

THÈSE

présentée à la
FACULTE DES SCIENCES DE TUNIS

Pour obtenir le
GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : PHYSIQUE

par
Zohra BENZARTI

Qualification des Nitrures de Gallium pour les Dispositifs Optoélectroniques : Application aux Diodes Electroluminescentes bleues

Soutenue le 26 Mai 2006 devant la commission d'examen :

| | | |
|--------------|--------------|--|
| Président : | M. MEJATTY | Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis |
| Rapporteur : | Z. BOUGRIOUA | Chargée de Recherche au CNRS, France |
| Rapporteur : | S. BELGACEM | Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis |
| Examineur : | T. BOUFADEN | Maître de Conférence à l'ISSAT de Sousse |
| Examineur : | B. El JANI | Professeur à la faculté des Sciences de Monastir |

Unité de Recherche sur les Hétéro-Epitaxies et Applications (URHEA)
Faculté des Sciences de Monastir,
Av, de l'environnement, 5000-Monastir, Tunisie.

Remerciements

Le présent travail de thèse a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche sur les Hétéro-Epitaxies et Applications (UREHA) à la Faculté des Sciences de Monastir.

Je voudrais ici témoigner de toute ma gratitude à mon Directeur de Thèse, le Professeur Belgacem El JANI, pour l'accueil à l'unité de recherche, pour sa confiance, sa disponibilité et l'intérêt qu'il a toujours manifesté à l'égard de mon travail tout au long de ces années.

Je tiens à remercier Monsieur Mohamed MEJATTY, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Mes plus profonds remerciements vont à Madame Zahia BOUGRIOUA, chargée de recherche 1^{ère} classe, équipe MOVPE, au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA-CNRS), pour son accueil au cours de mes stages au CRHEA, pour les mesures de photoluminescence, pour l'élaboration des puits quantiques InGaN/GaN et les nuits partagées en discussion et en salle de croissance ainsi que pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant d'en être rapporteur.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Saïd BELGACEM, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour sa gentillesse, pour son bon accueil et pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie Monsieur Tarek BOUFADEN, maître de conférence à l'Institut Supérieur des Sciences Appliquées et de Technologie de Sousse, pour avoir examiné ce travail, pour toute son aide et pour sa participation au jury.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à Ibrahim HALIDOU, pour les nombreux échanges, pour les heures partagées près du bâti d'épitaxie au cours de la croissance. Son amitié m'a été d'un grand secours. Je lui souhaite beaucoup de courage et de chance dans la vie.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé à effectuer des mesures expérimentales et qui ont contribué par des discussions enrichissantes : Mathieu LEROUX, Philippe DE

MIERRY, Frank TINJOD, Sophie LAUGT, Sossé NDIAYE, Olivier TOTTEREAU, Luan NGUYEN, Monique TEISSEIRE, Sébastien CHENOT, Amélie DUSSAIGNE, Benjamin DAMILANO, Sandrine JUILLAGUET, Michel RAMONDA, Isabelle SALASSE, Jean LYONNET, Hatem EZZAOUIA et Moez ABROUD.

Un grand merci s'adresse à tous les membres de l'Unité de Recherche sur les Hétéro-Epitaxies et Applications de la Faculté des Sciences de Monastir, pour leur sympathie et amitié qu'ils ont exprimé à mon égard : Ahmed REBEY, Zied CHINE, Imed MOUSSA, Amor BCHETNIA, Mohamed Sabri BERGAOUI, Mnawer SOUSSI, Noureddine CHAABEN, Mohamed Mourad HABCHI, Hédi FITOURI, Wissem FATHALLAH, Hamid TOUATI, Alhousseynou TOURE et Jamel YAHYAOUI.

Je souhaite aussi remercier chaleureusement mes amies Nissaf MZABI, Haïfa BEN NACEUR et Danièle DE RIVAS pour ces encouragements, son amitié et pour les bons moments que nous avons partagé ensemble.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à mes parents, mes frères et sœurs. Je vous suis très reconnaissante du soutien continu que vous m'avez apporté durant ces années d'études. Je dois beaucoup à ma mère de m'avoir soutenue et surtout d'avoir prendre avec beaucoup de soins et d'affection mon petit Amine que je lui dédie ce travail.

Je remercie vivement mon époux Ali, pour le soutien, les encouragements, pour sa patience et son affection qu'il n'a cessé de me prodiguer le long de toutes ces années. Qu'il trouve ici un témoignage de toute ma reconnaissance. Je lui exprime ma gratitude pour son aide précieuse dans la typographie de cette thèse et de m'avoir initié et aider à utiliser le \LaTeX .

Merci enfin à tous ceux que j'ai peut-être oublié en espérant qu'ils m'en tiendront pas rigueur.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Remerciements | i |
| Table des matières | iii |
| Liste des tableaux | vii |
| Table des figures | ix |
| Introduction générale | 1 |
| 1 Présentation du nitrure de gallium | 3 |
| 1.1 Introduction | 3 |
| 1.2 Propriétés cristallographiques | 3 |
| 1.3 Substrat | 4 |
| 1.4 Propriétés optiques | 6 |
| 1.5 Propriétés électriques | 8 |
| 1.5.1 Autodopage | 8 |
| 1.5.2 Dopage intentionnel | 9 |
| 1.5.2.1 Dopage de type n | 9 |
| 1.5.2.1.1 Atomes de la colonne IV | 9 |
| 1.5.2.1.2 Atomes de la colonne VI | 10 |
| 1.5.2.2 Dopage de type p | 11 |
| 1.5.2.2.1 Eléments du groupe II-A | 11 |
| 1.5.2.2.2 Eléments du groupe II-B | 12 |
| 1.6 Les diodes émettrices de lumière à base de GaN | 13 |
| 1.6.1 Les diodes lasers (LDs) | 13 |
| 1.6.2 Les simples diodes électroluminescentes (DELs) | 13 |
| 1.6.2.1 Généralités | 13 |
| 1.6.2.2 Amélioration de l'émission des DELs | 14 |
| 1.7 Conclusion | 16 |
| Références | 17 |
| 2 Dispositif expérimental | 23 |
| 2.1 Introduction | 23 |
| 2.2 Principales techniques d'élaboration des nitrures | 23 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.1 | Epitaxie en phase vapeur à partir d'hydruure (EPVH) | 23 |
| 2.2.2 | Epitaxie par Jets Moléculaire (EJM) | 24 |
| 2.2.3 | Epitaxie en Phase Vapeur d'Organo-Métalliques (EPVOM) | 24 |
| 2.3 | Description du bâti EPVOM | 25 |
| 2.3.1 | Sources utilisées pour l'élaboration des DELs à base de GaN | 26 |
| 2.3.1.1 | Les organométalliques (OMs) | 26 |
| 2.3.1.2 | L'ammoniac (NH_3) | 27 |
| 2.3.1.3 | L'azote (N_2) | 27 |
| 2.3.1.4 | L'hydrogène (H_2) | 28 |
| 2.3.1.5 | Le silane (SiH_4) | 28 |
| 2.3.2 | Système d'acheminement des gaz | 28 |
| 2.3.2.1 | Système de double dilution | 28 |
| 2.3.2.2 | Calcul des débits | 29 |
| 2.3.3 | Les paramètres de croissance | 29 |
| 2.3.3.1 | Rapport V/III | 30 |
| 2.3.3.2 | Température de croissance | 30 |
| 2.3.3.3 | Vitesse de croissance | 30 |
| 2.3.3.4 | Pression dans le réacteur | 30 |
| 2.3.4 | Description du réacteur utilisé | 31 |
| 2.4 | Caractérisation in-situ : réflectométrie | 32 |
| 2.4.1 | Principe de la réflectométrie | 32 |
| 2.4.2 | Montage de la réflectométrie | 33 |
| 2.5 | Caractérisation ex-situ | 35 |
| 2.5.1 | Microscopie à force atomique | 35 |
| 2.5.2 | Microscopie électronique à balayage | 36 |
| 2.5.3 | La photoluminescence (PL) | 36 |
| 2.5.4 | Mesures électriques (effet Hall) | 39 |
| 2.5.5 | Diffraction des rayons X | 40 |
| 2.6 | Conclusion | 40 |
| | Références | 41 |
| 3 | Croissance et caractérisation des couches de GaN non intentionnellement dopées avec traitement Si/N | 43 |
| 3.1 | Introduction | 43 |
| 3.2 | Croissance de GaN | 44 |
| 3.2.1 | Nitruration | 45 |
| 3.2.2 | Croissance de la couche tampon ou de nucléation | 46 |
| 3.2.3 | Croissance de la couche GaN à haute température | 47 |
| 3.3 | Etude des premiers stades de Si/N | 48 |
| 3.3.1 | Masque Si/N | 48 |
| 3.3.2 | Etude des premiers stades de croissance de GaN | 49 |
| 3.3.2.1 | Tampon GaN avec et sans traitement Si/N | 50 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.3.2.2 | Effet du recuit | 51 |
| 3.3.2.3 | Effet du temps de croissance de la couche GaN à haute température | 53 |
| 3.3.2.3.1 | <i>Caractérisation par AFM</i> : | 53 |
| 3.3.2.3.2 | <i>Caractérisation par MEB</i> : | 56 |
| 3.3.2.3.3 | <i>Caractérisation par effet Hall</i> : | 57 |
| 3.3.2.3.4 | <i>Caractérisation par transmittance</i> : | 58 |
| 3.3.2.3.5 | <i>Caractérisation par diffraction des rayons X</i> : | 59 |
| 3.3.2.3.6 | <i>Caractérisation par photoluminescence (PL)</i> : | 64 |
| 3.3.2.4 | Bilan | 68 |
| 3.4 | Modèle de croissance de GaN avec traitement Si/N | 69 |
| 3.5 | Conclusion | 76 |
| | Références | 78 |
| 4 | Dopage Mg dans GaN | 85 |
| 4.1 | Introduction | 85 |
| 4.2 | Croissance et morphologie de GaN dopé Mg | 85 |
| 4.2.1 | Débit de TMG variable | 86 |
| 4.2.2 | Débit de Cp ₂ Mg variable | 89 |
| 4.3 | Propriétés électriques de GaN dopé Mg | 91 |
| 4.4 | Résultats du SIMS | 91 |
| 4.4.1 | Débit de TMG variable | 91 |
| 4.4.2 | Débit de Cp ₂ Mg variable | 96 |
| 4.4.3 | Température de croissance variable | 98 |
| 4.5 | Propriétés optiques de GaN dopé Mg (PL) | 102 |
| 4.5.1 | Débit de TMG variable | 102 |
| 4.5.2 | Débit de Cp ₂ Mg variable | 103 |
| 4.5.3 | Energie d'ionisation de l'accepteur Mg | 104 |
| 4.5.4 | Etude en puissance d'excitation | 107 |
| 4.6 | Conclusion | 109 |
| | Références | 110 |
| 5 | Diodes électroluminescentes à base de GaN | 113 |
| 5.1 | Introduction | 113 |
| 5.2 | Dopage Silicium | 113 |
| 5.2.1 | Effet d'envoi de TMG | 114 |
| 5.2.2 | Effet de la température de croissance | 118 |
| 5.3 | Diode électroluminescente (DEL) | 124 |
| 5.3.1 | Principe de fonctionnement | 124 |
| 5.3.1.1 | rappels de base | 124 |
| 5.3.1.2 | Variation de l'intensité d'électroluminescence en fonc- tion du courant | 126 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 5.3.1.2.1 | <i>Recombinaisons dans une zone dopée</i> : | 126 |
| 5.3.1.2.2 | <i>Recombinaisons dans une zone de charge d'es-</i> <i>pace</i> : | 126 |
| 5.3.2 | Rendement optique | 126 |
| 5.3.3 | Fabrication des DELs | 128 |
| 5.3.3.1 | Homojonction | 129 |
| 5.3.3.2 | Croissance de multipuits quantiques standards | 130 |
| 5.4 | Conclusion | 135 |
| | Références | 136 |
| | Conclusion générale | 139 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | <i>Paramètres de maille, coefficient d'expansion thermique des nitrures d'éléments III et de divers substrats [3-5].</i> | 5 |
| 1.2 | <i>Gaps, constantes diélectriques et masses effectives des électrons et des trous de GaN, AlN et InN.</i> | 7 |
| 1.3 | <i>Transitions à basse température des couches de GaN élaborées par EPVOM [40].</i> | 8 |
| 1.4 | <i>Caractéristiques des diodes électroluminescentes [90].</i> | 14 |
| 1.5 | <i>Caractéristiques des DELs nitrures comparées aux DELs conventionnelles. D'après Nakamura et Fasol [91].</i> | 16 |
| 2.1 | <i>Quelques caractéristiques des quatre OMs disponibles dans notre bâti.</i> | 27 |
| 3.1 | <i>Vitesse de croissance et épaisseur des échantillons élaborés pour différents temps de croissance sous 2l/mn de H₂, 2l/mn de N₂ et 3l/mn de NH₃.</i> | 50 |
| 3.2 | <i>FWHM des réflexions (002) et (104) en fonction de l'épaisseur de la couche GaN.</i> | 59 |
| 3.3 | <i>Densités de dislocations de type coin déduites du paramètre d'ajustement K_α sur les couches de GaN avec différentes épaisseurs.</i> | 61 |
| 3.4 | <i>Densités de dislocations de type vis déduites du paramètre d'ajustement K_α sur les couches de GaN avec différentes épaisseurs.</i> | 61 |
| 3.5 | <i>Paramètres de maille et déformations déduites des mesures de DDX sur les couches de GaN avec différentes épaisseurs.</i> | 62 |
| 4.1 | <i>Résumé sur le débit de TMG, l'épaisseur et la vitesse de croissance pour chaque séquence de la structure dopée avec 5μmole/mn de Cp₂Mg.</i> | 92 |
| 4.2 | <i>Résumé sur le débit de Cp₂Mg, l'épaisseur et la vitesse de croissance pour chaque séquence de la structure dopée avec 40μmole/mn de TMG et à 1130° C.</i> | 97 |
| 4.3 | <i>Résumé sur la température, l'épaisseur et la vitesse de croissance pour chaque séquence de la structure dopée avec 28,5μmole/mn de TMG et 5μmole/mn de Cp₂Mg.</i> | 99 |
| 5.1 | <i>Résultat d'effet hall à 300K des couches de GaN:Si avec différentes durées d'envoi de TMG.</i> | 115 |
| 5.2 | <i>Résumé sur la densité de dislocations et le RMS pour différentes températures de croissance des couches de GaN:Si avec un débit de silane de 0,05cc/mn.</i> | 122 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.3 | <i>Densités de dislocations vis et coin pour différentes températures de croissance de GaN:Si (1090° C, 1130° C et 1150° C).</i> | 123 |
|-----|--|-----|

Table des figures

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | <i>Arrangement des atomes de Ga et N dans la structure wurtzite de GaN. . . .</i> | 4 |
| 1.2 | <i>Projection des plans de base des cations du saphir et du GaN dans l'orientation prise lors de l'épitaxie.</i> | 5 |
| 1.3 | <i>Les trois émissions excitoniques fondamentales dans GaN.</i> | 7 |
| 2.1 | <i>Schéma d'un système EPVOM avec réacteur horizontal.</i> | 26 |
| 2.2 | <i>Système de double dilution pour le SiH₄ (a) : première dilution, (b) : deuxième dilution.</i> | 28 |
| 2.3 | <i>Schéma de la chambre de croissance du réacteur EPVOM vertical.</i> | 31 |
| 2.4 | <i>Schéma illustrant le principe de la réflectivité.</i> | 32 |
| 2.5 | <i>Dispositif de mesure de la réflectivité.</i> | 34 |
| 2.6 | <i>Schéma illustrant le principe de l'AFM.</i> | 35 |
| 2.7 | <i>Principales recombinaisons radiatives dans un semiconducteur.</i> | 37 |
| 3.1 | <i>Variation de la réflectivité enregistrée in-situ au cours de la croissance de GaN sur un tampon GaN et en présence de 4l/mn de N₂ (A) et de 2l/mn de H₂ + 2l/mn de N₂ (B). La courbe en trait discontinu montre la température réelle de la croissance. Les différentes étapes sont : (1) nitruration, (2) croissance de la couche de nucléation GaN et (3) croissance de la couche GaN à haute température. R_c et R_s représentent respectivement la réflectivité de la couche tampon et du substrat.</i> | 45 |
| 3.2 | <i>Variation de la réflectivité enregistrée in-situ au cours de la croissance de GaN sur un tampon GaN et en présence de 2l/mn de H₂ + 2l/mn de N₂ (C). Les différentes phases (1), (2) et (3) sont identiques à celles montrées sur la figure 3.1. La phase (1') de la couche (C) correspond au traitement Si/N. Etape I : croissance 3D, Etape II : transition 2D-3D, Etape III : mode 2D. t_R : durée de recouvrement.</i> | 46 |
| 3.3 | <i>Analyse en vue plane par AFM pour un substrat saphir (A), substrat nitruré (B) et un masque Si/N avec une durée de 300s (C).</i> | 49 |
| 3.4 | <i>Courbe de réflectivité de la couche GaN à haute température avec une durée de Si/N de 75s. Les cercles noirs montrent le niveau d'arrêt de chaque couche élaborée ; (A), (B) et (C) 0,03μm d'épaisseur, (D) : 0,12μm, (E) : 0,27μm, (F) : 0,81μm, (G) : 1,58μm, (H) : 2,07μm et (I) : 4,54μm.</i> | 50 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.5 | <i>Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ du tampon GaN avec traitement Si/N de 75s (A) et sans masque Si/N (A').</i> | 51 |
| 3.6 | <i>Effet du recuit du tampon GaN avec Si/N de 75s élaboré sous un mélange de 2l/mn de H_2, 2l/mn de N_2 et 3l/mn de NH_3. A, B et C correspondent à la montée en température.</i> | 52 |
| 3.7 | <i>Variation de RMS et de la hauteur des îlots en fonction de la température de recuit pour les couches (A), (B) et (C).</i> | 52 |
| 3.8 | <i>Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie à 300K pour les couches (A), (B) et (C).</i> | 53 |
| 3.9 | <i>Evolution de l'état de surface (par AFM) des couches de GaN à partir de l'envoi de TMG (C) : $0,03 \mu\text{m}$ d'épaisseur, (D) : $0,12 \mu\text{m}$, (E) : $0,27 \mu\text{m}$, (F) : $0,81 \mu\text{m}$, (G) : $1,58 \mu\text{m}$, (H) : $2,07 \mu\text{m}$ et (I) : $4,54 \mu\text{m}$.</i> | 54 |
| 3.10 | <i>Variation du RMS et du rapport R/R_s en fonction du temps de croissance des couches élaborées pour différentes épaisseurs ; (C) : $0,03 \mu\text{m}$, (D) : $0,12 \mu\text{m}$, (E) : $0,27 \mu\text{m}$, (F) : $0,81 \mu\text{m}$, (G) : $1,58 \mu\text{m}$, (H) : $2,07 \mu\text{m}$ et (I) : $4,54 \mu\text{m}$.</i> | 55 |
| 3.11 | <i>Evolution de RMS et de la hauteur des îlots en fonction du temps de croissance des couches élaborées pour différentes épaisseurs ; (C) : $0,03 \mu\text{m}$, (D) : $0,12 \mu\text{m}$, (E) : $0,27 \mu\text{m}$, (F) : $0,81 \mu\text{m}$, (G) : $1,58 \mu\text{m}$, (H) : $2,07 \mu\text{m}$ et (I) : $4,54 \mu\text{m}$.</i> | 56 |
| 3.12 | <i>Evolution de l'état de surface (par MEB) en fonction de l'épaisseur de la couche GaN ; (D) : $0,12 \mu\text{m}$, (E) : $0,27 \mu\text{m}$, (F) : $0,81 \mu\text{m}$, (G) : $1,58 \mu\text{m}$, (H) : $2,07 \mu\text{m}$ et (I) : $4,54 \mu\text{m}$.</i> | 57 |
| 3.13 | <i>Variation de la concentration et de la mobilité des électrons à 300K en fonction de l'épaisseur des couches ; (D) : $0,12 \mu\text{m}$, (E) : $0,27 \mu\text{m}$, (F) : $0,81 \mu\text{m}$, (G) : $1,58 \mu\text{m}$, (H) : $2,07 \mu\text{m}$ et (I) : $4,54 \mu\text{m}$.</i> | 58 |
| 3.14 | <i>Variation des courbes de transmittance en fonction de l'énergie à 300K pour les couches de GaN ; (D) : $0,12 \mu\text{m}$, (E) : $0,27 \mu\text{m}$, (F) : $0,81 \mu\text{m}$, (G) : $1,58 \mu\text{m}$, (H) : $2,07 \mu\text{m}$ et (I) : $4,54 \mu\text{m}$.</i> | 59 |
| 3.15 | <i>Variation de $\beta^2(hkl)$ en fonction de $\tan^2 \theta$ pour différentes épaisseurs.</i> | 61 |
| 3.16 | <i>Evolution des densités de dislocations vis et coin pour différentes épaisseurs.</i> | 62 |
| 3.17 | <i>Evolution de la déformation ε_{\perp} en fonction de $\varepsilon_{//}$ pour différentes épaisseurs de GaN ((D) : $0,12 \mu\text{m}$, (F) : $0,81 \mu\text{m}$, (H) : $2,07 \mu\text{m}$ et (I) : $4,54 \mu\text{m}$).</i> | 63 |
| 3.18 | <i>Variation de la contrainte σ_1 déduite à partir des mesures DDX à 300K en fonction de l'épaisseur de la couche GaN.</i> | 64 |
| 3.19 | <i>Spectres de PL à 13K en fonction de l'épaisseur de la couche GaN ($0,12 \mu\text{m}$ (D), $0,27 \mu\text{m}$ (E), $0,81 \mu\text{m}$ (F), $1,58 \mu\text{m}$ (G), $2,07 \mu\text{m}$ (H) et $4,54 \mu\text{m}$ (I)). Les spectres sont décalés verticalement.</i> | 65 |
| 3.20 | <i>Spectre de PL à 13K du bord de bande de la couche la plus épaisse ((I) : $4,54 \mu\text{m}$).</i> | 66 |
| 3.21 | <i>Evolution de la position du bord de bande (I_2) et du rapport de son intensité sur celle de la bande donneur accepteur neutre ($D^{\circ}A^{\circ}$) en fonction de l'épaisseur de la couche GaN.</i> | 66 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.22 | <i>Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du bord de bande en fonction de la concentration des électrons pour différentes épaisseurs de la couche GaN (0,12μm (D), 0,27μm (E), 0,81μm (F), 1,58μm (G), 2,07μm (H) et 4,54μm (I)).</i> | 67 |
| 3.23 | <i>Evolution de l'énergie de I_2 en fonction de la déformation pour différentes épaisseurs de GaN ((D) : 0,12μm, (F) : 0,81μm, (H) : 2,07μm et (I) : 4,54μm).</i> | 68 |
| 3.24 | <i>Evolution (a) de la courbe de réflectivité et (b) de la rugosité de surface expérimentale (par AFM) et théorique (par ajustement) au cours de la croissance de GaN élaboré sur saphir traité Si/N (débit de SiH_4 : 10cc/mn et durée de traitement Si/N : 75s). Les différentes étapes sont : (I) croissance 3D, (II) processus de coalescence et (III) croissance 2D. Le cercle noir plein indique le temps de recouvrement.</i> | 70 |
| 3.25 | <i>Variation de la température de croissance (trait en pointillé) et du signal théorique (carreaux pleins) et expérimental (trait continu) de la réflectivité en fonction du temps de croissance. La zone encerclée représente la phase de recuit du tampon sous 3l/mn de NH_3, 2l/mn de N_2 et 2l/mn de H_2.</i> | 71 |
| 3.26 | <i>Evolution (a) de la réflectivité expérimentale (cercles vides) et théorique (trait continu), (b) de l'indice de réfraction du saphir et (c) du tampon en fonction de la température de croissance.</i> | 72 |
| 3.27 | <i>Profil (a) de la vitesse de croissance théorique (trait + carrés pleins) et expérimentale (trait continu) et (b) de l'indice de réfraction en fonction du temps de croissance.</i> | 73 |
| 3.28 | <i>Variation du temps de recouvrement en fonction du débit de SiH_4 (a) et de la durée de traitement Si/N (b).</i> | 74 |
| 3.29 | <i>Mécanisme schématique de la croissance de GaN en utilisant le masque Si/N : (a) faible durée de Si/N ou/et faible débit de SiH_4, (b) longue durée de Si/N ou/et fort débit de SiH_4. La périodicité et la dimension des ouvertures du masque ne sont pas les mêmes.</i> | 75 |
| 4.1 | <i>Courbes de réflectivité en fonction du temps de croissance avec différents rapports $[Cp_2Mg]/[TMG]$ (0,17, 0,25, 0,35 et 0,43). Flux de Cp_2Mg constant et flux de TMG variable.</i> | 86 |
| 4.2 | <i>Variation de la vitesse de croissance en fonction du rapport $[Cp_2Mg]/[TMG]$ avec un flux de Cp_2Mg constant (7μmole/mn) et un flux variable de TMG.</i> | 87 |
| 4.3 | <i>Images AFM des couches de GaN:Mg avec un flux de Cp_2Mg de 7μmole/mn et pour différents rapports $[Cp_2Mg]/[TMG]$; (A) : 0,17, (B) : 0,25, (C) : 0,35 et (D) : 0,43.</i> | 88 |
| 4.4 | <i>Variation de RMS pour différents rapports $[Cp_2Mg]/[TMG]$ ((A) : 0,17, (B) : 0,25, (C) : 0,35 et (D) : 0,43).</i> | 89 |
| 4.5 | <i>Variation de la vitesse de croissance et du RMS pour différents rapports $[Cp_2Mg]/[TMG]$ ((A) : 0,14, (B) : 0,21 et (C) : 0,4) et avec un débit de TMG constant (20μmole/mn).</i> | 90 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.6 | <i>Image AFM d'une couche de GaN:Mg avec un rapport $[Cp_2Mg]/[TMG]= 0,4$ correspondant à un flux de $8\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg et $20\mu\text{mole/mn}$ de TMG.</i> | 90 |
| 4.7 | <i>Variation de la courbe de réflectivité en fonction du temps de croissance d'une structure de GaN:Mg avec différents débits de TMG (de 40 à $20\mu\text{mole/mn}$) et un flux de Cp_2Mg constant ($5\mu\text{mole/mn}$).</i> | 92 |
| 4.8 | <i>Profil SIMS de Mg (carrés pleins : expérience, trait continu : ajustement gaussien) et H (trait pointillé) dans une structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg à 1130°C et avec différents débits de TMG (de 40 à $20\mu\text{mole/mn}$) et un flux de Cp_2Mg constant ($5\mu\text{mole/mn}$).</i> | 93 |
| 4.9 | <i>Profil SIMS de Ga, C, O et Si dans une structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg à 1130°C et avec différents débits de TMG (de 40 à $20\mu\text{mole/mn}$) et un flux de Cp_2Mg constant ($5\mu\text{mole/mn}$).</i> | 94 |
| 4.10 | <i>Variation de la concentration de Mg en fonction du débit de TMG dans une structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg à 1130°C et un flux de Cp_2Mg constant ($5\mu\text{mole/mn}$).</i> | 95 |
| 4.11 | <i>Variation du coefficient de diffusion du Mg dans GaN élaboré à 1130°C en fonction de la concentration de Mg.</i> | 96 |
| 4.12 | <i>Profil SIMS de Mg dans une structure de GaN:Mg élaborée à 1130°C avec différents débits de Cp_2Mg (de 1 à $7\mu\text{mole/mn}$) et un flux de TMG constant ($40\mu\text{mole/mn}$).</i> | 97 |
| 4.13 | <i>Variation de la concentration de Mg en fonction du débit de Cp_2Mg dans une structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg élaborée à 1130°C et avec un flux de TMG constant ($40\mu\text{mole/mn}$).</i> | 98 |
| 4.14 | <i>Profil SIMS de Mg dans une structure de GaNMg avec différentes températures de croissance (1150°C, 1130°C, 1120°C et 1090°C), $28,5\mu\text{mole/mn}$ de TMG et $5\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg.</i> | 99 |
| 4.15 | <i>Evolution de la concentration de Mg en fonction de l'inverse de la température de croissance dans la structure dopée Mg élaborée avec $5\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg et $28,5\mu\text{mole/mn}$ de TMG.</i> | 100 |
| 4.16 | <i>Evolution du coefficient de diffusion de Mg en fonction de l'inverse de la température de croissance (associé aux faibles températures) dans la structure dopée Mg élaborée avec $5\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg et $28,5\mu\text{mole/mn}$ de TMG.</i> | 101 |
| 4.17 | <i>Evolution de la luminescence à 13K des couches de GaN:Mg en fonction du débit de TMG (de 40 à $16\mu\text{mole/mn}$) avec flux constant de Cp_2Mg ($7\mu\text{mole/mn}$).</i> | 103 |
| 4.18 | <i>Spectres de PL à 13K des couches de GaN:Mg en fonction du débit de Cp_2Mg (de $2,8$ à $8\mu\text{mole/mn}$) avec flux constant de TMG ($20\mu\text{mole/mn}$).</i> | 103 |
| 4.19 | <i>Spectres de PL en fonction de la température (de 10 à 200K) pour une couche de GaN:Mg élaborée avec un débit de Cp_2Mg de $2,8\mu\text{mole/mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole/mn}$.</i> | 104 |
| 4.20 | <i>Evolution de la position de la bande $D^\circ A^\circ$ expérimentale (carrés pleins) et du gap théorique (carrés vides) en fonction de la température pour une couche de GaN faiblement dopée Mg ($2,8\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg).</i> | 105 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.21 | <i>Evolution de l'intensité intégrée de la bande $D^{\circ}A^{\circ}$ en fonction de l'inverse de la température pour la couche GaN faiblement dopée Mg.</i> | 106 |
| 4.22 | <i>Evolution de l'intensité intégrée du bord de bande (I_1 et A) en fonction de l'inverse de la température pour la couche GaN faiblement dopée Mg.</i> | 106 |
| 4.23 | <i>Evolution des spectres de PL de la couche GaN:Mg avec un débit de Cp_2Mg de $4,2\mu\text{mole}/\text{mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole}/\text{mn}$ en fonction de la densité d'excitation variant de I_0 à $I_0/1000$.</i> | 107 |
| 4.24 | <i>Evolution des spectres de PL de la couche GaN:Mg avec un débit de Cp_2Mg de $7\mu\text{mole}/\text{mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole}/\text{mn}$ en fonction de la densité d'excitation variant de I_0 à $I_0/1000$.</i> | 108 |
| 4.25 | <i>Evolution des spectres de PL de la couche GaN:Mg avec un débit de Cp_2Mg de $7\mu\text{mole}/\text{mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole}/\text{mn}$ en fonction de la densité d'excitation variant de I_0 à $I_0/1000$.</i> | 109 |
| 5.1 | <i>Variation des courbes de réflectivité en fonction du temps pour différentes durées d'envoi de TMG (D_E : 83s, 97s, 118s et 126s).</i> | 115 |
| 5.2 | <i>Images AFM pour deux durées d'envoi de TMG ; (A) : 83s et (B) : 126s. . .</i> | 116 |
| 5.3 | <i>Spectres de photoluminescence à 13K pour des couches de GaN:Si avec différentes durées d'envoi de TMG (83s, 97s et 126s).</i> | 117 |
| 5.4 | <i>Evolution du rapport de l'intensité intégrée du bord de bande (BE) sur celle de la bande donneur accepteur neutre ($D^{\circ}A^{\circ}$) et celle de la bande jaune (BJ) en fonction de la durée d'envoi de TMG (83s, 97s et 126s).</i> | 117 |
| 5.5 | <i>Variation de l'énergie du bord de bande et de la largeur à mi-hauteur du bord de bande en fonction de la durée d'envoi de TMG (83s, 97s et 126s).</i> | 118 |
| 5.6 | <i>Variation des courbes de réflectivité en fonction du temps pour des couches de GaN:Si avec différentes températures de croissance (T : $1090^{\circ}C$, $1110^{\circ}C$, $1120^{\circ}C$, $1130^{\circ}C$ et $1150^{\circ}C$).</i> | 119 |
| 5.7 | <i>Evolution de la vitesse de croissance pour des couches de GaN:Si, avec un débit de silane de $0,05\text{cc}/\text{mn}$, en fonction de la température de croissance. . .</i> | 120 |
| 5.8 | <i>Variation de la concentration et de la mobilité des électrons à 300K en fonction de la température de croissance pour des couches de GaN:Si avec un débit de silane de $0,05\text{cc}/\text{mn}$.</i> | 120 |
| 5.9 | <i>Image AFM pour des couches de GaN:Si avec un débit de silane de $0,05\text{cc}/\text{mn}$ et différentes températures de croissance ; (A) : $1090^{\circ}C$, (B) : $1110^{\circ}C$, (C) : $1130^{\circ}C$ et (D) : $1150^{\circ}C$.</i> | 121 |
| 5.10 | <i>Variation de $\beta^2(hkl)$ en fonction de $\tan^2\theta$ des trois couches ($1090^{\circ}C$ (carrés vides), $1130^{\circ}C$ (carrés pleins) et $1150^{\circ}C$ (cercles pleins)).</i> | 122 |
| 5.11 | <i>Spectres de PL à 13K pour des couches de GaN:Si avec un débit de silane de $0,05\text{cc}/\text{mn}$ et différentes températures de croissance (T : $1090^{\circ}C$, $1120^{\circ}C$, $1130^{\circ}C$ et $1150^{\circ}C$).</i> | 123 |
| 5.12 | <i>Variation de l'intensité du bord de bande et de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température de croissance.</i> | 124 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.13 | <i>Principe de la diode électroluminescente (a) Structure, (b) Diagramme énergétique.</i> | 125 |
| 5.14 | <i>Variation de η_{opt} avec l'épaisseur de la couche active pour différentes vitesses de recombinaison à la surface.</i> | 128 |
| 5.15 | <i>Lumière émise par une homojonction p/n lors de l'application d'un courant direct continu de 100mA.</i> | 129 |
| 5.16 | <i>Signal de Réflectivité de cinq puits quantiques. Les étapes sont : Montée en température à 1140° C (a), croissance du GaN:Si (b), descente en température à 760° C (c), croissance du puits quantique InGaN (d), montée en température à 950° C (e) et croissance de la barrière GaN:Si (f).</i> | 130 |
| 5.17 | <i>Spectre de PL à 13K d'une couche de GaN:Si sur la quelle nous avons déposé cinq puits quantiques InGaN/GaN.</i> | 131 |
| 5.18 | <i>Lumière émise par une DEL avec cinq puits quantiques et un courant continu de 100mA.</i> | 132 |
| 5.19 | <i>Spectre d'électroluminescence d'une DEL avec cinq puits quantiques et un courant d'injection de 20mA.</i> | 133 |
| 5.20 | <i>Spectre de PL à 13K d'une couche de GaN:Si sur la quelle nous avons déposé cinq puits quantiques InGaN/GaN et spectre d'EL à 300K de la diode élaborée avec ce tampon.</i> | 134 |
| 5.21 | <i>Spectre d'électroluminescence de deux diodes avec cinq puits quantiques élaborées avec (A) et sans (B) traitement Si/N.</i> | 134 |

