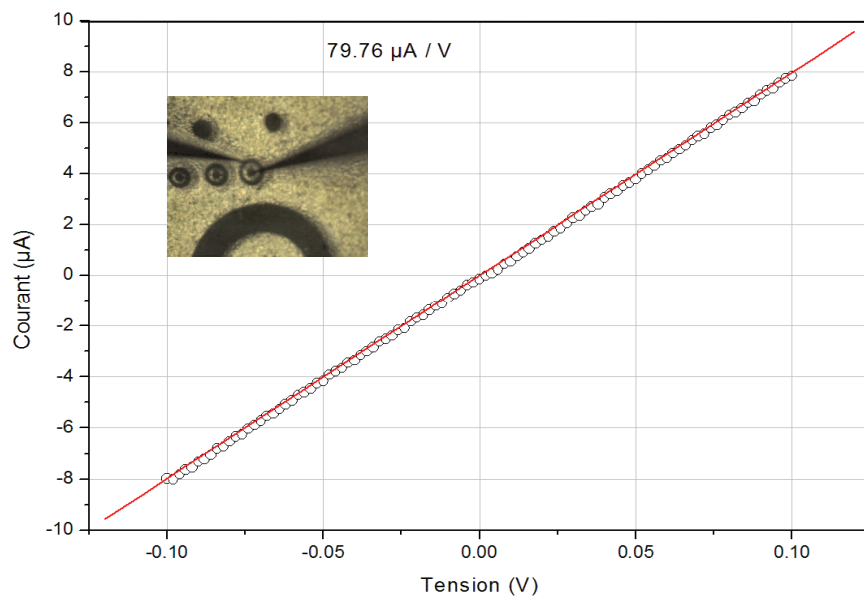


Fig. 50 Image prise par le microscope de la station de mesure.



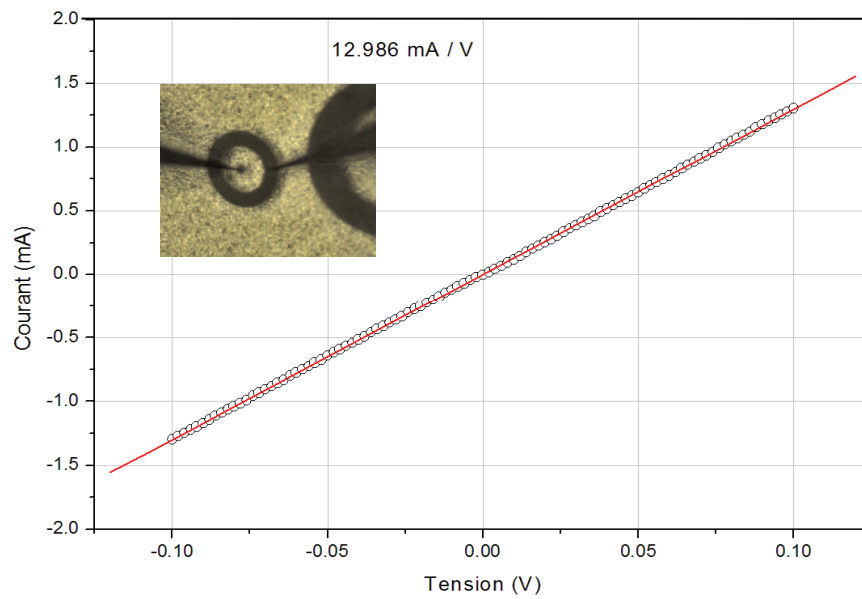


Fig. 51 La caractéristique $I(V)$ entre deux contacts Ti/Al sur GaN dopé Si sur saphir.

A partir de la caractéristique $I(V)$ (figure 51), on vérifie l'ohmicité et la symétrie des différents contacts, les courants obtenus sont de l'ordre de 79.76 mA par volt pour les petits contacts annulaires et 12.986 mA par volt pour les grands motifs annulaires.

Pour mesurer la résistivité des contacts on utilise le motif TLM, les 5 motifs qu'on a réalisé sur le masque ont été étudiés (figure 52), chaque motif comprends 6 plots tout en changeant la taille des contacts et les espacements d'un motif à un autre, on a aussi utilisé le motif annulaire.

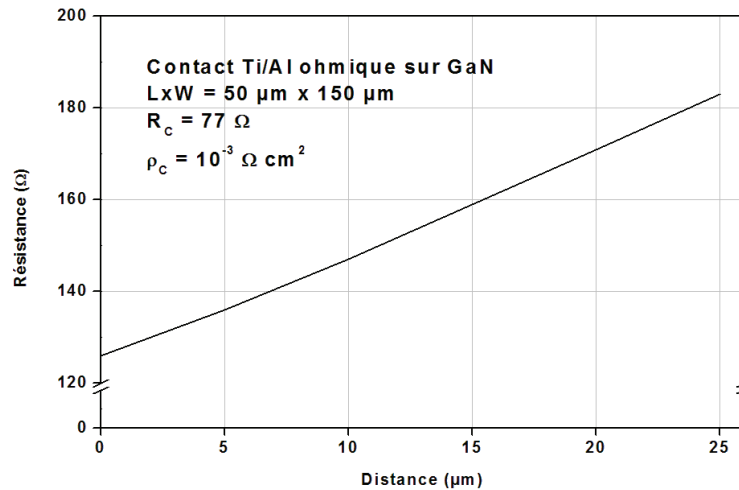


Fig. 52 Mesure TLM réalisée sur des contacts Ti/Al sur GaN dopé silicium sur saphir.

La valeur obtenue de la résistivité du contact est entre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ [Baghdadli, 2007]. Aussi pour l'optimisation des contacts Ti/Al nous avons utilisé les masques des macros contacts, sur une série d'échantillons de GaN dopé silicium sur substrat saphir, nous avons réalisé des contacts de Ti/Al, suivant les deux protocoles de traitement de surface (voir partie III.2.1.1), sur quatre échantillons nous avons adopté le premier protocole c'est-à-dire utilisation du $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) pendant 3 minutes, puis rinçage avec de l'eau désionisée et séchage à l'azote. Après l'évaporation des métaux Ti(15nm)/Al(110nm), les contacts sont recuits à différentes températures sous atmosphère d'azote, grâce à un four à étuve au sein du laboratoire. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple (figure 53).

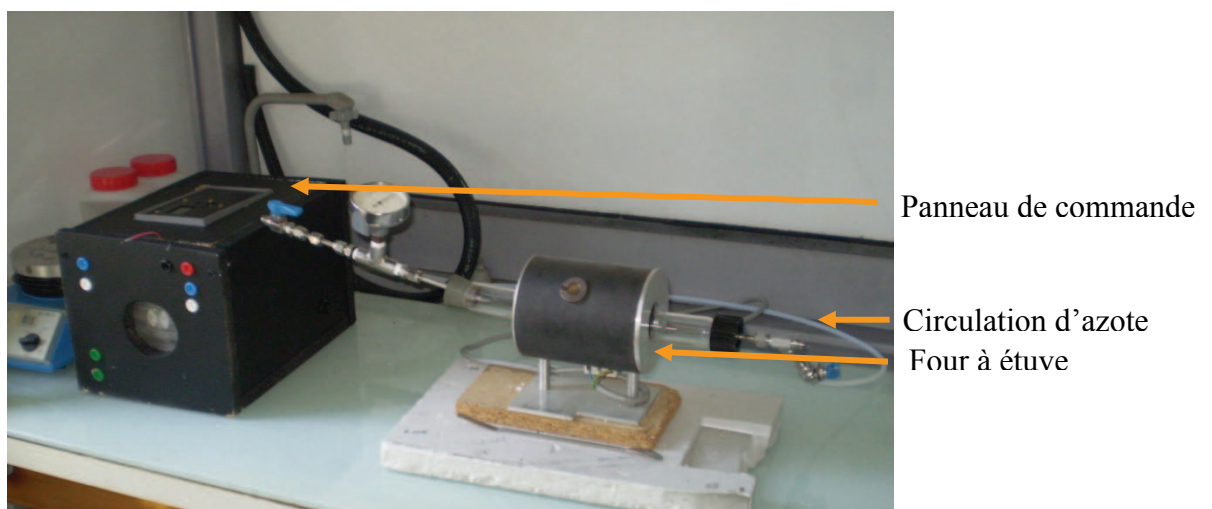


Fig. 53 Four à étuve

Le premier échantillon recuit 300°C, le deuxième échantillon recuit à 400°C, le troisième échantillon à 500°C, puis le quatrième échantillon à 600°C, pendant la même durée 15 minutes.

La caractéristique densité de courant-tension (Figure 54) montre que sans traitement ni recuit les contacts ne sont pas ohmiques et pas symétriques, avec le recuit des contacts à 300°C, ils deviennent plus ohmiques et plus on augmente la température la densité de courant augmente pour le recuit à 400°C et à 500°C mais par contre à 600°C les contacts ne sont plus ohmiques il y'a une dégradation totale des contacts et la densité de courant obtenue pour les contacts recuit à 400°C et 500°C reste comparable à la densité de courant obtenue avec les contacts Ti/Al réalisés par lithographie avec un recuit rapide, aussi les mesures réalisées sur les mêmes cellules donnent les mêmes densités de courant donc une bonne reproductibilité du procédé. La température caractéristique de ce procédé est de 450°C. Nous avons mis en œuvre un procédé basse température, moins contraignant que les procédés haut température.

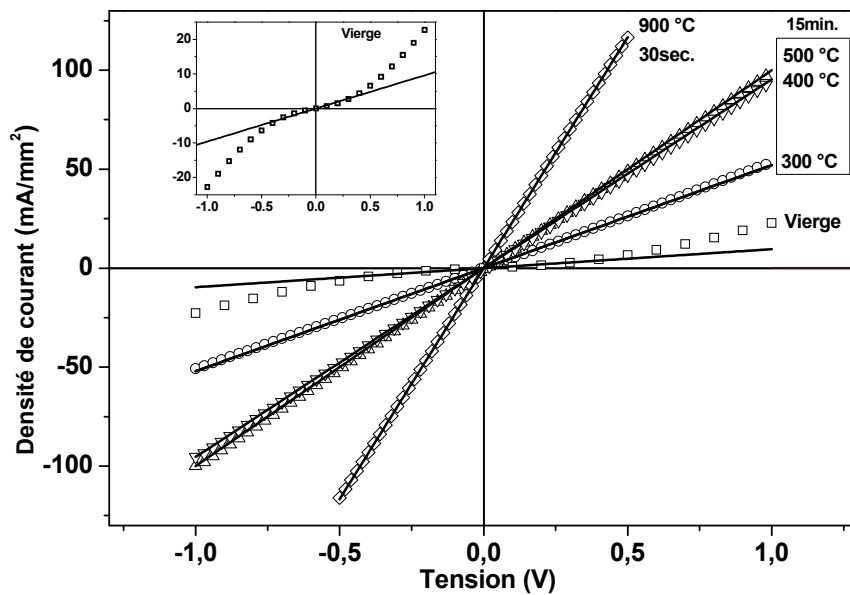


Fig. 54 La caractéristique $J(V)$ entre deux contacts métaux Ti(15nm)/Al(110nm) sur GaN dopé Si sur saphir, pour différentes températures de recuit, selon le premier protocole et comparaison avec la caractéristique densité de courant-tension des contacts réalisés par lithographie et recuit rapide.

Selon les résultats obtenus pour la deuxième série d'échantillons nous avons adopté le deuxième protocole qui consiste à utiliser de l'eau régale pendant 15 minutes et le recuit des contacts Ti(15nm)/Al(110nm) à 380°C, 460°C et 540°C sous atmosphère d'azote.

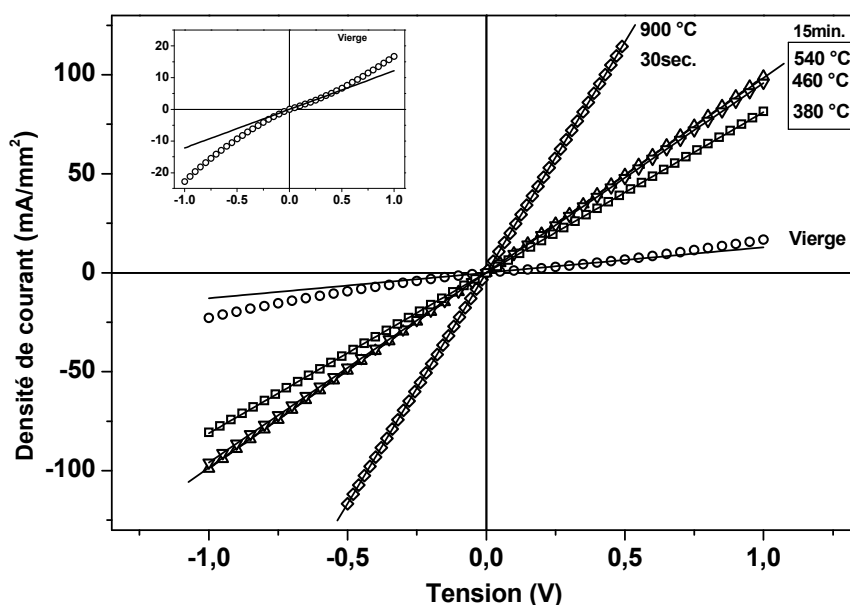


Fig. 55 La caractéristique $J(V)$ entre deux contacts Ti(15nm)/Al(110nm) sur GaN dopé Si sur saphir pour différentes températures de recuit, selon le deuxième protocole, et comparaison avec la caractéristique densité de courant-tension des contacts réalisés par lithographie et recuit rapide.

Pour le deuxième protocole on retrouve l'ohmicité des contacts après le recuit à 460°C et 540°C, et la densité de courant ainsi obtenue reste proche à la densité de courant obtenue avec les contacts Ti/Al réalisés par lithographie avec un recuit rapide. Au delà de la température de recuit de 540°C, les contacts se dégradent. Pour le recuit à 380°C, on a une diminution du niveau de la densité de courant (Figure 55). La température caractéristique de ce second protocole est de 500°C, elle est supérieure à celle obtenue pour le premier protocole. A une certaine température on l'inter-diffusion de l'aluminium et le titane, alors on a formation du binaire TiN, et apparition d'une couche fortement dopé N. Au-delà d'une certaine durée cette inter-diffusion dégrade le contact.

Aussi, grâce à des contacts d'aluminium avec une épaisseur de 100 nanomètre de forme circulaire de 0,7 de diamètre sans recuit nous avons pu obtenir des contacts ohmiques sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir en suivant le premier protocole, la caractéristique densité de courant-tension montre (Figure 56) qu'on a obtenu une bonne linéarité et symétrie, mais la valeur de la densité de courant est plus faible (3.48 mA/mm² pour à 0.1 volt) par

rapport à celle obtenue avec des contacts ohmiques Ti(15nm)/Al(110nm) (23,35 mA/mm² pour à 0,1 volt) réalisés sur la même couche semi-conductrice de GaN dopé silicium sur saphir.

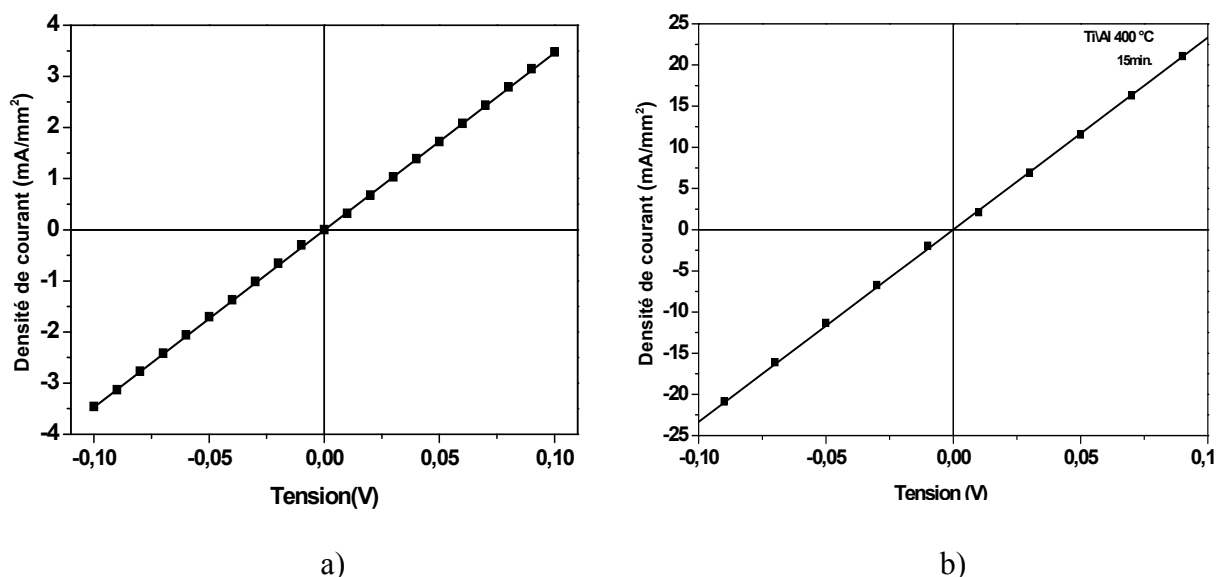


Fig. 56 La caractéristique densité de courant-tension

a) entre deux contacts d'Aluminium sans recuit.

b) entre deux contacts Ti/Al avec un recuit à 400°C pendant 15 minutes.

III.2.1 OPTIMISATION DES CONTACTS SCHOTTKY

III.2.1.1 CONTACTS SCHOTTKY DE PLATINE

Le platine est le métal le plus utilisé pour les contacts Schottky, ainsi que l'or, leurs travaux de sortie sont de 5.65 et 5.51 respectivement, reporté par Michaelso *et al.* [Michaelso, 1995]. Dans le cadre de la collaboration avec l'Institut Jean Lamour de Nancy, nous avons réalisé sur une couche de nitrure de gallium dopée silicium sur saphir, par lithographie des contacts de platine avec le même masque utilisé pour les contacts ohmiques Ti/Al. L'épaisseur des contacts de platine est de 100 nanomètres (Figure 57).

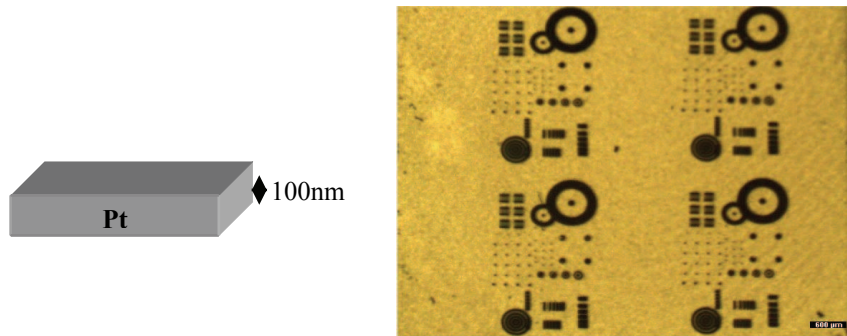


Fig. 57 image microscope optique des contacts de Platine sur une couche de nitrure de gallium dopée silicium sur saphir.

La caractéristique courant-tension entre les contacts de platines, sur une couche de GaN dopé silicium, montre (la figure 58) que aussi bien pour les contacts inter digits que pour le reste des contacts on a un bon redressement, et on a trouvé une reproductibilité sur tous les contacts.

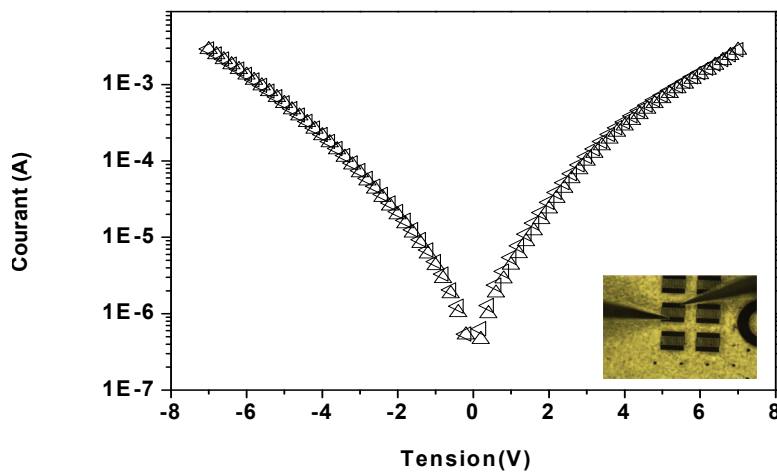


Fig. 58 La caractéristique courant –tension entre deux contacts de platine sur GaN dopé Si sur saphir.

III.2.1.1 CONTACTS SCHOTTKY D'OR

Une large bibliographie révèle l'étude des contacts d'or sur du nitrure de gallium dopé N, déterminant la hauteur de la barrière Schottky ^{[Hake, 1993] [Akkal, 2004]}, et une étude très large

sur l'épaisseur et le recuit de ces derniers a été réalisée par Wang *et al.* [Wang, 2005], les contacts d'or ont été élaboré au sein du laboratoire grâce au banc d'évaporation par effet joule, de forme circulaire de 0.7 mm de diamètre. Le contact ohmique a été réalisé en utilisant de l'aluminium, la caractéristique courant-tension ainsi mesurée (figure 59) nous a permis d'identifier les différents mécanismes de conduction à partir de l'approche théorique présentée dans le chapitre II, on a trouvé un bon redressement avec un facteur d'idéalité entre 1.5 et 2.