Introduction générale

Les semiconducteurs sont aujourd'hui largement utilisés dans les dispositifs d'illumination. Leur emploi comme source de production de la lumière n'est apparu que dans la seconde moitié du vingtième siècle. Durant toutes ces dernières années des progrès spectaculaires ont été réalisés. Avec les nitrures, il est actuellement possible d'obtenir de la lumière bleue et verte. Il n'y a pas si longtemps, les seules diodes performantes à semiconducteurs ayant un gap direct étaient à base de GaAs et n'émettaient que dans le rouge puis, plus tard du jaune à partir de GaAsP. Ceci n'a pas empêché les chercheurs à essayer les matériaux II-VI même s'ils ont des problèmes liés au dopage intentionnel. Les composés obtenus ont une faible stabilité thermique qui provoque leur dégradation rapide. La durée de vie des meilleures diodes électroluminescentes (DELs) bleues et vertes ZnSe n'a pas dépassé les 600 heures. Il faut aussi noter l'émergence des diodes organiques qui ont une taille réduite et un faible coût de fabrication.

Les énormes potentialités du nitrure de gallium ouvrent une nouvelle perspective dans le champ de la physique des couleurs. On va pouvoir balayer tout le spectre visible jusqu'aux radiations ultraviolettes. Ceci nous permet de réaliser des dispositifs optoélectroniques qui peuvent être utilisés dans les systèmes d'illumination des immeubles, des feux tricolores de signalisations routières, des spectacles etc... Nous pouvons également mentionner la possibilité d'augmenter la capacité de stockage sur les CD-ROMs par l'utilisation des diodes lasers bleues au lieu des diodes lasers rouges.

La venue de la radiation bleue permettra la réalisation de la lumière blanche à partir d'un mélange des trois couleurs primaires et d'avoir une grande efficacité quantique et une luminosité supérieure à celle des ampoules à incandescence actuelles qui sont des sources d'échauffement importantes. Les résultats satisfaisants ont provoqué la commercialisation à grande échelle des composants à base de nitrures. Les premières diodes simples et les diodes lasers à base de GaN et de ses alliages sont déjà fabriquées actuellement. Ce progrès ouvre la voie aux applications diverses en optoélectronique en attendant que l'élaboration d'un GaN de très bonne qualité exempt de défauts soit obtenu. Même la diode la plus performante réalisée à ce jour est loin d'être parfaite. Elle présente des défauts structuraux avec une densité de dislocations très élevée. En plus, le mécanisme d'injection et d'électroluminescence présent dans les DELs n'est pas

totalement élucidé.

La fabrication de ce dispositif à base de GaN nécessite, en plus du contrôle de la croissance, la maîtrise du dopage n et p de ce matériau. L'optimisation de la couche GaN non intentionnellement dopée et l'étude de GaN dopé par le silicium (Si) et le magnésium (Mg) font l'objet du présent travail afin de fabriquer la première diode électroluminescente à base d'une jonction p/n dans notre laboratoire.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative aux propriétés physiques essentielles du GaN. Nous avons rappelé aussi les applications actuelles et futures de ce matériau dans le domaine de l'électronique. Les techniques de croissance employées actuellement pour l'élaboration de nitrure de gallium ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude pour caractériser les couches épitaxiées sont décrits dans *le deuxième chapitre*.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'étude des couches de GaN non intentionnellement dopées en utilisant la méthode de traitement Si/N. Dans une première partie, nous avons étudié la croissance et la caractérisation morphologique, structurale, électrique et optique de ces couches de GaN au cours du passage du mode 3D au mode 2D. Puis, pour avoir plus d'information sur le mécanisme de croissance au cours du temps, nous avons ajusté les courbes de réflectivité avec différents modèles.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté une étude systématique du dopage magnésium dans GaN. Nous avons fait varier trois paramètres de croissance : le débit de TMG, le débit de Mg et la température de croissance.

Le cinquième chapitre présente en première partie une étude sur le dopage silicium dans GaN en fonction de deux paramètres de croissance (envoi de TMG et température de croissance). La deuxième partie commence par une étude théorique sur le rendement optique d'une diode électroluminescente à base de GaN. Par la suite, nous avons présenté les résultats de deux types de DELs que nous avons élaboré : un premier type de diode à base d'une homojonction p/n et un deuxième type avec cinq puits quantiques standards que nous avons épitaxié sur le bâti R&D (Recherche et Développement) du CRHEA-CNRS. Nous avons utilisé les meilleures conditions de croissance de la couche de type p (décrites dans le quatrième chapitre) pour la fabrication de ces deux types de DELs dans notre laboratoire à Monastir (URHEA).

Chapitre 1

Présentation du nitrure de gallium

1.1 Introduction

L'évolution technologique de ces dernières années a permis une avancée considérable dans l'élaboration des matériaux semiconducteurs de la famille des nitrures tels que AlN, InN et GaN à partir de composés organométalliques. Afin de pouvoir réaliser des composants optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes à base de nitrure de gallium (GaN), nous sommes censés connaître les propriétés physiques de ce matériau et les problèmes rencontrés au cours de son élaboration.

1.2 Propriétés cristallographiques

Les cristaux III-V sont constitués par des éléments de la colonne III et V de la table de classification périodique. Ces matériaux présentent des dispositions à émettre des radiations bleu-vertes de grande luminosité. Le nitrure de gallium, matériau très dur et très résistant aux agressions chimiques, a un gap direct de $3,4eV$ à la température ambiante. Ce matériau cristallise dans une phase cubique métastable appelée zinc blende et dans une phase hexagonale appelée structure wurtzite. La structure wurtzite est stable thermodynamiquement. Elle est schématisée sur la figure 1.1. Une maille élémentaire hexagonale est constituée de deux sous réseaux de type hexagonal compact décalés le long de l'axe c d'une valeur égale à $\frac{3c}{8}$. La croissance des nitrures se fait principalement suivant l'axe c (0001). Chaque atome d'une espèce est entouré de quatre atomes de l'autre espèce disposés sur les sommets d'un tétraèdre. Le groupe d'espace de cette structure wurtzite est $P6_3mc$. La séquence d'empilement des plans diatomiques (0001) est AB AB AB dans la direction $\langle 0001 \rangle$.

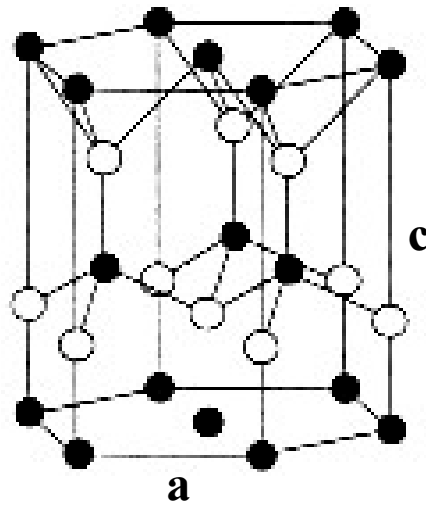


Figure 1.1 – Arrangement des atomes de Ga et N dans la structure wurtzite de GaN.

1.3 Substrat

Une des principales difficultés dans la croissance de GaN est le manque de substrats ayant un paramètre de maille adapté. Les paramètres de maille et les coefficients d'expansion thermique des nitrures sont en fort désaccord avec les caractéristiques des substrats commerciaux. Des monocristaux de GaN massifs peuvent être employés mais ils ne sont disponibles qu'en très faible quantité à cause des difficultés liées à leur élaboration (haute température de 1800K et haute pression de 1,5GPa) [1, 2] et très petite taille. Ensuite aussi l'existence de GaN autosupporté depuis 2003 (tel que vendu par Lumilog et élaboré par HVPE). Plusieurs substrats ont été essayés afin d'obtenir la meilleure couche de GaN. Dans le tableau 1.1 sont reportés les paramètres de maille, coefficients d'expansion thermique des nitrures d'éléments III et de divers substrats [3–5].

A l'heure actuelle, le saphir (Al_2O_3) est le substrat le plus couramment utilisé pour l'hétéroépitaxie des nitrures grâce à sa grande disponibilité, sa transparence, son faible coût et surtout sa forte stabilité à haute température. Cependant, du fait du large désaccord de maille entre GaN et Al_2O_3 (33%) et de leurs coefficient d'expansion thermique (25,5%) [6], la croissance de GaN va s'accompagner de la formation 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 (figure 1.2).

| Matériau | Symétrie | Paramètre de maille a (Å) | Paramètre de maille c (Å) | Coefficient d'expansion thermique ($10^{-6}K^{-1}$) |
|----------------------------------|---------------|----------------------------|---------------------------|---|
| GaN | Wurtzite | 3,189 | 5,185 | $\alpha_a = 5,59$ $\alpha_c = 3,17$ |
| GaN | Cubique | 4,52 | - | - |
| AlN | Wurtzite | 3,112 | 4,982 | $\alpha_a = 4,20$ $\alpha_c = 5,30$ |
| InN | Wurtzite | 3,530 | 5,690 | - |
| Al ₂ O ₃ | Hexagonale | 4,758 | 12,991 | $\alpha_a = 7,50$ $\alpha_c = 8,50$ |
| ZnO | Wurtzite | 3,252 | 5,213 | $\alpha_a = 2,90$ $\alpha_c = 4,75$ |
| 6H-SiC | Wurtzite | 3,080 | 15,120 | $\alpha_a = 4,20$ $\alpha_c = 4,68$ |
| 3C-SiC | Cubique | 4,360 | - | $\alpha = 2,70$ |
| Si | Cubique | 5,430 | - | $\alpha = 3,59$ |
| GaAs | Cubique | 5,653 | - | $\alpha = 6,00$ |
| LiGaO ₂ | Orthorombique | $a = 5,402$ $b = 6,372$ | 5,007 | $\alpha_a = 4,20$ $\alpha_c = 4,68$ |
| MgAl ₂ O ₄ | Cubique | 8,083 | - | $\alpha = 7,45$ |
| InP | Cubique | 5,869 | - | $\alpha = 4,50$ |
| MgO | Cubique | 4,216 | - | $\alpha = 10,50$ |
| LiAlO ₂ | Tetragonale | 5,406 | 6,260 | $\alpha_a = 7,10$ |

Tableau 1.1 – Paramètres de maille, coefficient d'expansion thermique des nitrures d'éléments III et de divers substrats [3-5].

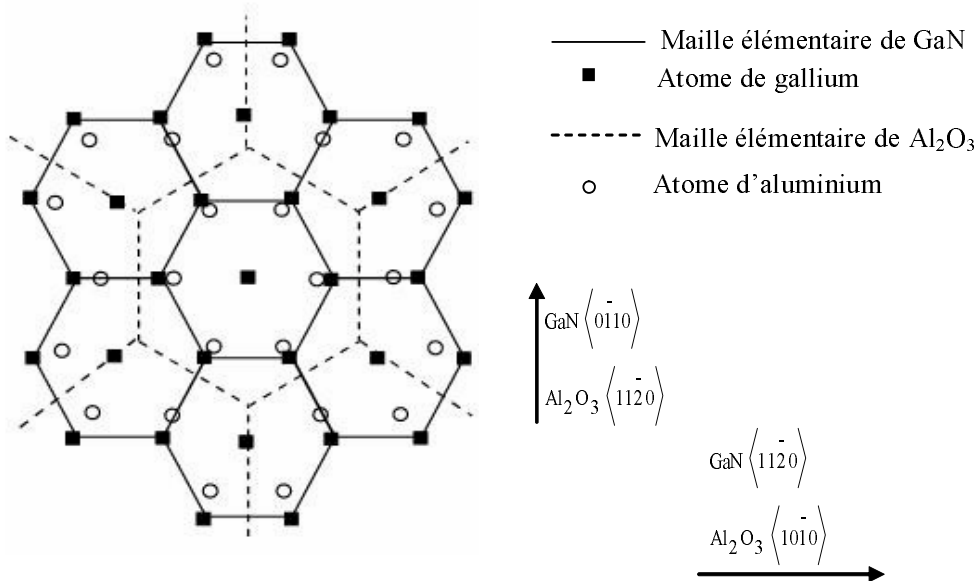


Figure 1.2 – Projection des plans de base des cations du saphir et du GaN dans l'orientation prise lors de l'épitaxie.

Malgré les grandes différences en termes de paramètre de maille et de dilatation thermique entre GaN et Al_2O_3 , ce substrat est celui qui a permis l'élaboration des dispositifs à base de GaN présentant des bonnes performances [7].

A cause du désaccord de maille entre GaN et Al_2O_3 il y a création d'une grande densité de dislocations verticales en majorité dans GaN, de l'ordre de 10^{10}cm^{-2} . Ceci a contribué à la difficulté d'obtenir des couches de GaN de bonne qualité permettant la réalisation des composants optoélectroniques. Pour réduire cette densité de dislocations, une première approche a été essayée avec un dépôt de couches intermédiaires. Amano *et al.* [8, 9] ont utilisé une couche tampon d'AlN alors que Lei *et al.* [10] et Nakamura *et al.* [11] ont choisi GaN déposé à basse température comme couche intermédiaire. Le groupe de Speck ont optimisé les conditions de préparation du substrat et de recuit de la couche tampon. Ils ont pu ramener la densité de dislocations entre 4 et $7 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ [12–14]. Plus tard, l'utilisation de la technique de sur-croissance latérale dite ELOG (Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN) a permis de réduire la densité de dislocations de manière plus marquée. Ce procédé utilise deux effets physiques : la nucléation sélective [15, 16] et la sur-croissance latérale [17, 18]. Les densités de dislocations peuvent être réduites jusqu'à 10^6cm^{-2} [19, 20]. Cependant, le procédé ELOG nécessite une technologie ex-situ : un film de matériau diélectrique (Si_xN_y ou SiO_2) déposé sur une couche de GaN épitaxiée doit être gravé de manière structurée dans un centrale de technologie. La couche GaN est découverte par attaque ionique réactive le long de bandes de quelques micromètres de large à travers lesquelles la croissance peut reprendre. Ce procédé est coûteux car il demande beaucoup de temps et l'utilisation d'un équipement lourd et sophistiqué. Un autre procédé, qui marie le dépôt d'une couche tampon de GaN avec la croissance sélective d'autre part a été mis au point au CRHEA [21, 22]. Ce procédé se réalise entièrement in-situ. La croissance sélective du GaN est engendrée par un traitement Si/N de la surface du saphir précédant la croissance de GaN [23, 24]. Ce traitement est intégré dans le procédé de croissance et ne nécessite pas de sortir l'échantillon du réacteur. Les couches de GaN obtenues ont des densités de dislocations de l'ordre de 3 à $5 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ [22, 25–28].

1.4 Propriétés optiques

Les nitrures d'éléments III sont des semiconducteurs à large bande interdite à transition directe. Les largeurs de bande interdite des composés binaires (Al, Ga, In)N à basse température et à température ambiante ainsi que leurs masses effectives et constantes diélectriques sont reportées dans le tableau 1.2.

| | GaN | AlN | InN |
|----------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| Gap à 300K | 3,40eV | 6,20eV | - |
| Gap à 2K | 3,502eV | 6,28eV | 0,69eV |
| dE_g/dT (sur Al_2O_3) | $-6,0 \cdot 10^{-4} \text{eV/K}$ | | $-1,8 \cdot 10^{-4} \text{eV/K}$ |
| ε | $9,5\varepsilon_0$ | $8,5\varepsilon_0$ | $14,6\varepsilon_0$ |
| m_e (électrons) | $0,22m_0$ | $0,32m_0$ | $0,042m_0$ |
| m_{hh} (trous lourds) | $1,76m_0$ | $3,53m_0$ | $1,67m_0$ |
| m_{lh} (trous légers) | $0,8m_0$ | $3,53m_0$ | $1,67m_0$ |

Tableau 1.2 – Gaps, constantes diélectriques et masses effectives des électrons et des trous de GaN, AlN et InN.

Il est remarqué que la bande interdite varie avec la température. En effet, le gap du GaN diminue d'une valeur de l'ordre de 65meV lorsque la température passe de 9K à 300K [29]. L'énergie de bande interdite de l'InN n'est pas connue précisément. La valeur présentée est celle qui a été admise récemment [30].

Au point Γ (centre de la première zone de Brillouin), le couplage spin orbite et le couplage avec le champ cristallin entraînent une levée de la dégénérescence des états de la bande de valence. Ceci est représenté par trois bandes de valences donnant lieu à l'existence de trois transitions excitoniques A, B et C (figure 1.3).

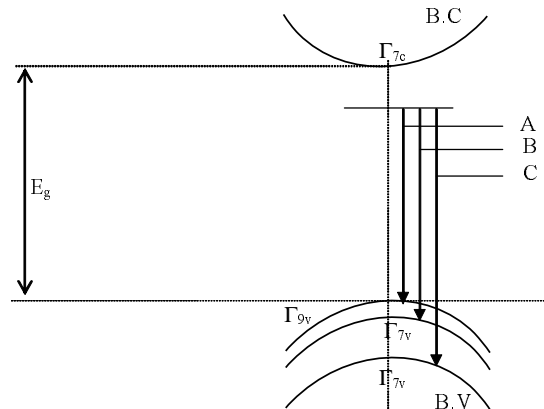


Figure 1.3 – Les trois émissions excitoniques fondamentales dans GaN.

Les positions énergétiques de ces excitons dépendent des conditions d'élaboration des échantillons et particulièrement de la contrainte dans les couches de GaN. Pour pouvoir identifier directement et rapidement la contrainte dans la couche GaN, Gil et al. [31] ont représenté l'énergie des trois excitons A, B et C en fonction de celle de A. De même, Edwards et al. [32] ont tracé l'écart énergétique entre ces excitons en fonction de l'énergie de A. Les énergies d'ionisation de ces excitons dans GaN est de l'ordre de $K_B T$ (26meV) [33–35]. A 300K, la photoluminescence (PL) de GaN non intentionnellement

dopé de bonne qualité est dominée par les recombinaisons de l'exciton libre A. A basse température c'est les transitions d'excitons liés aux donneurs résiduels neutres (I_2) ou aux accepteurs résiduels neutres (I_1) qui dominent les spectres de PL. Les transitions de la bande donneur accepteur et de la bande jaune peuvent être détectées dans les spectres de GaN non intentionnellement dopé de qualité moyenne. Leur origine peut être liée à des défauts natifs et des impuretés résiduelles. La position des transitions des répliques phonons de n'importe quelle radiation est décalée de 91meV vers les basses énergies. Pour la transition de la bande jaune, plusieurs groupes ont essayé de comprendre son origine [36–38]. Cette bande est attribuée finalement à une transition radiative entre un donneur peu profond et un accepteur profond [34, 36, 39]. Certaines transitions optiques présentes dans des spectres de PL à basse température pour des couches de GaN élaborées sur saphir par EPVOM sont résumées dans le tableau 1.3 [40].

| Transition | Energie (eV) |
|---|--------------|
| Exciton libre A | 3,485 |
| Exciton libre B | A + 7meV |
| Exciton libre C | A + 20meV |
| Exciton lié à un donneur neutre (I_2) | A - 6meV |
| Transition à 2 électrons de I_2 | I - 21,5meV |
| Exciton lié à un accepteur neutre (I_1) | A - 12meV |
| Donneur neutre accepteur neutre ($D^\circ A^\circ$) | 3,27 |
| Electron libre accepteur neutre (eA°) | 3,3 |
| Bande bleue | 2,85 |
| Bande jaune | 2,2 |

Tableau 1.3 – *Transitions à basse température des couches de GaN élaborées par EPVOM [40].*

1.5 Propriétés électriques

1.5.1 Autodopage

Le GaN non intentionnellement dopé (NID) est de type n . En 1991, Nakamura [41] a obtenu des couches de GaN ayant une concentration de porteurs libres de type n de $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et une mobilité de $600 \text{cm}^2/\text{V.s}$ à 300K alors qu'à la température de l'azote liquide (77K), la mobilité est de l'ordre de $1500 \text{cm}^2/\text{V.s}$ avec une concentration égale à $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. Par la suite, il a pu améliorer la mobilité à $900 \text{cm}^2/\text{V.s}$ [42]. Récemment, des couches très épaisses ont été élaborées par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE) avec une mobilité de $1400 \text{cm}^2/\text{V.s}$. L'origine de cette conduction de type n est un auto-dopage attribué aux défauts intrinsèques qui se comportent comme des donneurs peu profonds. Les premiers candidats ont été les lacunes d'azote [43]. Glaser et *al.* [44] ont montré que le gallium interstitiel se comporte aussi comme un donneur

hydrogénéoïde et peut induire une conductivité de type n . Maruska et Tietjen [45] ont suggéré que l'autodopage est dû aux défauts natifs, car ils ont remarqué que la concentration des impuretés dans leurs échantillons était deux fois plus faible que la concentration des électrons. Ce point de vue conventionnel a été supporté par plusieurs études théoriques [46–48]. Des calculs thermodynamiques effectués par Neugebauer et *al.* [49] suggèrent que l'énergie de formation des lacunes d'azote, dans un matériau de type n est assez élevée ($\approx 3\text{eV}$). De ce fait, ces auteurs écartent la responsabilité de ces défauts et pensent plutôt à des impuretés résiduelles incorporées involontairement telles que le silicium (Si) et l'oxygène (O). Cette idée est renforcée par des expériences récentes [35, 50–52] montrant que le Si (contamination due au quartz) et surtout l'oxygène (pureté des sources) sont les vrais responsables du résiduel de type n dans GaN. En effet, l'oxygène se substitue à l'azote et introduit un niveau donneur peu profond. Il apparaît que l'origine de la conductivité de type n des couches de GaN NID demeure un sujet de controverse.