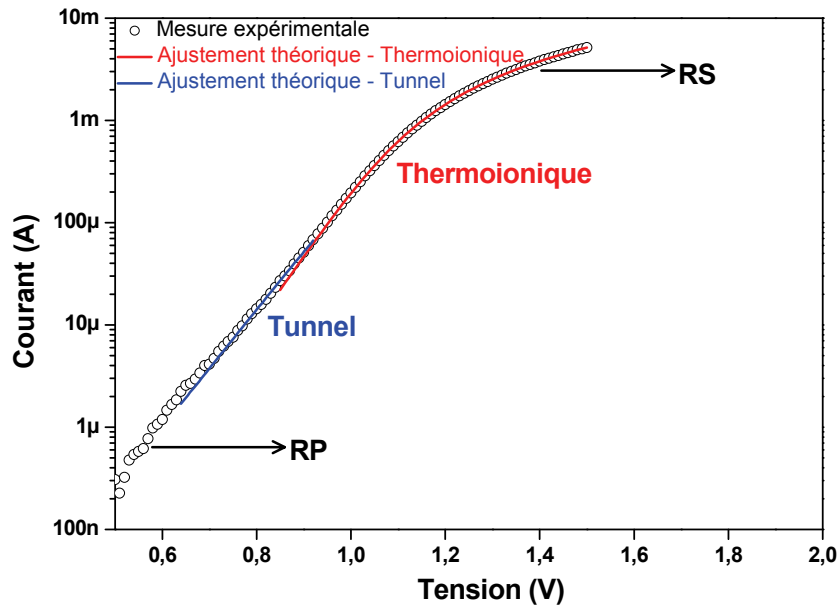


Fig. 59 Caractéristique courant-tension entre un contact Schottky d'or et un contact d'aluminium sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir en coplanaire.

III.3 APPLICATION AU $B_xGa_{(1-x)}N$

A partir de l'optimisation des contacts sur le GaN, on adopté le même protocole pour réaliser des contacts ohmiques et des contacts Schottky sur du BGaN sur AlN sur saphir. Puisque la concentration des porteurs de charges diminue avec l'incorporation du bore qui devient de $2.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ pour l'échantillon dont la fraction de bore est de $x=1,75$, il n'est pratiquement pas dopé par conséquent impossible d'avoir un contact Schottky sur ce dernier l'étude sera consacrée à l'échantillon avec $x=1,57\%$ de fraction de bore.

Après le traitement de surface de l'échantillon (protocole 1), on dépose par évaporation des contacts circulaires (1mm de diamètre) ohmique Ti (10nm) /Al(100nm) suivi d'un recuit sous atmosphère d'azote à une température de 500°C pour une durée de 30 à 60

minutes, ensuite et des contacts Schottky en utilisant l'or sont déposés, sans recuit de 100 nanomètre d'épaisseur et de même diamètre que les contacts ohmiques (Figure 60).

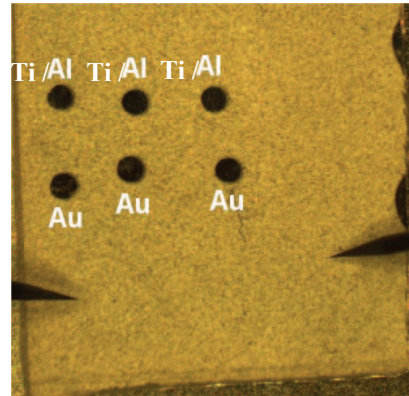


Fig. 60 Image au microscope des contacts Ti/Al et d'Au sur BGaN sur AlN sur saphir avec une fraction de bore en phase solide de 1,57%.

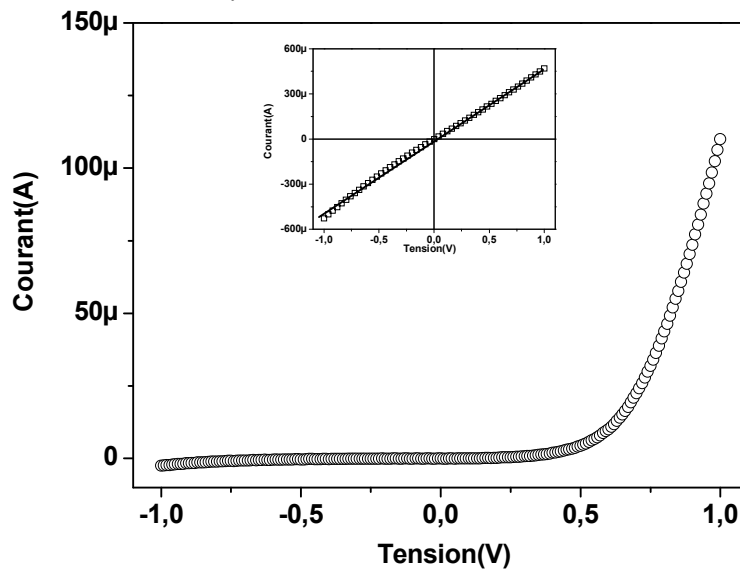


Fig. 61 Caractéristique courant-tension entre contact d'aluminium et contact d'or sur BGaN sur AlN sur saphir avec une fraction de bore en phase solide de 1,57% en coplanaire.

La figure 61 montre la caractéristique courant-tension de la diode Schottky Au/BGaN et du contact ohmique Al/Ti/BGaN et montre un excellent facteur d'idéalité ce qui rend l'utilisation du BGaN prometteur pour les applications en microélectronique et optoélectronique [Baghdadli, 2009].

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté l'optimisation de contacts ohmiques sur GaN dopé N, qui a permis la réalisation de dispositifs métal/semi-conducteur pour les caractérisations électriques. L'excellente ohmicité de ces dispositifs, caractérisée par la méthode TLM, a été obtenue grâce à des étapes de traitement de surface avant l'évaporation des métaux, et un recuit après l'évaporation. Ce procédé a été adopté pour le cas d'une couche de BGeN qui a donné un bon facteur d'idéalité.

Bibliographie: Chapitre III

[Amano, 1989]

H.Amano, M.Kito, K.Hiramatsu and I.Akasaki

JPN.J.Appl.Phys.lett.28 L2112,1989.

[Akkal, 2004]

B.Akkal, Z.Benamara, H. Abid, A.Talbi, B.Gruzzo

Materials and Physics 85, 27-31,2004.

[Baghdadli, 2007]

T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Gautier, J. Martin, M. Bouchaour, N. Maloufi, P. Miska B. Benyoucef, A. Ougazzaden

Optimisation des contacts Métal/Semi-conducteur et caractérisation électrique de matériaux grand gap à base de nitrure de gallium. Journal of Electron Devices, Vol. 5, 2007, pp. 101-103.

[Baghdadli, 2009]

T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Gautier, T. Moudakir, B. Benyoucef, and A. Ougazzaden

Electrical and structural characterizations of B GaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy. Phys. Status Solidi C, 1– 4, 2009.

[Braun, 1874]

F. Braun

On the Current Transport in Metal Sulfides (in German) Annal. Phys. Chem. 153,556–563, 1874.

[Berger, 1972]

H.H.Berger

Solide State Electronics, 15, pp 145-158, 1972.

[Dalmasso, 2001]

Mécanisme d'injection et de recombinaisons radiatives et non radiatives dans les diodes électroluminescentes à base de nitrures d'éléments III.

Thèse pour l'obtention de grade de Docteur –Université de Nice Sophia-Antipolis 2007.

[Damilano, 2001]

B.Damilano, thèse de doctorat

Université de Sophia-Antipolis, 2001.

[Foresi, 1993]

J. S. Foresi and T.D. Moustakas

Appl Phys. Lett.62 (22), 2859 (1993).

[Grandjean, 1999]

N.Grandjean, J.Massies, S. Dalmasso, P .Vennégues, L.Siozade, and L.Hirsch

Appl. Phys. Lett. 74, 3616, 1999.

[Hake, 1993]

P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, and N. Sawaki

Schottky barrier on n-type GaN grown by hydride vapor phase epitaxy.

Appl. Phys. Lett. 63 (19), 8 November 1993.

[Jacobs, 2002]

B. Jacobs, M.C.J.C.M. Kramer, E.J. Geluk, F. Karouta
Journal of Crystal Growth 241, 15–18, 2002.

[Kaminska, 1997]

E. Kaminska, A. Piotrowska, M. Gaziewicz, et al.
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 449 , 1055, 1997.

[Lee, 2000]

C.-T. Lee, H.-W. Kao
Appl. Phys. Lett. 76, 2364, 2000.

[Lin, 1994]

M.E. Lin, Z. Ma, F.Y. Huang, Z.F. Fan, L.H. Allen, H. Morkoc
Low resistance ohmic contacts on wide band-gap GaN.
Appl. Phys. Lett. 64, 1003, 1994.

[Lide, 1996]

D.R. Lide
CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th Edition,
CRC Press, Boca Raton, New York, pp. 12–122, 1996.

[Mead, 1969]

C.A. Mead
Physics of Interfaces in Ohmic Contacts to Semiconductors (B. Schwartz, ed.), Electrochem.
Soc., New York, 1969, 3–16.

[Michaelso, 1995]

H.B. Michaelso
in CC, Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., edited by D.R. Lide (CRC, Boca Raton,
FL, (1994-1995), pp. 12-113

[Nakamura, 1993]

S. Nakamura, T. Mukai and M. Snoh
JPN.J. Appl. Phys. Lett. 62, 2390, 1993.

[Nakamura, 1997]

S. Nakamura and G. Fasol
The blue Laser diodes, Springer Berlin, 1997.

[Pankove, 1974]

J.I. Pankove and H.E. Schade
Appl. Phys. Lett. 25, 53, 1974.

[Rajagopal, 2007]

V. Rajagopal Reddy, P. Koteswara Rao, C.K. Ramesh
Annealing effects on structural and electrical properties of Ru/Au on n-GaN Schottky contacts
Materials Science and Engineering B 137, 2007.

[Reeves, 1972]

G.K.Reeves and H.B.Harisson

IEEE Electron Device Letter, EDL-3(5),1972.

[Risch, 2000]

L.Risch et A .S. Barrière

Caractérisations physico-Chimiques des couches minces : Analyse nucléaires

Deuxième école du CNRS sur les nitrures d'éléments III, Edition Leroux Cano, 2000.

[Schottky, 1938]

W. Schottky

Semiconductor Theory of the Blocking Layer (in German)

aturwissenschaften **26**, 843, Dec. 1938.

[Schottky, 1939]

W. Schottky

On the Semiconductor Theory of Blocking and Point Contact Rectifiers (in German),” Z. Phys. **113**, 367–414, July 1939.

[Schottky, 1942]

W. Schottky

Simplified and Expanded Theory of Boundary Layer Rectifiers (in German),” Z. Phys. **118**, 539–592, Feb. 1942.

[Smith, 1996]

L.L. Smith, M.D. Bremser, E.P. Carlson, et al.

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 395, 861, 1996.

[Tan, 2006]

C.K. Tan , A. Abdul Aziz, F.K. Yam

Applied Surface Science 252, 5930–5935,2006.

[Wang, 1996]

L.Wang, M. I. Nathan, T-H. Lim, M. A. Khan and Q. Chen

High barrier height GaN Schottky diodes: Pt/GaN and Pd/GaN

Appl. Phys. Lett. 68 (9), 26 February 1996.

[Wang,2001]

D.-F. Wang, F. Shiwei, C. Lu, et al.

J. Appl. Phys. 89 (11) (2001)6214.

[Wang, 2005]

K. Wang, R.X. Wang, S. Fung, C.D. Beling, X.D. Chen, Y. Huang,S. Li, S.J. Xu, M. Gong.

Film thickness degradation of Au/GaN Schottky contact characteristics

Materiels Science and Engineering B117, 21-25, 2005.

[Wu, 1997]

Y.F. Wu, W.N. Jiang, B.P. Keller, et al.

Solid-State Electron 41, 165,1997.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DU $B_xGa_{(1-x)}N$

INTRODUCTION

Nous avons détaillé et présenté dans le chapitre I, les propriétés structurales et électroniques des nitrures qui les rendent très attractifs pour les applications en micro- et optoélectronique dans la gamme spectrale UV. Les principaux facteurs limitant le développement de ces applications sont le manque de substrats en accord de maille, la présence de dopages résiduels, la difficulté du dopage P et la présence de défauts intrinsèques électriquement actifs. Les substrats utilisés sont généralement le saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et le carbure de silicium (SiC), qui entraîne une densité élevée de défaut dans les couches actives, dû au grand désaccord de maille. Récemment, une équipe japonaise a montré la possibilité d'élaborer le ternaire BGaN en incorporant une faible fraction de bore dans le GaN (jusqu'à 1% de bore) [Kurimoto, 2000] [Takano, 2002]. Au-delà de ce faible pourcentage, la difficulté fondamentale est d'éviter la séparation de phase GaN-BN dans laquelle l'alliage ne se forme plus, des zones riches en bore ou riches en gallium apparaissent dans la couche. Cette séparation de phase dépend de la composition de bore et des conditions de croissance. Notre équipe a réussi à incorporer jusqu'à 4% de bore dans le BGaN sans séparation de phase, ce qui correspond au record mondial à ce jour [Ougazzaden, 2008]. L'élément bore est incorporé graduellement dans le GaN pour obtenir l'alliage BGaN. Il est important de souligner ici que cette croissance a été menée avec des conditions d'épitaxie particulières et originales, notamment la chambre de croissance utilisée est de géométrie en forme de T, il existe seulement quelques réacteurs de ce type dans le monde.

Honda *et al.* [Honda, 2000] ont montré que l'énergie de gap du ternaire BGaN est supérieure à celle du GaN pour une faible composition de bore (jusqu'à 1%), tandis que la masse effective est proche de celle du GaN. Néanmoins, ces résultats uniques, ont été obtenus pour une gamme très réduite de composition de bore et le changement de gap observé est très faible (1.5 nm en longueur d'onde entre le GaN et le BGaN avec 1% de bore). Le nouveau quaternaire BAlGaN, selon les estimations théoriques, pourrait présenter un bon accord de maille sur les substrats de SiC et d'AlN. Les caractéristiques de ces nouveaux alliages, comme prévoit la théorie, sont proches de celles des matériaux InGaN et AlGaN, avec l'avantage de pouvoir atteindre un accord de maille sur les substrats AlN et SiC. Cela rend ces matériaux

particulièrement prometteurs pour les dispositifs émettant dans l'UV, ainsi que les photodétecteurs. Dans le cadre de ce travail, nous avons montré qu'une faible incorporation de bore permet de modifier et de contrôler les propriétés électriques, notamment la résistivité, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications micro- et optoélectroniques (HEMTs, photodétecteurs, ...). Ce chapitre détaille les résultats de l'étude des propriétés structurales et électroniques de ce ternaire $B_xGa_{(1-x)}N$ en fonction notamment de la composition x de bore.

IV.1 PROPRIETES STRUCTURALES DU $B_xGa_{(1-x)}N$

L'étude de l'incorporation du bore a été effectuée dans un premier temps sur un substrat de GaN épais ($3.5\mu m$) sur saphir (0001), commercialisé par la société Lumilog. L'utilisation de ce template GaN permet d'avoir un bon accord de maille afin d'optimiser les conditions de croissance de BGaN. Néanmoins ces substrats de GaN sont dopés (intentionnellement ou non), ne permettent donc pas d'étudier les propriétés électriques de la couche de BGaN seule.

Dans un deuxième temps, les couches de BGaN ont été élaborées sur un substrat d'AlN sur saphir. L'AlN utilisé présente un très grand contraste électrique et optique (l'AlN est isolant et transparent dans la gamme de longueurs utile), nous avons pu mener toutes les études électriques et optiques du BGaN épitaxié sur AlN.

Les couches de BGaN épitaxiées sur des templates AlN sur saphir ont des épaisseurs entre 635nm et 690nm, mesurées de façon précise grâce à la spectroscopie de transmission, qui a fait l'objet du paragraphe II.2.1. La composition de bore varie de 0% (GaN) à 2%. La composition en phase solide x est déterminée par les mesures en diffraction de rayons haute résolution (HR-XRD). A partir des spectres XRD, on calcule la composition de bore en phase solide en utilisant la Loi de Vegard (cf. chapitre I, paragraphe I-4). Les templates d'AlN ont été fournis par le laboratoire du Professeur Russel Dupuis à Georgia Tech Atlanta.

En partant des conditions de croissance du GaN, on incorpore l'élément bore dans la matrice de GaN pour former l'alliage BGaN. La composition de bore en phase solide est fixée par le précurseur TEB/ III, qui représente la proportion du débit molaire du TriEthylBore (TEB) dans le débit molaire total des éléments III dans la phase vapeur (relation 36).

$$\frac{TEB}{III} = \frac{TEB}{TEB + TMG} \quad (36)$$

Dans cette étude, nous présentons les résultats d'une série typique d'échantillons de BGaN, dont les conditions de croissance sont reportées dans le tableau 6.

TEB/III	Composition de bore (%)	Epaisseur	Pression
0%	0	(650 ± 20) nm	100 torr
0,5%	0,3	(660 ± 20) nm	100 torr
2%	1,34	(670 ± 20) nm	100 torr
3%	1,57	(635 ± 20) nm	100 torr
4%	1,75	(690 ± 20) nm	100 torr

Tab. 6 Conditions de croissance d'une série d'échantillons de BGaN sur pseudo-substrat d'AlN sur saphir.

L'épaisseur de ces couches de BGaN étant relativement grande, et compte tenu du désaccord de maille entre les couches et le substrat (environ 2,5%), on fait l'hypothèse que les couches de BGaN sont complètement relaxées sur AlN. Cette hypothèse est confirmée par les mesures HR-XRD dans l'espace réciproque. Cette hypothèse, confirmée expérimentalement, nous permet d'appliquer la Loi de Vegard afin de déterminer précisément la composition de bore en phase solide dans le BGaN.

La figure 62 présente les spectres symétriques HR-XRD (« rocking curve », orientation 0001) de cette série d'échantillons de BGaN sur AlN. Deux pics sont présents : celui du substrat AlN vers 18° et celui du BGaN vers 17.3° . Le pic de BGaN se décale vers celui de l'AlN, lorsque la composition de bore augmente. Cela montre d'une part, que l'incorporation du bore permet de se rapprocher de l'accord de maille, et que d'autre part la composition de bore en phase solide est à peu près proportionnelle au rapport des précurseurs en phase vapeur (figure 63).

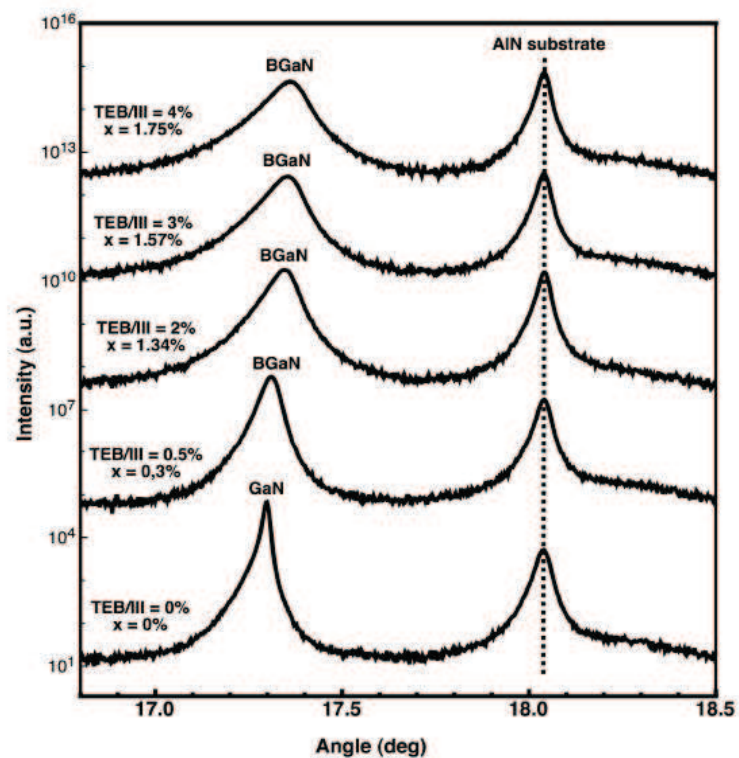


Fig. 62 Spectre de diffraction des rayons X de films de BGaN épitaxiés sur pseudo substrat d'AlN.

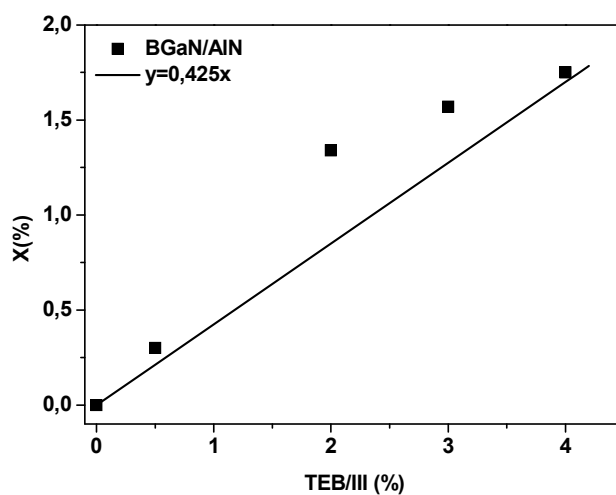


Fig. 63 Le coefficient d'incorporation du bore en phase solide pour la croissance du BGaN sur AlN.

La figure 64 présente les images obtenues en microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy - AFM) des échantillons de la série précédente. Ces résultats montrent que la rugosité des couches diminue lorsque la composition de bore augmente, ce qui est cohérent avec les résultats de la diffraction de rayons, puisque celle-ci a montré que l'incorporation du bore permet de se rapprocher de l'accord de maille sur AlN.

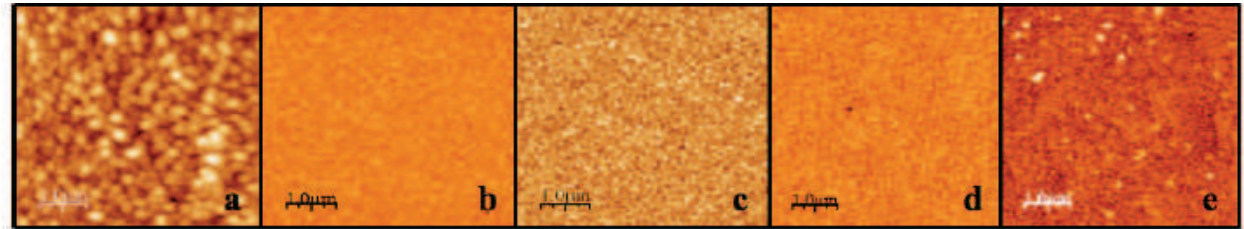


Fig. 64 Image AFM $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de $B\text{Ga}N$ pour une composition en phase vapeur TEB/III variant de 0% (a) à 4% (d).

D'autres études morphologiques et structurales ont été menées sur les couches de $B\text{Ga}N$, et notamment le SIMS qui a montré que l'alliage $B\text{Ga}N$ est formé sans séparation de phase pour une composition en phase solide jusqu'à 1.75%.

IV.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES DU $B_x\text{Ga}_{(1-x)}N$

Les caractérisations morphologiques et structurales ayant montré que les couches de $B\text{Ga}N$ élaborées ne présentent pas de séparations de phase. Ils sont de qualité cristalline satisfaisante, nous avons mené une étude complète des propriétés électriques de ces couches à la fois élaborées sur substrat GaN et sur template AlN.

IV.2.1 $B_x\text{Ga}_{(1-x)}N$ ELABORE SUR GAN

Des séries de $B\text{Ga}N$ sur template GaN ont été élaborées (schématisées par la figure 65 ci-contre), afin d'optimiser les conditions de croissance sur un substrat proche en terme d'accord de maille. Nous avons utilisé les méthodes de caractérisation présentées dans le chapitre II, à savoir notamment le Van der Pauw / Effet Hall, la méthode des quatre pointes et les caractéristiques courant-tension pour

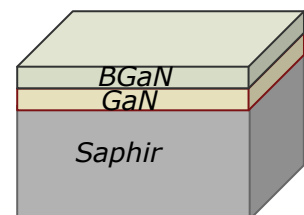


Fig. 65 $B\text{Ga}N$ épitaxiée sur template GaN.

étudier ces couches. Le substrat de GaN étant dopé, il contribue aux caractéristiques relevées.

Caractéristiques courant-tension

La figure 66 montre à titre d'exemple les caractéristique courant-tension entre deux contacts ohmiques coplanaires sur une couche de BGaN, élaborée sur un template de GaN dopé N, avec une composition de bore de l'ordre de 1%, et sur le template GaN dopé N.

A tension égale, le courant pour le BGaN/GaN est plus faible que celui du template GaN. Étant donné que la couche de GaN est beaucoup plus épaisse que celle de BGaN (autour de $4\mu\text{m}$ contre $0.6\mu\text{m}$), la variation du courant observée montre que la couche de BGaN est beaucoup plus résistive que le GaN.

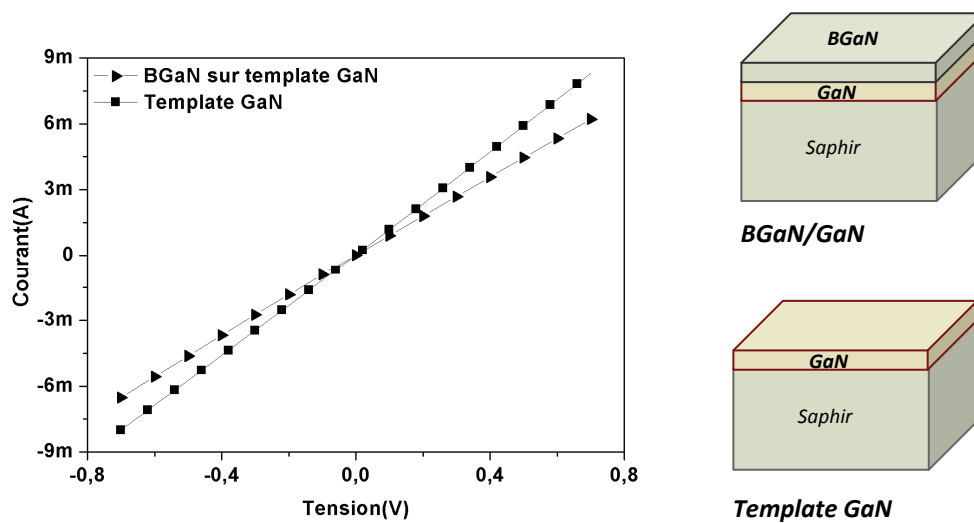


Fig. 66 caractéristique courant-tension appliquée entre deux contacts d'indium sur une couche de BGaN épitaxiée sur un template GaN et sur un template GaN.

Van der Pauw / Effet Hall

Pour quantifier la résistivité du BGaN sur substrat GaN, nous avons effectué des mesures par la méthode Van der Pauw (cf. chapitre II pour les détails concernant cette méthode). Dans le cas classique où on a une couche semi-conductrice sur une couche isolante, le calcul s'effectue comme illustré dans le chapitre II. Mais dans le cas présent où on a une couche de BGaN sur un substrat de GaN dopé N, on doit utiliser un modèle spécifique tenant compte de ce substrat semi-conducteur. Nous avons implémenté un modèle développé par R. A. Stradling *et al.*^[Stradling, 1991], qui prend en compte de deux couches ayant des paramètres de transport différents. Ce modèle avait été appliqué aux matériaux III-V classiques, et nous l'avons utilisé pour la première fois à notre connaissance aux nitrures III-N. Dans ce modèle à

deux couches, les expressions de la concentration surfacique de porteurs et celle de la mobilité apparentes sont données par les équations 37 et 38.

$$n_t = \frac{(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2 + (\mu_1\mu_2)^2(n_1 + n_2)^2 B^2}{n_1\mu_1^2 + n_2\mu_2^2 + (\mu_1\mu_2)^2(n_1 + n_2)B^2} \quad (37)$$

Et

$$\mu_t = \frac{n_1\mu_1 + n_2\mu_2}{n_t} \quad (38)$$

Avec :

n_t : concentration de porteurs apparente (mesurée par Van der Pauw/ Effet Hall).

μ_t : mobilité apparente (mesurée par Van der Pauw/ Effet Hall).

n_1 : concentration de porteurs dans la couche épitaxiée de BGaN.

n_2 : concentration de porteurs dans le substrat de GaN.

μ_1 : mobilité des porteurs dans la couche épitaxiée de BGaN.

μ_2 : mobilité des porteurs dans le substrat de GaN.

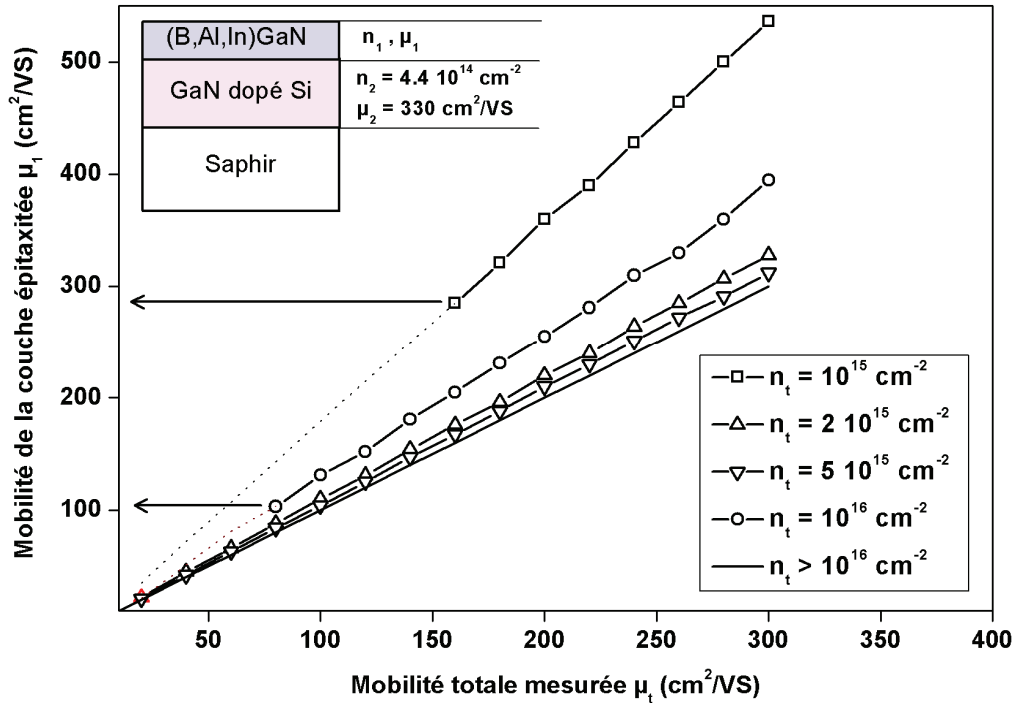


Fig. 67 Evolution de la mobilité de la couche épitaxiée (déduite des calculs en appliquant le modèle deux couches) en fonction de la mobilité totale mesurée. Les flèches indiquent la limite basse du domaine d'application du modèle deux couches.

Ce modèle fait un certain nombre d'hypothèses qui restreignent son domaine d'application. Pour illustrer cela, nous l'avons appliqué à un cas typique représentant nos échantillons : une couche d'alliage (BGaN par exemple) épitaxiée sur un template de GaN dopé N, et nous avons calculé les paramètres de la couche épitaxiée, connaissant ceux du substrat de GaN et mesurant les paramètres globaux (des deux couches). Ces simulations, illustrées dans la figure 67, montrent que le domaine d'application du modèle se réduit lorsque la couche épitaxiée est moins conductrice que le substrat de GaN. A titre d'exemple, pour appliquer ce modèle à une couche de BGaN ou d'AlGaN dont on estime la concentration surfacique de porteurs à 10^{15} cm^{-2} , il faudrait que sa mobilité soit supérieure à $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ces limites étant très restrictives en ce qui concerne le BGaN, dont on sait qu'il est plus résistif que le GaN, d'après les mesures courant-tension, il nous a fallu élaborer et étudier les couches de BGaN sur un substrat semi-isolant, le nitrure d'aluminium (AlN). Néanmoins, dans d'autres cas ce modèle peut s'avérer intéressant pour estimer les paramètres de transport de couches plus ou moins conductrices.

IV.2.2 $B_xGa_{(1-x)}N$ élaboré sur substrat d'AlN

Comme indiqué précédemment, l'étude des propriétés de transport du BGaN, par la méthode de Van der Pauw/Effet Hall, ne peut se faire de façon rigoureuse que si ce dernier est épitaxié sur un substrat semi-isolant ou isolant. Le choix de l'AlN comme substrat pour le BGaN est « naturel » : il est très résistif ($\rho > 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) et l'incorporation du bore peut permettre l'accord de maille. En outre, l'AlN est transparent dans la gamme spectrale utile, rendant les mesures optiques possibles.

Les couches de BGaN présentées ici ont été élaborées sur des templates d'AlN/Saphir. La couche d'AlN avait une épaisseur typique de 600 nm (mesurée en spectroscopie de transmission). Les paramètres électriques des templates AlN/Saphir ont été mesurés, avec notamment une résistivité $> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Les couches de BGaN/AlN ont été étudiées en utilisant la technique Van der Pauw/ Hall et les relevés courant-tension en fonction de la température, en plus des caractérisations morphologiques et structurales présentées dans le paragraphe précédent IV.1.

Résultats

La première étape, avant les caractérisations électriques, est la réalisation des contacts ohmiques, particulièrement délicate pour les nitrures. Cette étape fait partie du procédé technologique de réalisation des contacts (ohmiques ou Schottky) qui est détaillée dans le chapitre III. L'ohmicité des contacts est vérifiée en relevant les caractéristiques courant-tension ou tension-courant entre les contacts pris deux à deux. Les caractéristiques courant-tension sont souvent relevés en premier, car elles permettent en outre de choisir la plage de courant pour la mesure Van der Pauw / Effet Hall. Ensuite, lors de cette dernière mesure, les tensions sont mesurées en fonction du courant injecté. On vérifie ainsi de façon continue la qualité des contacts. La figure 68 montre une caractéristique courant-tension d'une couche de BGaN, dont l'ohmicité est excellente (le courant dans ce cas n'est limité que par la couche de BGaN), tandis que le figure 69 montre les caractéristiques tension-courant entre les contacts pris deux à deux dans le cas d'un échantillon BGaN/AlN de forme rectangulaire.

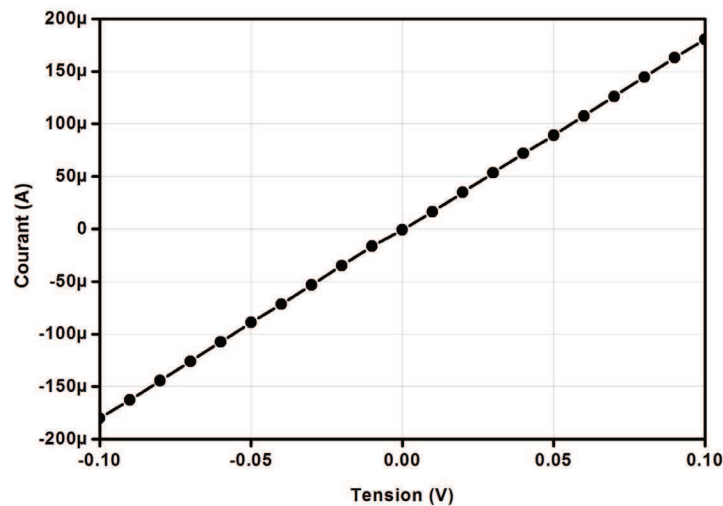


Fig. 68 Caractéristique courant-tension entre deux contacts métalliques sur une couche BGaN avec 0.3% de bore épitaxiée sur AlN sur Saphir.

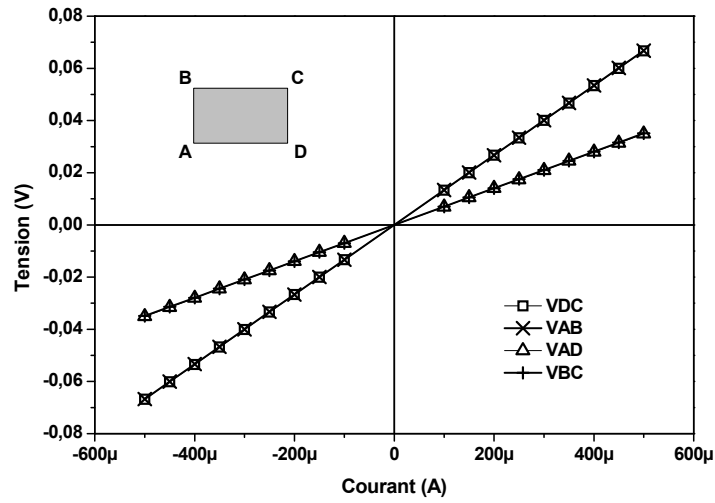


Fig. 69 Caractéristique tension-courant d'une couche de BGaN avec composition de bore en phase solide de 0.3%.

La figure 70 montre la mesure Hall pour la même couche de BGaN, avec 0.3% de bore en phase solide, en fonction du courant injecté et pour les deux diagonales de l'échantillon rectangulaire. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre II, cette tension comprend des tensions d'offset d'origine thermoélectrique ou autre. Ces tensions d'offset sont d'autant plus importantes que la couche est dopée. Grâce à notre protocole expérimental, on élimine ces tensions d'offset et on extrait la tension Hall.

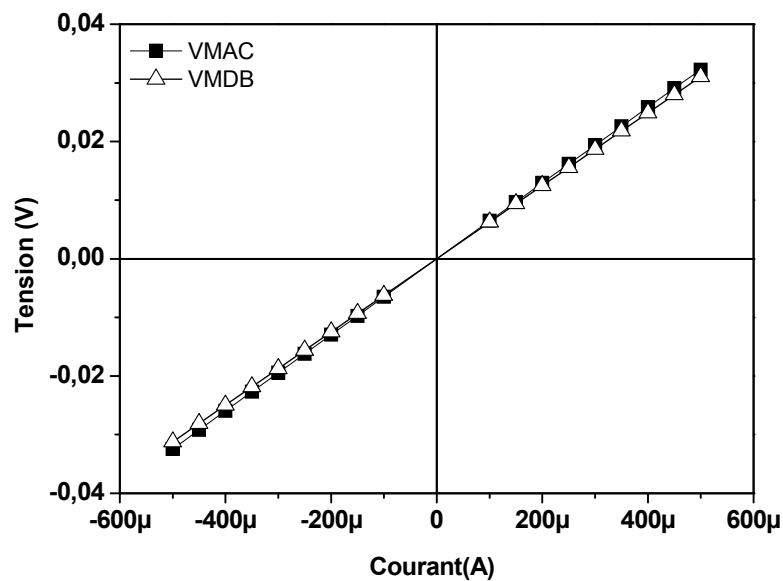


Fig. 70 Variation de la tension Hall en fonction du courant pour une de BGaN avec une concentration de bore en phase solide de 0.3%.

Les figures 71 et 72 montrent la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs respectivement en fonction du courant injecté pour la même couche de BGN ($x=0.3\%$). Ces paramètres de transport sont intrinsèques à la couche, et ne doivent pas dépendre du courant si les conditions de la mesure sont respectées (limitation du courant injecté, qualité des contacts, etc.). Dans toutes nos mesures, ces paramètres étaient à peu près constants en fonction des conditions expérimentales (courant injecté et contacts).

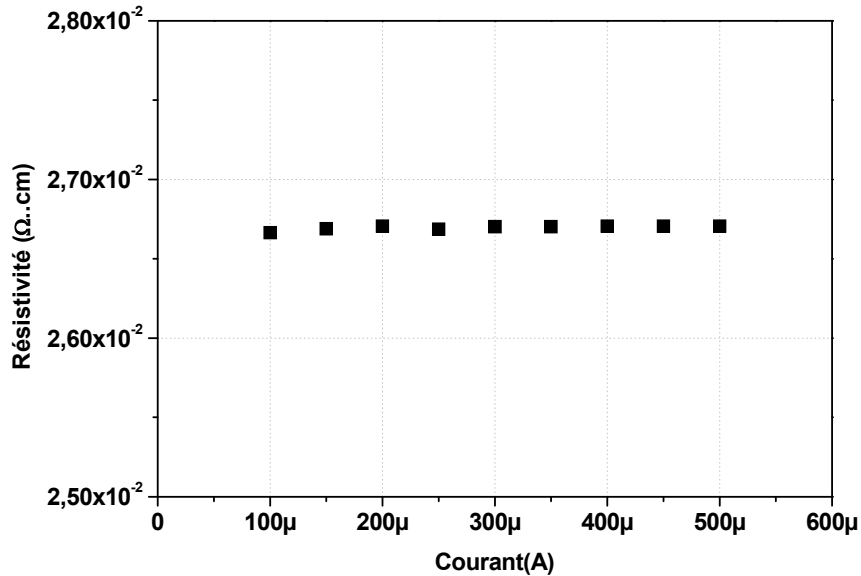


Fig. 71 La résistivité en fonction du courant injecté pour l'échantillon de $B_xGa_{1-x}N$ avec une concentration $x=0.3\%$ de bore.

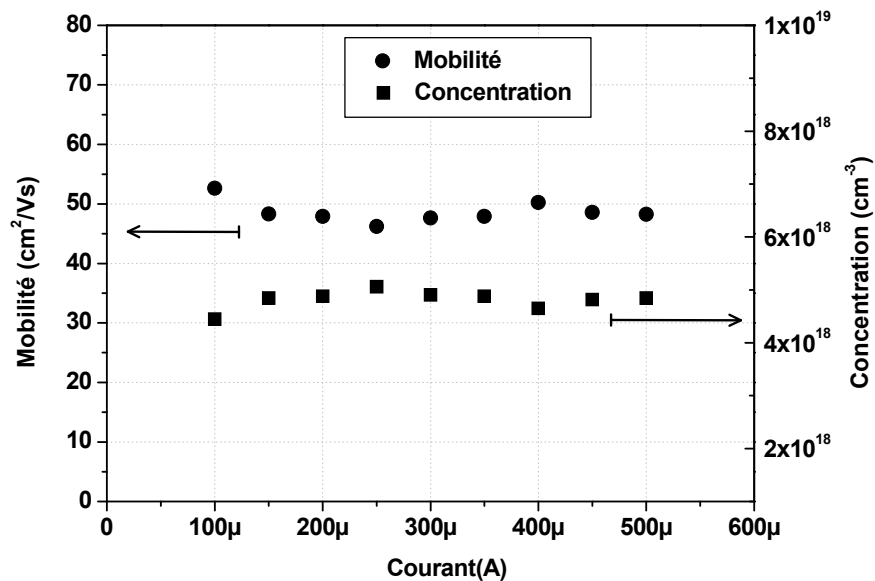


Fig. 72 La mobilité et de la concentration des porteurs libres en fonction du courant injecté pour l'échantillon de $B_xGa_{1-x}N$ avec une concentration $x=0.3\%$ de bore.