1.5.2 Dopage intentionnel

La fabrication des dispositifs optoélectroniques telle que les diodes électroluminescentes nécessite l'obtention des couches dopées de type n et p . L'obtention des deux types de dopage de GaN offrent aussi la possibilité de fabriquer des dispositifs électroniques de haute puissance et opérant aux hyperfréquences de grande résistance thermique et pouvant résister à des environnements hostiles. Un dopant doit être choisi grâce à son faible coefficient de diffusion pour avoir des jonctions abruptes, son existence sous forme d'un précurseur organométallique (OM) ou hydrogéné, en plus, il doit être suffisamment volatil à la température ambiante pour permettre son transport par l'hydrogène (H_2) qui est le gaz vecteur le plus utilisé en EPVOM. Il doit aussi permettre une large gamme de dopage et l'absence d'effet mémoire afin d'éviter la contamination de la couche suivante.

1.5.2.1 Dopage de type n

Le dopage de type n est plus facile à contrôler que celui de type p , d'une part parce que le dopage résiduel de GaN est de type n et d'autre part parce qu'il y a beaucoup d'éléments bien adaptés. Les dopants utilisés en général pour le dopage de type n de GaN sont des éléments du groupe VI du tableau périodique tels que le soufre (S), le sélénium (Se) et des éléments du groupe IV (amphotères) tels que le silicium (Si), le germanium (Ge).

1.5.2.1.1 Atomes de la colonne IV

– Le germanium (Ge) :

le Ge est utilisé comme dopant de type n à partir du germane (GeH_4). Les niveaux de dopages atteints sont de l'ordre de 10^{19}cm^{-3} mais avec moins d'efficacité et une mobilité parfois plus faible que celles obtenues avec le silicium. Nakamura et *al.* [53] ont montré

que Ge est un dopant très efficace en utilisant GeH_4 comme source. En plus, Zang et *al.* [54] ont étudié le dopage Ge dans des couches de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ très résistives. Avec l'augmentation du taux de GeH_4 , la concentration des électrons augmente linéairement, tandis que la résistivité diminue exponentiellement.

– Le silicium (Si) :

le Si est le dopant le plus utilisé et quasiment le seul pour les nitrures depuis ces dernières années à cause de son efficacité à atteindre une large gamme de dopage dans GaN. En effet, plusieurs travaux ont rapporté des taux de dopage de 10^{17} à 10^{20}cm^{-3} avec une énergie d'ionisation de 12 à 17 meV [53, 55–58], d'autres ont trouvé une énergie supérieure (entre 20 et 25meV) [33]. Le précurseur le plus courant en EPVOM est le silane (SiH_4). L'incorporation du Si dans le GaN est contrôlée par la cinétique de décomposition de SiH_4 dans la gamme de température de croissance utilisée [56]. La concentration des porteurs varie linéairement avec la pression partielle du SiH_4 en phase vapeur. Les couches dopées sont fortement compensées. Lee et *al.* [59] ont étudié l'effet de SiH_4 sur des couches de GaN en utilisant une couche tampon de GaN et AlN. Les mesures d'effet Hall montrent une forte compensation ($\theta = \frac{N_A}{N_D} = 0,5$) pour le deuxième type d'échantillons alors qu'elle est moyenne ($\theta = 0,25$) pour le premier. Dans notre laboratoire, nous avons obtenu un taux de compensation de l'ordre de 0,3 pour des couches de GaN:Si ayant des concentrations d'électrons inférieures ou égales à 10^{20}cm^{-3} [57]. Ces couches ont été déposées sur un tampon AlN d'épaisseur 10nm.

Le SiH_4 est cependant un gaz explosif qui exige de ce fait un système de stockage et d'échappement adéquat même si le silane utilisé en EPVOM est très dilué dans H_2 . D'autres précurseurs moins dangereux ont été essayés. Ainsi, le tétraéthylsilane (TeESi), liquide à température ambiante et connu pour la bonne reproductibilité et la faible incorporation de carbone dans le dopage du GaAs par Si [60] a été utilisé par Ohuchi et *al.* [61] dans le cas du GaN. Les résultats obtenus sont comparables à ceux du dopage par SiH_4 . Rowland et *al.* [56] ont utilisé le disilane (Si_2H_6) qui demeure une alternative assez intéressante dans la mesure où l'incorporation de Si dans les couches de GaN à partir de ce précurseur est indépendante de la température de croissance dans la gamme 980 – 1040°C. Malgré cela, le SiH_4 demeure le précurseur le plus utilisé.

1.5.2.1.2 Atomes de la colonne VI

– Le sélénium (Se) :

Le sélénium se substitue à l'azote et se comporte comme donneur. Le précurseur employé est H_2Se . Yi et *al.* [62] ont rapporté des concentrations d'électrons de $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ à $6 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ à la température ambiante pour GaN:Se. La concentration des porteurs varie linéairement avec la pression partielle de H_2Se pour des densités inférieures à $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$. Au-delà de cette valeur, n varie en $P_{\text{H}_2\text{Se}}^{1/3}$, un régime où la mobilité diminue de façon importante ($10\text{cm}^2/\text{V.s}$). Ceci est attribué par ces auteurs à la compensation par les lacunes de Ga qui se comportent comme des accepteurs triplement chargés. L'énergie de formation de ces défauts dépend du niveau de Fermi [49, 50].

Ce phénomène (variation de n en $P_{H_2Se}^{1/3}$) limite la concentration maximale autour de $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ contrairement au dopage Si qui permet d'atteindre des concentrations supérieures à 10^{20}cm^{-3} . En plus, Guo et *al.* [63] ont montré que le dopage Se à partir du H_2Se n'est pas très efficace. Pour cela, le dopage Se est moins fréquent que le dopage Si. A travers cette étude, le Si obtenu à partir de SiH_4 apparaît comme étant le meilleur choix pour le dopage de type n .

1.5.2.2 Dopage de type p

Les dopants de type p utilisés en EPVOM pour le dopage de GaN sont généralement les éléments du groupe II-A et II-B. Les études menées [64, 65] ont montré que ces éléments présentent une énergie d'ionisation très élevée et par conséquent une faible efficacité comme dopant de type p dans GaN.

1.5.2.2.1 *Eléments du groupe II-A*

– Le beryllium (Be) :

l'implantation ionique de Be dans GaN introduisait une luminescence jaune-vert centrée vers 2,2eV [66]. Ces couches dopées Be sont isolantes et polycristallines, ce qui les rend inutilisables. L'implantation n'est pas une solution propre (cela conduit à des défauts ponctuels). Dewsnip et *al.* [67] ont observé un pic à 3,376eV dans GaN:Be. Tandis que Northrup [68] a obtenu deux pics à 3,397eV (e-A) et à 3,38eV (DAP).

– Le Calcium (Ca) :

théoriquement, le calcium présente un niveau accepteur peu profond dans GaN comparé au Mg [64, 69]. D'après Pankove et *al.* [70], l'implantation ionique du calcium dans GaN crée un niveau situé à 2,5eV au dessus de la bande de valence. Ronning et *al.* [71] ont remarqué la présence d'un pic à 3,36eV dans une couche de GaN:Ca qui a subit un recuit pendant une heure à 1200°C. Néanmoins, le dopage de type p dans GaN dopé Ca épitaxié par EPVOM n'a pas donné les résultats attendus.

– Le magnésium (Mg) :

à l'heure actuelle, Mg est le seul dopant permettant l'obtention d'une conduction de type p dans GaN élaboré par EPVOM. Il existe deux précurseurs du magnésium en EPVOM, le biscyclopentadhénylmagnésium (Cp_2Mg) et le bisméthylcyclopentadhénylmagnésium ($(MeCp)_2Mg$) [4, 72–74]. Le $(MeCp)_2Mg$ présente une pression partielle d'équilibre plus élevée et un point de fusion plus faible que le Cp_2Mg . Le magnésium est largement utilisé comme dopant malgré ses difficultés intrinsèques (très faible fraction d'incorporation de l'ordre de 0,1 à 1% et taux d'ionisation d'environ de 1 à 5% à 300K). Il reste le seul élément approprié pour l'obtention d'une conduction de type p dans GaN avec les trois méthodes d'élaboration EPVOM, EJM et HVPE.

1.5.2.2.2 *Eléments du groupe II-B*

– Le zinc (Zn) :

l'implantation ionique de Zn induit des transitions situées à 3,455eV, 3,364eV, 3,272eV, 2,88eV, 2,6eV etc... mais l'efficacité de la luminescence est inversement proportionnelle à la concentration du Zn au-delà de 10^{18}cm^{-3} [70]. Par la suite, Sasaki et *al.* [75] ont étudié l'effet du plan de croissance du saphir sur le taux d'incorporation du Zn dans GaN par EPVOM. Strite et *al.* [76, 77] ont montré qu'un recuit sous N_2 à très forte pression (1GPa) du GaN ayant subi une implantation ionique par Zn augmente considérablement la luminescence bleue induit par la présence de Zn. Malgré ces efforts, la conduction de type *p* dans GaN dopé Zn n'a pas été atteinte d'une façon satisfaisante. Zn est même employé par certains en HVPE pour faire du GaN semi-isolant.

– Le cadmium (Cd) :

plusieurs chercheurs ont essayé le dopage Cd dans GaN [78–81]. Bergan et *al.* [80] ont pu obtenir un faible dopage dans GaN avec une quantité de Cd suffisante pour compenser les électrons résiduels mais ces atomes ne sont pas incorporés. Trois groupes [70, 80, 81] ont observé un pic de luminescence lié au Cd à la position énergétique 2,7eV tandis que Ilegems et *al.* [78] ont reporté que le pic relié au Cd est positionné à 2,85eV. A travers cette étude, le Mg obtenu à partir de Cp_2Mg apparaît comme étant le meilleur choix pour le dopage de type *p*. Un des progrès majeurs dans la technologie des semiconducteurs durant ces dernières années est l'obtention de la conductivité de type *p* dans GaN. En effet, les premiers essais du dopage de type *p* effectués ont donné des matériaux plutôt compensés avec une forte résistivité $\rho = 320\Omega\cdot\text{cm}$ qui peut atteindre $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ [82, 83]. Les progrès réalisés dans les techniques de croissance ont permis de diminuer le résiduel à quelques 10^{16}cm^{-3} rendant ainsi le dopage *p* possible. Il est maintenant clair que la passivation des accepteurs Mg par l'hydrogène handicape l'obtention d'une conductivité de type *p* en EPVOM. En 1989, Amano et *al.* [84] ont obtenu la première couche GaN de type *p* dopé Mg en utilisant la méthode LEEBI (irradiation par des électrons de faible énergie). La concentration des trous associée à la faible résistivité est 10^{17}cm^{-3} et $\rho = 12\Omega\cdot\text{cm}$. Cette méthode a été utilisé pour GaN:Zn en 1983 par Saporin et *al.* [85]. La méthode LEEBI est limitée, car la zone traitée ne s'étend qu'à $0,35\mu\text{m}$ de profondeur [82]. En 1992, Nakamura et *al.* [86] ont trouvé GaN de type *p* avec une faible résistance en utilisant le recuit thermique après la croissance du cristal. Le post recuit sous N_2 dissocie la liaison hydrogène-accepteur et active par conséquent les accepteurs. Un recuit sous atmosphère d'ammoniac (NH_3) fait augmenter de nouveau la résistivité du matériau à cause de l'incorporation de l'hydrogène provenant de NH_3 . Ceci est confirmé par le fait que des couches élaborées par la technique d'épitaxie par jet moléculaire (EJM) dans un milieu exempt de H_2 ne nécessite pas un traitement ultérieur pour obtenir la conduction de type *p* [87]. Avec l'obtention du GaN de type *p*, les briques de base sont en place pour la réalisation de composants. Akasaki et Amano réalisent la première diode électroluminescente GaN, basée sur une "simple" jonction *p/n*.

1.6 Les diodes émettrices de lumière à base de GaN

Les premiers essais de fabrication de dispositifs électroniques à base de GaN, se sont avérés très concluants. Ainsi des diodes électroluminescentes à émission optique très intense, puis des diodes lasers ont été réalisées [88, 89].

1.6.1 Les diodes lasers (LDs)

L'émission laser est importante dans la technologie des matériaux semiconducteurs. La puissance de son rayonnement doublée de sa cohérence permet son emploi dans des secteurs variés de l'industrie. En effet, le laser bleu et vert peut contribuer radicalement au perfectionnement de la télédétection et de la télécommunication. Pour obtenir l'émission laser dans les semiconducteurs, il y a deux façons de réaliser l'inversion de populations : soit par pompage optique ou par injection du courant. Avec un matériau comme le nitrure de gallium, il est intéressant de fabriquer des émetteurs compacts de rayonnement laser fonctionnant sous injection électrique. Compte tenu de la grande densité des dislocations présentes dans ce matériau et de sa résistivité il est difficile d'obtenir une bonne diode. Le dispositif le plus performant à ce jour peut opérer au delà de 10000 heures. Dans tous les cas les lasers nitrure ne peuvent se faire que sur des tampons de qualité ELO ou HVPE ou autosupporté (la densité de dislocations est inférieure à $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$).

1.6.2 Les simples diodes électroluminescentes (DELs)

1.6.2.1 Généralités

Dans le domaine de l'optoélectronique, les matériaux III-V sont largement utilisés dans la fabrication des diodes électroluminescentes comme l'indique le tableau 1.4. Il est remarquable qu'il n'existe pas toutes les couleurs du domaine visible, notamment du côté du bleu-vert. Les diodes vertes III-V reposent sur l'utilisation de GaP, qui a un gap indirect, dopé à l'azote. L'azote, étant un élément V, est isoélectronique du phosphore (P). Cependant, l'azote est un centre de recombinaison radiative très efficace et on arrive ainsi à des rendements permettant l'utilisation commerciale de DELs basées sur ces matériaux.

| Matériaux | Emission (nm) | Couleur | Rendement quantique externe (%) |
|---|---------------|-------------|---------------------------------|
| GaAs:Si | 100 | Infra Rouge | 10 |
| GaAs:Zn | 900 | Infra Rouge | 0,1 |
| GaP:Zn, O | 699 | Rouge | 4 |
| GaAs _{0,6} P _{0,4} :Te/GaAs | 649 | Rouge | 0,2 |
| GaAs _{0,35} P _{0,65} /GaP | 632 | Orange | 0,2 |
| GaP:N | 590 | Jaune | 0,1 |
| GaAs _{0,15} P _{0,85} :S, N | 580 | Jaune | 0,05 |
| GaP:N | 570 | Vert | 0,1 |

Tableau 1.4 – *Caractéristiques des diodes électroluminescentes [90].*

Notons que l'émission produite n'est pas totalement verte mais jaune verte. Ce qui pose un problème pour la réalisation d'affichages multicolores, nécessitant une combinaison de couleurs primaires. Pour ce type d'applications (écrans couleurs), on avait recours à des diodes basées sur SiC (gap indirect de 3eV), qui émettent dans le bleu, mais avec un rendement extrêmement faible. A titre d'exemple, le plus grand panneau d'affichage à DEL du monde se trouve en Chine, c'est le "Sky Screen", à Tianjin. Il fait 14 mètres de haut pour 40 de long et emploie 680000 DELs rouges, 680000 DELs vertes et 1,7 millions de DELs bleues SiC (plus nombreuses du fait de leur moindre brillance). Actuellement, les DELs sont l'alternative de choix pour les écrans ayant une diagonale supérieure à 100 pouces (2,54 mètres). Cependant, les industriels envisagent de transposer dans un futur très proche cette technologie aux écrans de 50 pouces (1,25m) et plus, concurrençant ainsi les systèmes à projecteur pour la télévision sur très grand écran. Les scanners couleurs utilisent pour l'instant des lampes fluorescentes qui nécessitent un temps de chauffe (de stabilisation), et ne permettant pas encore un rendu parfait des couleurs. Des systèmes à DEL permettent d'améliorer considérablement ces caractéristiques, ainsi que dans les fax et les photocopieuses couleurs. Le marché de la signalisation routière est également prometteur, et est motivé par des considérations d'économies d'énergie [91]. Ce qui représente une économie d'énergie de près de 65%, sans parler du gain de durée de vie des dispositifs.

1.6.2.2 Amélioration de l'émission des DELs

Pour améliorer l'émission bleu-verte, la recherche est focalisée sur les nitrures. Dès les années 1970, du matériau est obtenu par CVD, permettant d'étudier les propriétés fondamentales de GaN. Jacques Pankove, en 1971, aux Etats-Unis réalise la première diode MIS (Metal Insulator Semiconductor) [92] à base de GaN émettant dans le bleu. La température d'épitaxie est de l'ordre de 1000°C, ce qui impose des restrictions sévères sur les substrats potentiels. Le saphir, est le substrat le plus employé. Mais

la jonction p/n n'a été réussie qu'en 1989 par Amano et *al.* [4] et améliorée par Nakamura du groupe Nichia. L'avancée spectaculaire vient de cette équipe : elle a été la première à présenter une diode d'une forte puissance émettant une radiation d'une excellente luminosité dans le bleu. Cette diode consistait en une double hétérostructure de InGaN/AlGaN [93] doublement dopée de zinc et de silicium dans sa zone active (InGaN). La puissance émise était de 3mW pour un courant d'entrée de 20mA avec un pic de photoluminescence à 450nm et une efficacité quantique de 5,4%. Ensuite en variant la concentration d'indium dans la région de confinement, il en a résulté une luminosité de 2 candelas [94]. Pour augmenter le rendement quantique, ils ont ensuite utilisé des puits quantiques avec comme zone active une fine couche de InGaN de concentration en indium très forte permettant d'aboutir au vert [95]. En utilisant un puits quantique simple émettant dans le vert (520nm), ils ont obtenu une luminosité de 10 candelas [96] avec une efficacité quantique de 6,3%. La qualité de ce simple puits quantique est supérieure à ses équivalents GaP et AlInGaP.

Les caractéristiques principales des DELs basées sur les nitrures sont résumées dans le tableau 1.5, ce sont des résultats concernant les dispositifs Nichia et datent de 1997. Les rendements sont bien meilleurs aujourd'hui. En général, plusieurs puits quantiques d'(In,Ga)N séparés par des barrières de GaN non dopées sont insérés afin d'augmenter l'efficacité des diodes. Le rendement externe de la diode doit être maximisé. Il tient compte de l'efficacité radiative et du rendement d'extraction. Dans les nitrures, un rendement interne élevé est obtenu malgré la densité élevée de dislocations. L'efficacité quantique des puits d'(In,Ga)N s'explique par le désordre d'alliage et l'effet de localisation des porteurs [97]. Il faut noter que les dislocations sont des centres de recombinaison non-radiatifs. Ces dislocations diminuent la puissance lumineuse des diodes électroluminescentes lorsque leur espacement est comparable à la longueur de diffusion des porteurs [98].

Récemment, Figge et *al.* [99] ont fabriqué deux types de diodes électroluminescentes dont l'une est réalisée sur un substrat saphir et l'autre sur un substrat GaN. Cette étude a montré que les substrats GaN donnent des dispositifs de haute puissance à cause de l'absence des dislocations. D'autres groupes de recherche ont obtenu des diodes à base de GaN sur saphir avec une haute performance. En effet, les recherches sont orientées vers l'amélioration de la qualité structurale de la couche GaN en employant des masques avec la méthode ELO et avec traitement Si/N in-situ [100]. Ces masques bloquent l'émergence d'une partie des dislocations. Il est donc possible de réaliser des couches de GaN de bonne qualité en utilisant un tampon Si/N ou un double tampon (GaN sur Si/N) [27, 28, 101–105]. Lee et *al.* [103] ont employé cette nouvelle méthode pour la fabrication des DELs ultraviolet à base de GaN. Plusieurs groupes ont utilisé une couche Si/N pour réaliser des diodes à puits InGaN [106–111]. Liu et *al.* [112] ont fait une comparaison entre les DELs avec et sans double tampon (GaN sur Si/N). Ils ont constaté que la diode fabriquée avec double tampon possède une durée de vie plus longue. Ceci montre l'avantage du traitement Si/N sur la qualité des DELs.

| DEL | Matériau | Pic d'émission (nm) | Intensité lumineuse (mCd) | Puissance (μ W) | Rendement Quantique (%) |
|-------|----------|------------------------|------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Rouge | GaAlAs | 660 | 1790 | 4855 | 12,83 |
| Verte | GaP | 555 | 63 | 30 | 0,07 |
| Verte | InGaN | 500 | 2000 | 1000 | 2,01 |
| Bleue | SiC | 470 | 9 | 11 | 0,02 |
| Bleue | InGaN | 450 | 1000 | 1200 | 2,16 |
| Bleue | InGaN | 450 | 2500 | 3000 | 5,45 |

Tableau 1.5 – *Caractéristiques des DELs nitrures comparées aux DELs conventionnelles. D'après Nakamura et Fasol [91].*

1.7 Conclusion

L'histoire du nitrure de gallium n'est pas très récente mais nous ne sommes qu'à l'aube de son application à grande échelle. Les nitrures ont été depuis longtemps prospectés mais des obstacles tels que leurs synthèses, de nombreux défauts de structures, et de même l'absence de substrats ont longtemps empêché tout progrès. Un des problèmes primordiaux pour une application industrielle a été surmonté, l'obtention du GaN de type p donnant la possibilité de fabriquer des jonctions p/n indispensables pour l'optoélectronique. Les avancées de ces dernières années ont permis de réaliser des diodes électroluminescentes à partir de GaN et de ses différents alliages. Des jonctions p/n ont pu être faites avec des hétérostructures et des doubles hétérostructures pour réaliser des simples et multiples puits quantiques.

Références

- [1] J. Karpinski, S. Porowski et S. Miotkowska : *J. Cryst. Growth*, 56:77, (1982).
- [2] S. Porowski : *J. Cryst. Growth*, 189-190:213, (1998).
- [3] B. Gil : *Group III Nitride Semiconductor Compounds Physics and Applications*. Oxford, (1998).
- [4] A. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu et I. Akasaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28:L2112, (1989).
- [5] H. Morkoç : *Nitride Semiconductors and Devices*. Springer-Verlag, (1999).
- [6] Davis : volume 79, page 702. IEEE, (1991).
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S-I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku et Y. Sugimoto : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35:L74, (1996).
- [8] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki et Y. Toyoda : *Appl. Phys. Lett.*, 48:353, (1986).
- [9] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu et N. Sawaki : *J. Cryst. Growth*, 98:209, (1989).
- [10] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham et J. Scanlon : *Appl. Phys. Lett.*, 59:944, (1991).
- [11] S. Nakamura, M. Senoh et T. Mukai : *J. Appl. Phys.*, 71:5543, (1992).
- [12] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars et J. S. Speck : *Appl. Phys. Lett.*, 67:1541, (1995).
- [13] S. Keller, B. P. Keller, Y. F. Wu, B. Heying, D. Kapolnek, J. S. Speck, U. K. Mishra et S. P. DenBaars : *Appl. Phys. Lett.*, 68:1525, (1998).
- [14] X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars et J. S. Speck : *J. Cryst. Growth*, 198-190:231, (1998).
- [15] B. D. Joyce et J. A. Baldrey : *Nature*, 195:485, (1962).
- [16] D. W. Shaw : *J. Electrochem. Soc.*, 113:904, (1966).
- [17] F. W. Tausch et A. G. Lapierre III Jr : *J. Electrochem. Soc.*, 112:706, (1965).
- [18] M. Michelitsch : *J. Electrochem. Soc.*, 112:747, (1965).
- [19] H. Marchand, X. H. Wu, J. P. Ibbetson, P. T. Fini, P. Kozodoy, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars et U. K. Mishra : *Appl. Phys. Lett.*, 73:747, (1998).
- [20] B. Beaumont, V. Bousquet, P. Vennéguès, M. Vaille, A. Bouillé, P. Gibart, S. Dassoneville, A. Amokrane et B. Sieber : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176:567, (1999).
- [21] S. Haffouz, H. Lahrèche, P. Vennéguès, P. de Mierry, B. Beaumont, F. Omnès et P. Gibart : *Appl. Phys. Lett.*, 73:1278, (1998).
- [22] S. Haffouz, B. Beaumont, P. Vennéguès et P. Gibart : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176:677, (1999).