La figure 73 montre les résultats de la caractérisation électrique d'une série d'échantillons de BGaN sur AlN/saphir, avec différentes compositions de bore, dont les caractéristiques sont données dans le tableau 6. Ces mesures montrent une augmentation drastique de la résistivité (de $3.3 \cdot 10^{-3}$ à $7.4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ pour une composition de bore variant de 0% à 1.75%). Cette augmentation est liée à une diminution drastique de la concentration de porteurs libres ($2.8 \cdot 10^{19}$ à $3.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) lorsqu'on augmente la composition de bore.

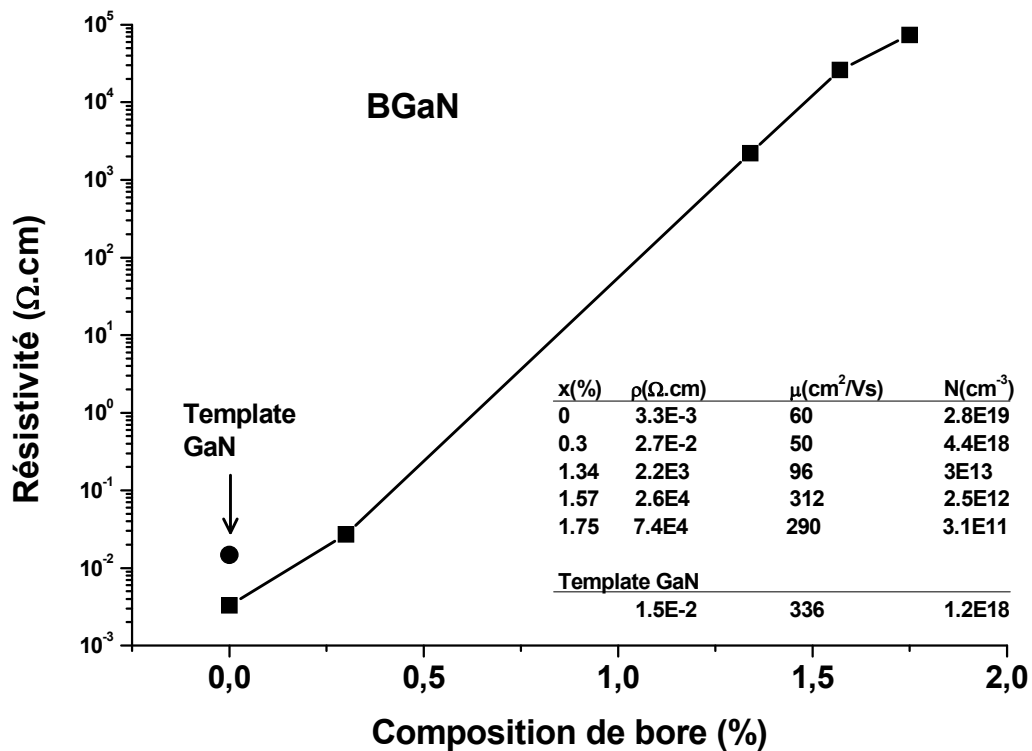


Fig 73 Evolution de la résistivité, de la concentration des porteurs et de la mobilité en fonction de la composition de bore dans le BGaN sur substrat AlN/Saphir [Ougazzaden, 2007] [Ould

Saad Hamady, 2008],[Baghdadli, 2009]

Discussion

La très forte augmentation de la résistivité, associée à une diminution drastique de la concentration des porteurs libres, peut être reliée à plusieurs facteurs :

- Un facteur morphologique et structural. La modification structurale peut être associée à l'incorporation du bore et induire une augmentation de la résistivité, notamment par la présence de joints de grains et d'inhomogénéités piégeant ainsi les porteurs de charges. Les mesures morphologiques (AFM) et structurales (HR-XRD et SIMS), présentées précédemment dans ce chapitre, ont montré que les couches de BGaN sont relativement de bonne qualité cristalline. De plus, la mobilité augmente avec l'incorporation de bore (66.2 à 312 cm^2/VS), montrant que la qualité cristalline de l'alliage BGaN n'est pas dégradée de façon sensible avec l'incorporation de bore.
- Un facteur électronique. La mobilité des porteurs dans les matériaux est proportionnelle au libre parcours moyen qui est en rapport avec la concentration des porteurs. Cette mobilité augmente quand la densité de porteurs ou de défauts diminue et la résistivité peut diminuer ou augmenter puisque cette dernière dépend du produit de la mobilité et de la concentration des porteurs. Par conséquent l'augmentation de la résistivité peut être liée à (i) une diminution des dopants des couches épitaxiées (ii) augmentation de l'énergie d'activation des impuretés ionisées (iii) compensation par une impureté des dopants.

Pour comprendre l'origine de cette augmentation de la résistivité, et discriminer entre les différents phénomènes qui peuvent en être à l'origine, nous avons étudié en détail la variation des paramètres de transport avec la température.

IV.2.3. ETUDE DES PARAMETRES DE TRANSPORT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Pour faire les mesures de paramètres de transport du BGaN en fonction de la température, nous avons utilisé le banc expérimental Van der Pauw/Effet Hall décrit en détail dans le chapitre II. Le tableau 7 montre les valeurs mesurées pour une série d'échantillons à basse et haute température. Pour le GaN template dopé silicium, utilisée comme référence, la concentration de porteurs libres reste quasiment la même avec la température. Ceci est dû simplement au fait que l'énergie d'activation du silicium dans le GaN est relativement faible

(cf. chapitre I) et par conséquent quasiment tous les dopants sont ionisés dans la gamme de température considérée (80K-300K). La mobilité quant à elle varie de façon importante avec la température, induisant évidemment une variation de la résistivité. Pour le BGaN/AlN avec une composition jusqu'à 1.75% de bore, on retrouve le même type de comportement, à savoir une concentration de porteurs quasiment constante avec la température, et une mobilité qui augmente et donc une résistivité qui diminue. La figure 74 montre plus en détail la variation de la résistivité de la couche de référence (GaN/Saphir) en fonction de la température, en utilisant les deux cryostats.

Echantillon	Température (K)	Résistivité ($\Omega.cm$)	Mobilité (cm^2/Vs)	Concentration des porteurs (cm^{-3})
GaN/Saphir	80	$3.2 \cdot 10^{-2}$	162	$(1.19 \pm 0.01) \cdot 10^{18}$
GaN/Saphir	300	$1.5 \cdot 10^{-2}$	336	$(1.20 \pm 0.01) \cdot 10^{18}$
GaN/AlN/Saphir	80	$3.6 \cdot 10^{-3}$	55	$(3.05 \pm 0.05) \cdot 10^{19}$
GaN/AlN/Saphir	300	$3.3 \cdot 10^{-3}$	66	$(2.85 \pm 0.05) \cdot 10^{19}$
BGaN/AlN/Saphir ($x = 0,3\%$)	80	$3.1 \cdot 10^{-2}$	37	$(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^{18}$
BGaN/AlN/Saphir ($x = 0,3\%$)	300	$2.7 \cdot 10^{-2}$	46	$(5.1 \pm 0.5) \cdot 10^{18}$

Tab 7 Paramètres de transport du BGaN à basse et à température ambiante, mesurés par la technique Van der Pauw / Effet Hall.

Les valeurs de la mobilité du GaN sur template d'AlN à l'ambiante ($66.2 \text{ cm}^2/Vs$) avec une concentration de porteur de $2.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ est en bon Accord avec la mesure réalisé par Nakamura *et al.* [Nakamura, 1992].

L'interaction avec les impuretés ionisées contenues dans le cristal conduit à l'apparition d'un potentiel coulombien qui perturbe la distribution périodique du potentiel cristallin original. Ainsi, les électrons qui passent au voisinage d'une impureté ionisée trouvent leur trajectoire modifiée, ce qui réduit leur efficacité dans le transport du courant, donc c'est l'interaction la plus pénalisante pour la mobilité aux très basses températures. De

plus elle est d'autant plus pénalisante que le nombre d'impuretés est élevé [Stillman, 1976]. Pour voir l'effet des différentes interactions des mesures de la résistivité en température ont été réalisées sur une couche de GaN dopée silicium sur saphir et cela en utilisant les deux cryostats, pour avoir une large gamme de température. La figure 74 montre ces deux mesures, une légère différence existe entre les mesures avec les deux cryostats et cela à cause du positionnement du capteur de température. La remarque essentiel est que la résistivité varie d'une façon non monotone avec la température sauf qu'aux basses températures ou les dopant ne sont pas totalement ionisés.

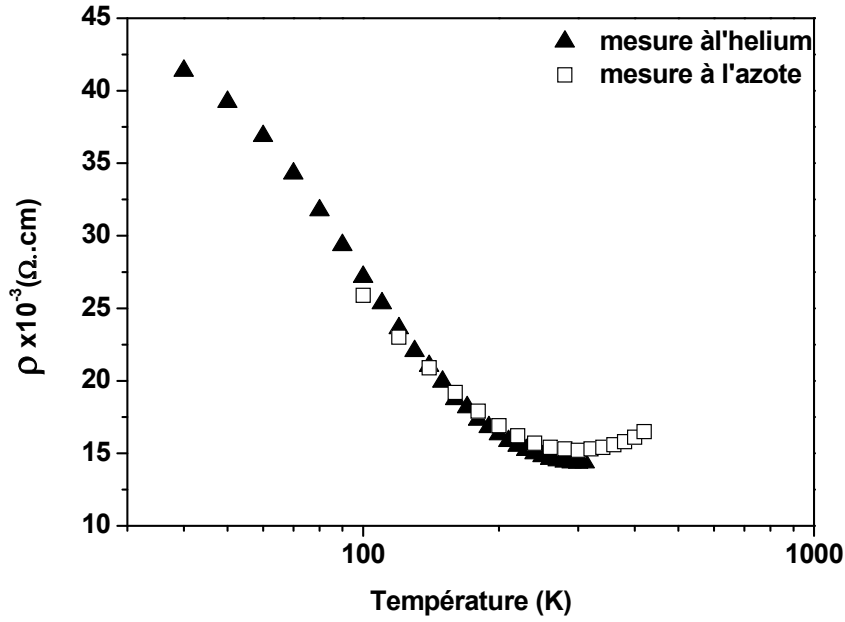


Fig. 74 La résistivité en fonction de la température d'une couche de GaN dopé Si sur saphir.

On parle indifféremment de la résistivité et de la mobilité liée avec la concentration des porteurs constante pour nos échantillons en fonction de la température.

Pour quantifier la variation de la mobilité (résistivité) en fonction de la température, il faut ajuster l'expérience et la théorie. Suite à un travail réalisé sur SiC [Mnatsakanov, 2002] [Roschke, 2001], ce comportement non monotone est modélisé sur SiC, et nous avons adopté ce model pour la première fois sur les nitrures. La première étape consiste à approximer adéquatement la mobilité et la concentration des porteurs libres en température, en se basant sur l'approximation de Cauchy-Thomas [Cauchy, 1967].

$$\mu_i(N) = \mu_{\min,i} + \frac{\mu_{\max,i} - \mu_{\min,i}}{1 + \left(N/N_{g,i}\right)^{\gamma_i}} \quad (39)$$

Avec $i=1$ et 2 pour les électrons et les trous respectivement. $\mu_{\min}$ et $\mu_{\max}$, $N_{g,i}$ et γ_i sont des constantes qui dépendent du semi-conducteur notamment du dopage .

Il est bien connu que la variation de la mobilité en fonction de la température soit non-monotone dans les semi-conducteurs [Bonch-Bruevich, 1977]. Aux basses températures, la contribution principale est celle des impuretés ionisées (équation 40),

$$\mu_i = \mu_i(T_0) + (T/T_0)^{-\beta} \quad (40)$$

Où β est déterminé en réalisant une similitude entre la théorie et l'expérience tenant compte des impuretés ionisées, T_0 est la température ambiante (300K)

L'augmentation de la mobilité avec la température qui se produit par la diffusion des phonons (équation 41), puis la mobilité augmente avec l'augmentation de la température. La température T_m à laquelle la mobilité a un maximum (résistivité minimale) ($d\mu/dT = 0$) dépend du niveau de dopage. Par exemple, pour le type N, 3C-SiC, la température à laquelle de la mobilité est maximale se décale de 80 K à 300 K sur un augmentant le dopage 5×10^{16} en $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Levinshtein, 2001]

$$\mu_L = \mu_L(T_0) + (T/T_0)^{-\alpha} \quad (41)$$

Où α est déterminé en réalisant une similitude entre la théorie et l'expérience tenant compte des interactions avec les phonons

En tenant compte de tous ces mécanismes affectant la mobilité qui peut se traduire par l'équation (42)

$$\mu_i(N, T) = \mu_{\max,i}(T_0) \frac{B_i(N)(T/T_0)^{-\beta_i}}{1 + B_i(N)(T/T_0)^{\alpha_i + \beta_i}} \quad (42)$$

Et

$$B_i(N) = \left[\frac{\mu_{\min,i} + \mu_{\max,i} (N_{g,i}/N)^{\gamma_i}}{\mu_{\max,i} - \mu_{\min,i}} \right]_{T=T_0} \quad (43)$$

La résistivité sera déduite de la relation suivante :

$$\rho_i = \frac{1}{qN\mu_i} \quad (44)$$

L'expression 42 traduit la variation non monotone de la mobilité (résistivité) en fonction de la température. La dépendance de T_m pour la quelle la mobilité est maximale est donnée par la formule suivante :

$$T_{i,m} = T_0 \left[\frac{\beta_i}{\alpha_i} \frac{1}{B_i(N)} \right]^{1/(\alpha_i + \beta_i)} \quad (45)$$

Les paramètres γ , α , β ont été déterminé pour le SiC elles sont égales à 2.6, 0.5 et 0.67 respectivement [Mnatsakanov, 2001 et 2002]

Résultat

On a utilisé ce modèle en fixant les paramètres et en faisant varier juste le dopage pour illustrer la variation de la résistivité avec le dopage, et comment elle se traduit cette variation sur la température ou la résistivité est minimale T_m . La figure 75 montre cette variation ou on remarque que la température T_m se décale vers les hautes températures en augmentant le dopage.

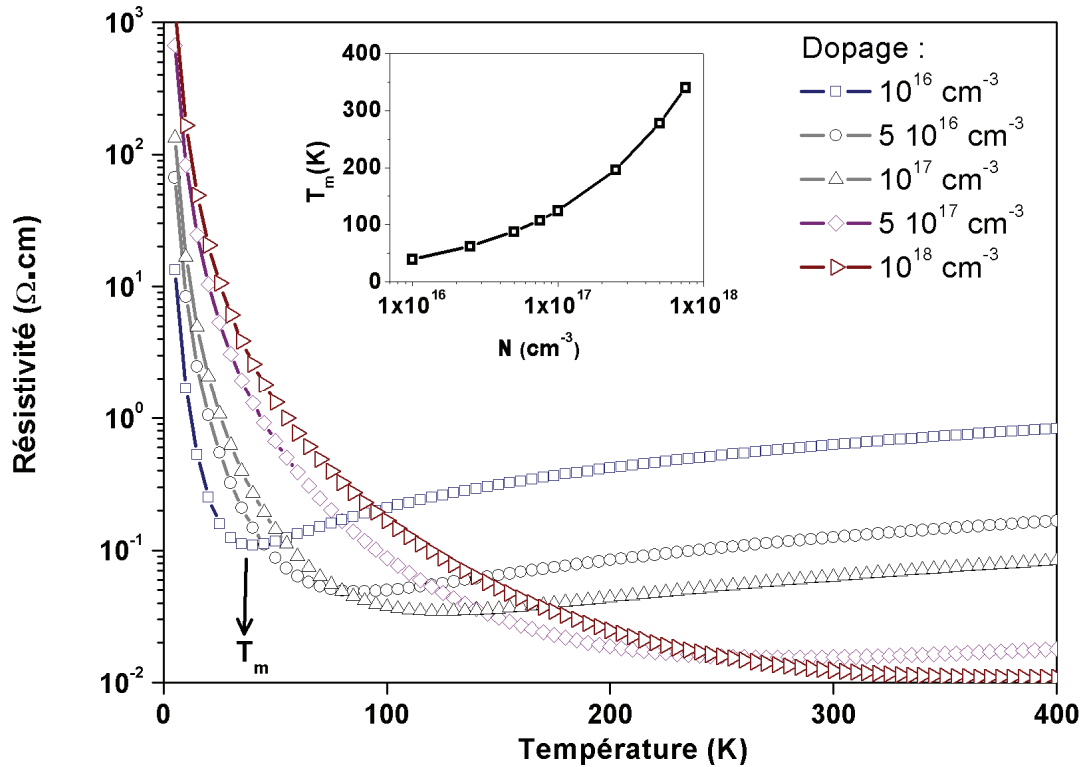


Fig. 75 Résultats de la simulation, la résistivité en fonction de la température pour différents dopage

Discussion

La variation de cette température T_m avec le taux de dopage est parfaitement cohérente parce que plus le dopage augmente plus les porteurs sont diffusés par les impuretés ionisées. A cette température on a les interactions avec les phonons qui sont prépondérants.

En appliquant ce modèle à aux nitrures, nous avons obtenue une très bonne correspondance entre la théorie et l'expérience pour les différente couche de nitrures (figure 76 à 78). Toutes les mesures qui seront présentés sont réalisées grâce au cryostat à l'azote liquide. Les valeurs du dopage sont de $1.25 \cdot 10^{18}$, $4.5 \cdot 10^{19}$ et $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour une couche de GaN dopé silicium, une couche de GaN sur AlN et une couche de BGaN sur AlN avec une concentration de 0,3 % respectivement, elles correspondent à ceux mesurées par la méthode Van der Pauw / effet Hall, ce qui valide l'application du modèle aux nitrures puisqu'il nous permet de déterminer d'une manière précise le dopage des couches.

Les paramètres de simulation sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	$N_g(\text{cm}^{-3})$	γ_i	α_i	β_i	$T_m(\text{K})$
GaN/Saphir	$2 \cdot 10^{17}$	0,737	2,077	0,739	305
GaN/AlN/Saphir	$5 \cdot 10^{17}$	0,09	7,8	0,08	460
BGaN/AlN/Saphir ($x=0,3\%$)	$1 \cdot 10^{16}$	1,11	0,11	0,74	

Tab. 8 Tableaux récapitulatifs des différents paramètres de simulation calculés.

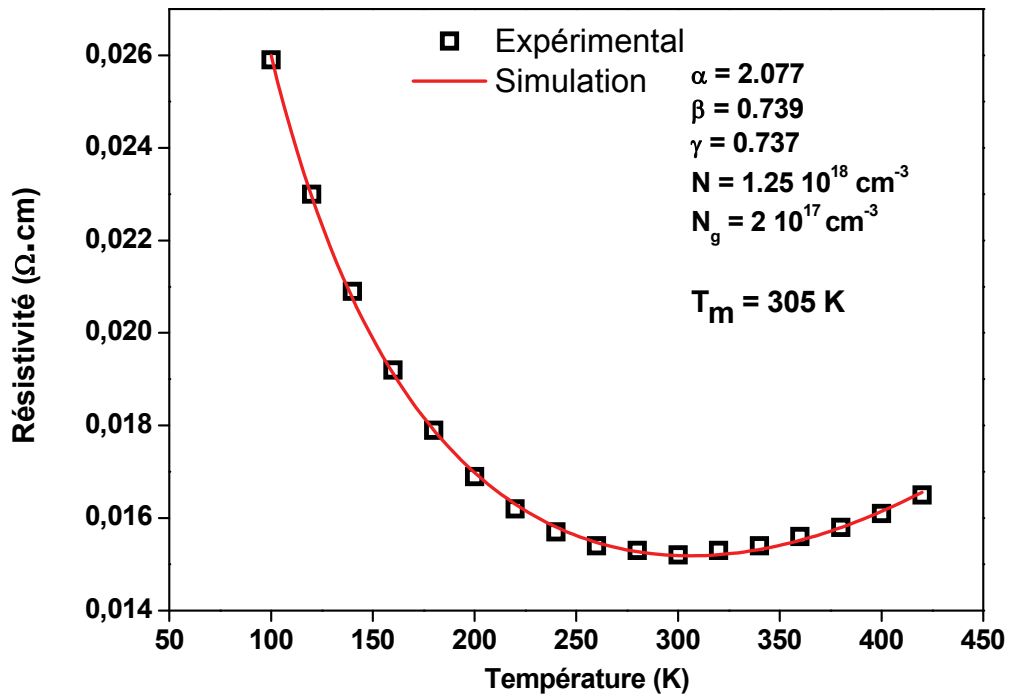


Fig. 76 Mesure de la résistivité en fonction de la température du matériau GaN dopé silicium sur saphir, les symboles c'est les mesures expérimentales et en trait plein les résultats de la simulation.