-
- [23] H. Fitouri, Z. Benzarti, I. Halidou, T. Boufaden et B. El Jani : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201:1, (2005).
- [24] H. Fitouri, Z. Benzarti, I. Halidou, T. Boufaden et B. El Jani : *EMRS*, (2005).
- [25] H. Lahrèche, P. Vennéguès, B. Beaumont et P. Gibart : *J. Cryst. Growth*, 205:245, (1999).
- [26] P. Vennéguès, S. Haffouz, A. Bouillé, M. Leroux et B. Beaumont : *In Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, volume 512, page 273, (1998).
- [27] Z. Benzarti, I. Halidou, T. Boufaden, B. El Jani, S. Juillaguet et M. Ramonda : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201:502, (2004).
- [28] I. Halidou, Z. Benzarti, T. Boufaden, B. El Jani, S. Juillaguet et M. Ramonda : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201:502, (2004).
- [29] B. Monemar : *Phys. Rev. B*, 10:676, (1974).
- [30] B. Monemar, P. P. Paskova et A. Kasicb : *Superlatt. Microstruct.*, 38:38, (2005).
- [31] B. Gil, O. Briot et R. L. Aulombard : *Phys. Rev. B*, 52:R17028, (1995).
- [32] N. V. Edwards, M. D. Bremser, A. D. Batchelor, I. A. Buyanova, L. D. Madsen, S. D. Yoo, T. Wethkamp, K. Wilmers, C. Cobet, N. Esser, R. F. Davis et D. E. Aspnes B. Monemar : *Thin Solid Films*, 364:98, (2000).
- [33] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies et P. Gibart : *J. Appl. Phys.*, 86:3721, (1999).
- [34] Z. Chine : *Caractérisation par photoluminescence et Raman de couches minces de GaN élaborées par la technique EPVOM*. Thèse de doctorat, Université de Tunis El Manar, (2002).
- [35] I. Halidou : *Contribution à l'étude des mécanismes de croissance et des modes d'incorporation du silicium et du magnésium dans GaN par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques*. Thèse de doctorat, Université de Monastir, (2005).
- [36] T. Ogino et M. Aoki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19:2395, (1980).
- [37] E.R. Glaser : *Phys. Rev. B*, 52:16702, (1995).
- [38] J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, T. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Oberg et P. R. Briddon : *Phys. Rev. Lett.*, 79:3672, (1997).
- [39] M. Souissi, Z. Chine, A. Bchetnia, H. Touati et B. El Jani : *Microelectron. J.*, 37:1, (2006).
- [40] S. Dalmaso : *Mécanismes d'injection et de recombinaisons dans les diodes électroluminescentes à base de nitrures d'éléments III*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis-Valbonne, (2001).
- [41] S. Nakamura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30:1705, (1991).
- [42] S. Nakamura, S. Pearton et G. Fasol : *The Blue Laser Diode*. Springer, Berlin, (2000).

- [43] B. Monemar et O. Lagerstedt : *J. Appl. Phys.*, 50:6480, (1979).
- [44] E. R. Glaser, T. A. Kennedy, H. C. Crookham, J. A. Freitas, Jr. M. Asif Khan, D. T. Olson et J. N. Kuznia : *Appl. Phys. Lett.*, 63:2673, (1993).
- [45] H. P. Maruska et J. J. Tietjen : *Appl. Phys. Lett.*, 15:327, (1969).
- [46] D. W. Jenkins : *J. Appl. Phys.*, 72:4130, (1992).
- [47] J. Neugbauer : *In Symposium Proceedings*, volume 339, page 687. EMRS, (1994).
- [48] H. Boguslawski : *Phys. Rev. B*, 51:17255, (1995).
- [49] J. Neugebauer et C.G. Van de Walle : *Phys. Rev. B*, 50:8067, (1994).
- [50] C. Wetzell, T. Suski, J. W. Ager III, E. R. Weber, E. E. Haller, S. Fischer, B. K. Meyer, R. J. Molnar et P. Perlin : *Phys. Rev. Lett.*, 78:3923, (1997).
- [51] J. C. Zolper, R. G. Wilson, S. J. Pearton et R. A. Stall : *Appl. Phys. Lett.*, 68:1945, (1996).
- [52] T. Boufaden : *Etude de nitrure de gallium élaboré par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques*. Thèse de doctorat, Université de Tunis II, (1998).
- [53] M. Senoh S. Nakamura, T. Mukai : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31:L2883, (1992).
- [54] X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker, T. C. Wang et M. Razeghi : *Appl. Phys. Lett.*, 67:1745, (1995).
- [55] N. Koide, H. Kato, M. Sassa, S. Yamasaki, K. Manabe, M. Hashimoto, H. Amano., K. Hiaramatsu et I. Akasaki : *J. Cryst. Growth*, 115:639, (1991).
- [56] L. B. Rowland, K. Doverspike et D. K. Gaskill : *J. Cryst. Growth*, 66:1495, (1995).
- [57] I. Halidou, Z. Benzarti, Z. Chine, T. Boufaden et B. El Jani : *Microelectron. J.*, 32:137, (2001).
- [58] Z. Benzarti, I. Halidou, O. Tottereau, T. Boufaden et B. El Jani : *Microelectron. J.*, 33:995, (2002).
- [59] I. H. Lee, J. J. Lee, P. Kung, F.J. Sanchez et M. Razeghi : *Appl. Phys. Lett.*, 74:102, (1999).
- [60] T. Tanabe, H. Matsubara, A. Saegusa, H. Kimura, S. Takagishi, T. Shirakawa et K. Tada : *J. Cryst. Growth*, 145:408, (1994).
- [61] Y. Ohuchi, K. Tadatomo, H. Nakayama, N. Kaneda, T. Detchprohm, K. Hiaramatsu et N. Sawaki : *J. Cryst. Growth*, 170:325, (1997).
- [62] G. C. Yi et B. W. Wessels : *Appl. Phys. Lett.*, 69:3028, (1996).
- [63] J. D. Guo, M. S. Feng et F. M. Pan : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:5510, (1995).
- [64] J. C. Zolper, R. G. Wilson, S. J. Pearton et R. A. Stall : *Appl. Phys. Lett.*, 68:1945, (1996).
- [65] S. Strite et H. Morckoç : *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10:1237, (1992).

- [66] M. Ilegems et R. Dingle : *J. Appl. Phys.*, 44:4234, (1973).
- [67] D. J. Dewsnip, A. V. Andrianov, I. Harrison, J. W. Orton, D. E. Lacklison, G. B. Ren, S. E. Hooper, T. S. Cheng et C. T. Foxon : *Semicond. Sci. Technol.*, 13:500, (1998).
- [68] J. E. Northrup : *Phys. Rev. B*, 66:045204, (2002).
- [69] J. C. Lee, S. J. Pearton, J. C. Zolper et R. A. Stall : *Appl. Phys. Lett.*, 68:2102, (1996).
- [70] J. I. Pankove et J. A. Hutchby : *J. Appl. Phys.*, 47:5387, (1976).
- [71] C. Ronning, E. P. Carlson et R. F. Davis : *Physics Reports*, 351:349, (2001).
- [72] M. Suzuki, J. Nishio, M. Onomura et C. Hongo : *J. Cryst. Growth*, 189/190:511, (1998).
- [73] S. Yamasaki, S. A. Sami, N. Shibata, M. Koike, Manabe, T. Tanaka, H. Amano et I. Akasaki : *Appl. Phys. Lett.*, 66:1112, (1995).
- [74] M. Smith, G. D. Chen, J. Y. Lim, H. X. Jiang, M. A. Khan et C. J. Sun : *Appl. Phys. Lett.*, 67:3295, (1995).
- [75] T. Sasaki et S. Zembutsu : *J. Appl. Phys.*, 61:2533, (1987).
- [76] S. Strite, A. Pelzman, T. Suski, M. Leszczynski, J. Jun, A. Rockett, M. Kamp et K. J. Ebeling : *In EMRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, volume 2, page 15, (1997).
- [77] A. Pelzman, S. Strite, A. Dommann, C. Kirchner, M. Kamp, K. J. Ebeling et A. Nazzal : *In EMRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, volume 2, page 4, (1997).
- [78] M. Ilegems, R. Dingle et R. A. Logan : *J. Appl. Phys.*, 43:3797, (1972).
- [79] E. Ejder et H. G. Grimmeiss : *J. Appl. Phys.*, 5:275, (1974).
- [80] P. Bergan, G. Ying, B. Monemar et P. O. Holtz : *J. Appl. Phys.*, 61:4589, (1987).
- [81] O. Lagerstedt et B. Monemar : *J. Appl. Phys.*, 45:2266, (1974).
- [82] S. Nakamura, T. Mukai et M. Senoh : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30:L1708, (1991).
- [83] I. Akasaki, H. Amano., M. Kito et H. Hiaramatsu : *J. Luminescence*, 48/49:666, (1991).
- [84] H. Amano, M. Kito, K. Hiaramatsu et I. Akasaki : *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 106:725, (1989).
- [85] G. V. Saporin, S. K. Obyden, I. F. Chetverikova, M. V. Chukichev et S. I. Popov : *Vestnik Moskovskogo Universiteta Fizika*, 38:56, (1983).
- [86] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh et N. Iwasa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31:L139, (1992).
- [87] Z. Yang, L. K. Li et I. W. Wang : *Appl. Phys. Lett.*, 67:1686, (1995).

- [88] S. Nakamura, T. Mukai et Senoh : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30:L1998, (1991).
- [89] X. H. Yang, T. J. Schmidt, W. Shan, J. J. Song et B. Goldenberg : *Appl. Phys. Lett.*, 66:1, (1995).
- [90] H. Mathieu : *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, (1987).
- [91] S. Nakamura et G. Fasol : *The blue Laser Diode*. Springer, (1997).
- [92] J. I. Pankove, E. A. Miller et J. E. Berkeyheiser : *RCA. Rev.*, 32:383, (1971).
- [93] S. Nakamura, T. Mukai et M. Senoh : *Appl. Phys. Lett.*, 64:1687, (1994).
- [94] S. Nakamura, T. Mukai et M. Senoh : *Appl. Phys. Lett.*, 76:8189, (1994).
- [95] S. Nakamura, M. Senoh, N. Isawa et S. Nagahama : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:L797, (1995).
- [96] S. Nakamura, M. Senoh, N. Isawa, S. Nagahama, T. Yamada et T. Mukai : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:L1332, (1995).
- [97] A. Dussaigne : *Diodes électroluminescentes blanches monolithiques*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sphia Antipolis-Valbonne, (2005).
- [98] S. Nakamura : *Sciences*, 281:956, (1998).
- [99] S. Figge, T. Böttcher, J. Dennemarck, R. Kröger, T. Paskova, B. Monemar et D. Hommel : *J. Cryst. Growth*, 281:101, (2005).
- [100] B. Beaumont, P. Vennéguès et P. Gibart : *Phys. Stat. Sol. (b)*, 227:1, (2001).
- [101] S. J. Chang, C. H. Chen, P. C. Chang, Y. K. Su, P. C. Chen, Y. D. Jhou, H. Hung, C. M. Wang et B. R. Huang : *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 50:2567, (2003).
- [102] T. Kachi, K. Tomita, K. Itoh et H. Trando : *Appl. Phys. Lett.*, 72:704, (1998).
- [103] Y. B. Lee, T. Wang, Y. H. Liu, J. P. Ao, Y. Izumi, Y. Lacroix, H. D. Li, J. Bai, Y. Naoi et S. Sakai : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44:4450, (2002).
- [104] S. E. Park, S. M. Lim, C. R. Lee, C. S. Kim et B. O : *J. Cryst. Growth*, 249:487, (2003).
- [105] S. Sakai, T. Wang, Y. Morishima et N. Naoi : *J. Cryst. Growth*, 221:334, (2000).
- [106] S. J. Chang, C. H. Kuo, Y. K. Su, L. W. Wu, J. K. Sheu, T. C. Wen, W. C. Lai, J. F. Chen et J. M. Tsai : *IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron.*, 8:744, (2002).
- [107] S. J. Chang, W. C. Lai, Y. K. Su, J. F. Chen, C. H. Liu et U. H. Liaw : *IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron.*, 8:278, (2002).
- [108] W. C. Lai, S. J. Chang, M. Yokoyama, J. K. Sheu et J. F. Chen : *IEEE Photo. Technol. Lett.*, 13:559, (2001).
- [109] C. H. Kuo, S. J. Chang, Y. K. Su, C. K. Wang, L. W. Wu, J. K. Sheu, T. C. Wen, W. C. Lai, J. M. Tsai et C. C. Lin : *Sol. Stat. Electron.*, 17:2019, (2003).

- [110] C. H. Chen, S. J. Chang, Y. K. Su, J. K. Sheu, J. F. Chen, C. H. Kuo et Y. C. Lin : *IEEE Photo. Technol. Lett.*, 14:908, (2002).
- [111] Y. C. Lin, S. J. Chang, Y. K. Su, T. Y. Tsai, C. S. Chang, S. C. Shei, S. J. Hsu, C. H. Liu et B. R. Huang U. H. Liaw, S. C. Chen : *IEEE Photo. Technol. Lett.*, 14:1668, (2002).
- [112] C. H. Liu, R. W. Chuang, S. J. Chang, Y. K. Su, C. H. Kuo, J. M. Tsai et C. C. Lin : *Mat. Sci. Eng. B*, 111:214, (2004).

Chapitre 2

Dispositif expérimental

2.1 Introduction

Du fait du désaccord de maille important entre la couche GaN et le substrat saphir et des différences entre les coefficients d'expansion thermique, le mode de croissance exige plusieurs étapes afin de parvenir à la réalisation d'un matériau monocristallin, non fissuré, avec une densité de dislocations et de défauts réduite et des propriétés électriques et optiques convenables. La technique d'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (EPVOM) est la meilleure technique de croissance de nitrure de gallium pour la fabrication des diodes électroluminescentes [1, 2]. Nous présentons dans ce chapitre la chambre de croissance EPVOM dans laquelle nos échantillons ont été élaborés, ainsi que les techniques de caractérisation morphologique, optique, électrique et structurale.

2.2 Principales techniques d'élaboration des nitrures

Pour fabriquer des dispositifs électroniques et optoélectroniques à partir des nitrures, l'élaboration de couches minces de bonne qualité est nécessaire. L'épitaxie des nitrures se fait en général par des techniques d'élaboration bien précises telles que l'EJM, l'EPVH et l'EPVOM.

2.2.1 Epitaxie en phase vapeur à partir d'hydrure (EPVH)

L'EPVH est une technique de croissance adaptée pour l'élaboration des couches épaisses (quelques centaines de μm). La source d'azote utilisée est l'ammoniac (NH_3). Tandis que l'élément métallique du groupe III (Ga) est acheminé vers le substrat sous forme de chlorure résultant du passage du gaz chlorhydrique (HCl) sur du gallium liquide placé en amont à haute température. Le réacteur est dans un four à deux régions de température (T_1 et T_2 avec $T_1 > T_2$). La source métallique est dans la zone (T_1) et le substrat se trouve dans la zone (T_2). Les vitesses de croissance obtenues sont très grandes. Par exemple, Nataf et *al.* [3] ont trouvé une vitesse de $100\mu\text{m/h}$

avec un auto-dopage de 10^{17}cm^{-3} de type n. Les potentiels de cette technique ont conduit les chercheurs à optimiser cette technique pour la fabrication de substrats GaN autosupportés (le GaN épais est séparé de son substrat saphir par des méthodes adaptées). Ces travaux ont été couronné de succès qu'au début des années 2000.

2.2.2 Epitaxie par Jets Moléculaire (EJM)

L'EJM est une technique de croissance sous ultravide (pression de base inférieure à 5×10^{-10} torr). La force de cette technique est la diversité de ses moyens de suivi in-situ permettant de mieux contrôler les premières étapes de nucléation en fonction du substrat choisi, de la température de croissance et des sources utilisées. Ainsi le RHEED (diffraction des électrons de haute énergie) en incidence rasante est un moyen de caractérisation in-situ très puissant. La température de croissance de la couche GaN est située aux alentours de 600°C . Ceci permet la réduction du taux des lacunes générées par la température et par suite la diminution d'auto-dopage. Initialement, le principal handicap de cette technique était la faible vitesse de croissance (optimum à $0,3\mu\text{m/h}$) dû au manque de source d'azote efficace. Pour pallier à ce problème, les enceintes ont été modifiées pour permettre l'utilisation des techniques de précreusage du précurseur d'azote comme l'ECR-EJM (résonance cyclotron électronique-EJM) [4], la RF-EJM (radio fréquence-EJM) [5]. La première technique donne une couche de GaN de bonne qualité mais avec une très faible vitesse de croissance alors que la deuxième technique aboutit à des couches de qualité structurale insatisfaisante. Ces progrès réalisés dans les sources plasma radio fréquence ont permis d'atteindre des vitesses plus grandes ($0,8\mu\text{m/h}$). Ceci a conduit à la fabrication des DELs dans des durées acceptables [6].

2.2.3 Epitaxie en Phase Vapeur d'Organo-Métalliques (EPVOM)

La croissance par EPVOM résulte de la pyrolyse de composés organométalliques et d'hydrures transportés par un gaz vecteur au voisinage d'un substrat porté à haute température. L'EPVOM est la principale technique de croissance des nitrures III-V. Les vitesses de croissance sont de l'ordre de quelques $\mu\text{m/h}$. La croissance consiste en la décomposition simultanée d'organométalliques (le triméthylgallium (TMGa), le triéthylgallium (TEGa), triméthylaluminium (TMA), triméthylindium (TMI), bis-cyclopentadhénylmagnésium (Cp_2Mg) etc ...) et d'hydrures (NH_3 , SiH_4) qui sont transportés par un gaz vecteur (azote (N_2) et/ou hydrogène (H_2)). La croissance de GaN se fait à une température comprise entre 1000°C et 1150°C . Les flux des sources utilisées sont stabilisés, ensuite mélangés juste avant leur introduction dans le réacteur à une seule entrée alors qu'ils se mélangent au niveau du substrat dans le cas d'un réacteur à deux entrées. L'épitaxie s'effectue en général sur un substrat Al_2O_3 placé sur un suscepteur en graphite couvert d'une fine pellicule de carbure de silicium (SiC). Dans le cas du réacteur de Monastir, ce dernier est porté à la température de croissance par induction magnétique RF. La décomposition des organométalliques fournit beaucoup

d'hydrocarbures qui adhèrent aux parois rendant le processus chimique irréversible. Cette technique donne des couches GaN de bonne qualité ayant une mobilité des porteurs libres de $900\text{cm}^2/\text{V.s}$ [7], avec un tampon GaN de 20nm. La croissance de GaN de type *p*, dopage difficile, se fait avec des précurseurs de Mg comme le biscyclopentadhénylmagnésium (Cp_2Mg) et le bisméthylcyclopentadhénylmagnésium ($(\text{MeCp})_2\text{Mg}$). Un recuit post-croissance permettant la dissociation des complexes Mg-H formés lors de la croissance [7] est réalisé à une température de 700°C pendant 15mn sous un flux d'azote. Ce qui permet la fabrication des DELs émettant dans le bleu et l'UV.

L'EPVOM se fait hors équilibre thermodynamique. Le processus de croissance peut être schématisé par le modèle de la couche limite. La couche limite est une zone située au dessus du substrat dans la quelle la vitesse des gaz et la concentration des espèces actives tend vers zéro à l'interface solide/gaz. Une fois les sources d'éléments III et V sont arrivées au niveau de la couche limite, elles se décomposent et les éléments actifs diffusent vers l'interface pour être adsorbées à la surface du substrat. Des réactions de surface conduisent à l'incorporation des éléments III et V et les radicaux organiques gazeux seront évacués. Ce modèle explique la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température qui comporte trois domaines :

- Régime I des basses températures où la vitesse de croissance augmente rapidement avec la température. Elle est contrôlée par la cinétique des réactions chimiques.
- Régime II où la vitesse de croissance est pratiquement indépendante de la température. Elle est déterminée par le flux de l'élément III et limitée par la diffusion des espèces réactives à travers la couche limite.
- Régime III des hautes températures où la vitesse de croissance diminue à cause de la désorption des éléments III et V de la couche épitaxiée.

2.3 Description du bâti EPVOM

Un système EPVOM (Figure 2.1) peut être décrit par trois blocs. Le premier bloc comporte un ensemble de sources (gaz vecteur, organométalliques, dopants et hydrures). Le deuxième bloc est le système d'acheminement des gaz dans le réacteur ou à l'extérieur. Enfin, le troisième bloc est constitué par le réacteur ou la chambre de croissance et le système de destruction et évacuation des résidus des gaz. Des bains de conditionnement thermostatés (qui servent pour les organométalliques), des purificateurs de gaz et des systèmes de contrôle de flux ont été mis en place pour compléter le fonctionnement du bâti.

2.3.1 Sources utilisées pour l'élaboration des DELs à base de GaN

2.3.1.1 Les organométalliques (OMs)

Par définition, un OM est une molécule chimique constituée par un ou plusieurs atomes métalliques liés à des groupements alkyles faisant des liaisons covalentes. La plupart des métaux sont disponibles sous forme d'OM. Sur notre bâti, nous disposons de quatre OMs : le triméthylgallium, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (TMGa), le triméthylaluminium, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMAI), le triméthylindium $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ (TMIIn) et le biscyclopentadhénylmagnésium (Cp_2Mg), qui servent respectivement comme sources de Ga, d'Al, d'In et de Mg. Ces OMs sont disponibles par degré de pureté. Ils sont utilisés pour la croissance sous forme de vapeur diluée dans le gaz vecteur.

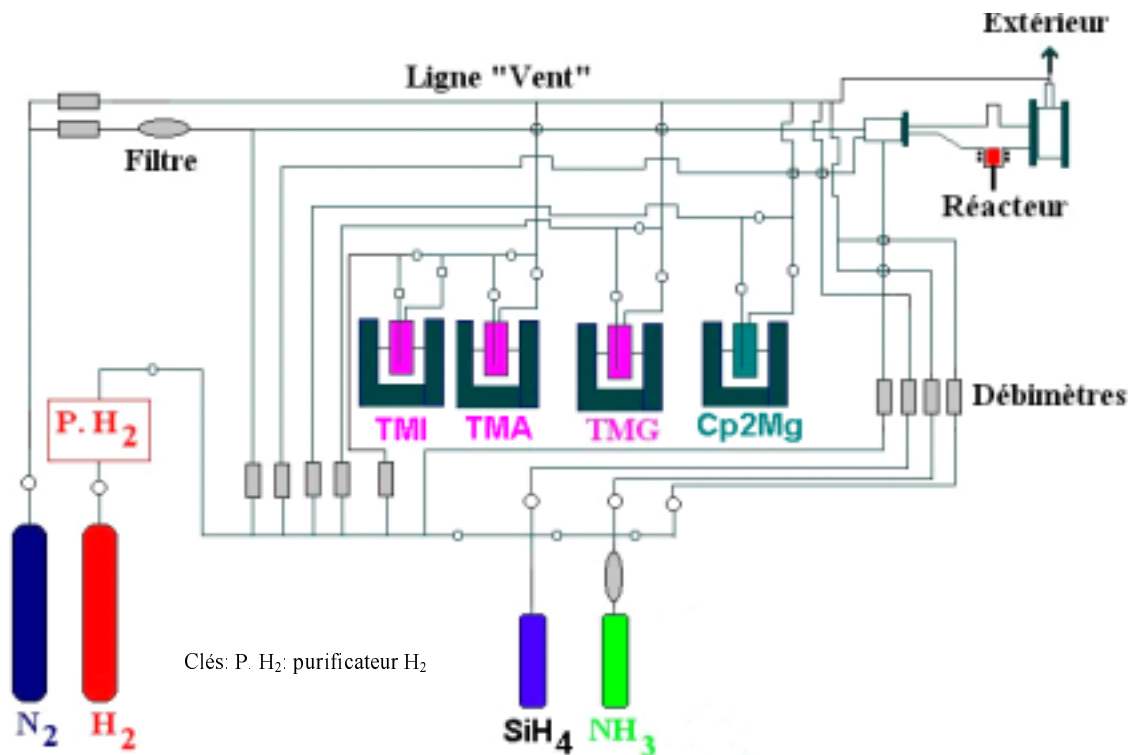


Figure 2.1 – Schéma d'un système EPVOM avec réacteur horizontal.

Quelques propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 2.1. Les OMs sont conditionnés dans des cylindres en acier inoxydable équipés de deux vannes à soufflets métalliques et un tube plongeur. L'extraction des vapeurs OMs se fait par barbotage de H_2 dans l'OM à l'état liquide. Le débit (D_{OM}) dépend du débit de H_2 (D_{H_2}) et de la pression totale (P) dans le bulleur et de la pression de vapeur (en mmHg) saturante de l'OM (P_{sat}) :

$$D_{OM} = D_{H_2} \frac{P_{sat}}{P} \quad (2.1)$$

La variation de la pression de vapeur saturante des OMs est donnée par la formule de Clapeyron :

$$\log_{10} P_{sat} = a - \frac{b}{T} \quad (2.2)$$

Pour le Cp_2Mg la formule s'écrit de la forme suivante :

$$\log_{10} P_{sat} = a - 2,18 \ln T - \frac{b}{T} \quad (2.3)$$

avec T la température en K, a et b sont des constantes empiriques propres à chaque OM.

| | Masse (g) | T_f (°C) | T_{bain} (°C) | a | b |
|------------------------|-----------|------------|-----------------|-------|------|
| TMGa | 114,83 | -15,8 | 0 | 8,07 | 1703 |
| TMAI | 72 | 15 | 25 | 8,22 | 2135 |
| TMIn | 159,93 | 88 | 25 | 10,52 | 3014 |
| Cp_2Mg | 154,49 | 176 | 25 | 25,14 | 4198 |

Tableau 2.1 – *Quelques caractéristiques des quatre OMs disponibles dans notre bâti.*

Pour contrôler les pressions de vapeur saturantes, les bulleurs des OMs sont immergés dans des bains thermostatés à température réglable. Avant leur introduction dans le réacteur, les OMs sont stabilisés dans une ligne "Vent" (évent) pour éviter les phénomènes transitoires à part TMI. Les composés OMs sont sous forme liquide incolore et spontanément inflammables à l'air. Ceci nécessite une étanchéité parfaite du bâti. L'Al et le Ga sont très réactifs avec l'oxygène (O_2), même une micro-fuite peut être dangereuse.

2.3.1.2 L'ammoniac (NH_3)

Cette source est la plus sollicitée pour la croissance de GaN. Le NH_3 est un gaz produit en grande quantité par le mélange de N_2 et de H_2 à haute température et à haute pression. C'est un gaz incolore d'odeur suffocante et toxique. Sa température d'ébullition est de -33°C . L'état gaz est difficilement inflammable. Le NH_3 que nous utilisons est de pureté 99,9999%. Les impuretés qu'il contient sont O_2 , CO_2 , $\text{THC}(\text{CH}_4)$ et H_2O . Pour éliminer ces impuretés, le flux de NH_3 est purifié par passage à travers un filtre (Saes getters). Le degré de purification est au dessous de 0,1ppm (particules par million).

2.3.1.3 L'azote (N_2)

Ce gaz n'est pas utilisé comme précurseur d'azote suite à sa forte stabilité thermique. Son rôle est d'être un gaz vecteur pour certaines étapes de l'épitaxie. Le N_2 de pureté 99,9999% est davantage purifié par passage au travers d'un filtre (Saes getters). Le N_2 est utilisé aussi comme gaz vecteur dans la croissance des couches de GaN non dopées et dopées.

2.3.1.4 L'hydrogène (H_2)

Le principal gaz vecteur que nous utilisons est l'hydrogène. Sa purification est essentielle pour obtenir des couches de haute qualité. Ceci est assuré d'une façon efficace par passage, en premier lieu, à travers un filtre éliminant les poussières et réduisant la teneur en vapeur d'eau. Ensuite, le gaz est diffusé à travers un diffuseur à membrane de palladium-argent porté à 400°C . Les impuretés sont évacuées directement vers l'extérieur par un balayage permanent pour maintenir un niveau très bas d'impuretés.

2.3.1.5 Le silane (SiH_4)

Le SiH_4 , utilisé pour le dopage de type n de GaN ou le traitement Si/N, est acheté dilué à une concentration de 500ppm dans H_2 pur.

2.3.2 Système d'acheminement des gaz

Les sources sont acheminées vers la chambre de croissance à travers un système de tubulures en acier inoxydable. Les flux des dopants et des OMs sont stabilisés avant leur introduction dans le réacteur par l'intermédiaire d'un dispositif "Vent/Run". Il est constitué d'une série de vannes pneumatiques qui permettent de commuter indépendamment chacun des gaz vers le réacteur ou l'évent. Les vannes utilisées ont un temps de commutation très court ce qui assure la réalisation d'interfaces abruptes. Ceci est très important dans la fabrication des composants optoélectroniques [8].

2.3.2.1 Système de double dilution

Pour bien contrôler les débits de SiH_4 et afin d'éviter les fluctuations de composition et de dopage provoquées par les effets transitoires des débits faibles, et pour avoir une gamme de dopage variant sur plusieurs ordres de grandeurs (1×10^{17} à $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) un système de double dilution (figure 2.2) s'est avéré nécessaire.

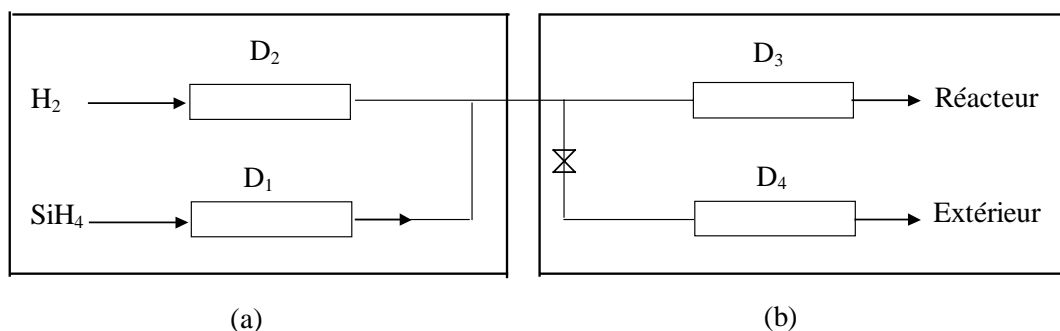


Figure 2.2 – *Système de double dilution pour le SiH_4 (a) : première dilution, (b) : deuxième dilution.*

Une première dilution permet d'augmenter la vitesse du gaz et élimine les volumes "morts". La deuxième dilution est une fuite à l'extérieur assurée par un débitmètre

(D₄). Cette dilution permet de fixer un débit effectif de dopant dans le réacteur :

$$D = D_1 \frac{D_3}{D_1 + D_2} \quad (2.4)$$

Dans le cas des forts débits de SiH₄, une simple dilution est utilisée en fermant la vanne à aiguille (figure 2.2 (b)).

2.3.2.2 Calcul des débits

Les débits des gaz sont mesurés et contrôlés par des débitmètres massiques reliés à des coffrets de contrôle à affichage numérique. Les expressions donnant les débits réels et les pressions partielles des gaz utilisés dans le réacteur sont données par les expressions suivantes :

- débit réel d'un OM qui peut être le TMAI, le TMGa, le TMIIn ou le Cp₂Mg :

$$D_{OM}^* = D_{OM} \frac{\text{tension de vapeur d'OM}(mmHg)}{P_{Tot}(mmHg)} \quad (2.5)$$

- pression partielle de l'OM :

$$P_{OM} = \frac{D_{OM}^*}{D_{Tot}} P_{Tot} \quad (2.6)$$

- débit réel et pression partielle de NH₃ :

$$D_{NH_3}^* = D_{NH_3} \frac{0,79}{1,01} \quad (2.7)$$

$$P_{NH_3} = \frac{D_{NH_3}^*}{D_{Tot}} P_{Tot} \quad (2.8)$$

- pression partielle de SiH₄ dilué dans 500ppm :

$$P_{SiH_4} = \frac{D_{SiH_4}}{D_{Tot}} \times 500 \cdot 10^{-6} \times 1atm \quad (2.9)$$

La tension de vapeur de Cp₂Mg à 25°C = 0,04mmHg.

La tension de vapeur de TMG à 0°C = 68,5mmHg.

Avec D_x , le débit de l'élément x réglé manuellement et D_{Tot} et P_{Tot} , respectivement le débit et la pression totale dans le réacteur.

2.3.3 Les paramètres de croissance

L'obtention d'une épitaxie satisfaisante dépend sensiblement des conditions de croissance et du bon contrôle de ses paramètres de croissance. Ces paramètres sont essentiellement le rapport V/III, la température de croissance, la vitesse de croissance et la pression dans le réacteur.

2.3.3.1 Rapport V/III

Le rapport V/III est le rapport entre la pression partielle dans le réacteur de l'élément V et celle des éléments III. Il gouverne la disponibilité relative de sites V et III jouant un rôle important dans l'incorporation des impuretés résiduelles et des impuretés volontaires et sur la stochiométrie. Le rapport V/III joue aussi un rôle important sur l'anisotropie de croissance car il influe sur les vitesses de croissance suivant les différentes directions cristallines. Due à la difficulté de pyrolyse de NH_3 , la croissance des nitrures nécessite un rapport V/III très élevé afin d'avoir une quantité avantageuse d'azote atomique en phase vapeur. Dans cette étude nous avons utilisé des rapports variant entre 2000 et 4000.

2.3.3.2 Température de croissance

Une augmentation de la température de croissance accroît la vitesse de chaque processus de diffusion et de chaque réaction et favorise donc l'équilibre thermodynamique. En général, il est souhaitable de réduire la température de croissance pour limiter l'effet de la diffusion dans le volume du matériau d'un côté et de l'augmenter pour avoir le craquage des sources d'un autre côté. Donc, nous devons faire un compromis, en sachant qu'à très basse température, il peut y avoir coexistence de phases wurtzite et zinc blende et à haute température, seule la phase wurtzite est stable. La température de croissance joue aussi un rôle important dans l'incorporation du dopant de type p [7].

2.3.3.3 Vitesse de croissance

La vitesse de croissance est principalement gouvernée par la pression partielle d'élément III (en régime de transport de masse, dans l'hypothèse de la "couche limite").

A une température donnée, la diminution de la vitesse de croissance augmente la longueur de diffusion des molécules à la surface, favorisant dans certains cas une incorporation des dopants. Dans certains cas, une vitesse de croissance trop élevée entraîne la formation de défauts dans les couches. Des vitesses de croissance assez élevées sont autorisées pour GaN (quelque $\mu\text{m}/\text{h}$), mais une vitesse de croissance supérieure à $0,2\mu\text{m}/\text{h}$ pour AlN nuit fortement à la qualité des couches (la mobilité des atomes Al en surface est plus faible par rapport à celle du Ga).

2.3.3.4 Pression dans le réacteur

La pression totale du réacteur ainsi que les pressions partielles des sources sont des paramètres principaux en EPVOM. La pression du réacteur influence la vitesse et l'homogénéité de la croissance. La diminution de la pression dans le réacteur augmente la vitesse des gaz. Cette vitesse plus élevée permet ainsi de minimiser les réactions parasites qui représentent un obstacle pour la formation des couches homogènes.

2.3.4 Description du réacteur utilisé

Les expériences EPVOM des nitrures ont été menées dans un réacteur vertical existant dans notre laboratoire (URHEA). Le réacteur vertical utilisé est en quartz (figure 2.3). La croissance a lieu sur un substrat de diamètre un pouce qui repose sur un suscepteur tournant en graphite recouvert par du SiC, chauffé par induction à l'aide d'un générateur haute fréquence. Un thermocouple permettant la mesure de la température du substrat de zéro à 1200°C avec une bonne précision, est placé à l'intérieur de la canne porte suscepteur. Sa pointe est disposée à 2mm du substrat. Le thermocouple est relié à un multimètre interfaçable qui est relié à un micro-ordinateur convertissant les tensions en températures. La pyrolyse des gaz qui permet le dépôt épitaxial des couches minces de nitrure est réalisée dans la chambre de quartz.

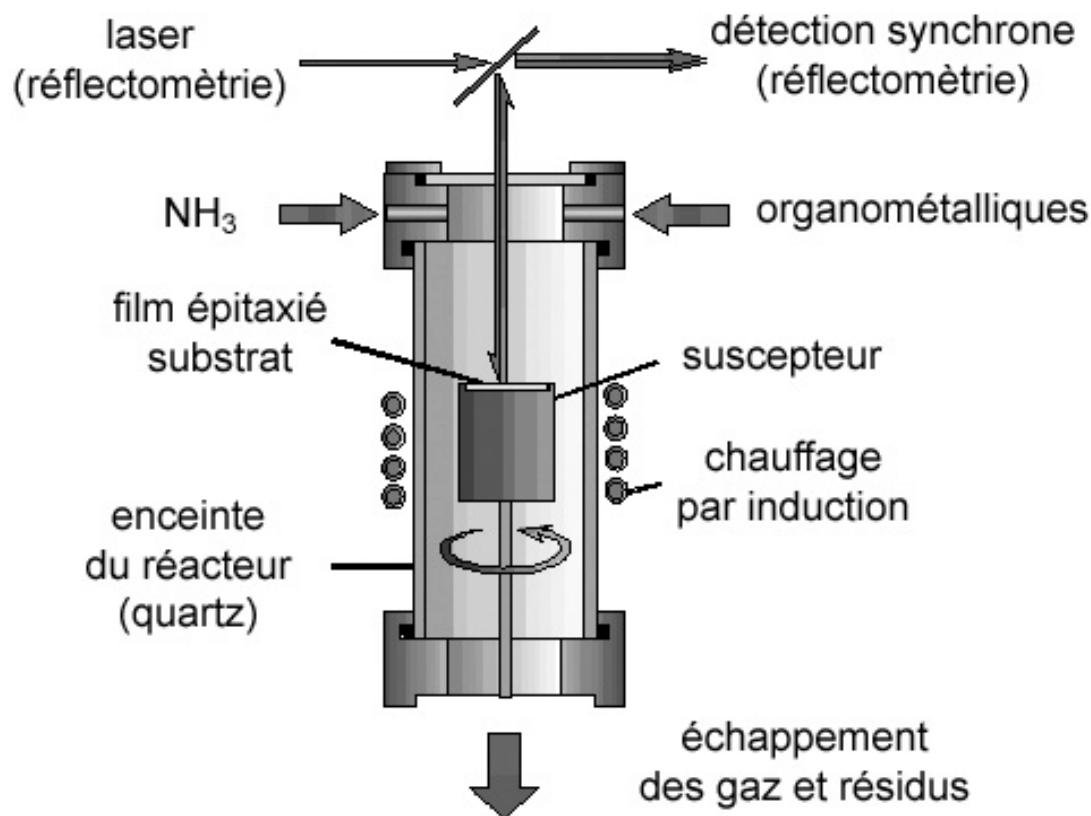


Figure 2.3 – Schéma de la chambre de croissance du réacteur EPVOM vertical.

Dans le cas précis de ce réacteur, les gaz sont guidés dans le réacteur vers le suscepteur tournant après être passés dans une chambre de mélange (haut du réacteur). Cette géométrie présente l'intérêt d'être peu coûteuse et d'autoriser l'installation aisée d'un système de suivi de la croissance in-situ. L'accès optique est facile ; un faisceau laser peut être aisément guidé vers la surface de l'échantillon à travers un hublot qui possède une légère inclinaison de 5° par rapport à l'horizontal. L'installation fonctionnant aussi bien à pression atmosphérique qu'à basse pression, un groupe de pompage (pompe à vide primaire, système de régulation de pression) dimensionné en fonction du flux

total de gaz circulant dans le réacteur est prévu en sortie de réacteur. La basse pression permet de limiter les réactions parasites en phase vapeur et d'assurer une meilleure homogénéité des dépôts grâce à la limitation des turbulences, principalement pour le InGaN que nous allons utiliser pour l'élaboration de puits quantiques et donc l'amélioration de nos diodes électroluminescentes. Les gaz sont évacués vers l'extérieur à travers un bulleur qui isole le réacteur du milieu extérieur.

2.4 Caractérisation in-situ : réflectométrie

La réflectométrie est une méthode optique de caractérisation in-situ non destructive et non perturbatrice. Comparée au RHEED (reflection high energy electron diffraction) utilisé en épitaxie par jets moléculaires, la réflectométrie est relativement simple à mettre en œuvre par l'EPVOM. Cette technique nous renseigne sur la morphologie de surface de l'échantillon et permet également de mesurer facilement la vitesse de croissance et par conséquent l'épaisseur de la couche épitaxiale. Elle a été développée et est maîtrisée au sein de notre équipe depuis une décennie [8, 9].

2.4.1 Principe de la réflectométrie

Elle consiste à éclairer la surface à caractériser sous un angle donné et à récupérer le signal réfléchi appelé signal de réflectivité.

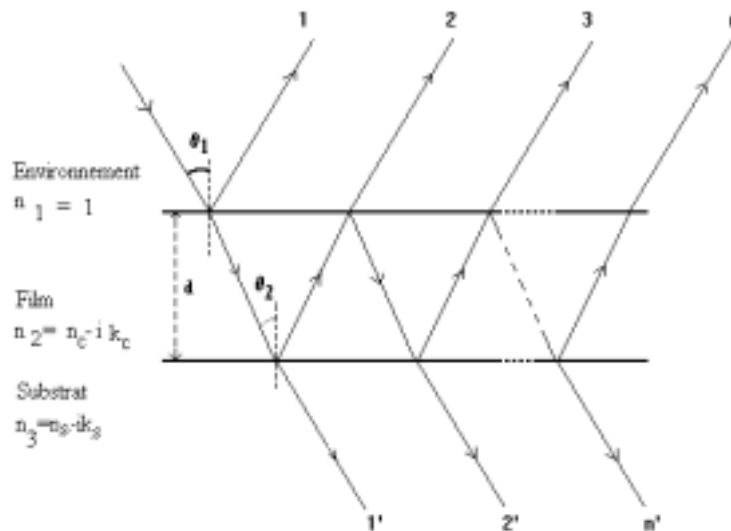


Figure 2.4 – Schéma illustrant le principe de la réflectivité.

Elle est basée sur le phénomène des interférences dues à une lame à faces parallèles dont l'épaisseur varie en fonction du temps (figure 2.4). Un phénomène d'interférence, entre les rayons réfléchis est observé. Ces rayons sont les résultats des réflexions multiples générées par la couche en déposition. Ce qui donne des oscillations de la courbe de réflectivité en fonction de l'épaisseur de la couche [10]. L'amplitude et la période des oscillations dépendent des paramètres physiques de la couche et du substrat.

Les interfaces substrat/couche et couche/environnement sont supposées parfaitement planes.

L'expression théorique de la réflectivité est :

$$R = \frac{R_1 + R_2 e^{-2i(\varphi-\varphi^*)} + r_{12} r_{23}^* e^{2i\varphi^*} + r_{12}^* r_{23} e^{-2i\varphi}}{1 + R_1 R_2 e^{-2i(\varphi-\varphi^*)} + r_{12} r_{23} e^{-2i\varphi} + r_{12}^* r_{23}^* e^{2i\varphi^*}} \quad (2.10)$$

Avec $R_1 = r_{12} r_{12}^*$ et $R_2 = r_{23} r_{23}^*$, le déphasage entre deux rayons consécutifs est :

$$\varphi = \frac{2\pi d n_2 \cos \theta_2}{\lambda} \quad (2.11)$$

Le coefficient de Fresnel de l'interface ij est :

$$r_{ij} = \frac{n_i \cos \theta_j - n_j \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_j + n_j \cos \theta_i} \quad (2.12)$$

Avec

$n_3 = n_s - ik_s$: indice complexe du substrat,

$n_2 = n_c - ik_c$: indice complexe de la couche,

d : épaisseur de la couche de croissance,

θ_2 : l'angle de réfraction,

θ_1 : l'angle d'incidence,

λ : longueur d'onde de la lumière incidente.

Le signal obtenu permet d'accéder à des paramètres importants de la croissance tel que la vitesse de croissance (V_c) [11] :

$$V_c = \frac{\lambda \cos \theta_1}{2n_c T} \quad (2.13)$$

Avec T : période du signal.

Durant la croissance, l'apparition d'une rugosité en surface se traduit par une perte de lumière par diffusion, et donc une diminution du signal de réflectivité pendant la croissance. A l'inverse, si la surface se lisse pendant la croissance, l'enveloppe du signal aura tendance à croître. Si la surface de la couche ne présente pas d'évolution, (ni augmentation de rugosité ni lissage) la valeur moyenne de la réflectivité restera constante. La réflectométrie permet aussi de détecter indirectement la présence de micro-fuites, de surpressions etc ...

2.4.2 Montage de la réflectométrie

Le montage de réflectivité utilisé (figure 2.5) comporte :

- un laser, de longueur d'onde 632,8 nm, émettant en continu avec une puissance de 5mW. L'utilisation de ce laser ne provoque pas de surchauffe locale de l'échantillon et ne contribue pas au déroulement de l'épitaxie. La lumière issue du laser est divisée par une lame semi-réfléchissante, ensuite ramenée par un miroir à vis micrométrique sur le substrat,

- deux détecteurs en silicium identiques, l'un est destiné pour mesurer l'intensité de la source laser et l'autre pour détecter l'intensité lumineuse réfléchie par la couche au cours de la croissance. Chaque détecteur est suivi par un convertisseur courant-tension. Le convertisseur est à base d'un amplificateur opérationnel de haute impédance d'entrée, des capacités qui servent pour le filtrage et un potentiomètre permettant l'amplification du signal,
- deux amplificateurs à détections synchrones liés par leurs références à un hacheur mécanique (Chopper) disposé juste devant la source. Chacune de ces détections synchrones est reliée à un détecteur pour éliminer les bruits qui peuvent accompagner la mesure de chaque signal. Le signal réfléchi est divisé à chaque mesure par le signal mesuré directement du laser pour éviter les fluctuations de ce dernier. Ces fluctuations deviennent gênantes surtout dans le cas de contrôle d'une homoépitaxie,
- un système informatique essentiellement constitué par un bus IEEE 488 monté dans un micro-ordinateur reçoit et transmet les informations et effectue les calculs et les comparaisons.

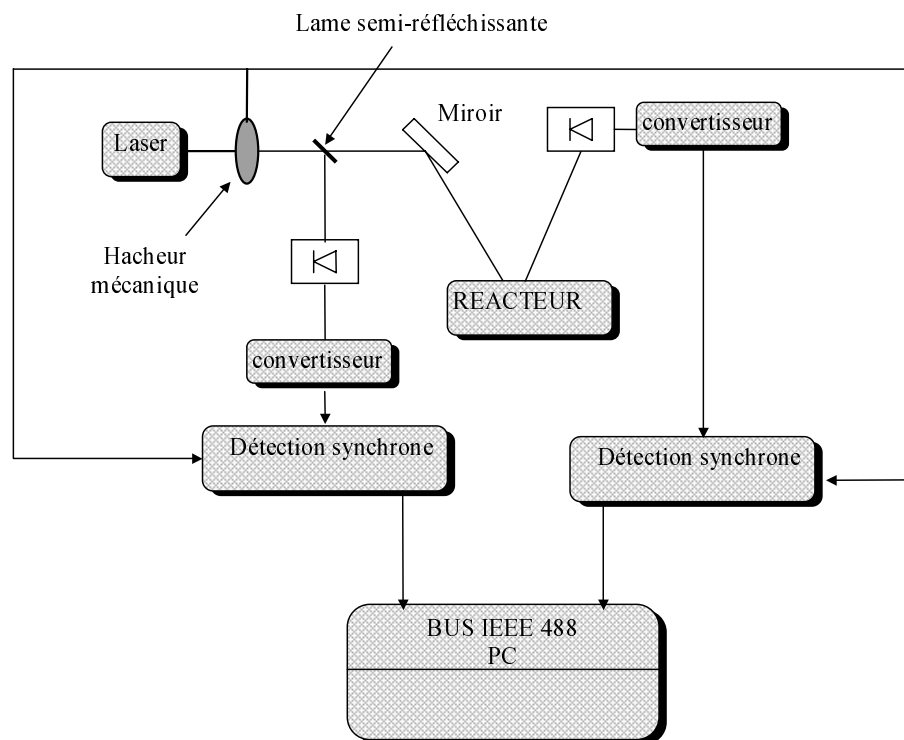


Figure 2.5 – Dispositif de mesure de la réflectivité.

Les premiers essais des mesures de signal de réflectivité ont montré la sensibilité de cette mesure aux nombreuses sources de bruit (lumière parasite, rayonnement du

suscepteur...)). Le choix de la fréquence du hacheur doit tenir compte des harmoniques des bruits. L'emploi des détections synchrones élimine aussi la contribution d'autres perturbations d'origine surtout électromagnétique.

2.5 Caractérisation ex-situ

2.5.1 Microscopie à force atomique

Il s'agit d'une technique d'imagerie de la surface, non destructive et qui ne nécessite aucune préparation préliminaire. Elle permet la caractérisation de tous les types de matériaux (conducteurs, semiconducteurs et isolants). Son principe de fonctionnement est schématisé sur la figure 2.6.

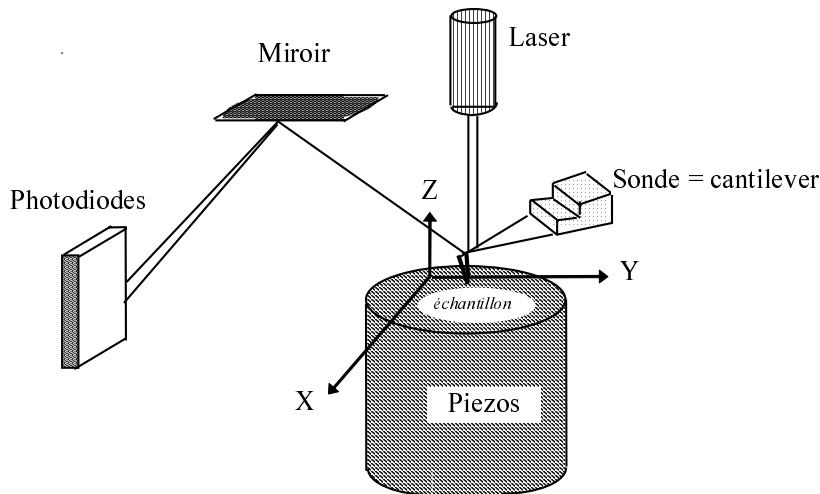


Figure 2.6 – Schéma illustrant le principe de l'AFM.

Une pointe fine balaye une surface sans la toucher. La pointe est fixée à un ressort dont on détecte la déflexion. Son fonctionnement est basé sur la détection des forces inter-atomiques entre la pointe et l'échantillon. En mode topographique, trois forces s'équilibrent : force de Van der Waals, force coulombienne, force exercée par la pointe. Un tube piézoélectrique permet de commander le déplacement de la surface dans les trois directions de l'espace. La déflexion du ressort (cantilever) est mesurée par la méthode optique : un faisceau laser est envoyé sur le ressort et la position du faisceau réfléchi est détectée grâce à un photodétecteur. Lorsque le faisceau réfléchi est dévié, l'intensité reçue change.

L'intérêt de la microscopie à force atomique réside dans son aptitude à mettre en évidence les mécanismes de croissance cristalline. Nous avons utilisé un appareil AFM de dimension 3100 équipé d'une électronique "Nanoscope IIIa". Il fonctionne en "mode tapping". Dans ce mode, la pointe oscille à une fréquence proche de la fréquence de résonance de la pointe du levier. L'interaction pointe-surface occasionne une modification

de la fréquence qui est traduite en hauteur par l'instrument. Il est possible d'observer la forme des marches atomiques, de quantifier la densité de dislocations qui forment de petites dépressions en surface de l'échantillon [12]. Enfin, on peut déterminer la rugosité de surface (RMS) définie comme suit :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (2.14)$$

Avec z_i est la distance entre un atome et le bout de la sonde.

N est le nombre de points balayés sur la surface.

2.5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électron très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. Les électrons incidents accélérés ayant une énergie cinétique E_0 tapent la surface et il y aura une interaction électron-matière qui donne lieu à l'émission de plusieurs catégories de signaux :

- des électrons secondaires qui proviennent de l'interaction inélastique entre les électrons incidents et les atomes,
- des électrons rétrodiffusés (élastiquement) qui subissent des diffusions à grand angle sans perte significative d'énergie.

Ces deux types d'électrons servent à former les images topographiques,

- des électrons Auger pouvant donner une excellente caractérisation de la surface qui les a émis,
- des électrons transmis.

Des photons peuvent donner naissance essentiellement à des :

- des rayons X,
- des rayonnements visibles utilisés dans la cathodoluminescence (recombinaison de paires électron-trous créés par faisceau du MEB).

Ces différents signaux sont tous probables mais avec une prédominance pour certains d'entre eux en fonction de l'énergie du faisceau incident et la nature de l'échantillon. Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage qui permet d'obtenir les images des échantillons avec un agrandissement allant jusqu'à 20000. Les échantillons sont collés sur un support en plomb lui même déposé sur une canne qui sera introduite dans la machine. La pression atteinte après trois minutes est 10^{-6} mbar. Un faisceau d'électrons portés à un potentiel accélérateur V_0 (1-15KV) est appliqué sur l'échantillon. La principale application réalisée a consisté à mesurer les épaisseurs des couches élaborées après avoir observé leur morphologie de surface.

2.5.3 La photoluminescence (PL)

La PL est une technique non destructive qui étudie les propriétés optiques des matériaux semiconducteurs [13]. La PL est une méthode de caractérisation optique très

appropriée pour les films minces de nitrures, car elle rend compte de façon qualitative et quantitative de leur pureté. Lorsque l'on excite le cristal avec un rayonnement d'énergie supérieur à sa bande interdite, tous les photons incidents sont absorbés. Par suite, le cristal perd cette énergie par une série de recombinaisons radiatives et non radiatives des porteurs photogénérés. Les intensités relatives sont fonction de la probabilité des transitions. Pour obtenir de la photoluminescence des couches nitrures de ce travail, nous avons disposé d'un laser HeCd (325nm) et d'un laser Argon doublé en fréquence (248nm). La mesure de l'énergie des différentes transitions de désexcitation à basse température permet de mettre en évidence la présence d'impuretés, de mesurer l'énergie de transition entre les donneurs et les accepteurs, de mesurer l'énergie de transition des excitons. Alors que la transition entre la bande de conduction et la bande de valence est observée généralement à température ambiante. Un diagramme de bande avec plusieurs transitions extrinsèques et intrinsèques est schématisé sur la figure 2.7. Pour des énergies d'excitation supérieure à l'énergie du gap, les porteurs photocréés possèdent initialement une grande énergie cinétique puis thermalisent rapidement par émission de phonons.

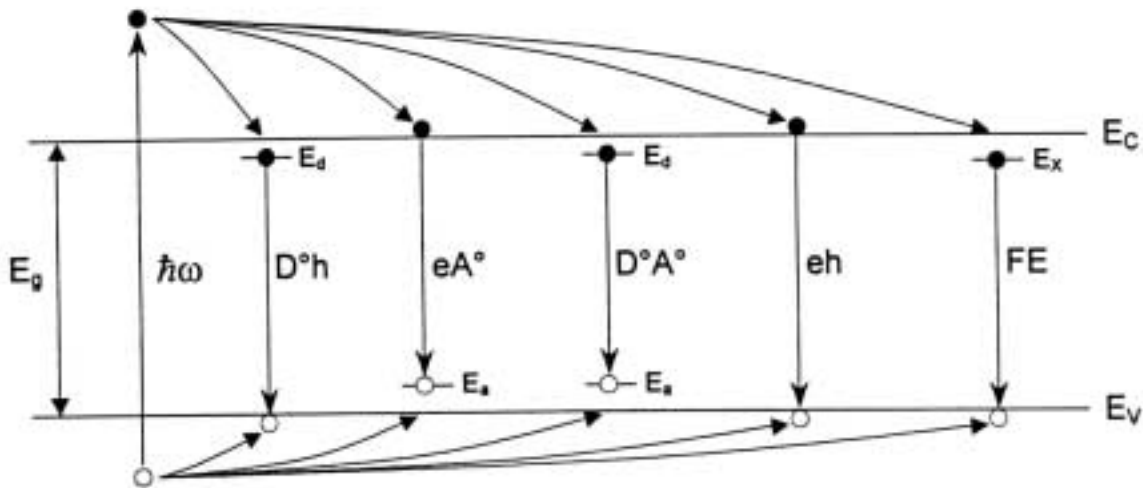


Figure 2.7 – Principales recombinaisons radiatives dans un semiconducteur.