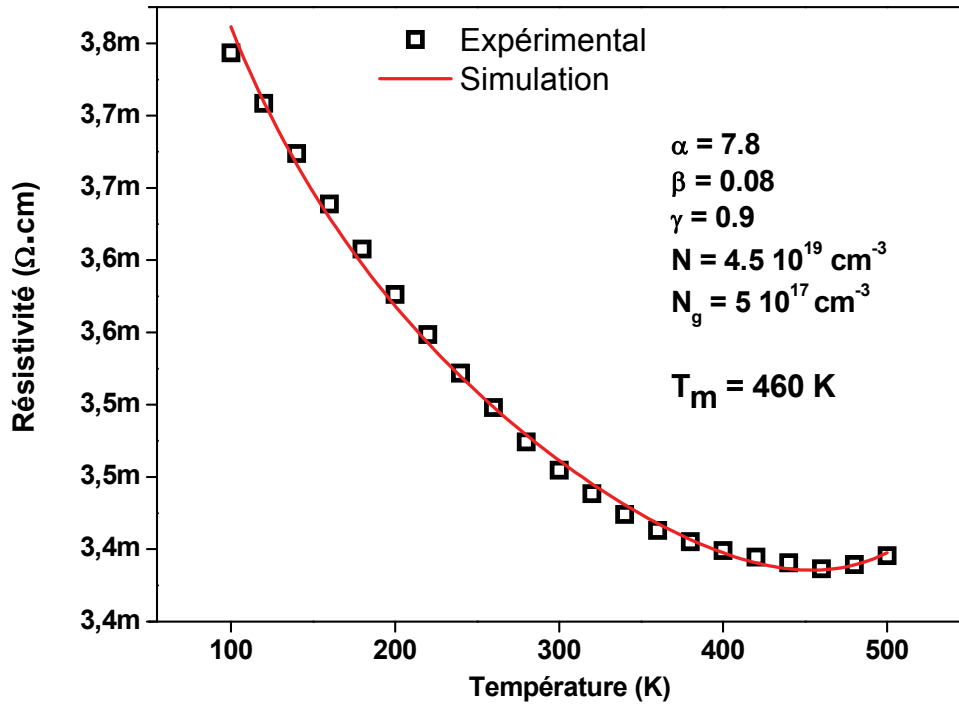


Fig. 77 Mesure de la résistivité en fonction de la température du matériau GaN sur pseudo-substrat d'AlN sur saphir, les symboles c'est les mesures expérimentales et en trait plein les résultats de la simulation.

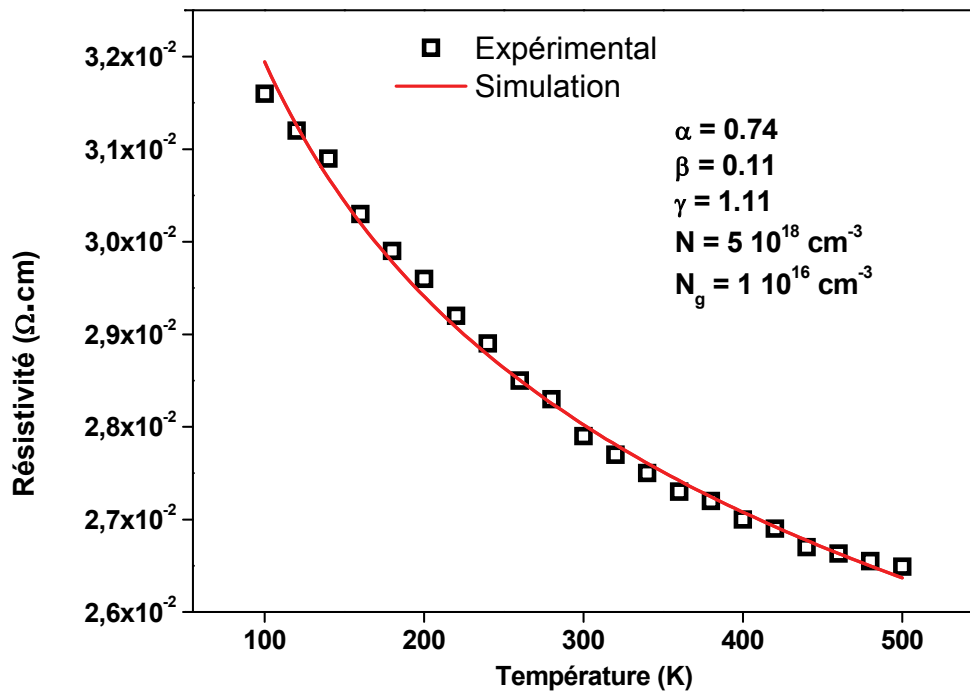


Fig. 78 Mesure de la résistivité en fonction de la température du matériau BGaN avec une concentration $x=0.3\%$ de bore sur pseudo-substrat d'AlN sur saphir, les symboles c'est les mesures expérimentales et en trait plein les résultats de la simulation.

Les figures 76, 77 et 78 représentent les mesures de la résistivité en fonction de la température du matériau GaN dopé silicium sur saphir, du GaN sur pseudo-substrat d'AlN sur saphir et du BGaN avec une composition en phase solide de 0.3% de bore sur pseudo-substrat d'AlN sur saphir respectivement. La résistivité est plus élevée pour le BGaN que pour le GaN, elle est de $3,1 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ contre $3,7 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à 100K puis la résistivité diminue avec la température sauf que la diminution n'est pas la même pour les trois échantillons. La résistivité diminue toujours d'une manière non monotone avec la température jusqu'à $T_m=305\text{K}$ et $T_m=460\text{K}$ (déterminée par la simulation), pour le GaN dopé silicium et le GaN sur AlN respectivement, puis elle augmente pour les températures plus grandes. Pour le BGaN avec une composition en phase solide de 0,3% de bore, on retrouve la même tendance de la variation de la résistivité mais la température T_m est au delà la capacité de la mesure, elle peut être déduite par extrapolation. La concentration des porteurs est la même en fonction de la température de 80 à 500K. L'énergie d'activation des porteurs de type N est relativement faible, pratiquement tous les porteurs sont ionisés dans la gamme de température considérée. L'augmentation de la résistivité avec la concentration de bore n'est pas due à une augmentation de l'énergie d'activation. Par conséquent, cette augmentation drastique de la résistivité avec l'incorporation du bore provient de la diminution de la densité de dopants par l'incorporation d'un niveau compensateur. Le fait que la concentration des porteurs ne varie pas avec la température implique que la variation de la résistivité en fonction de cette dernière est principalement liée à la variation de la mobilité. Cela pourrait être expliqué par les interactions avec les phonons, déformations acoustiques, piézoélectrique, impuretés neutres et des dislocations [Anwar, 2001]. Les interactions avec les impuretés neutres sont négligées en raison de leur faible énergie d'activation. Aux basses températures, les interactions avec les phonons sont négligeables, les plus importants mécanismes d'interaction sont les dislocations et les impuretés ionisées [Chung, 2004], ce qui explique la variation de résistivité avec la température, mais à une certaine température T_m les interactions avec les phonons deviennent prépondérantes, et la résistivité commence à augmenter. En comparant les résistivités du GaN et du BGaN avec une composition en phase solide de 0,3% de bore, on peut déduire que :

- i. La variation de la résistivité entre 80 et 500K est relativement faible (10% pour le GaN et 18% pour le BGaN)
- ii. La température (T_m) pour laquelle les interactions avec les phonons deviennent prépondérantes est inférieure pour le GaN dopé silicium et GaN sur AlN que pour le BGaN.

- iii. Par conséquent, on peut expliquer l'augmentation de la résistivité du BGaN avec la composition en bore par la présence de dislocations. Avec une concentration élevée du bore, cela devait produire une diminution de la mobilité des porteurs, ce qui n'est pas le cas au contraire la mobilité augmente avec l'augmentation de la concentration en bore, ce qui est en bonne corrélation avec les résultats de la spectroscopie Raman et les mesures HR-XRD et les SIMS qui n'ont montrés aucune dégradation significative de couche de BGaN pour les différentes compositions de bore. Nous pouvons conclure que la variation de résistivité aux basses températures est susceptible à l'ionisation d'une impureté ou défaut. La température T_m est élevée pour le BGaN que pour le GaN (interactions avec les phonons deviennent prépondérantes) alors l'augmentation de la résistivité est due à l'incorporation d'un compensant [Baghdadli, 2009].

IV.3 PROPRIETES OPTIQUES

IV.3.1 LA TRANSMITTANCE

La figure 79 montre les spectres de transmittance obtenus avec le banc expérimental du laboratoire décrit dans le chapitre II pour les couches de BGaN en fonction de la composition de bore. Ces spectres nous permettent de déterminer l'épaisseur des couches, l'indice du front d'absorption. L'épaisseur est un paramètre très important pour les caractérisations électriques.

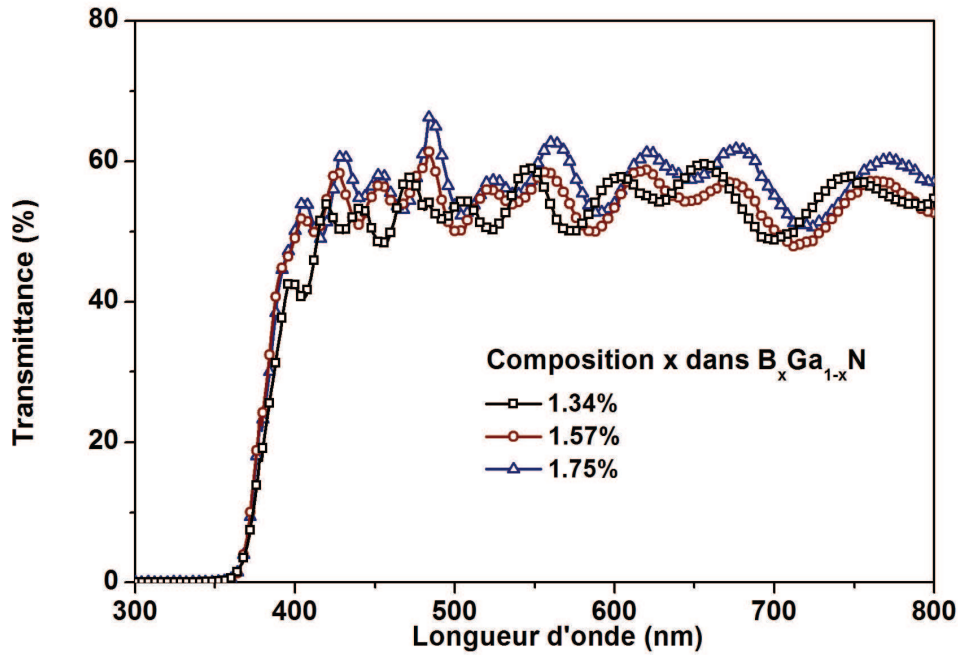


Fig. 79 Spectres de transmission du B GaN sur substrat d'AlN/saphir pour différentes composition de bore

IV.3.2 LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La structure hexagonale du BN (h-BN) a deux modes vibrationnelles Raman actifs ($2E_{2g}$), avec des fréquences prévues à 50 cm^{-1} et à 1382 cm^{-1} [Ohba, 2001]. Les mesures Raman sur les échantillons n'ont montré aucune évidence des modes de w-BN ou de h-BN de Raman. Ce résultat, en accord avec la diffraction de rayon X [Gautier, 2006], indique la croissance de l'alliage monphasé de B GaN.

La figure 80 montre les spectres Raman de la couche de $B_xGa_{1-x}N$ avec une concentration de 1.57% de bore dans les deux géométries $z(-,-)z$ et $x(-,-)x$. On peut observer les modes vibrationnelles E_2 et le $A_1(\text{LO})$ du B GaN dans la géométrie parallèle de $z(y,y)z$ tandis qu'on observait seulement le mode E_2 dans la géométrie perpendiculaire $z(y,x)z$, ce qui est en excellent accord avec les règles de sélection. Les modes $A_1(\text{TO})$ et $E_1(\text{TO})$ ont été observés dans les géométries respectives $x(z,z)x$ de $x(z,y)x$, comme prévu pour la structure wurtzite.

Pour la géométrie $x(z,y)x$ on observe faiblement les modes $A_1(\text{LO})$ et E_2 bien qu'on les interdise selon des règles de sélection. On a observé aussi le quasi-mode $E_1(\text{LO})$ dans la géométrie interdite de $x(z,z)x$. Cet effet peut être attribué à un grand angle de l'objectif du micro-Raman [Wei, 1997]. En effet, pour le cristal GaN, les phonons LO et TO avec la symétrie

A_1 ou E_1 peuvent être observé seulement quand la direction de propagation de phonon est parallèle ou perpendiculaire à l'axe en cristal. Pour une direction intermédiaire de propagation, les modes A_1 et E_1 produisent un quasi-mode TO et un quasi-mode LO. La fréquence du quasi-mode est intermédiaire entre le mode A_1 et E_1 .

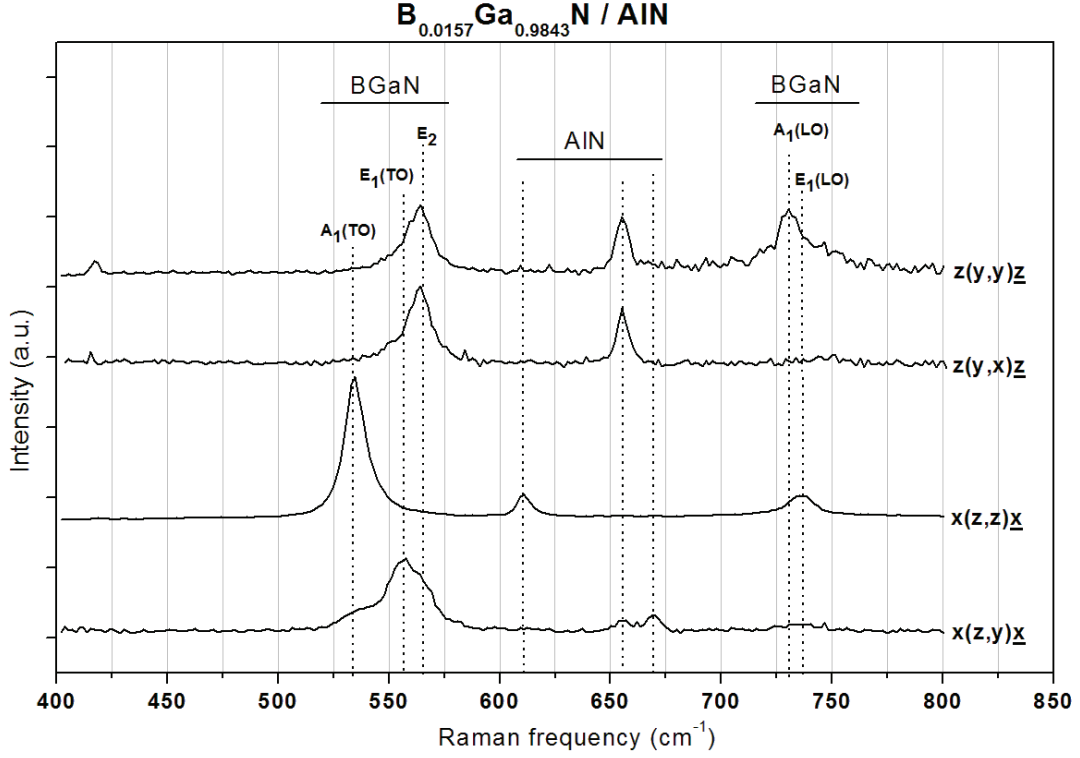


Fig. 80 Spectres Raman de la couche de $B_xGa_{1-x}N$ avec $x=1.57\%$ de bore dans les deux géométries $z(-,-)z$ et $x(-,-)x$

La figure 81 montre les spectres de Raman de $B_xGa_{1-x}N$ pour différentes concentrations de bore dans la géométrie $z(-,-)z$. la remarque importante est le décalage du pic du mode E_2 et son élargissement avec l'augmentation de la concentration du bore. L'épaule du mode E_2 du côté de la basse fréquence, apparait avec une composition plus grande en bore, est attribué au pic $E_1(TO)$. Le décalage de fréquence du pic E_2 est attribué principalement à la différence de composition en bore et/ou aux effets de contrainte. Un décalage induit de composition seulement implique le décalage vers des fréquences plus élevées, car les fréquences de Raman sont plus grandes pour le w-BN que pour le w-GaN. Pour nos échantillons le décalage du mode E_2 est vers de plus basses fréquences quand la composition en bore augmente, reflète un effet principalement dû aux contraintes. En effet, une diminution de la fréquence du mode E_2 avec la composition en bore indique une réduction des effets de compression. Ce résultat est

bien corrélé avec les résultats de la diffraction X qui montrent une augmentation de l'angle maximal de BGaN vers l'angle maximal d'AlN, avec l'augmentation de l'incorporation de bore [Gautier, 2007(b)], indiquant le désaccord de maille entre la couche de BGaN épitaxié sur de l'AlN. Les phonons TO du GaN semblent réactifs à l'incorporation du bore, ils sont décalés quand l'incorporation du bore augmente. Les décalages Raman ont également été observés dans la géométrie $x(-;-)x$. La variation du phonon $A_1(LO)$ est donnée à titre d'exemple en insertion dans la figure 81. La littérature fait état de tels décalages liés à la composition dans les alliages ternaires III-V. Par exemple, Dutta *et al.* [Dutta, 2001] dans l'InGaN rapportent une évolution monotone du décalage du pic E_2 en fonction de la concentration d'indium dans le GaN. Kuball *et al.* [Kuball, 2001] ont relevé la même tendance dans l'alliage AlGaN. Cette tendance de décalage des pics Raman que nous observons quand on fait varier la composition de bore constitue un indice de l'incorporation du bore dans la matrice de GaN [Ould Saad Hamady, 2008].

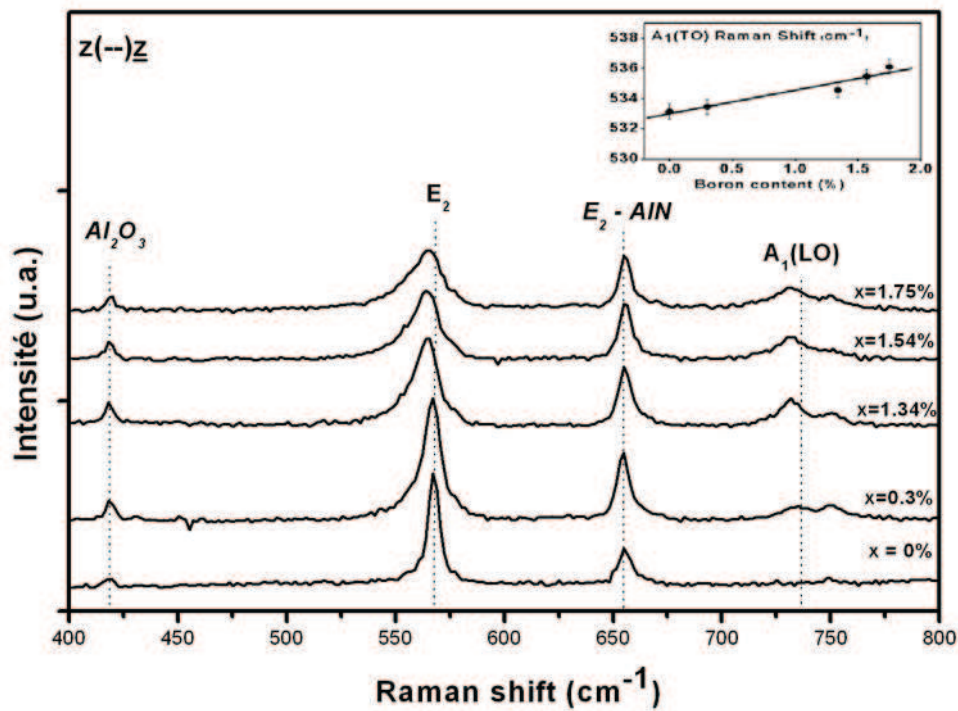


Fig. 81 Spectres Raman de $B_xGa_{1-x}N$ pour différentes concentrations de bore dans la géométrie $z(-;-)z$.

La figure 82 montre des spectres Raman de $B_xGa_{1-x}N$ pour différentes concentrations dans la géométrie $z(y,y)z$. Ces spectres montrent que le mode $A_1(LO)$ se décale vers les plus basses fréquences avec l'augmentation de la composition en bore jusqu'à 1.57%.