Les porteurs thermalisés peuvent se recombiner par l'intermédiaire de différents processus de recombinaison :

1. **transitions bande - bande (eh)**

Elle implique des électrons et des trous libres dans les deux bandes. L'énergie de transitions (eh) à une température donnée est :

$$E = E_g + \frac{1}{2}k_B T \quad (2.15)$$

2. **transitions donneur neutre - trou ($D^\circ h$) et électron - accepteur neutre (eA°)**

L'énergie de ces transitions est :

$$(D^\circ h) : E = E_g - E_d \quad (2.16)$$

$$(eA^\circ) : E = E_g - E_a \quad (2.17)$$

Où E_d et E_a sont les énergies d'ionisation des donneurs et accepteurs respectivement.

3. transitions des paires donneurs - accepteurs ($D^\circ A^\circ$)

Les donneurs et les accepteurs forment des paires dont la position est fixe dans le cristal (DAP : donor acceptor pairs). L'ionisation de ces paires entraîne des transitions radiatives d'énergie [13] :

$$E = E_g - E_d - E_a + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (2.18)$$

4. transitions excitoniques :

La luminescence excitonique est observée à basse température. Nous distinguons deux types d'excitons : les excitons libres et les excitons liés.

(a) *Excitons libres*

Un trou libre et un électron libre peuvent s'apparier en raison de l'attraction coulombienne pour former un exciton X . L'énergie du photon émis sera $E_g - E_x$, E_x étant l'énergie de liaison de l'exciton. Dans le modèle hydrogénoïde, un tel système est caractérisé par son énergie [14] :

$$E_x = \frac{m_r^* e^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (2.19)$$

n est un entier ≥ 1 qui représente l'excitation du système. Dans l'état de base, $n=1$.

m_r^* est la masse réduite de l'électron et du trou, telle que :

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} \quad (2.20)$$

En raison de la configuration des bandes de conduction et de valence de GaN, on observe 3 excitons libres notés A, B et C. Leur position énergétique théorique est respectivement 3,485eV, 3,492eV et 3,505eV [15]. La position des excitons est étroitement liée à la structure de bande donc de l'état de contrainte du matériau. On peut dans certains cas observer les état excités $n=2$ de ces excitons. Par ailleurs, une modification doit être apportée au modèle hydrogénoïde pour lequel le centre de gravité du système coïncide avec celui du proton : dans le cas de l'exciton, le centre de gravité se situe entre le trou et l'électron. L'exciton a par conséquent une énergie cinétique non nulle liée au déplacement de son centre de gravité responsable de l'élargissement des bandes. La largeur à mi-hauteur de la transition liée à l'exciton libre A est typiquement de quelques meV.

(b) *Excitons liés*

Ces transitions peuvent se former en la présence d'impuretés donatrices ou acceptrices dans le cristal. Le photon émis aura une énergie :

$$E = E_g - E_x - E_{D^0 X, A^0 X} \quad (2.21)$$

diminuée d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'exciton lié au donneur neutre ou à l'accepteur neutre. Les excitons liés au donneur résiduel neutre noté D^0X : Ils donnent lieu à des transitions couramment notées I_2 (notation de Dingle) [16]. Les excitons liés à l'accepteur résiduel neutre noté A^0X : transitions I_1 . Contrairement aux excitons libres, les excitons liés sont par définition localisés : un électron lié au donneur neutre se déplace uniquement en orbite autour de ce donneur. Il en va de même pour les excitons liés aux accepteurs neutres. Les transitions de photoluminescence I_2 et I_1 sont par conséquent fines (de quelques meV à quelques dixièmes de meV). Il est facile de les identifier sur les spectres de photoluminescence, fréquemment dominés par I_2 en raison du dopage résiduel de type n de GaN.

5. Interactions avec les phonons du réseau

Dans les semi-conducteurs à bande interdite directe, les interactions les plus probables se font avec les phonons optiques. L'énergie de la transition sera diminuée de l'énergie d'un tel phonon. Les charges libres créées sous injection peuvent interagir avec les phonons optiques longitudinaux (LO) et leur céder une quantité d'énergie $E_{LO} = 92\text{meV}$. Toutes les transitions décrites précédemment peuvent "céder" un ou plusieurs phonons et donner lieu à des transitions d'énergie $h\nu = E - nE_{LO}$. Ces répliques phonons ont une intensité qui dépend de la transition car le couplage des impuretés impliquées avec le réseau est variable [17]. Les transitions entre paires donneurs-accepteurs donnent également lieu à des répliques notées DAP - $n \times LO$.

2.5.4 Mesures électriques (effet Hall)

L'effet Hall permet de mesurer la densité de porteurs libres dans les films minces ainsi que leur mobilité. Les mesures sont effectuées sur des motifs de Van der Pauw dans un champ créé par un électro-aimant. Une expérience d'effet Hall commence en première étape par la découpe de l'échantillon sous forme carré. Puis, quatre petites billes d'indium sont mises sur les quatre bords de l'échantillon qui subira par suite un recuit dans un four sous un flux de N_2 à une température de 400°C . Après refroidissement, l'échantillon est placé sur une plaque porte-échantillon, par l'intermédiaire des fils d'or soudés avec les billes d'indium d'un côté et la plaque de l'autre côté.

En deuxième étape, une vérification de l'ohmicité des contacts est exigée. Puis, les mesures normales d'effet Hall et de la résistance carrée (ou résistivité) sont effectuées en utilisant un courant stable de 10^{-7} à 10^{-3}A et un champ magnétique de 3000Gauss . Une fois la concentration et la résistivité sont déterminées, la mobilité des porteurs libres est déduite.

2.5.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'évaluer la qualité structurale des couches par la mesure des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction correspondant à différentes familles de plans du cristal (hkl) et indirectement la densité de dislocations, de déterminer les paramètres de maille et donc l'état de contrainte dans la couche déposée. C'est une technique non destructive. La longueur d'onde des rayons X ayant le même ordre de grandeur que les distances interatomiques du cristal, il y a des phénomènes d'interférence dus aux réflexions multiples sur les plans réticulaires d'une même famille. Il y a une interférence constructive par les angles θ vérifiant la loi de Bragg suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (2.22)$$

d_{hkl} : distance inter réticulaire,

θ_B : angle de Bragg,

λ : longueur d'onde du rayonnement X et

n : ordre de la diffraction ($n = 1, 2, \dots$).

La raie $k\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a été utilisée.

Il est d'usage d'utiliser une notation à quatre indices (h,k,i,l). Les indices doivent respecter $h + k + i = 0$. Une direction [h,k,i,l] est colinéaire au vecteur $\vec{u} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + i\vec{a}_3 + l\vec{c}$ [18]. Le plan qui coupe les axes a_1 , a_2 , a_3 et c respectivement en $1/h$, $1/k$, $1/i$ et $1/l$ est noté (hkil).

2.6 Conclusion

L'EPVOM occupe une place de choix dans la fabrication des dispositifs. Elle connaît des améliorations tant du point de vue du matériel utilisé que de la qualité des réactants et des produits obtenus. Ainsi, les suscepteurs, qui étaient fixes auparavant, sont animés désormais d'un mouvement de rotation assurant une meilleure homogénéité des couches. Les précurseurs vendus ont atteint un haut degré de pureté, minimisant ainsi les problèmes de contamination. La qualité des substrats de saphir est maintenant maximale quel que soit le fournisseur. L'EPVOM a permis l'obtention des couches de GaN de haute qualité cristalline, électrique et optique. Des dispositifs électroniques et optoélectroniques à base de nitrures élaborés par cette méthode sont aujourd'hui commercialisés. Notre attention sera focalisée sur les diodes électroluminescentes.

Références

- [1] S. Fernandez, F. B. Naranjo, F. Calle, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, P. Vennéguès, A. Trampert et K. H. Ploog : *Appl. Phys. Lett.*, 79:2136, (2001).
- [2] I. Halidou : *Contribution à l'étude des mécanismes de croissance et des modes d'incorporation du silicium et du magnésium dans GaN par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques*. Thèse de doctorat, Université de Monastir, (2005).
- [3] G. Nataf, B. Beaumont, A. Bouillé, S. Haffouz, M. Vaille et P. Gibart : *J. Cryst. Growth*, 192:73, (1998).
- [4] S. Strite et H. Morkoç : *J. Vac. Technol. B*, 10:1237, (1992).
- [5] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. Orton et D. E. Lacklison : *Appl. Phys. Lett.*, 66:1509, (1995).
- [6] H. Riechert, R. Averbeck, A. Graber, M. Schienle, U. Strau et H. Tews : *In Mat. Soc. Symp. Proc.*, volume 449, page 30, (1997).
- [7] S. Nakamura et G. Fasol : *The blue Laser Diode*. Springer-Verlag, (1997).
- [8] L. Béji : *Elaboration des diodes tunnel par épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques*. Thèse de doctorat, Université de Tunis II, (1998).
- [9] A. Rebey : *Etude par réflectométrie in situ de l'épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques des semiconducteurs III-V*. Thèse de doctorat, Université de Tunis II, (2000).
- [10] A. Rebey, A. Bchetnia et B. El Jani : *J. Cryst. Growth*, 194:286, (1998).
- [11] S. Haffouz : *Croissance optimisée de GaN et $Al_xGa_{1-x}N$ pour l'élaboration de composants optoélectroniques*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis-Valbonne, (1999).
- [12] B. Heying, E. J. Tarsa, C. R. Elsaas, P. Fini, S. P. DenBaars et J. S. Speck : *J. Appl. Phys.*, 85:6470, (1999).
- [13] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies et P. Gibart : *Mat. Sci. Eng. B*, 50:97, (1997).
- [14] Jacques I. Pankove : *Optical Process in Semiconductors*. Dover Publications, (1971).
- [15] S. Dalmaso : *Mécanismes d'injection et de recombinaisons dans les diodes électroluminescentes à base de nitrures d'éléments III*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis-Valbonne, (2001).
- [16] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski et M. Ilegems : *Phys. Rev. B*, 4:1211, (1971).
- [17] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies et P. Gibart : *Mat. Sci. Eng. B*, 50:97, (1997).

[18] C. Esnouf : cours de Caractérisation structurale, INSA Lyon.

Chapitre 3

Croissance et caractérisation des couches de GaN non intentionnellement dopées avec traitement Si/N

3.1 Introduction

Plusieurs études ont montré que la croissance directe du GaN sur saphir (0001) conduit à une qualité microstructurale et morphologique très peu satisfaisante. Le matériau déposé peut même être polycristallin. Ceci résulte d'un mouillage imparfait du substrat par GaN. Amano *et al.* [1] ont appliqué pour la première fois aux nitrures un procédé de croissance en deux étapes : utilisation d'une couche tampon ou aussi de la couche de nucléation d'AlN à 800°C, puis une couche de GaN est épitaxiée à haute température. Cette méthode de croissance en deux étapes améliore énormément la morphologie des couches épitaxiées, en plus elle réduit considérablement la densité de défauts. En 1991, Nakamura *et al.* [2] ont utilisé une couche de nucléation de GaN déposée à 600°C au lieu d'AlN. Cette nucléation permet de diminuer les contraintes, réduit la densité de défauts et permet d'obtenir des couches planaires (non rugueuse) et monocristallines. Néanmoins, à cause de l'important désaccord paramétrique entre GaN et le saphir, une grande densité de dislocations verticales ($\approx 10^{10}$ - 10^{11} cm⁻²) subsiste dans les couches. Wickenden *et al.* [3] et Sugiura *et al.* [4] ont suggéré que la taille et la densité des germes dans la couche tampon sont directement liées à la densité de dislocations dans la couche épitaxiée par la suite à haute température. Ceci est confirmé par Hashimoto *et al.* [5] qui ont montré que la densité de dislocations est d'autant plus réduite que les germes initiaux sont espacés. Des germes espacés peuvent être obtenus en jouant sur les paramètres de croissance notamment l'utilisation de l'hydrogène pendant le recuit de la couche tampon. Eaglesham *et al.* [6] ont montré que l'utilisation de l'hydrogène comme gaz vecteur favorise la formation d'îlots 3D pyramidaux. Ceci est expliqué par son effet "morphactant". Plusieurs études confirment

ce résultat [7, 8]. Pour remédier à ce problème, le groupe EPVOM du CRHEA [9, 10] a rapporté une nouvelle méthode appelée "traitement Si/N" qui consiste à faire un recuit du saphir sous un mélange de NH_3 , H_2 , N_2 et SiH_4 pendant quelques minutes juste après la phase de nitruration. Il améliore nettement la couche GaN à haute température. L'utilisation d'une autre technique plus efficace pour améliorer la qualité des films GaN : ELO [11], elle se base sur le dépôt d'un masque de SiO_2 ou Si/N_x sur un tampon GaN et est très complexe et chère. Plusieurs études [12–16] montrent que le passage à haute température d'un mode de croissance tridimensionnel (3D) à un mode bidimensionnel (2D) permet de réduire la densité de dislocations. Récemment, il est montré que l'obtention des couches de GaN de haute qualité est possible par l'utilisation d'un tampon Si/N ou d'un double tampon (GaN sur Si/N) [17–21]. Des diodes électroluminescentes ultra violet à base de nitrure sont obtenues avec cette nouvelle procédure [20]. Dans notre laboratoire, nous avons développé une méthode de croissance utilisant le traitement Si/N, basée sur un mode de nucléation 3D. Il s'est agi alors d'optimiser la durée du traitement Si/N et le débit du silane afin d'obtenir les meilleures conditions de croissance permettant l'élaboration de bonnes couches de GaN [22]. Dans ce mémoire, la compréhension des premiers stades de croissance de la couche GaN après le traitement Si/N et le passage du mode 3D au mode 2D sera décrite.

3.2 Croissance de GaN

La croissance de GaN a été réalisée à pression atmosphérique à partir de TMG et de NH_3 . Le substrat utilisé est le saphir, poli sur une face, de $300\mu\text{m}$ d'épaisseur dont le plan de croissance est (0001). Dans ce cas, la croissance de la couche de GaN à haute température se fait avec les conditions suivantes :

- débit total dans le réacteur de 7l/mn (dont 3l/mn de NH_3),
- pression partielle de TMG de $1,276 \times 10^{-4}\text{atm}$,
- rapport V/III de 3357.

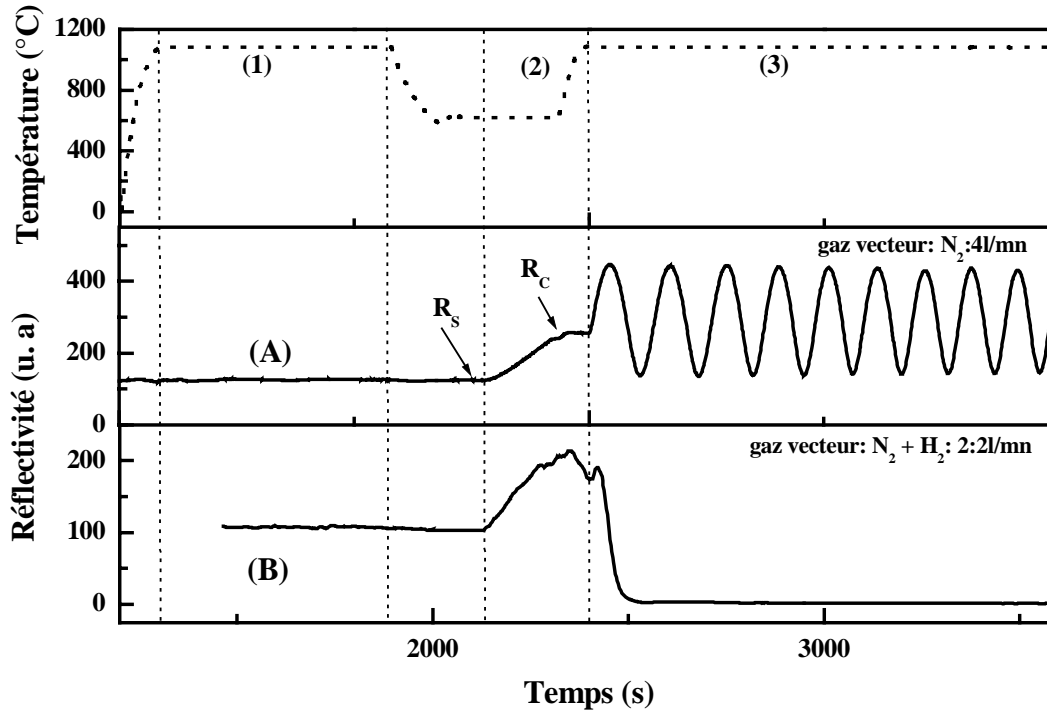


Figure 3.1 – Variation de la réflectivité enregistrée in-situ au cours de la croissance de GaN sur un tampon GaN et en présence de 4l/mn de N_2 (A) et de 2l/mn de $H_2 + 2l/mn$ de N_2 (B). La courbe en trait discontinu montre la température réelle de la croissance. Les différentes étapes sont : (1) nituration, (2) croissance de la couche de nucléation GaN et (3) croissance de la couche GaN à haute température. R_c et R_s représentent respectivement la réflectivité de la couche tampon et du substrat.

La croissance se déroule essentiellement en trois phases :

3.2.1 Nituration

- **Etape (1) :** Il s'agit d'une exposition du plan de croissance du substrat à un flux d'ammoniac (2l/mn) à 1080°C pendant 10mn (phase (1) figure 3.1 et figure 3.2). Uchida et al. [23] ont souligné l'importance d'une telle phase sur la qualité physique du GaN. En effet, ils ont montré que la nituration du saphir induit la formation d'une couche amorphe AlN_xO_{1-x} . La combinaison de cette couche amorphe intermédiaire avec une couche tampon de GaN favorise une croissance 2D. Des observations en microscopie électronique à transmission (MET) à haute résolution de la surface du saphir nitruré pendant 7mn à 1080°C ont montré que cette nituration induit la formation d'une couche continue d'AlN très fine ($\approx 2,5nm$) résultant d'une transformation chimique de la surface du saphir [24]. Schenk [7] constate que la couche d'AlN, observée après la nituration du saphir, disparaît au cours de la croissance de GaN à haute température à cause de la rétrodiffusion du gallium vers l'interface et de la diffusion d'aluminium vers la couche GaN pendant la croissance. Plusieurs équipes ont rapporté que les propriétés

de GaN sur saphir par EPVOM (notamment la densité de dislocations) dépendent de la phase de nitruration [12, 25–27].

- **Etape (1')** : Pour le traitement Si/N nous ajoutons cette étape supplémentaire. Durant cette étape, le substrat est maintenu à la même température (1080°C) et il est exposé simultanément à un flux de NH_3 et de SiH_4 (phase (1') figure 3.2). Il y a formation d'une mono-couche de Si_x/N_y . C'est pour cela que cette étape est nommée phase de traitement Si/N.

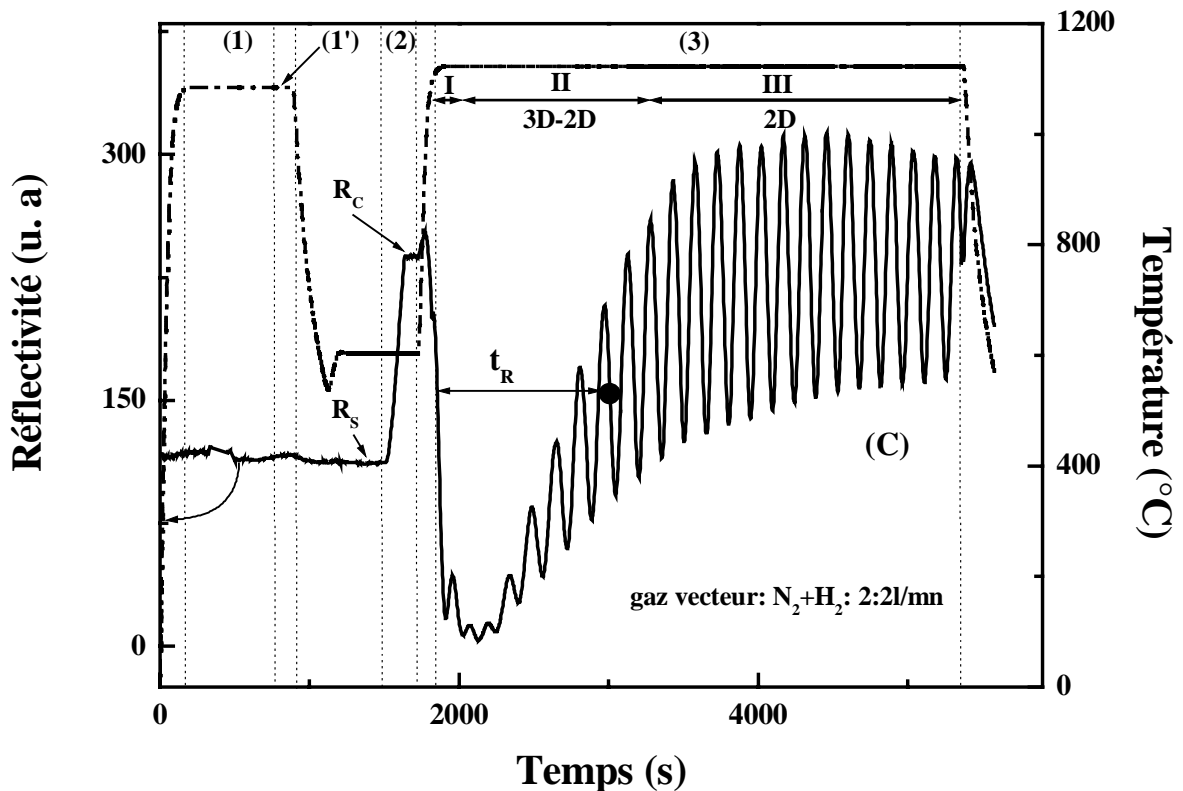


Figure 3.2 – Variation de la réflectivité enregistrée in-situ au cours de la croissance de GaN sur un tampon GaN et en présence de 2l/mn de H_2 + 2l/mn de N_2 (C). Les différentes phases (1), (2) et (3) sont identiques à celles montrées sur la figure 3.1. La phase (1') de la couche (C) correspond au traitement Si/N. Etape I : croissance 3D, Etape II : transition 2D-3D, Etape III : mode 2D. t_R : durée de recouvrement.

3.2.2 Croissance de la couche tampon ou de nucléation

Pour la couche tampon de GaN, élaborée à 600°C, on utilise un rapport V/III de 13057 (phase (2) figure 3.1 et figure 3.2). Le réacteur est à pression atmosphérique. L'épaisseur de cette couche est petite : de l'ordre de 25nm [28]. Elle est contrôlée par l'intermédiaire du rapport R_c/R_s (où R_s est la valeur stabilisée de la réflectivité du substrat avant le dépôt de la couche de nucléation et R_c est la valeur de la réflectivité après le dépôt) : il est de l'ordre de 2,1 [29].

3.2.3 Croissance de la couche GaN à haute température

Par la suite, la température est remontée à 1130°C et le tampon subit un recuit involontaire qui aura des répercussions très importantes sur la qualité de la future couche GaN épaisse [30]. Pendant cette phase de recuit, la couche de nucléation subit une recristallisation qui la transforme en îlots 3D. La formation de ces îlots dépend des conditions de recuit [31–35]. Pendant cette étape, le signal de réflectivité chute de manière forte et persistante en présence de H₂. Cette décroissance s’explique par la transformation de la couche de nucléation de GaN, initialement lisse, en une couche discontinue formée d’îlots de GaN. Les îlots ont l’allure de pyramides tronquées et limitées par des facettes $\{1\bar{1}01\}$ et un plan (0001) [10, 36]. Une fois la température stabilisée à 1130°C, on envoie le TMG dont le flux est fixé à 40 μmole/mn (phase (3) figure 3.1 et figure 3.2). Nous remarquons que le signal de réflectivité possède des oscillations constantes dans la couche (A) qui est élaborée sous 4l/mn d’azote et sans traitement Si/N. Pour la couche (B) élaborée sous un mélange de 2l/mn de H₂ et de 2l/mn de N₂, le signal chute et aucune oscillation n’est observée synonyme d’une croissance 3D très prononcée irrécupérable (figure 3.1). Par contre, dans le cas de la couche (C) traitée Si/N (figure 3.2), le signal de réflectivité décroît dans un premier temps pendant l’expansion des îlots de GaN (étape I) puis remonte rapidement (étape II) et finit par osciller indiquant la coalescence de GaN (étape III). En comparant les deux couches (B) et (C) (même gaz vecteur), nous pouvons donc dire que la remontée du signal de réflectivité est due à l’effet combiné de H₂ et de Si/N. La reprise de la croissance s’effectue de manière sélective sur ces îlots tridimensionnels. Ils agissent comme germes de nucléation dont la taille croît. La remontée de la réflectivité est attribuée au fait que les îlots commencent à se rejoindre au niveau de leurs bases lorsqu’on atteint un temps de recouvrement (t_R). Cette durée est définie comme étant l’intervalle de temps entre l’envoi de TMG et l’instant où le signal de réflectivité atteint 75% de la réflectivité régulière de GaN [37]. La surface de la couche devient par la suite lisse. Ceci est traduit par des oscillations régulières (mode 2D).

Une comparaison de la qualité des couches (A) et (C) ayant des épaisseurs comparables (autour de 2 μm), montre une nette différence. En effet, les mesures d’AFM donnent une rugosité de surface (RMS) de l’ordre de 7nm et une densité de dislocations de 10¹⁰cm⁻² pour la couche (A), ces valeurs sont comparables à la littérature [38–40]. Par contre, elles sont respectivement autour de 1nm et de 5×10⁸cm⁻² pour la couche (C). Cette densité de dislocations est équivalente aux travaux du CRHEA [9]. La largeur à mi-hauteur du pic D°X (I₂), mesurée par photoluminescence à basse température, est de 9meV pour la couche (A) alors qu’elle est de l’ordre de 4meV pour la couche traitée Si/N (C). Cette dernière valeur est comparable à l’état de l’art [39, 41, 42] qui a atteint aujourd’hui (2006) des valeurs inférieures à 3meV. De plus, les mesures d’effet Hall à l’ambiante ont donné une concentration d’électrons de 2×10¹⁷cm⁻³ et une mobilité de 120cm²/V.s pour la couche (A). Tandis que, elles sont respectivement de l’ordre de

$1,8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et $500 \text{cm}^2/\text{V.s}$ pour la couche (C). Ces dernières valeurs permettent de penser que le dopage p du GaN sera plus aisé. Notons que la dernière valeur de mobilité d'électrons obtenue ($500 \text{cm}^2/\text{V.s}$) dépasse la valeur trouvée par Hageman *et al.* [43]. En résumé, le traitement Si/N améliore les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques de la couche GaN à haute température élaborée à pression atmosphérique et dans un réacteur vertical. Nous allons nous intéresser maintenant à comprendre ce qui se passe aux premiers stades de croissance de la couche GaN à haute température, suite au traitement Si/N.