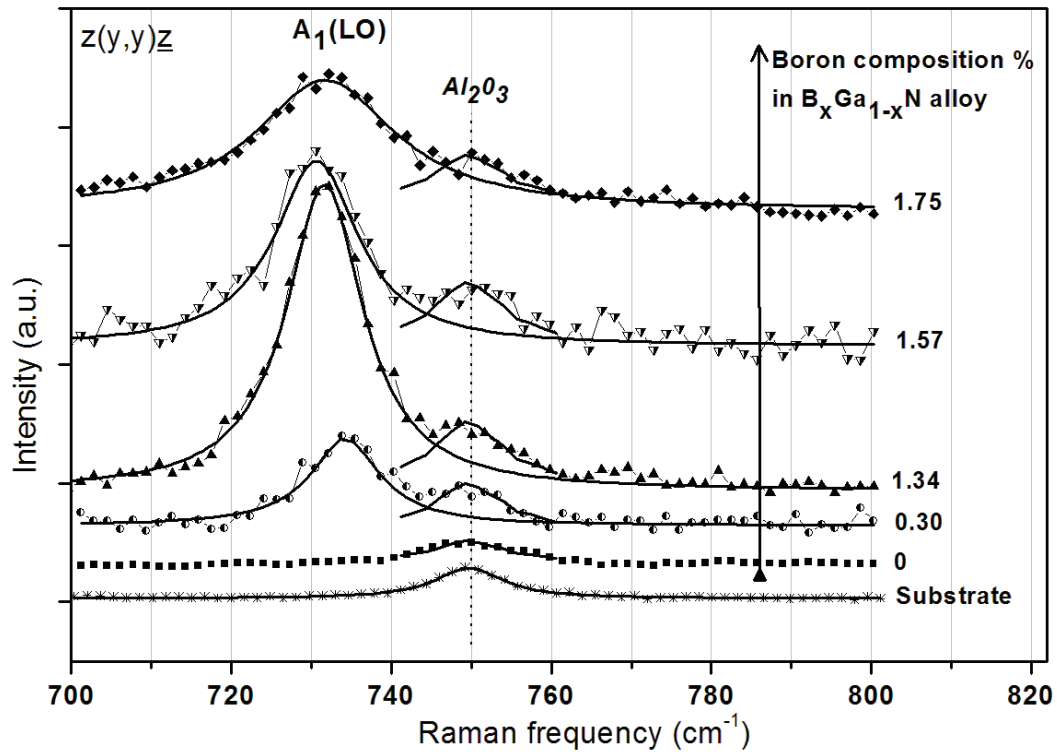


Fig. 82 Variation du Pic $A_1(LO)$ pour différentes concentrations de $B_xGa_{1-x}N$ dans la géométrie $z(y,y)z$. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales et les traits correspondent au fit (ajustement).

A partir des résultats de la caractérisation électrique de cette série d'échantillons que nous avons déjà présentés, on a trouvé que la concentration des porteurs libres est relativement élevée pour le BGN avec une composition en phase solide de bore moindre de 0.3% et elle est attribuée aux donneurs peu profonds tels que le silicium ou l'oxygène généralement observé pour les couches de GaN élaborés par la MOVPE [Freitas, 2003]. Le mode $A_1(LO)$, à la différence du mode E_2 qui est moins affecté par l'effet de contraintes, sa fréquence est principalement affectée par le couplage du phonon longitudinal (LO) avec le plasmon macroscopique de [Weiser, 1998]. En particulier le pic du mode $A_1(LO)$ s'élargit et sa fréquence augmente en augmentant la concentration des porteurs.

L'augmentation de composition de bore, de 0.3% à 1.57% produit une dégradation du mode $A_1(LO)$ qui peut s'expliquer par la diminution de la concentration des porteurs libres avec l'incorporation de bore ce qui a été démontré par les mesures Hall sous la configuration Van der Pauw.

Ce résultat indique que pour la composition inférieure en bore le mode $A_1(LO)$ est principalement affecté par les porteurs libres (électrons). Pour le GaN pur sur AlN sur saphir ($x = 0\%$) on n'a pas observé le pic $A_1(LO)$, en raison de la concentration en porteur libre très élevée ($2.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) qui a produit grand élargissement et une forte atténuation du pic.

La diminution de la concentration des porteurs libres a été déjà observée pour l'alliage AlGaN [Stampfl, 1998], qui peut être lié à une diminution de la densité des dopants et augmentation de leur énergie d'activation, ou à une incorporation d'un compensant.

CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons présenté les propriétés structurales et électroniques de l'alliage $B_xGa_{(1-x)}N$ élaboré, qui nous ont permis de déterminer la composition de chaque échantillon en bore. Une étude de caractérisation électrique a été entreprise d'une série d'échantillon de BGaN sur template d'AlN. Ces résultats ont montré une augmentation drastique de la résistivité et une diminution de la concentration des porteurs qui a été interprétée, modélisée et corrélée avec la caractérisation Raman via le couplage phonon-plasmon.

Bibliographie: Chapitre IV

[Anwar, 2001]

A.F. M. Anwar, Wu. Shangli, and T. Richard,
IEEE Trans.Electron Devices 48, 567, 2001.

[Baghdadli, 2009]

T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Gautier, T. Moudakir, B. Benyoucef, and A. Ougazzaden

Electrical and structural characterizations of B_{GaN} thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy

Phys. Status Solidi C, 1– 4, 2009.

[Bonch-Bruevich, 1977]

V.L. Bonch-Bruevich and S.G. Kalashnikov

Semiconductor Physics (Moscow: Nauka),1977.

[Cauchey, 1967]

D.M.Caughey and R.E.Thomas

Proc. IEEE 55 2192, 1967.

[Chung, 2004]

S. W. Chung, W. J. Hwang, Chin C. Lee, and M. W. Shin,

J. Cryst. Growth 268, 607, 2004.

[Dutta, 2001]

M. Dutta, D. Alexsonc, L. Bergmane, R.J. Nemanichc, R. Dupuisf, K.W. Kimb,S. Komirenkob, and M. Stroschioa

Phonons in iii–v nitrides: Conned phonons and interface phonons

Physica E, 11 :277, 2001.

[Freitas, 2003]

J. A. Freitas, W. J. Moore, B. V. Shanabrook, G. C. B.Braga, D. D. Koleske, S. K. Lee, S. S. Park, and J. Y. Han

phys. stat. sol. (b) 240(2), 330, 2003.

[Gautier, 2006]

S. Gautier, C. Sartel, S. Ould Saad Hamady, N. Maloufi, J.Martin, F. Jomard, and A. Ougazzaden

Superlattices Microstruct.40, 233, 2006.

[Gautier, 2007(a)]

Élaboration par MOVPE des nouveaux matériaux B(Ga,Al)N pour les applications dans l’ultra violet et l’électronique de puissance

Thèse pour l’obtention de grade de Docteur –Université de Paul Verlaine de Metz- 2007.

[Gautier, 2007(b)]

S. Gautier, S. Ould Saad Hamady, A. Soltani, T. Aggerstam,N. Maloufi, S. Lourdudoss, and A. Ougazzaden

EWMOVPE2007, Vol. G, p. 261, 2007.

[Honda, 2000]

T. Honda, M. Kurimoto, M. Shibata, H. Kawanishi

Excitonic emission of BGaN grown on (0001) 6H-SiC by metal-organic vapor-phase epitaxy
Journal of Luminescence 87, 89, pp 1274-1276, 2000.

[Haruyama, 1996]

M. Haruyama, T. Shirai, H. Kawanishi, and Y. Suematsu

Proceeding of the Internat. Symp. Blue Laser and Light Emitting Diodes 106, 1996.

[Ilegems, 1973]

M. Ilegems, HC. Montgomery

Electrical properties of n-type vapor-grown gallium nitride
J Phys Chem;34:885–95, 1973.

[Kuball, 2001]

M. Kuball

Raman spectroscopy of GaN, AlGaN and AlN for process and growth monitoring/ control.
Surf. Interface Anal., 31 :987, 2001.

[Kurimoto, 2000]

M. Kurimoto, T. Takano, J. Yamamoto, Y. Ishihara, M.Hoie, M. Tsubamoto, and H. Kawanishi

Growth of BGaN/AlGaN multi-quantum-well structure by metalorganic vapor phase epitaxy
J. Cryst. Growth 221, 378 (2000).

[Levinshtein, 2001]

M. E.Levinshtein, S.L. Rumyantsev and M.S. Shur

Properties of Advanced SemiconductorMaterials GaN,
AlN, InN, BN, SiC, SiGe (New York: Wiley) (2001)

[Mnatsakanov, 2001]

T.T. Mnatsakanov, L.I. Pomortseva and S.N.Yurkov

Semiconductors 35 394, 2001.

[Mnatsakanov, 2002]

T.T. Mnatsakanov, M.E. Levinshtein, L.I. Pomortseva¹ and S.N. Yurkov

Carrier mobility model for simulation of SiC-based electronic devices
Semicond. Sci. Technol. 17, 974–977,2002.

[Nakamura, 1992]

S. Nakamura,

J. Appl. Phys. 71, 5543, 1992.

[Ohba, 2001]

N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, and A. Fukumoto

Phys. Rev. B 63, 115207, 2001.

[Ougazzaden, 2007]

A. Ougazzaden, S. Gautier, T. Aggerstram, J. Martin, M. Bouchaour, T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Lourdudoss, N. Maloufi, Z. Djebbour, F. Jomard
Progress on new wide bandgap materials BGaN, BGaAlN and their applications
Proc. of SPIE Volume: 6479, 2007.

[Ougazzaden, 2008]

A. Ougazzaden, S. Gautier, T. Moudakir, Z. Djebbour, Z. Lochner, S. Choi, H. J. Kim, J.-H. Ryou, R. D. Dupuis, A. A. Sirenko
Bandgap bowing in BGaN thin films
Applied Physics Letters 93, 083118, (2008).

[Ould Saad Hamady, 2008]

S. Ould Saad Hamady, T. Baghdadli, M. Bouchaour, J. Martin, S. Gautier
Raman scattering study of $B_xGa_{1-x}N$ growth on AlN substrate
Phys. Stat. sol. (c) 5, No. 9, 3051–3053, 2008.

[Roschke, 2001]

M. Roschke and F. Schwierz
IEEE Trans. Electron Devices 48 1442, 2001.

[Sakaia, 2002]

M. Sakaia, H. Ishikawaa, T. Egawaa, T. Jimboa, M. Umenoa, T. Shibatab, K. Asaib, S. Sumiyab, Y. Kuraokab, M. Tanakab, O. Oda
Journal of Crystal Growth 244 (2002) 6–11

[Stampfl, 1998]

C. Stampfl and C. G. Van de Walle
App. Phys. Lett. 72(4), 459 (1998).

[Stillman, 1976]

G. E. Stillman, C. M. Wolfe
Thin solid Films, 31 (1976), 69-88

[Stradling 1991]

R. A. Stradling,
In Growth and Characterization of Semiconductors, edited by R. A. Stradling and P. C. Klipstein ~Adam Hilger, Bristol, 1991, p. 170.

[Takano, 2002]

T. Takano, M. Kurimoto, J. Yamamoto, M. Tsubamoto, and H. Kawanishi
Journal of Crystal Growth 221, pp. 378-381, 2002.

[Wei, 1997]

G. H. Wei, J. Zi, K. M. Zhang, and X. D. Xie
J. Appl. Phys. 82, 4693 (1997).

[Weiser, 1998]

N. Wieser, M. Klose, R. Dassow, F. Scholz, and J. Off
J. Cryst. Growth 189/190, 661, 1998.

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, la caractérisation et l'étude électrique et optique des semi-conducteurs nitrures à large bande interdite en couches minces a été effectuée. La caractérisation optique a été effectuée par la spectroscopie Raman et la transmittance. Les mesures électriques ont été réalisées par les techniques suivantes: relevés courant-tension, mesures capacitives, Van der Pauw et effet Hall et par la sonde des 4 pointes. La résistivité et les procédés de réalisation des contacts sont des facteurs très importants à la fois pour la caractérisation électrique et pour les applications visées. Dans ce but, des contacts aussi bien ohmiques que Schottky sur les matériaux nitrures ont été étudiés et optimisés.

La première étape de notre travail fût la mise en place de la plateforme de la caractérisation électrique, qui nous a permis d'étudier les couches de GaN dopé N avec des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres, déposées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur substrat saphir. La surface des couches est chimiquement traitée pour notamment éliminer les contaminations et les oxydes natifs. Après le traitement de surface (selon deux protocoles), les contacts métalliques sont évaporés avant d'être recuits. Pour obtenir des contacts ohmiques, nous avons étudié l'influence du traitement de surface, avant l'évaporation du métal afin notamment d'éliminer la couche d'oxyde natif à la surface de la couche et préparer celle-ci à l'évaporation des contacts. Nous avons aussi étudié l'effet du recuit après l'évaporation du métal. Ce recuit est nécessaire dans la mesure où il permet de former le contact ohmique métal/semi-conducteur.

L'excellente ohmicité de ces dispositifs, caractérisée par la méthode TLM, a été démontrée. Nous avons ainsi pu avoir une résistance spécifique de contacts de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$, pour des contacts ohmiques Ti/Al.

Dans le cas du GaN dopé au silicium, nous avons mis en évidence une augmentation de la mobilité avec la température, accompagnée d'une diminution de la résistivité en fonction de la température. Cette variation s'explique par le type d'interaction des porteurs libres avec les impuretés ionisées dans la gamme de température considérée.

Une étude sur le ternaire BGa₂N, élaborée par MOVPE sur AlN a été réalisée. La caractérisation électrique montre une augmentation drastique de la résistivité, associée à une diminution de la concentration des porteurs libres lorsqu'on augmente la composition de bore, qui peut être reliée à plusieurs facteurs. Grâce à des mesures de la résistivité en fonction de la température et en utilisant un modèle qui prend en compte de toutes les interactions, nous

avons pu confirmer l'incorporation d'un compensant. En outre, nous avons pu corréler les caractérisations électriques sur les couches de BGaN avec la caractérisation Raman via le couplage phonon-plasmon.

Nous avons aussi monté la faisabilité et la réalisation de contacts aussi bien ohmiques que Schottky sur les couches de BGaN, en utilisant le process qui a été optimisé pour le GaN dopé N. Ces résultats sont très prometteurs pour la réalisation des dispositifs tel que les photodétecteurs, et cette étude peut être étendue à d'autres ternaires et quaternaires nitrures.

Les perspectives de ce travail concernent l'étude du ternaire BGaN avec d'autres compositions de bore pour déterminer la nature chimique du compensant, en utilisant notamment le SIMS et l'XPS, afin d'analyser les différents stades de la compensation. Nous allons aussi étendre notre étude au quaternaire BAlGaN avec comme objectif la réalisation de composants HEMTs (ANR GABORE) et Photodétecteurs (Projet CNRS PEPS).

Publications

Electrical and structural characterizations of BGaN thin films grown by metal-organic vapor-phase epitaxy

T. Baghdadli^{1,4}, S. Ould Saad Hamady^{*2}, S. Gautier¹, T. Moudakir³, B. Benyoucef⁴, and A. Ougazzaden³

¹ LMOPS–UMR CNRS 7132, Univ. Paul Verlaine and SUPELEC, 2 rue E. Belin, Metz, France

² LMOPS–UMR CNRS 7132, Univ. Paul Verlaine and SUPELEC, UMI 2958 GT-CNRS, Metz, France

³ Georgia Institute of Technology/GTL – UMI 2958 GT-CNRS, 2-3 rue Marconi, Metz, France

⁴ URMER, Univ. Abou Bekr Belkaid, BP 119, Tlemcen, Algeria

Received 10 September 2008, revised 1 October 2008, accepted 20 October 2008

Published online 23 January 2009

PACS 68.55.Nq, 73.40.Sx, 73.61.Le, 78.30.Fs, 81.15.Kk, 85.30.De

* Corresponding author: e-mail sidi@metz.supelec.fr, Phone: +33 (0)3 87 37 85 74, Fax: +33 (0)3 87 37 85 59, Web: www.lmops.supelec.fr

In this report, the electrical and structural properties of BGaN thin films, with boron composition up to 2%, have been investigated. The resistivity, Hall mobility and carrier concentration were measured by the van der Pauw/Hall Effect technique, using annealed indium ohmic contacts. The current-voltage measurements between two planar gold and titanium/aluminum electrodes were performed. To analyze the structural properties, the polarized Raman spectra were measured with a micro-Raman spectrometer. The resistivity dis-

plays a strong increase with respect to the boron composition in BGaN alloy, directly related to the decrease of the n-type carrier concentration, while the mobility increases with boron content, well correlated to the structural measurements showing a good crystalline quality of the BGaN layers. This boron-controlled resistivity is very promising for using the BGaN based materials in microelectronic and optoelectronic devices.

© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction The III-Nitrides alloys based on the BGaN ternary have the potentiality to be lattice matched to AlN and SiC substrates and offer the possibility of using AlGaIn quaternary alloys and hence lead to more degrees of freedom in designing sophisticated and reliable high-frequency, high-power microelectronic and optoelectronic devices such as high electron mobility transistors and ultraviolet lasers [1, 2]. In particular for high electron mobility transistors, BGaN layer could be used as semi-insulating buffer layer and boron containing AlGaIn could be a good candidate for the high bandgap Schottky layer.

In this report, the electrical and structural properties of BGaN layers, with boron composition up to 2%, have been investigated by the van der Pauw, Hall Effect, Current-Voltage and Raman scattering measurements.

The electrical resistivity increases strongly by increasing the boron content in BGaN and the n-type carrier concentration decreases while the mobility increases. The structural properties measured by mean of Raman scatter-

ing show a single phase BGaN layers. On the other hand, the Metal-Semiconductor-Metal (MSM) devices fabricated on the BGaN active layers show a strong rectifying behavior for asymmetric Au/BGaN/Ti/Al Schottky diodes and good ohmicity for Al/Ti/BGaN/Ti/Al contacts.

2 Experimental The BGaN layers were grown on aluminum nitride (AlN) and gallium nitride (GaN) templates on sapphire substrate by MOVPE in a T-shape reactor using TMG, TEB and NH₃ as source for gallium, boron and nitrogen respectively. The growth conditions, boron incorporation and layers morphology details are given in a previous work [2, 3]. All the samples were unintentionally doped and the layers thickness varies from 0.3 μm to 0.6 μm. The samples surface was chemically treated before the deposition of indium, gold, titanium/aluminum contacts. Measurements of resistivity, Hall mobility and carrier concentration were performed by the van der Pauw technique, using annealed indium ohmic contacts. The Current-

Voltage measurements between two planar gold and titanium/aluminum electrodes were performed. To analyze the structural properties, the polarized Raman spectra were measured with a micro-Raman spectrometer in the back-scattering configuration, using the excitation laser wavelength of 514.5 nm.

3 Results and discussion Figure 1 shows the Raman spectra of BGaN layer grown on AlN template substrate in the $z(-,-)z$ backscattering configuration. The GaN E_2 and $A_1(LO)$ phonon modes were identified, in addition to the AlN E_2 mode originating from the substrate. The Raman selection rules allow only E_2 mode in the $z(y,x)z$ crossed configuration, while both E_2 and $A_1(LO)$ are allowed in the $z(y,y)z$ parallel configuration [4]. The relaxation of Raman selection rules occurs due to the disorder in epitaxial layers. In our BGaN alloys we observe that the $A_1(LO)$ peak vanishes in the $z(y,x)z$ crossed-polarization for boron composition up to 2%, in good agreement with the Raman selection rules. On the other hand Raman cartography in micronic range did not show any inhomogeneity or phase separation. These results indicate the good crystalline quality and homogeneity of the BGaN epitaxial layers, in agreement with the X-ray diffraction and SIMS measurements.

Figure 2 shows the dependence of the electrical resistivity on boron composition in BGaN alloy, showing a strong increase of electrical resistivity directly related to the decrease of the n-type carrier concentration when increasing boron composition, while the mobility increases with boron content. The high carrier concentration for BGaN with boron composition less than 0.3% is attributed to background shallow donors such as silicon or oxygen commonly observed for MOVPE grown GaN layers [5].

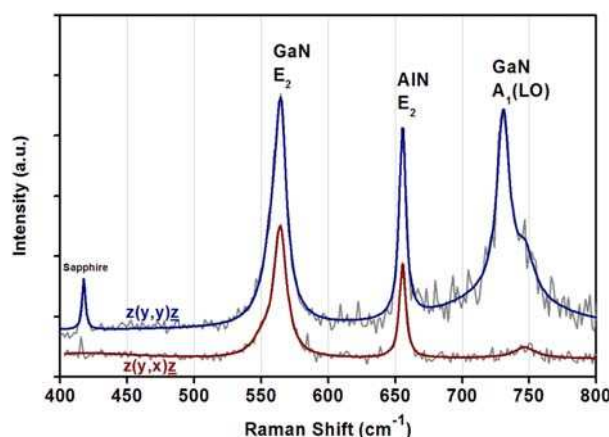


Figure 1 Raman spectra of BGaN alloy on AlN template substrate with 1.57% boron composition, in the $z(-,-)z$ back-scattering configurations. Peaks at 420 cm^{-1} and 655 cm^{-1} are originating from sapphire substrate and AlN template respectively. The weak peak near 750 cm^{-1} , visible in the two $z(y,y)z$ and $z(y,x)z$ configurations, is originating from the sapphire substrate.

The strong decreasing of carrier concentration, already observed for AlGaN alloy [6], may be related to (i) a decrease in the density of dopants; (ii) an increase in their activation energy; (iii) or an incorporation of a compensating native defect. This “boron-controlled” resistivity is accompanied by an increase in the mobility, which is well correlated to the structural properties measured by polarized Raman spectroscopy indicating that the BGaN grown layers are of good crystalline quality.