3.3 Etude des premiers stades de Si/N

Nous avons utilisé un masque de nitrure de silicium (Si/N) juste après la nitruration à haute température (1080°C). Ce masque précédant la couche de nucléation GaN a un effet sur la couche de GaN à haute température. Plusieurs études montrent que les conditions expérimentales des étapes précédant le dépôt de la couche tampon de GaN sont décisives pour la suite de la croissance [9, 12, 25, 26, 44, 45].

3.3.1 Masque Si/N

En plus de $2\text{l}/\text{mn}$ de H_2 et de $2\text{l}/\text{mn}$ de N_2 comme gaz vecteur, le dépôt du masque Si/N se réalise en présence de $2\text{l}/\text{mn}$ de NH_3 et de $10\text{cc}/\text{mn}$ de SiH_4 . Nous avons fait varier la durée de traitement entre 30 et 300s. La figure 3.3 montre l'analyse en vue plane par AFM d'un substrat saphir, de ce substrat une fois nitruré et de la surface après un traitement Si/N d'une durée de 300s. Nous avons choisi la plus longue durée afin de bien observer le fin masque [10, 46]. Le substrat possède des terrasses de hauteur $0,3\text{nm}$. Le substrat nitruré (couverture d'une couche d'AlN) possède des trous très petits avec une hauteur de $0,5\text{nm}$ et de diamètre $17,5\text{nm}$. Par contre, nous avons observé des trous foncés sur le masque Si/N. Ces trous ont une hauteur d'environ $1,8\text{nm}$, un diamètre de 40nm et une densité autour de $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Ces valeurs sont comparables à celles de la littérature. En effet, Sakai *et al.* [17] ont observé sur un masque Si/N déposé à 500°C , des trous avec une densité de $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ et un diamètre de 30nm . Leur masque possédait une épaisseur de 2nm pour une durée de traitement de 125s et un débit de silane de $20\text{cc}/\text{mn}$. Ils n'ont rien observé avec un traitement de 50s. Park *et al.* [21] ont utilisé un masque Si/N déposé à 600°C pendant 2mn et avec $20\text{cc}/\text{mn}$ de SiH_4 . Leurs mesures d'AFM montrent des trous foncés de taille 30nm avec une densité voisine de $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ alors que, l'épaisseur du masque était estimé à $0,4\text{nm}$. Pakula *et al.* [40] ont essayé de mesurer la couche de Si/N avec le MET. Ils n'ont rien détecté comme couche Si/N. Ils ont proposé soit qu'il n'y ait pas de couche soit qu'elle est trop fine (de 1 à 2nm). Or, Haffouz [47] a pu mesurer une épaisseur de 2nm de Si/N après une durée de dépôt de 6mn. Ceci montre que l'épaisseur augmente avec la durée du traitement Si/N.

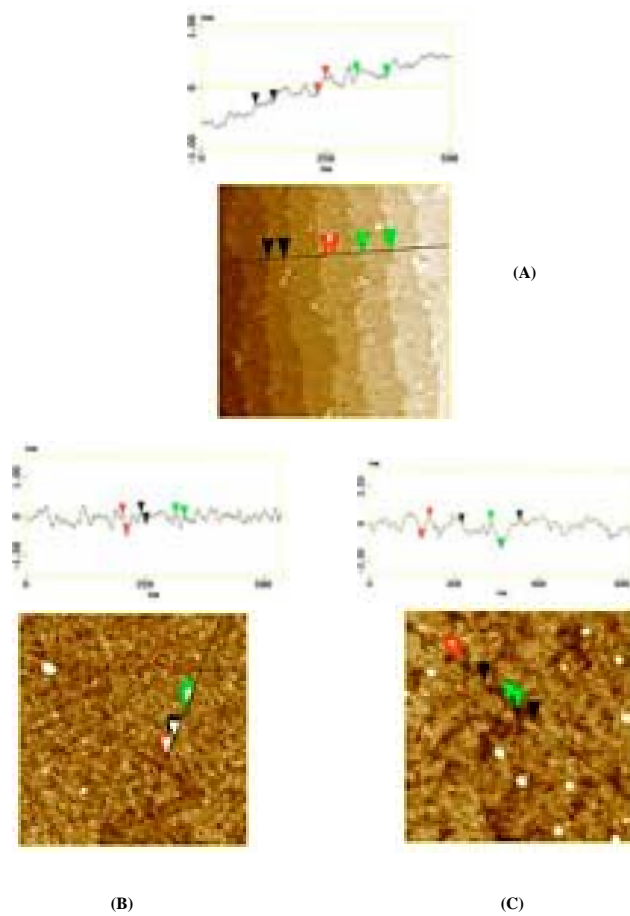


Figure 3.3 – Analyse en vue plane par AFM pour un substrat saphir (A), substrat nitruré (B) et un masque Si/N avec une durée de 300s (C).

En résumé, nous pouvons dire qu’avec une durée de 300s de traitement Si/N, nous avons probablement un masque comparable à la littérature. La meilleure couche GaN obtenue après croissance à haute température a été déposée sur un tampon GaN de 30nm et un traitement Si/N de durée 75s. Ce masque a un effet remarquable sur la courbe de réflectivité en présence de 2l/mn de H_2 comme le montre la figure 3.2 pour la phase (3) : la réflectivité chute puis remonte. Ceci correspond au passage d’un mode de dépôt tridimensionnel à un mode bidimensionnel. Afin de bien comprendre ce qui se passe pendant cette phase, nous avons élaboré plusieurs couches qui chacune correspond à un état d’avancement du dépôt (niveau de réflectivité) bien déterminé.

3.3.2 Etude des premiers stades de croissance de GaN

La figure 3.4 montre la courbe de réflectivité de la couche GaN avec une durée de traitement Si/N de 75s. Les cercles noirs montrent l’endroit de l’arrêt de chaque couche élaborée. Ces couches sont reproductibles. Les épaisseurs mesurées d’après la réflectivité, pour chaque échantillon sont reportées dans le tableau 3.1.

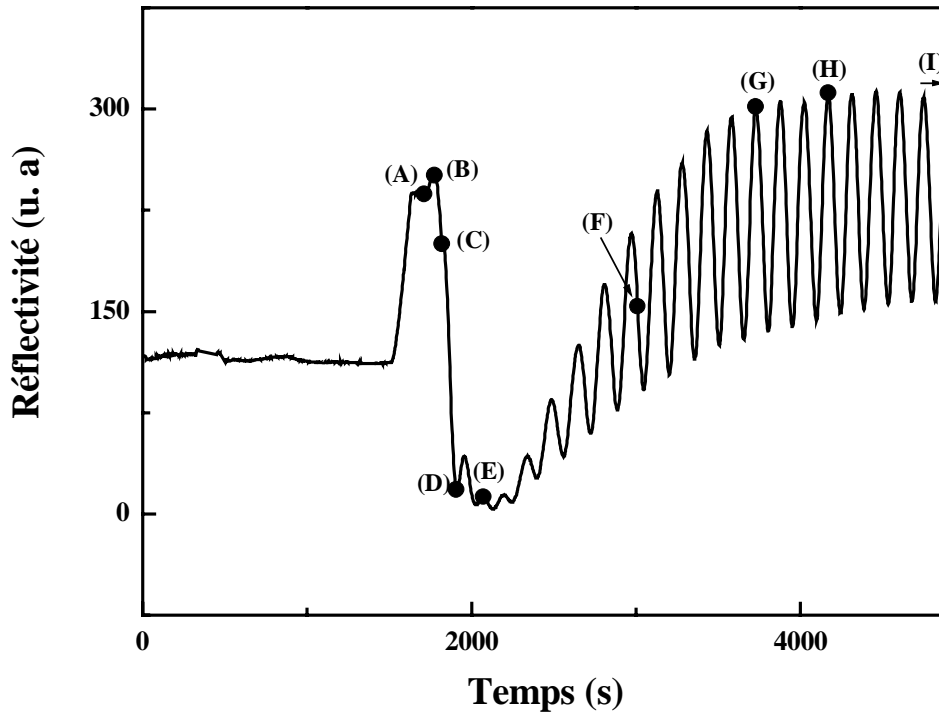


Figure 3.4 – Courbe de réflectivité de la couche GaN à haute température avec une durée de Si/N de 75s. Les cercles noirs montrent le niveau d'arrêt de chaque couche élaborée ; (A), (B) et (C) 0,03 μm d'épaisseur, (D) : 0,12 μm , (E) : 0,27 μm , (F) : 0,81 μm , (G) : 1,58 μm , (H) : 2,07 μm et (I) : 4,54 μm .

| Echantillon | Vitesse de croissance($\mu\text{m}/\text{h}$) | Epaisseur (μm) |
|-----------------|---|-----------------------------|
| (A), (B) et (C) | - | $\approx 0,03$ |
| (D) | 3,3 | 0,12 |
| (E) | 3,3 | 0,27 |
| (F) | 2,9 | 0,81 |
| (G) | 2,9 | 1,58 |
| (H) | 2,9 | 2,07 |
| (I) | 2,9 | 4,54 |

Tableau 3.1 – Vitesse de croissance et épaisseur des échantillons élaborés pour différents temps de croissance sous 2l/mn de H_2 , 2l/mn de N_2 et 3l/mn de NH_3 .

Nous remarquons que la vitesse est élevée pendant la phase dominée par le mode de croissance tridimensionnel. Au-delà du temps de recouvrement (étape (F)), la vitesse de croissance diminue de 10% et se stabilise à 2,9 $\mu\text{m}/\text{h}$ lorsque le mode bidimensionnel est établi.

3.3.2.1 Tampon GaN avec et sans traitement Si/N

Nous avons commencé par l'élaboration de deux couches tampon de GaN ; avec traitement Si/N (A) et sans masque Si/N (A'). Les deux couches n'ont pas subi de

recuit. Les courbes de réflectivité sont pratiquement les mêmes. Les images AFM (figure 3.5) montrent la présence d'une forte densité d'îlots. Nous remarquons que la couche (A') possède des îlots plus aigus que ceux de la couche (A). En effet, les îlots de la couche (A) sont plus aplatis. L'analyse de section montre que la hauteur des îlots de la couche (A') est autour de 10nm, valeur légèrement supérieure à celle trouvée dans la couche (A) (8,8nm). Le RMS de la couche (A') (1,7nm) est légèrement inférieur à celui de la couche (A) (2,3nm).

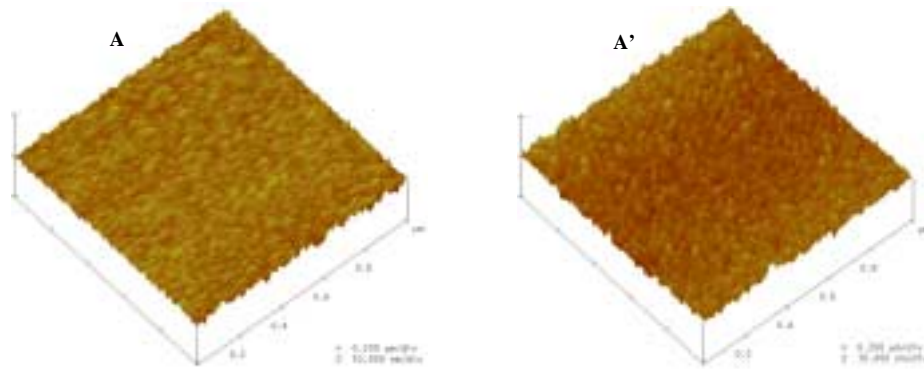


Figure 3.5 – Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ du tampon GaN avec traitement Si/N de 75s (A) et sans masque Si/N (A').

3.3.2.2 Effet du recuit

La figure 3.6 montre l'effet du recuit du tampon GaN sous un mélange de 2l/mn de H_2 , 2l/mn de N_2 et 3l/mn de NH_3 . Nous remarquons que lorsque la température augmente, la courbe de réflectivité (figure 3.4) augmente à cause du changement d'indice de réfraction. La réflectivité commence à chuter (B) à 980°C , température critique. Elle continue cette diminution même lorsque le recuit s'achève à la température 1130°C (C). L'image AFM (B) présente des îlots pointus. L'image AFM (C) montre des îlots de grande taille. Ceci est dû à la migration et la diffusion en surface des atomes adsorbés favorisant un large transport de masse à cause de la présence de H_2 [22].

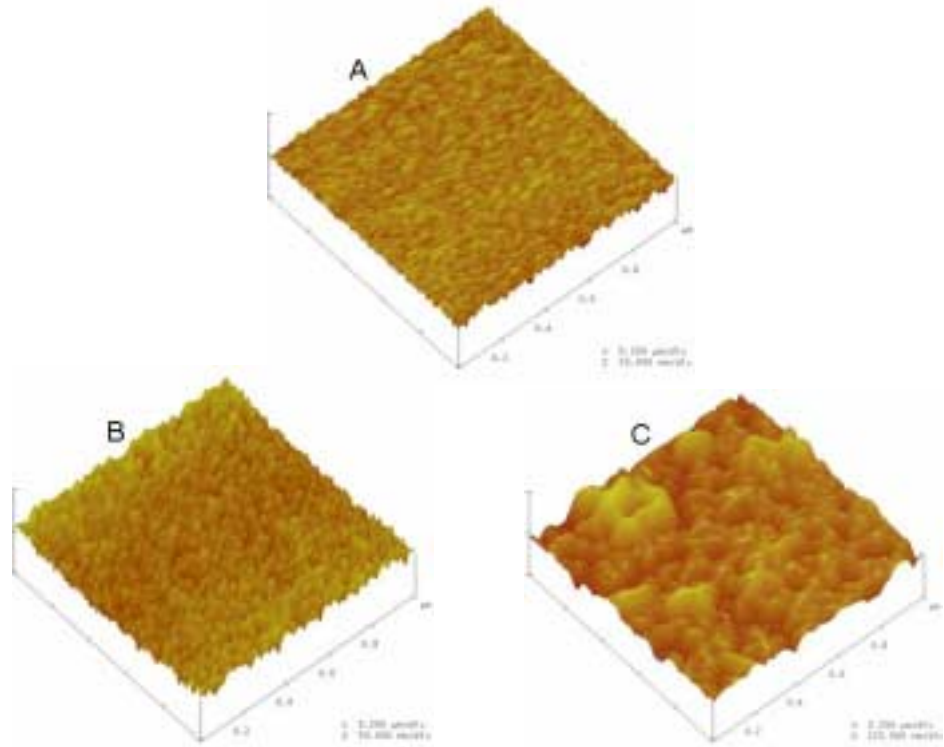


Figure 3.6 – Effet du recuit du tampon GaN avec Si/N de 75s élaboré sous un mélange de 2l/mn de H_2 , 2l/mn de N_2 et 3l/mn de NH_3 . A, B et C correspondent à la montée en température.

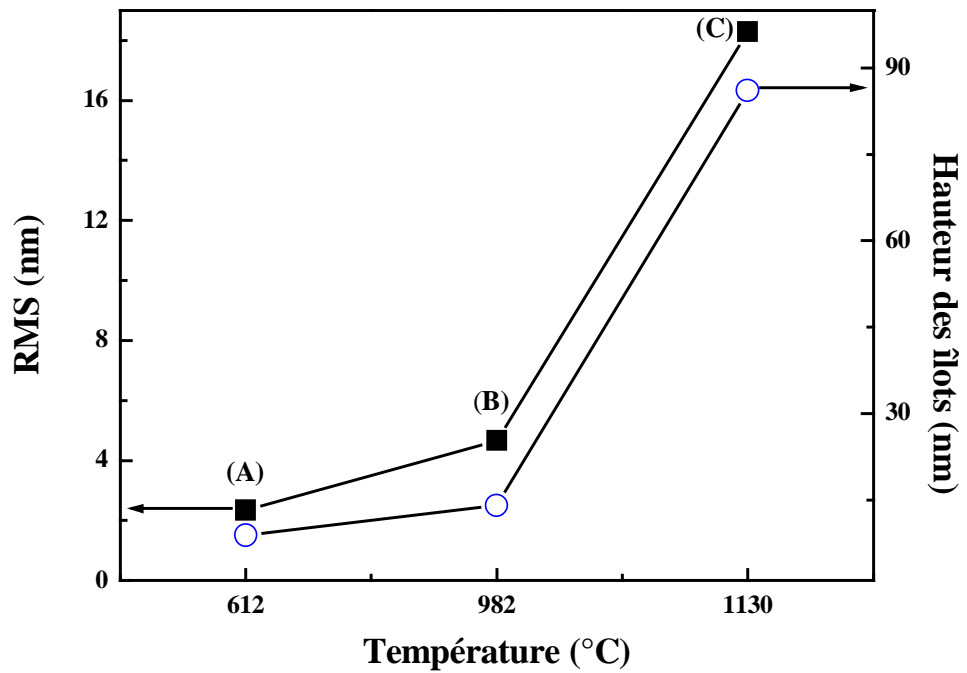


Figure 3.7 – Variation de RMS et de la hauteur des îlots en fonction de la température de recuit pour les couches (A), (B) et (C).

Nous avons reporté sur la figure 3.7, la variation de RMS et de la hauteur des îlots en fonction de la température de recuit. Nous remarquons que ces deux paramètres augmentent en même temps avec la température. Ce phénomène a été observé par Hageman et *al.* [43]. A l'aide d'un spectrophotomètre (Hach DR/4000U), nous avons mesuré l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La variation du coefficient d'absorption à l'ambiante en fonction de l'énergie de ces trois échantillons est représentée sur la figure 3.8.

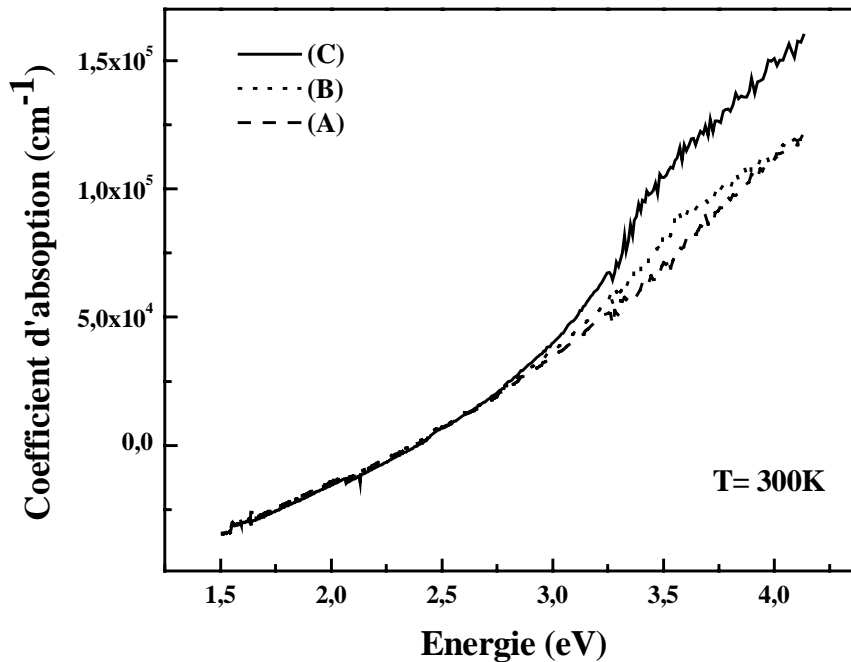


Figure 3.8 – Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie à 300K pour les couches (A), (B) et (C).

Nous observons que le front représentant l'énergie de la bande interdite du matériau n'est pas bien net pour les couches (A) et (B) alors que pour la couche (C), il apparaît légèrement. Ceci indique que la couche tampon avant la fin du recuit est en partie amorphe et sa cristallinité s'améliore à la fin du recuit. En plus, il se peut qu'il y ait un changement du GaN de la phase cubique à la phase hexagonale [48]. Lada et *al.* [32] ont montré par MET qu'à basse température la couche GaN est dominée par la phase cubique et cette dernière se transforme à haute température en une phase hexagonale avec une bonne cristallinité. Les couches tampon élaborées n'ont pas une bonne qualité cristalline à cause de l'importance de l'effet de l'interface où se forment la majorité des défauts.

3.3.2.3 Effet du temps de croissance de la couche GaN à haute température

3.3.2.3.1 Caractérisation par AFM : La couche GaN à haute température commence à la fin du recuit par l'envoi de TMG dans le réacteur (C). La figure 3.9 montre l'évolution de l'état de surface des couches de GaN par AFM.

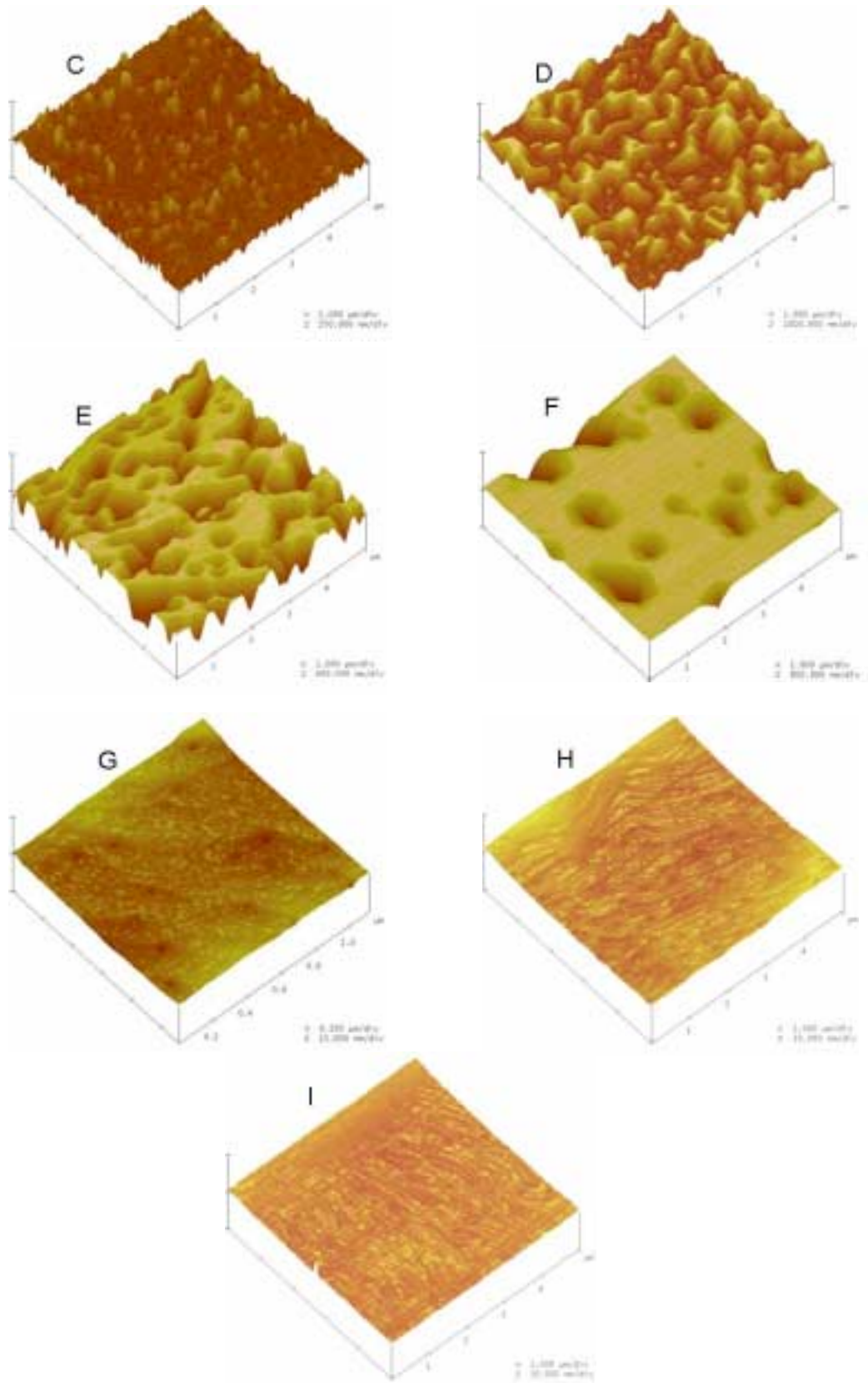


Figure 3.9 – Evolution de l'état de surface (par AFM) des couches de GaN à partir de l'envoi de TMG (C) : $0,03\mu\text{m}$ d'épaisseur, (D) : $0,12\mu\text{m}$, (E) : $0,27\mu\text{m}$, (F) : $0,81\mu\text{m}$, (G) : $1,58\mu\text{m}$, (H) : $2,07\mu\text{m}$ et (I) : $4,54\mu\text{m}$.

Nous observons au début (étape (D)) la formation d'îlots de quelques centaines de nanomètre de diamètre. Ces îlots se rapprochent petit à petit avec le temps de croissance (étape (E)). Nous remarquons l'apparition de la facette c , tandis que la densité de trous hexagonaux (avec probablement des facettes $\{1\bar{1}01\}$) diminue (E et F). Ceci est synonyme du phénomène de coalescence. Au-delà de cette étape, les trous se raréfient et deviennent de plus en plus petits. Haffouz et *al.* [9] ont observé par AFM ce phénomène de coalescence en fonction de la durée de croissance. Plusieurs paramètres de croissance peuvent régir ce phénomène de coalescence tels que la température de croissance de la couche de GaN, le rapport V/III, le gaz vecteur et la pression du réacteur [7, 37, 49–55]. La figure 3.10 présente la variation du RMS (dédit des images AFM) et du rapport R/R_s (réflectivité de chaque étape divisée par celle du substrat) en fonction du temps de croissance. Nous remarquons que la rugosité de surface (RMS) augmente lorsque la réflectivité diminue. La rugosité atteint un maximum de l'ordre de 120nm. Par la suite, la réflectivité augmente ; c'est le passage 3D-2D et le RMS diminue. Lorsque la réflectivité se stabilise et atteint le mode bidimensionnel le RMS se stabilise aussi et atteint son minimum situé autour de 0,5nm. Il y a une claire corrélation entre RMS et rapport R/R_s .

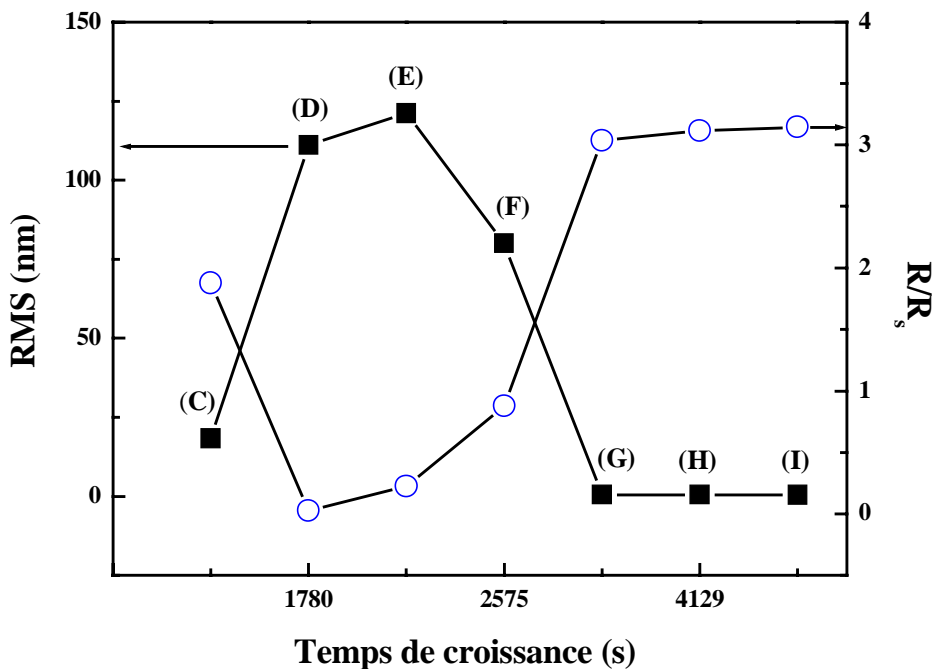


Figure 3.10 – Variation du RMS et du rapport R/R_s en fonction du temps de croissance des couches élaborées pour différentes épaisseurs ; (C) : $0,03\mu\text{m}$, (D) : $0,12\mu\text{m}$, (E) : $0,27\mu\text{m}$, (F) : $0,81\mu\text{m}$, (G) : $1,58\mu\text{m}$, (H) : $2,07\mu\text{m}$ et (I) : $4,54\mu\text{m}$.