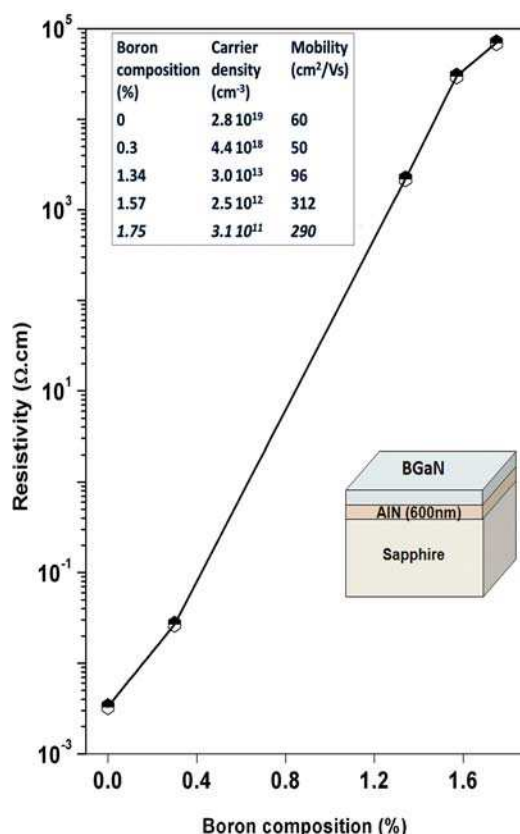


Figure 2 Dependence of the electrical resistivity on boron composition in BGaN alloy at room temperature. Inset table shows the carrier density and mobility dependence on boron content. For the highest boron composition ($x = 1.75\%$), the carrier concentration becomes comparable to the lowest measurable value in our setup (10^{11} cm^{-3}).

In order to analyze the resistivity variation, the BGaN resistivity was measured with respect to the temperature with various boron compositions.

Figure 3 shows the variation of the BGaN resistivity with respect to the temperature for BGaN with 0% boron (GaN) and 0.3% boron content. For the GaN layer, the resistivity displays a non-monotonous variation: it decreases with temperature up to certain temperature $T_0 \sim 450 \text{ K}$ and increases for higher temperature. For BGaN, it displays similar behavior, with higher T_0 (temperature at which the resistivity begins to display an increasing variation with

temperature). In fact for BGaN with composition higher or equal to 0.3%, T_0 is outside the detection range of temperature, and can only be deduced from extrapolation.

The donor carrier concentration remains almost the same with temperature varying from 80 K to 500 K, for BGaN with boron content up to 2%, indicating that: (i) the n-type carrier activation energy is relatively low and then almost all donors are ionized in the considered temperature range; (ii) the resistivity increase with boron composition is not due to an increase in the donor activation energy. Consequently the high increase of the resistivity in BGaN with boron composition may be related to a decrease in the density of dopants or an incorporation of a compensating native defect.

The non-variation of the carrier concentration with temperature implies that the resistivity variation with temperature is mainly related to the mobility variation.

The non-monotonous behavior of the resistivity variation with temperature could be explained by the combination of polar-optical and non-polar-optical phonon scattering, acoustic deformation, piezoelectric, ionized and neutral impurity scattering and dislocation scattering [7]. The effect of the neutral impurity scattering is considered to be negligible because of the relatively low donor activation energy.

At lower temperature, the phonon scattering is negligible and the only important mechanisms are dislocation scattering and ionized point-defect/impurity scattering [8]. This implies a decrease in the material resistivity explaining the resistivity behavior at lower temperature.

At a certain temperature T_0 the phonon scattering becomes preponderant and thus the resistivity begins to display an increasing variation with temperature.

By comparing the resistivity variation of BGaN with 0% boron (GaN) and 0.3% boron content, one can deduce that: (i) the resistivity variation between 80 K and 500 K is relatively small (10% for GaN and 18% for BGaN); (ii) the temperature for which the phonon scattering becomes dominant (T_0) is lower for GaN than for BGaN. As a result, one can explain the resistivity increase in BGaN with respect to the boron composition by either a change in the ionized impurity/point defect or dislocation scattering. If we assume that dislocation scattering was higher with boron, one would expect a decrease in the carrier mobility by increasing boron composition. This is not the case since on the contrary the mobility increases with boron content. In addition, the structural measurements, such as Raman spectroscopy, high-resolution x-ray diffraction and SIMS did not show any significant BGaN layer degradation with boron composition. As a result, we can conclude that the low temperature resistivity variation is most likely related to the ionized impurity/point defect scattering mechanism. Since BGaN displays a higher T_0 (temperature at which the phonon scattering becomes preponderant over the ionized impurities scattering) and a higher resistivity variation than GaN, then the resistivity increase is attributed to an incor-

poration of a compensating native point defect. This point defect can also explain the high decrease of the carrier density with boron content in the BGaN alloy and the temperature behavior of the resistivity through the compensation of the donor impurities.

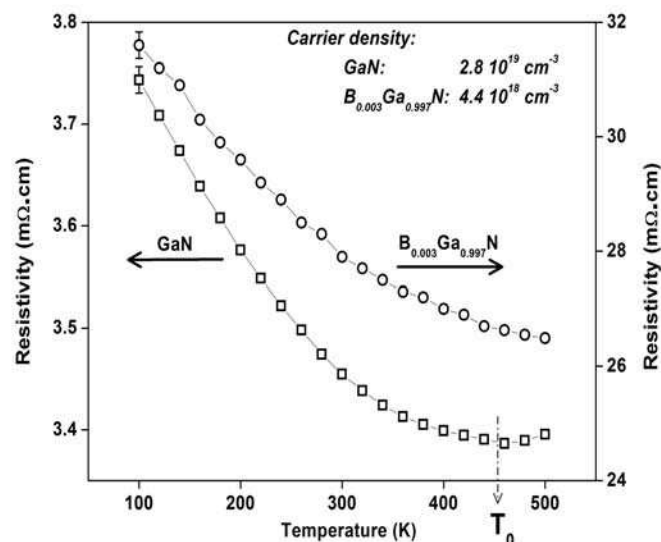


Figure 3 Dependence of the $B_xGa_{1-x}N$ resistivity on temperature. Left axis: $x = 0$ (GaN); Right axis: $x = 0.3\%$. The carrier concentration, almost constant in the considered temperature range, was $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for $x = 0$ (GaN) and $4.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for $x = 0.3\%$. For clarity, the error bar is displayed for the lowest temperature point only.

Coplanar Metal-Semiconductor-Metal BGaN Schottky diodes, with gold as rectifying contact and titanium/aluminum as ohmic contact, have been fabricated and characterized. First, the BGaN layers were chemically etched in acid solution to remove any native oxide. Subsequently 10nm Ti/100nm Al circular contacts were deposited on the BGaN layers for the ohmic contacts and annealed in N_2 atmosphere at around 500 °C for 30 to 60 minutes. Finally 150 nm Au Schottky circular contacts were deposited. The contact diameter was between 500 μm and 1000 μm .

Figure 4 shows the current-voltage characteristics for Au/BGaN Schottky diode and Al/Ti/BGaN ohmic contact, with 1.57% boron composition. The main conduction mechanism was identified and modeled as a thermal assisted tunneling through the Au/BGaN Schottky barrier [9]. These measurements, showing a strong rectifying behavior for coplanar Au/BGaN/Ti/Al diodes and good ohmicity for the BGaN based materials in microelectronic and optoelectronic devices.

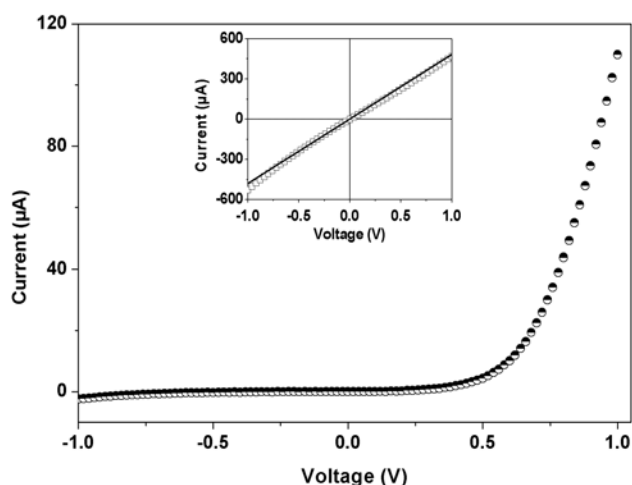


Figure 4 Coplanar Au/BGaN/Ti/Al Schottky diode current-voltage characteristic, with 1.57% boron composition. Inset figure shows Al/Ti/BGaN/Ti/Al ohmic contact characteristic.

4 Conclusion Our electrical and structural measurements show that it is possible to increase the resistivity of GaN by incorporating a small amount of boron with good structural properties. This could be an alternative solution to semi-insulating GaN using iron or doping compensation with carbon. On the other hand the electrical results show the possibility to optimize ohmic and Schottky contacts on BGaN. These results are very promising for high-power high-frequency devices such as high electron mobility transistors. For instance BGaN layer could be used as buffer layer and boron containing AlGaN could be a good candidate for the high bandgap Schottky layer in the high electron mobility transistor.

References

- [1] M. Kurimoto, T. Takano, J. Yamamoto, Y. Ishihara, M. Hoie, M. Tsubamoto, and H. Kawanishi, *J. Cryst. Growth* **221**, 378 (2000).
- [2] S. Gautier, C. Sartel, S. Ould Saad Hamady, N. Maloufi, J. Martin, F. Jomard, and A. Ougazzaden, *Superlattices Microstruct.* **40**, 233 (2006).
- [3] S. Gautier, S. Ould Saad Hamady, A. Soltani, T. Aggerstam, N. Maloufi, S. Lourdudoss, and A. Ougazzaden, *EW-MOVPE 2007*, Vol. G, 261 (2007).
- [4] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **58**, 12899 (1998).
- [5] J. A. Freitas, W. J. Moore, B. V. Shanabrook, G. C. B. Braga, D. D. Koleske, S. K. Lee, S. S. Park, and J. Y. Han, *Phys. Status Solidi B* **240**(2), 330 (2003).
- [6] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *App. Phys. Lett.* **72**(4), 459 (1998).
- [7] A. F. M. Anwar, Wu. Shangli, and T. Richard, *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 567 (2001).
- [8] S. W. Chung, W. J. Hwang, Chin C. Lee, and M. W. Shin, *J. Cryst. Growth* **268**, 607 (2004).
- [9] H. Morkoç, *Nitride Semiconductors and Devices* (Springer, New York, 1999).

Raman scattering study of $B_xGa_{1-x}N$ growth on AlN template substrate

S. Ould Saad Hamady¹, T. Baghdadli², S. Gautier², M. Bouchaour², J. Martin², and A. Ougazzaden³

¹ LMOPS – UMR CNRS 7132, Univ. Paul Verlaine Metz and Supélec – UMI 2958 Georgia Tech-CNRS, 57070 Metz, France

² LMOPS – UMR CNRS 7132, Univ. Paul Verlaine Metz and Supélec, 2 rue E. Belin, 57070 Metz, France

³ Georgia Institute of Technology/GTL, 2-3 rue Marconi, 57070 Metz – UMI 2958 Georgia Tech-CNRS, France

Received 4 October 2007, revised 12 December 2007, accepted 9 January 2008

Published online 28 May 2008

PACS 63.20.D-, 63.20.kk, 73.61.Ey, 78.30.Fs, 81.15.Kk

In this study, Raman scattering measurements are reported on the $B_xGa_{1-x}N$ layers grown on AlN-on-sapphire templates by MOVPE. The boron content covered the composition range from 0% (pure GaN) to 1.75%. The Raman spectra were recorded at 300 K with a confocal micro-Raman spectrometer in the backscattering geometries. Raman cartography at a lateral resolution of 1 μm was performed to study the spatial variation of the phonon peaks characteristics. The homogeneity

of B_xGaN layers was studied and the phonon modes characteristics are determined as a function of composition, with respect to the laser polarisation. The E_2 and $A_1(LO)$ modes frequencies are shifted with respect to the pure GaN. The $A_1(LO)$ mode behaviour correlates well with the free carriers concentration measured by Hall Effect method, indicating a phonon-plasmon coupling decreasing with increasing boron content in alloy.

phys. stat. sol. (c) 5, No. 9, 3051–3053 (2008) / DOI 10.1002/pssc.200779186

Raman scattering study of $B_xGa_{1-x}N$ growth on AlN template substrate

S. Ould Saad Hamady^{*1}, T. Baghdadli², S. Gautier², M. Bouchaour², J. Martin², and A. Ougazzaden³

¹ LMOPS – UMR CNRS 7132, Univ. Paul Verlaine Metz and Supélec – UMI 2958 Georgia Tech-CNRS, 57070 Metz, France

² LMOPS – UMR CNRS 7132, Univ. Paul Verlaine Metz and Supélec, 2 rue E. Belin, 57070 Metz, France

³ Georgia Institute of Technology/GTL, 2-3 rue Marconi, 57070 Metz – UMI 2958 Georgia Tech-CNRS, France

Received 4 October 2007, revised 12 December 2007, accepted 9 January 2008

Published online 28 May 2008

PACS 63.20.D-, 63.20.kk, 73.61.Ey, 78.30.Fs, 81.15.Kk

* Corresponding author: e-mail sidi@metz.supelec.fr, Phone: +33 3 87 37 85 74, Fax: +33 3 87 37 85 59

In this study, Raman scattering measurements are reported on the $B_xGa_{1-x}N$ layers grown on AlN-on-sapphire templates by MOVPE. The boron content covered the composition range from 0% (pure GaN) to 1.75%. The Raman spectra were recorded at 300 K with a confocal micro-Raman spectrometer in the backscattering geometries. Raman cartography at a lateral resolution of 1 μm was performed to study the spatial variation of the phonon peaks characteristics. The homogeneity

of BGaN layers was studied and the phonon modes characteristics are determined as a function of composition, with respect to the laser polarisation. The E_2 and $A_1(LO)$ modes frequencies are shifted with respect to the pure GaN. The $A_1(LO)$ mode behaviour correlates well with the free carriers concentration measured by Hall Effect method, indicating a phonon-plasmon coupling decreasing with increasing boron content in alloy.

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction The wide band-gap III-Nitrides ternary and quaternary alloys have attracted great attention since few years because of their potential applications in optoelectronics in the UV spectral range. The main limiting factor for the full exploitation of these materials is the lack of suitable lattice matched substrates. The commonly used substrates are sapphire ($\alpha-Al_2O_3$) and silicon carbide (SiC), which lead to high defect density in the active layers, due to the large lattice mismatch. Recently a new III-Nitrides alloys based on the BGaN ternary have been reported [1], with the potentiality to be lattice matched to AlN and SiC substrates and offer the possibility of using BAIGaN quaternary alloys which can potentially cover the UV spectral range from 200 nm to 350 nm.

In this report we present Raman scattering for a series of $B_xGa_{1-x}N$ layers, grown on aluminium nitride (AlN) template on sapphire substrate by MOVPE, with $0 < x < 0.0175$. The results show that Raman phonon peaks are noticeably modified by the incorporation of boron. In particular the phonon-plasmon coupling noticeably changes the $A_1(LO)$ mode frequency and linewidth, in good agreement with the carrier concentration measurement by Hall effect method.

2 Experimental Five epitaxial films of BGaN were grown on AlN template substrate by MOVPE in a T-shape reactor using nitrogen as carrier gas and TMG, TEB and NH_3 as source for gallium, boron and nitrogen respectively. The boron composition x in the $B_xGa_{1-x}N$, determined by high-resolution X-ray diffraction, is ranging from 0 (pure GaN) to 0.0175. The growth conditions, boron incorporation and layers morphology details are given in a previous work [2]. All the samples were unintentionally doped and the layer thickness was 0.6 μm .

The polarized Raman spectra were measured with a Jobin-Yvon Dilor confocal micro-Raman spectrometer, with an 1800 g/mm grating, using the excitation laser wavelength of 514.5 nm and the optical power at about 2×10^5 W/cm² on the sample. The laser beam was focused through a x100 objective lens with 0.90 numerical aperture. The confocal aperture was fixed to analyse approximately 1 μm^3 of sample volume. The backscattering $z(-,-)z$ and $x(-,-)x$ geometries were used to analyse the Raman spectra, and all measurements were carried out at 300 K. Raman cartography at a lateral resolution of 1 μm was performed to study the spatial variation of the phonon peaks.

The free carrier concentration at room temperature was measured by Hall Effect method in the van der Pauw configuration.

3 Results and discussion For wurtzite GaN, AlN and BN (space group C_{6v}^4), group theory predicts eight sets of phonon modes: $2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$ [4, 5]. One A_1 , one E_1 and two E_2 modes are Raman active. Table 1 summarizes the Raman-active modes for wurtzite GaN, AlN and BN in the backscattering $z(-,-)z$ and $x(-,-)x$ geometries. In these configurations the observation of the $A_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E_1(TO)$ and E_2 depends on the polarization of the incident beam, according to the Raman selection rules.

Table 1 Wurtzite GaN, AlN and BN Raman-active modes in the $z(-,-)z$ and $x(-,-)x$ geometries [4, 5].

Geometry	Allowed Raman modes	Raman frequency (cm^{-1})		
		w-GaN	w-AlN	w-BN
$x(z,z)x$	$A_1(TO)$	531	610	1043
$x(z,y)x$	$E_1(TO)$	560	669	1075
$z(y,y)z$	E_2	568	656	979
	$A_1(LO)$	734	889	1280
$z(y,x)z$	E_2	568	656	979

The main difficulty experienced with the incorporation of boron in GaN is the phase separation due to the wide miscibility gap between BN and GaN [6]. Table 1 shows the predicted peaks frequencies for wurtzite BN (w-BN). The hexagonal BN (h-BN) has two Raman-active modes ($2E_{2g}$), with predicted frequencies at 50 cm^{-1} and 1382 cm^{-1} [5]. In our samples, Raman mapping in micron range did not show any evidence of w-BN or h-BN Raman modes. This result, in agreement with SIMS and X-ray diffraction measurements [2], indicates the growth of single-phase BGA alloy.

Figure 1 shows Raman spectra of the $B_xGa_{1-x}N$ layer with 1.57% of boron in $z(-,-)z$ and $x(-,-)x$ geometries. The (B)GaN E_2 and $A_1(LO)$ modes can be observed in the $z(y,y)z$ parallel configuration while only E_2 was observed in $z(y,x)z$ crossed configuration, in excellent agreement with the Raman selection rules. The $A_1(TO)$ and $E_1(TO)$ modes were observed, respectively in $x(z,z)x$ and $x(z,y)x$ geometries, as expected for wurtzite structure.

For geometry $x(z,y)x$ the $A_1(TO)$ and E_2 modes are weakly observed although they are forbidden according to Raman selections rules. The $E_1(LO)$ quasi-mode was observed in the “forbidden” $x(z,z)x$ geometry. This effect can be attributed to a large solid angle of the objective lens of the micro-Raman [7]. Indeed, for the uniaxial GaN crystal, LO and TO phonons with A_1 or E_1 symmetry can be observed only when the phonon propagation direction is parallel or perpendicular to the crystal axis. For an intermediate propagation direction, mixing of A_1 and E_1 modes occurs, yielding quasi-TO and quasi-LO modes. The frequency of the quasi-mode lie between A_1 and E_1 pure modes.

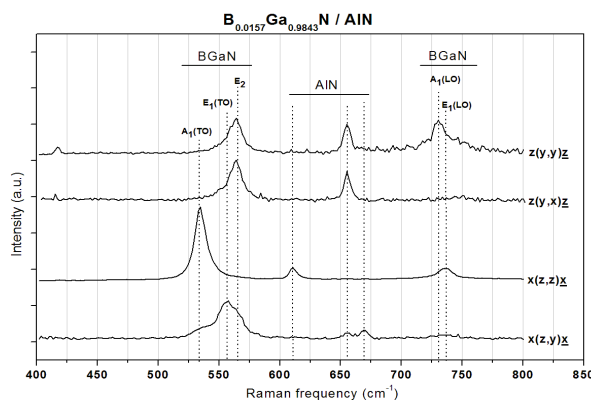


Figure 1 Raman spectra of $B_xGa_{1-x}N$ alloy with $x = 0.0157$, in the $z(-,-)z$ and $x(-,-)x$ backscattering geometries.

Figure 2 shows Raman spectra of BGA in backscattering $z(y,x)z$ crossed polarisation, with respect to the boron composition. The E_2 peak shifts and broadens with boron composition. The shoulder of the E_2 mode on the low frequency side, appearing with higher boron composition, is assigned to the $E_1(TO)$ peak. The frequency shift of E_2 peak is attributed mainly to boron composition and/or stress effects, due to its nonpolar character. A composition only induced shift implies shift toward higher frequencies, as the Raman modes frequencies are higher for w-BN than for w-GaN. For our samples the E_2 mode shift is toward lower frequencies when the boron composition increases, reflecting a mainly stress-related effect. Indeed, a decrease in the E_2 mode frequency with boron composition indicates a reduction of compressive stress. This result is well correlated with the high-resolution x-ray diffraction ω - 2θ results which show an increasing of BGA peak angle toward the underlayer AlN peak angle with increasing boron incorporation [3], indicating a decrease of the compressive mismatch between BGA grown layer and the AlN underlayer.

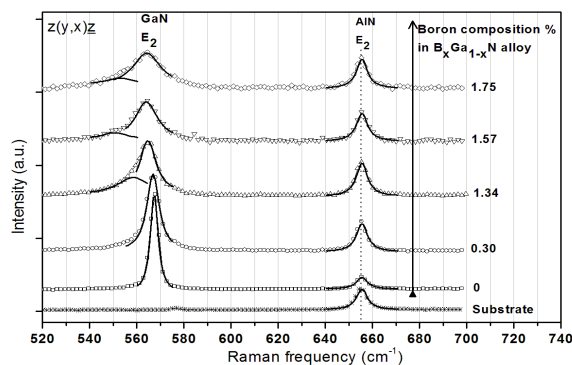


Figure 2 Dependence of the $z(y,x)z$ Raman spectra on boron composition in $B_xGa_{1-x}N$ alloy. The symbols correspond to experimental spectra and the lines indicate the main peaks obtained from a multi-peaks Lorentzian fitting.

For boron composition between 1.57% and 1.75% the E_2 peak slightly shifts toward higher frequencies, indicating that the composition-related effect becomes dominating for higher boron composition.

Figure 3 shows Raman spectra of B GaN in backscattering parallel polarisation, with respect to the boron composition. These spectra show that the $A_1(\text{LO})$ mode shifts toward lower frequencies with increasing boron composition up to 1.57%. Table 2 shows the free carrier concentration, measured by Hall effect method in the van der Pauw configuration, and $A_1(\text{LO})$ mode frequency variation with the boron composition x in $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. The relatively high carrier concentration for B GaN with boron composition less than 0.3% is attributed to background shallow donors such as silicon or oxygen commonly observed for MOVPE grown GaN layers [8].

The $A_1(\text{LO})$ mode, unlike the E_2 mode, is less affected by the compressive stress, and its frequency is mainly affected by the coupling of the LO phonon longitudinal field with the plasmon macroscopic longitudinal field [9]. Therefore the $A_1(\text{LO})$ mode characteristics depend strongly on the free carrier concentration, through this phonon-plasmon coupling. In particular the $A_1(\text{LO})$ peak broadens and its frequency increases when increasing the carrier concentration.

The increase of boron composition, from 0.3% to 1.57%, causes a downshift of the $A_1(\text{LO})$ frequency which can be caused by a reduction of carrier concentration with boron incorporation. To check such hypothesis the carrier concentration was measured by Hall Effect method (Table 2) showing a dramatic decrease of the n-type carrier concentration when increasing boron composition in $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. This result indicates that for lower boron composition the $A_1(\text{LO})$ mode is mainly affected by the free carriers (electrons) through the phonon-plasmon coupling. For pure GaN ($x = 0\%$) the $A_1(\text{LO})$ peak was not observed, due to the high free carrier concentration and therefore a strong damping, leading to large broadening and intensity decreasing. The strong decreasing of carrier concentration, already observed for AlGaIn alloy [10], may be related to a decrease in the density of dopants, an increase in their activation energy, or an incorporation of a compensating native defect. The detailed study and discrimination between these phenomena is currently carried out by mean of deep-level electrical characterization.

Table 2 Free carrier concentration and $A_1(\text{LO})$ Raman mode frequency variation with boron composition in $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

B composition (%)	$A_1(\text{LO})$ Raman frequency (cm^{-1})	Carrier density (cm^{-3})
0		$2.8 \cdot 10^{19}$
0.30	734.2	$4.4 \cdot 10^{18}$
1.34	731.6	$3.0 \cdot 10^{13}$
1.57	730.5	$2.5 \cdot 10^{12}$

For boron composition between 1.57% and 1.75% the $A_1(\text{LO})$ peak slightly shifts toward higher frequencies, as

also observed for the E_2 peak. For this higher boron composition the $A_1(\text{LO})$ mode behave in the same way than the E_2 mode, since the free carrier concentration becomes very low, indicating a composition-related effect.

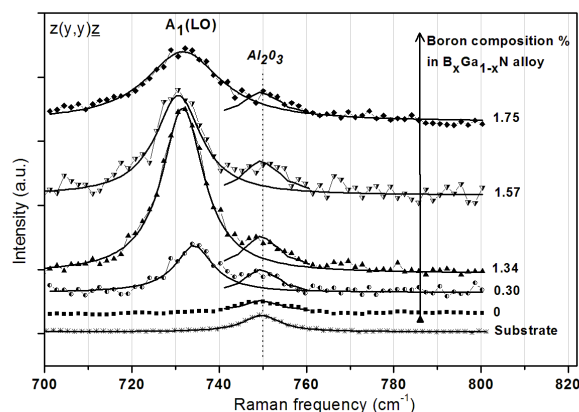


Figure 3 Dependence of the $A_1(\text{LO})$ peak on boron composition in $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. The symbols correspond to experimental data and the lines to a fitting. The secondary peak at 750 cm^{-1} is originated from the sapphire substrate.

4 Conclusion B GaN thin films grown by MOVPE on AlN template substrate were studied by mean of polarized micro-Raman spectroscopy. Micro-Raman cartography shows no evidence of BN/GaN phase separation. The E_2 mode characteristics show the relaxation of the stress due to the incorporation of boron. For $A_1(\text{LO})$ mode, the phonon-plasmon coupling noticeably changes the peak frequency. This behaviour well correlates with the carrier concentration measured by Hall Effect method.

References

- [1] M. Kurimoto, T. Takano, J. Yamamoto, Y. Ishihara, M. Hoie, M. Tsubamoto, and H. Kawanishi, *J. Cryst. Growth* **221**, 378 (2000).
- [2] S. Gautier, C. Sartet, S. Ould Saad Hamady, N. Maloufi, J. Martin, F. Jomard, and A. Ougazzaden, *Superlattices Microstruct.* **40**, 233 (2006).
- [3] S. Gautier, S. Ould Saad Hamady, A. Soltani, T. Aggerstam, N. Maloufi, S. Lourdudoss, and A. Ougazzaden, *EW-MOVPE 2007*, Vol. G, p. 261 (2007).
- [4] H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. P. Litvinchuk, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **55**, 7000 (1997).
- [5] N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, and A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **63**, 115207 (2001).
- [6] C. H. Wei and J. H. Edgar, *J. Cryst. Growth* **217**, 109 (2000).
- [7] G. H. Wei, J. Zi, K. M. Zhang, and X. D. Xie, *J. Appl. Phys.* **82**, 4693 (1997).
- [8] J. A. Freitas, W. J. Moore, B. V. Shanabrook, G. C. B. Braga, D. D. Koleske, S. K. Lee, S. S. Park, and J. Y. Han, *phys. stat. sol. (b)* **240**(2), 330 (2003).
- [9] N. Wieser, M. Klose, R. Dassow, F. Scholz, and J. Off, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 661 (1998).
- [10] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *App. Phys. Lett.* **72**(4), 459 (1998).

Optimisation des contacts Métal/Semi-conducteur et caractérisation électrique de matériaux grand gap à base de nitrure de gallium

T. Baghdadli^(1,6), S. Ould Saad Hamady⁽²⁾, S. Gautier⁽¹⁾, J. Martin⁽¹⁾, M. Bouchaour^(1,6), N. Maloufi⁽³⁾, P. Miska⁽⁴⁾, B. Benyoucef⁽⁶⁾, A. Ougazzaden⁽⁵⁾.

(1) Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes – UMR CNRS 7132, Université de Metz et SUPELEC, 2 rue E. Belin 57070 METZ, France.

(2) LMOPS-UMR CNRS 7132, 2 rue E. Belin 57070 Metz, France,
UMI 2958 Georgia Tech-CNRS.

(3) Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériaux, UMR CNRS 7078 Ile du Saulcy 57045 METZ cedex 1, France.

(4) Laboratoire de Physique des Matériaux UMR CNRS 7556 Parc de Saurupt 54042 NANCY Cedex, France.

(5) Georgia Institute of technology / GTL 2-3 rue Marconi 57070 Metz, France.
UMI 2958 Georgia Tech-CNRS.

(6) Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) – Université Abou Bekr Belkaid, BP 119 Tlemcen, Algérie.

E-mail : Tewfik.Baghdadli@metz.supelec.fr

Résumé

Nous présentons les résultats de la mise en œuvre d'un procédé de réalisation de contacts ohmiques sur du nitrure de gallium dopé au silicium.

Ce procédé comprend (a) la réalisation de dispositifs en lithographie, avec des contacts métalliques multicouches dont le diamètre est de quelques micromètres, et avec des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres, (b) le traitement de surface et (c) le recuit rapide à haute température.

Ce procédé nous a permis de concevoir (a) des structures van der Pauw pour les mesures de résistivité, de mobilité et de concentration de porteurs (b) des dispositifs de type TLM pour mesurer les résistivités de contacts, (c) des dispositifs quatre pointes pour mesurer la résistivité de la couche semi-conductrice et (d) des cellules pour étudier les propriétés de transport dans le matériau.

1. Introduction

Les nouveaux matériaux à grand gap III-N connaissent actuellement un formidable essor, du fait de leurs exceptionnelles propriétés électroniques et physiques qui ouvrent un vaste

champ d'applications en optoélectronique. L'un des verrous technologiques à lever est la maîtrise des procédés de fabrication des structures Métal/Semi-conducteur, aussi bien ohmiques que Schottky car contrairement aux matériaux purement covalents que sont les semi-conducteurs de la colonne IV, les composés III-N à large bande interdite sont des matériaux partiellement ioniques ce qui rend les propriétés d'interface entre le métal et le semi-conducteur très particulières. La difficulté est encore plus grande dans le cas d'un matériau nitrure dopé P, du fait notamment du choix très limité de métaux pouvant être utilisés (travail de sortie ~ 7.5 eV). Foresi *et al.* [1] sont les premiers à suggérer que la formation d'un contact ohmique sur du GaN dopé n, devait être possible en sélectionnant directement les métaux dont le travail de sortie est inférieur ou égal à l'affinité électronique de GaN qui est de 4.1 eV [2]. Par conséquent, des métaux ayant un travail de sortie tel que la différence entre ce dernier avec l'affinité électronique du GaN est faible, doivent convenir pour l'obtention de contacts ohmiques sur du GaN de type n. Ainsi l'indium (travail de sortie = 4.12 eV) ferait un bon candidat pour la réalisation de contacts ohmiques.

Outre le travail de sortie du métal, la formation de l'interface métal/semi-conducteur

joue un rôle clé dans la réalisation des contacts. Des processus physiques, comme la formation d'une couche interfaciale très fortement dopée, sont souvent à l'origine de l'ohmicité des contacts [2]. Ces processus physiques dépendent très fortement de l'état de surface et du recuit post-évaporation.

2. Expérimental

Les couches de GaN étudiées ont des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres et ont été déposées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur substrat saphir. La surface des couches est chimiquement traitée pour éliminer les contaminations et les oxydes natifs. Après le traitement de surface, les contacts métalliques sont évaporés avant d'être recuits.

Les mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes et par TLM sont effectuées sous pointes grâce à une station de mesure équipée d'un microscope optique et d'appareils de mesures électriques.

Les mesures Van der Pauw sont effectuées grâce à un banc effet Hall permettant la détermination des paramètres de transport à la température ambiante et à celle de l'azote liquide.

3. Résultats

Pour mesurer la résistivité spécifique des contacts, nous avons réalisé par lithographie des motifs TLM (Figure 1) consistant en une rangée de contacts rectangulaires de dimensions variables. La séparation entre deux contacts adjacents varie de 5 μm à 100 μm .

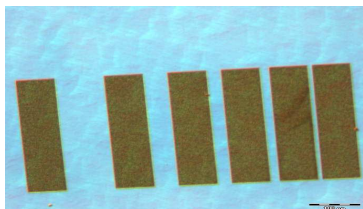


Figure 1 : Image au microscope optique de contacts Ti /Al en motif TLM réalisés par lithographie sur une couche de GaN dopé silicium. τ .

La méthode TLM (Transmission Line Method) est basée sur la mesure de la résistance totale

entre deux contacts ohmiques en fonction de la distance entre ces contacts [3]. Cette résistance dépend de la résistance de la couche semi-conductrice, de la résistance spécifique des contacts de la résistance des fils de connexions. La mesure de cette résistance totale en fonction de la distance permet d'accéder aussi bien à la résistance spécifique des contacts qu'à la résistance de la couche semi-conductrice.

Pour obtenir ces contacts ohmiques nous avons étudié l'influence du traitement de surface avant l'évaporation du métal afin notamment d'éliminer la couche d'oxyde natif à la surface de la couche et préparer celle-ci à l'évaporation des contacts. Nous avons aussi étudié l'effet du recuit après l'évaporation du métal. Ce recuit est nécessaire dans la mesure où il permettrait d'améliorer drastiquement l'interface métal/semi-conducteur [4,5]. Cette amélioration passe dans certains cas par la formation d'une couche conductrice à l'interface métal/semi-conducteur. La figure 2 montre la caractéristique courant-tension d'une jonction Ti/Al sur une couche de GaN dopée silicium, avec et sans traitement et recuit. Avec le traitement de surface et avec le recuit, les contacts deviennent ohmiques et présentent une résistance spécifique de contact de 10^{-3} à $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$, suivant les conditions de réalisation.

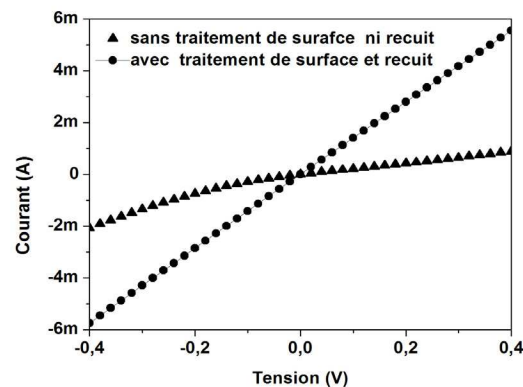


Figure 2 : Caractéristique courant-tension entre deux contact Ti /Al déposés sur une couche de GaN dopée silicium, avec et sans traitement et recuit.

Après l'optimisation de la réalisation des contacts ohmiques, les mesures de résistivité des couches ont été effectuées par la méthode des quatre pointes. Il s'agit dans cette méthode de réaliser quatre contacts ohmiques séparés d'une même distance, grande devant la dimension des

contacts. On injecte un courant électrique entre les deux pointes externes et la mesure de la différence de potentiel entre les deux pointes internes permet de remonter à la résistivité de la couche.

La figure 3 montre la caractéristique tension-courant entre deux contacts sur une couche de GaN dopée N, où l'on observe une excellente ohmicité, condition préalable aux méthodes des quatre pointes, de Van der Pauw et TLM. Pour cette couche la valeur de la résistivité mesurée par ces différentes techniques est de $1.5 \cdot 10^{-2} \Omega.cm$. Les autres paramètres de transport, la mobilité et concentration des porteurs libres, sont mesurés par effet Hall dans la configuration de Van der Pauw.

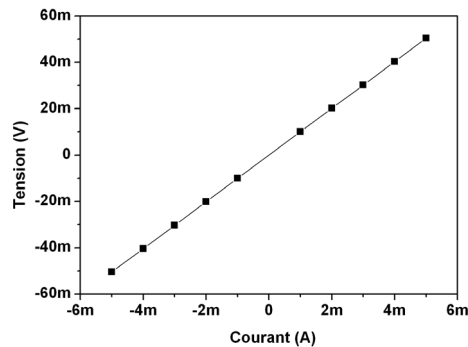


Figure 3 : Mesure tension-courant sous la configuration Van der Pauw d’une couche de GaN dopé N.

Le tableau 1 montre un exemple de paramètres de transport dans le cas d’une couche de GaN dopée au silicium, à 80K et 300K. La concentration des porteurs libres est pratiquement constante avec la température dans la gamme de températures considérée. Ceci est principalement dû au fait que le silicium est un dopant peu profond dans le GaN et quasiment tous les dopants sont ionisés dans cette gamme de températures. La variation de la résistivité est par conséquent uniquement liée à celle de la mobilité, qui augmente avec la température. Ce comportement indique que cette mobilité résulte principalement de l’interaction élastique de porteurs libres avec les impuretés ionisées [6].

Température (K)	Résistivité ($\Omega.cm$)	Mobilité ($cm^2/V s$)	Concentration de porteurs (cm^{-3})
80	$3,2 \cdot 10^{-2}$	162	$1,19 \cdot 10^{18}$
300	$1,5 \cdot 10^{-2}$	336	$1,2 \cdot 10^{18}$

Tableau 1. Paramètres de transport de GaN dopé Si mesurés par la méthode Van der Pauw / Hall.

4. Conclusion

L’optimisation de contacts ohmiques sur GaN dopé N a permis la réalisation de dispositifs métal/semi-conducteur pour les caractérisations électriques. L’excellente ohmicité de ces dispositifs, caractérisée par la méthode TLM, a été obtenue grâce des étapes de traitement de surface avant l’évaporation des métaux, et un recuit après l’évaporation. Nous avons ainsi pu déterminer la résistivité des contacts et de la couche, le type de porteurs libres, leur concentration et leur mobilité grâce aux méthodes TLM, quatre pointes et Van der Pauw/Hall. Dans le cas du GaN dopé au silicium, une augmentation de la mobilité avec la température, accompagnée d’une diminution de la résistivité, a été mise en évidence et s’explique par le type d’interaction des porteurs libres avec les impuretés ionisées dans la gamme de température considérée.

Références

[1] J. S. Foresi and T.D. Moustakas, *Appl Phys. Lett.*62 (22), 2859 (1993).
[2] J. I. Pankove and H.E.P. Shade, *Appl.Phys.Lett.* 25, 53 (1974).
[3] G. K. Reeves and H. B. Harrison, *IEEE Electron Device Letter, EDL-3*(5), (1982).
[4] J. K. Kim, J. -L. Lee, J. W. Lee, H. E. Shin, Y. J. Park and T. Kim., *Appl. Phys. Lett.*? È” (20): 2953-2955, (1988).
[5] Z. Z. Chen, Z. X. Qin, C. Y. Hu, T . J. Yu, Y. Z. Tong, X. M. Ding, G. Y. Zhang. *Materials Science and Engineering B111* (2004) 36-39.
[6] G. E. Stillman, C. M. Wolfe, *Thin solid Films*, 31 (1976), 69-88.

Résumé

T. Baghdadli

**« Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N
pour l'optoélectronique »**

Laboratoire Matériaux Optique, Photonique et Systèmes (LMOPS)

Université Paul Verlaine Metz – Supélec

Ecole doctorale EMMA ED 409 Nancy-Metz

Co-tutelle Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen – Algérie

Unité de Recherches des Energies Renouvelables et Matériaux –URMER

Résumé :

Cette thèse portait sur la caractérisation électrique et optique de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique et la mise en œuvre de procédés de réalisation des contacts ohmiques et Schottky sur ces alliages.

Le premier volet de cette thèse de concernait la maîtrise des contacts métalliques, particulièrement délicate dans le cas de ces matériaux à large bande interdite où il faut optimiser les prétraitements de surface, la métallisation multicouches et les procédés de recuit. Nous avons développé des procédés à relativement basse température (entre 200°C et 500°C) et étudié l'influence du prétraitement chimique et des paramètres du recuit et on a pu trouver des conditions permettant d'obtenir des contacts Ti/Al avec une excellente ohmicité et des contacts Schottky Au et Pt avec des paramètres de conduction permettant de réaliser des dispositifs fonctionnels.

Le second volet de cette thèse concernait l'étude des propriétés électroniques et structurales de l'alliage BGaN, nouveau matériau élaboré au laboratoire par MOVPE. La caractérisation électrique a montré pour la première fois une augmentation drastique de la résistivité associée à une diminution de la concentration des porteurs libres lorsqu'on augmente la composition de bore dans BGaN. Grâce à des mesures de la résistivité du BGaN en fonction de la température et en utilisant un modèle qui prend en compte l'ensemble des interactions, cette augmentation de la résistivité a été discutée et interprétée en terme de compensation des dopants résiduels. En outre une très intéressante corrélation a pu être effectuée avec les résultats de la spectroscopie Raman via le couplage phonon-plasmon.

Mots clef : Caractérisation électrique, spectroscopie Raman, Résistivité, BGaN, Nitrures, MOVPE, contact ohmique, contact Schottky.

Abstract:

This thesis work concerns the electrical and optical characterization of new III-N Nitride alloys for optoelectronics and the optimization of ohmic and Schottky contacts on these materials. The first part of this thesis was related to the realization of metallic contacts, particularly difficult for these high bandgap materials, by the optimization of the surface treatment, multi-layer metallization and thermal annealing. We developed annealing processes at relatively low temperature (between 200°C and 500°C) and studied the effect of the chemical treatment and annealing in order to find the optimal conditions for ohmic contacts. We obtained for instance Ti/Al contacts with an excellent ohmicity and used Pt to process Schottky functional diodes.

The second part of this thesis was related to the study of the electronic and structural properties of the new BGaN alloy grown by MOVPE in our laboratory. The electric characterization showed for the first time a dramatic increase in the resistivity associated to the decrease of the free carriers' concentration when the composition of boron in BGaN increases. The variation of the resistivity in BGaN with respect to the temperature was analyzed by using a theoretical model which takes into account the free carriers' interaction with impurities and phonons and the variation of resistivity with boron in BGaN was discussed in this framework and linked to a compensation phenomenon of the residual dopants. On the other hand a very interesting correlation was carried out between Raman and electrical results through the phonon-plasmon coupling.

Keywords: Electrical characterization, Raman spectroscopy, Resistivity, BGaN, III-N Nitride, Ohmic contact, Schottky contact.