Nous remarquons aussi que l'évolution du RMS suit celle de la hauteur des îlots (figure 3.11). Ceci a été observé par Koleske et *al.* [56]. Ces auteurs ont étudié les premiers stades de croissance pour une couche GaN déposée sur un tampon GaN sans traitement Si/N. Ils ont obtenu le maximum de RMS et du volume d'îlots pour le

minimum de réflectivité. Einfeldt et *al.* [55] ont observé par réflectivité et par AFM une coalescence rapide lors de la diminution de la pression du réacteur. De même la rugosité de surface diminue avec l'épaisseur de la couche GaN à haute température. Elle atteignait dans leur cas 2nm pour une épaisseur de GaN autour de $6\mu\text{m}$. Il est remarqué que nos valeurs de RMS sont nettement inférieures à celles obtenues dans leur étude. Cette différence est due aux différentes conditions de croissance tel que le traitement Si/N et la pression du réacteur.

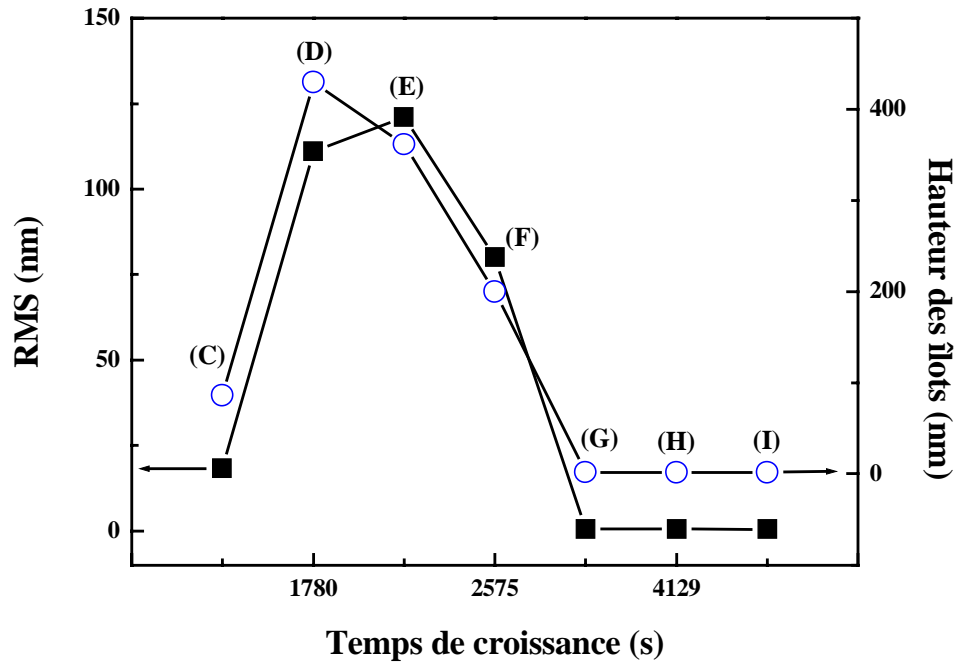


Figure 3.11 – Evolution de RMS et de la hauteur des îlots en fonction du temps de croissance des couches élaborées pour différentes épaisseurs ; (C) : $0,03\mu\text{m}$, (D) : $0,12\mu\text{m}$, (E) : $0,27\mu\text{m}$, (F) : $0,81\mu\text{m}$, (G) : $1,58\mu\text{m}$, (H) : $2,07\mu\text{m}$ et (I) : $4,54\mu\text{m}$.

3.3.2.3.2 Caractérisation par MEB : La figure 3.12 montre les images de MEB des couches de GaN élaborées avec différentes épaisseurs (D, E, F, G, H et I). Nous remarquons une bonne évolution de l'état de surface des couches de GaN comme l'ont montré les images AFM de la figure 3.9. Nous remarquons que le début de croissance de GaN sur le tampon GaN se fait par une nucléation en petits îlots sous des formes pyramidales (image (D)). L'explication habituelle est de dire que la croissance se produit préférentiellement suivant les facettes $\{1\bar{1}01\}$ pour avoir la coalescence entre les îlots. La couche tampon disparaît petit à petit (image (E)). Durant le processus de coalescence, les îlots couvrent une fraction de surface (image (F)) et les trous hexagonaux provenant du phénomène de coalescence se rétrécissent (images (G) et (H)). L'image (I) montre une coalescence complète avec absence des trous. De même, Chen et *al.* [34] ont observé la même évolution pour des couches de GaN élaborées à 375torr.

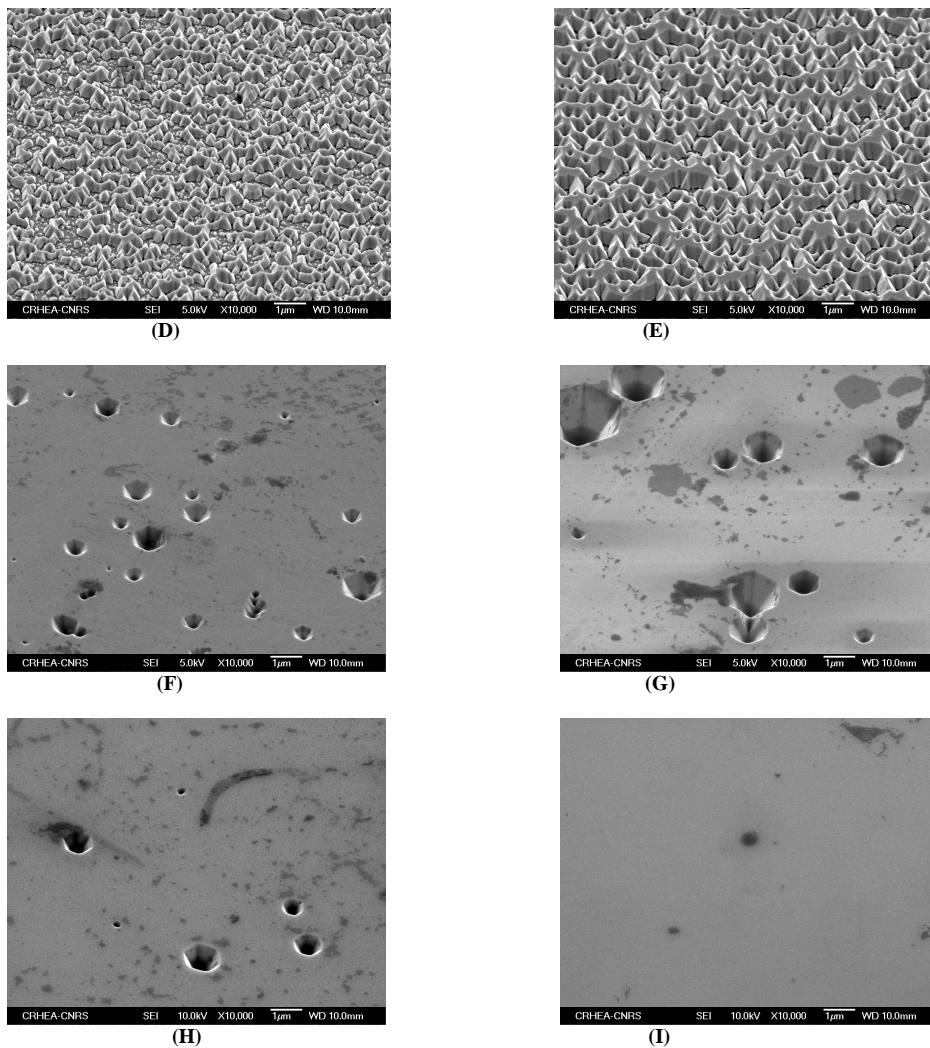


Figure 3.12 – Evolution de l'état de surface (par MEB) en fonction de l'épaisseur de la couche GaN; (D) : $0,12\mu\text{m}$, (E) : $0,27\mu\text{m}$, (F) : $0,81\mu\text{m}$, (G) : $1,58\mu\text{m}$, (H) : $2,07\mu\text{m}$ et (I) : $4,54\mu\text{m}$.

3.3.2.3.3 Caractérisation par effet Hall : La figure 3.13 montre la variation de la concentration et de la mobilité des électrons à l'ambiante en fonction de l'épaisseur de la couche GaN à haute température. Signalons que pour les couches ayant une épaisseur inférieure à $1\mu\text{m}$ (ne sont pas continues) les résultats d'effet Hall sont entachés de grandes erreurs. Nous remarquons que loin de l'interface, la concentration moyenne diminue et la mobilité augmente pour atteindre respectivement $2,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et $438 \text{cm}^2/\text{V.s}$. Ce résultat s'explique par une concentration des défauts près de l'interface avec le saphir. Ces défauts sont des dislocations (boucles) mais aussi des impuretés comme O. Pour ces raisons, les électrons sont plus mobiles loin de la nucléation (diminution des pièges formés par les défauts d'interface). Plusieurs auteurs [57–59] ont montré que la mobilité des électrons est fortement liée à la densité de dislocations. En effet, la mobilité augmente lorsque la densité de dislocations diminue. Par exemple, Weinman et *al.* [58] ont montré que la mobilité diminue de 306 à $30 \text{cm}^2/\text{V.s}$ lorsque

la concentration des électrons passe de 3×10^{17} à $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Kirchner et *al.* [60] ont étudié l'effet de l'épaisseur de la couche GaN à haute température sur les propriétés optiques, électriques et cristallines. La variation de l'épaisseur de 0,1 à $4 \mu\text{m}$ montre qu'il y a une amélioration de la qualité structurale indiquée par la réduction de la densité de dislocations. Les mesures de la mobilité en fonction de la température montrent que le maximum des pics de mobilité augmente de 10 à $300 \text{cm}^2/\text{V.s}$ lorsque la densité de dislocations mesurée par MET diminue de 3×10^{10} à $3 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$.

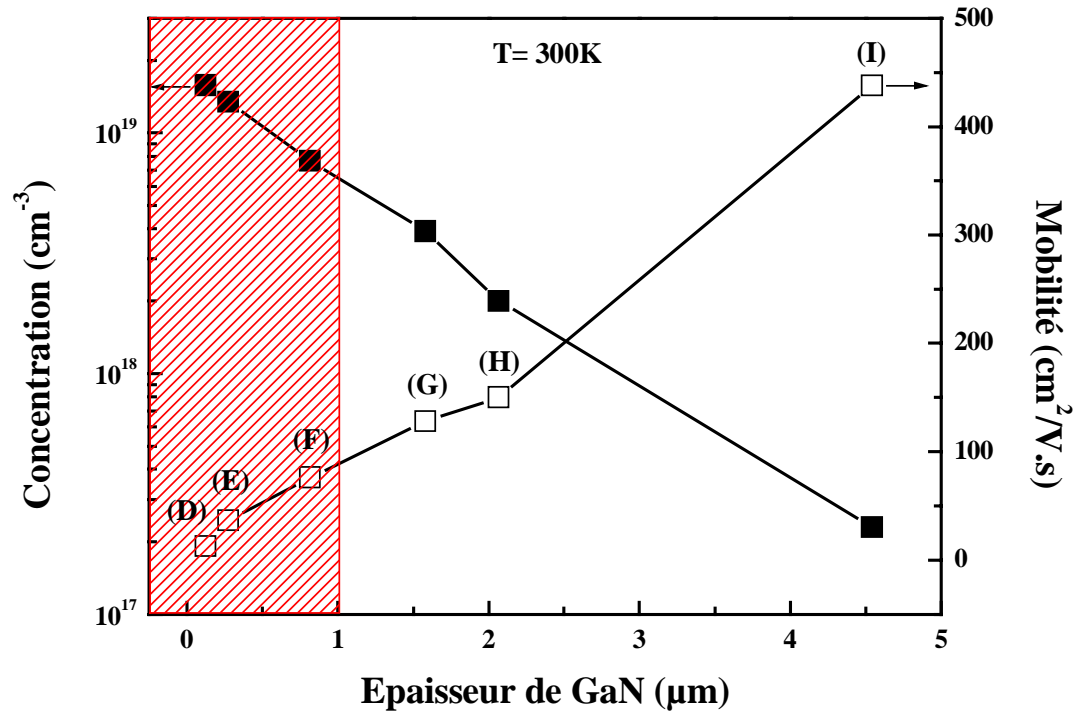


Figure 3.13 – Variation de la concentration et de la mobilité des électrons à 300K en fonction de l'épaisseur des couches ; (D) : $0,12 \mu\text{m}$, (E) : $0,27 \mu\text{m}$, (F) : $0,81 \mu\text{m}$, (G) : $1,58 \mu\text{m}$, (H) : $2,07 \mu\text{m}$ et (I) : $4,54 \mu\text{m}$.

3.3.2.3.4 Caractérisation par transmittance : Les courbes de transmittance à 300K en fonction de l'énergie des couches (de D à I) sont représentées sur la figure 3.14. Les oscillations obtenues montrent la planéité de ces couches. Nous avons remarqué que plus l'épaisseur de la couche GaN à haute température augmente plus les périodes des oscillations diminuent. En plus, leur contraste augmente avec l'épaisseur. Nadeen et *al.* [61] ont montré que la période d'oscillation de la transmittance diminue lorsque l'épaisseur de couches ZnS augmente de 100 à 400nm. De même Metin et *al.* [62] ont remarqué le même comportement pour des couches CdS ayant une épaisseur qui varie de 0,4 à $1 \mu\text{m}$.

Une nette apparition du front et des bonnes oscillations avec un clair contraste dans nos courbes de transmittance est un signe d'une amélioration de ces couches avec l'épaisseur.

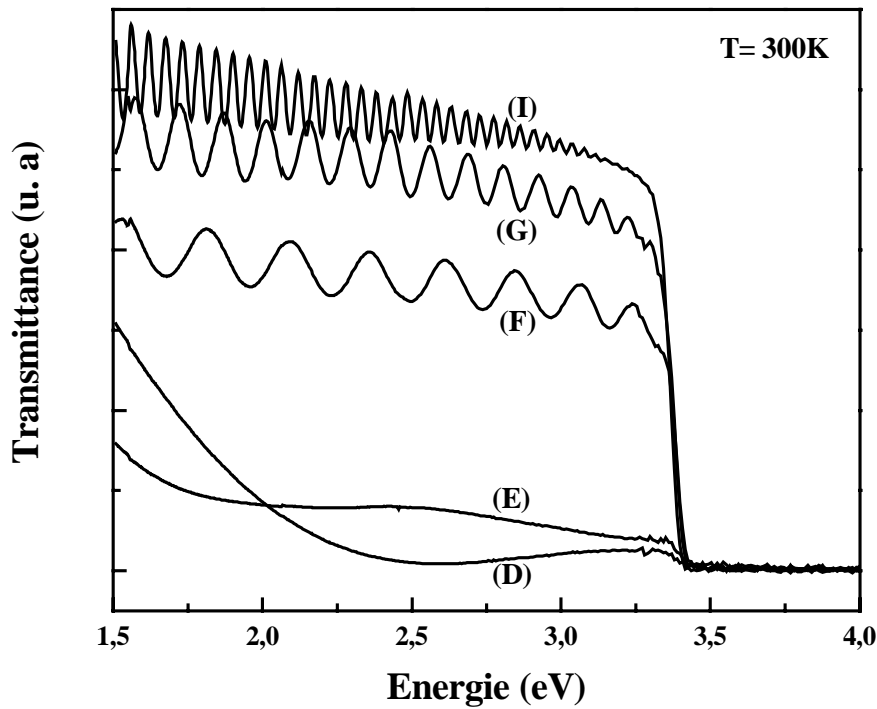


Figure 3.14 – Variation des courbes de transmittance en fonction de l'énergie à 300K pour les couches de GaN; (D) : 0,12 μ m, (E) : 0,27 μ m, (F) : 0,81 μ m, (G) : 1,58 μ m, (H) : 2,07 μ m et (I) : 4,54 μ m.

3.3.2.3.5 Caractérisation par diffraction des rayons X : Des mesures de diffractions des rayons X (DDX) sont nécessaires pour mieux comprendre l'évolution de la densité de dislocations et la variation de la contrainte de déformation à mesure que la couche GaN coalesce et s'épaissit. Nous avons caractérisé quatre échantillons au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) de Valbonne (France). La largeur à mi-hauteur (FWHM) des réflexions (002) et (104) sont reportés dans le tableau 3.2. La FWHM diminue avec l'épaisseur avec des grandes valeurs pour la raie (104) comparativement à la raie (002). Ce résultat donne une idée sur l'évolution de la densité de dislocations ayant une composante vis. Chen et *al.* [34] ont montré la même évolution lorsqu'ils ont élaboré des couches de GaN à 375torr. Leur couche (2 μ m) a donné une largeur à mi-hauteur de 360arcsec.

| Echantillon | Épaisseur(μ m) | FWHM raie (002)(arcsec) | FWHM raie (104)(arcsec) |
|-------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| (D) | 0,21 | 1154,7 | 1219,7 |
| (F) | 0,81 | 486 | 583,2 |
| (H) | 2,07 | 331,2 | 342 |
| (I) | 4,54 | 259,2 | 262,8 |

Tableau 3.2 – FWHM des réflexions (002) et (104) en fonction de l'épaisseur de la couche GaN.

Pour déterminer la densité de dislocations, nous utilisons la relation proposée par Ayers [63] et appliquée au GaN [60, 64, 65]. Cette relation liant la largeur à mi-hauteur à la densité de dislocations, a été établie en supposant que la forme du pic de diffraction expérimental ainsi que celle de toutes ses composantes (profil dû aux rotations, aux déformations autour des dislocations, courbures et épaisseurs des couches ...) sont des gaussiennes. Le carré de la largeur à mi hauteur est donné par la relation [63] :

$$\beta^2(hkl) = \beta_\alpha^2(hkl) + \beta_\varepsilon^2(hkl) \quad (3.1)$$

Avec

β : largeur à mi-hauteur expérimentale,

β_α : élargissement causé par rotations par rapport à l'axe de croissance des dislocations,

β_ε : élargissement causé par le champ de contrainte entourant les dislocations,

β_α et β_ε sont obtenues à partir des relations suivantes :

$$\beta_\alpha^2 = 2\pi \ln 2b^2D = K_\alpha \quad (3.2)$$

$$\beta_\varepsilon^2 = K_\varepsilon \tan^2 \theta \quad (3.3)$$

Où

D : densité de dislocations,

b : norme du vecteur de burgers d'une dislocation,

θ : angle de Bragg,

K_α et K_ε des constantes caractérisant les rotations et les déformations au niveau des dislocations.

Finalement la relation (3.1) devient :

$$\beta^2(hkl) = K_\alpha + K_\varepsilon \tan^2 \theta \quad (3.4)$$

Plusieurs travaux ont montré que les dislocations de type coin sont dominantes dans les couches GaN sur saphir [60, 64]. Datta et *al.* [66] ont étudié par MET la densité de dislocations dans GaN. Ils ont montré que la majorité des dislocations sont de type coin et mixte, tandis que moins de 2% sont de type vis. Les densités de dislocations vis et coin sont calculées à partir de l'équation (3.2) en utilisant respectivement les vecteurs de burgers vis et coin ($b_{vis} = 5,185\text{\AA}$ et $b_{coin} = 3,189\text{\AA}$) [67]. Ces densités de dislocations contiennent à la fois une composante pure et une autre qui a contribué à la composante mixte. Afin de déterminer la densité de dislocations de type coin, nous avons utilisé les largeurs à mi-hauteur des raies asymétriques (104), (105), (204) et (205) [68]. A partir de la figure 3.15, nous avons déduit K_α et par la suite la densité de dislocations coin des différentes couches GaN (D, F, H et I) (tableau 3.3).

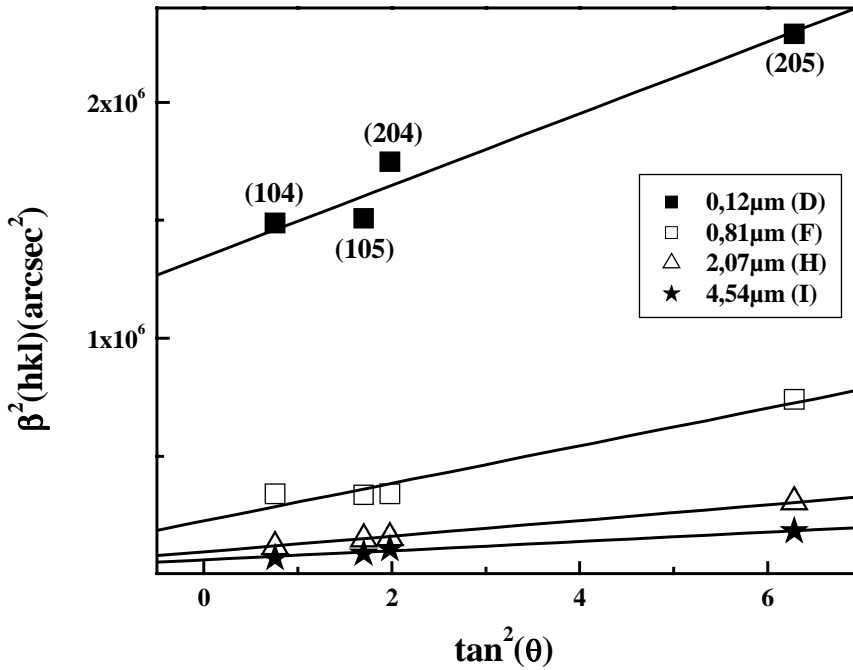


Figure 3.15 – Variation de $\beta^2(hkl)$ en fonction de $\tan^2 \theta$ pour différentes épaisseurs.

| Echantillon | Epaisseur (μm) | K_α ($\times 10^{-6} \text{rad}^2$) | D_{coin} (cm^{-2}) |
|-------------|-----------------------------|--|--|
| (D) | 0,12 | 31,6 | $7,1 \times 10^9$ |
| (F) | 0,81 | 5,3 | $1,2 \times 10^9$ |
| (H) | 2,07 | 2,2 | $5,1 \times 10^8$ |
| (I) | 4,54 | 1,4 | $3,2 \times 10^8$ |

Tableau 3.3 – Densités de dislocations de type coin déduites du paramètre d’ajustement K_α sur les couches de GaN avec différentes épaisseurs.

Le calcul de la densité des dislocations de type vis se fait de la même façon en utilisant les raies symétriques (002), (004) et (006) [68]. Les résultats de l’ajustement sont reportés dans le tableau 3.4.

| Echantillon | Epaisseur (μm) | K_α ($\times 10^{-6} \text{rad}^2$) | D_{vis} (cm^{-2}) |
|-------------|-----------------------------|--|---------------------------------------|
| (D) | 0,12 | 3,1 | $2,6 \times 10^9$ |
| (F) | 0,81 | 0,5 | $4,8 \times 10^8$ |
| (H) | 2,07 | 0,2 | $2,1 \times 10^8$ |
| (I) | 4,54 | 0,1 | $1,0 \times 10^8$ |

Tableau 3.4 – Densités de dislocations de type vis déduites du paramètre d’ajustement K_α sur les couches de GaN avec différentes épaisseurs.

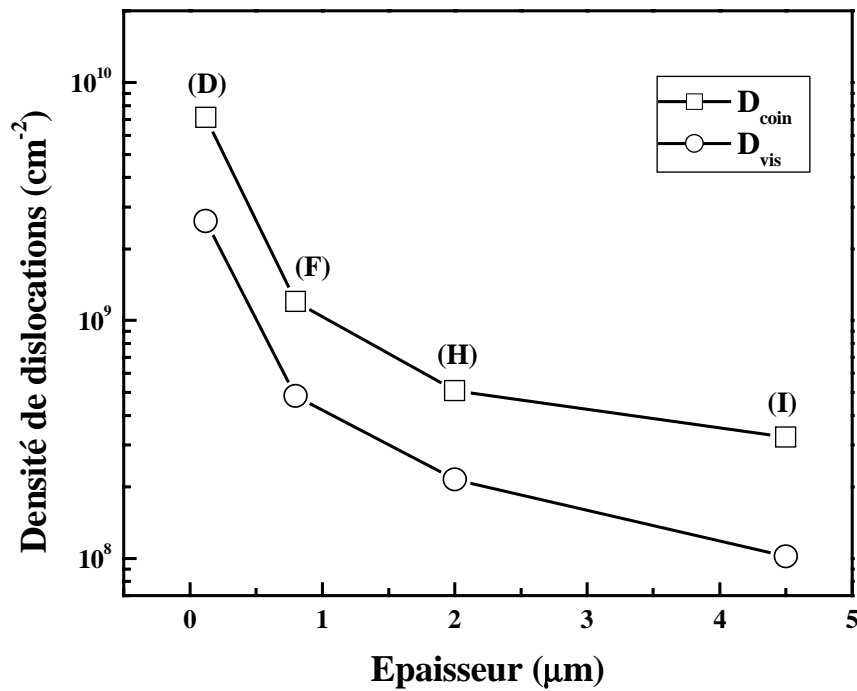


Figure 3.16 – Evolution des densités de dislocations vis et coin pour différentes épaisseurs.

Les variations des densités de dislocations de type vis et coin pour chaque couche sont représentées sur la figure 3.16. Notons que les dislocations de type coin sont beaucoup plus présentes. Les deux types de dislocations diminuent avec l'évolution de l'épaisseur des couches. Ceci montre qu'elles dépendent de l'état de la coalescence.

Les valeurs de a et c obtenues pour les différentes couches (D, F, H et I) ainsi que les déformations correspondantes $\varepsilon_{//} = \frac{(a - a_0)}{a_0}$ et $\varepsilon_{\perp} = \frac{(c - c_0)}{c_0}$ sont données dans le tableau 3.5. Les paramètres de maille du GaN massif sont $a_0 = 3,189\text{\AA}$ et $c_0 = 5,185\text{\AA}$.

| Echantillon | Epaisseur (μm) | a (\AA) | c (\AA) | $\varepsilon_{//}$ $\times 10^{-3}$ | ε_{\perp} $\times 10^{-3}$ |
|-------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|---|
| (D) | 0,12 | 3,1891 | 5,1851 | -0,031 | 0,019 |
| (F) | 0,81 | 3,1881 | 5,1858 | -0,344 | 0,154 |
| (H) | 2,07 | 3,1859 | 5,1874 | -1,034 | 0,462 |
| (I) | 4,54 | 3,1862 | 5,1872 | -0,940 | 0,424 |

Tableau 3.5 – Paramètres de maille et déformations déduites des mesures de DDX sur les couches de GaN avec différentes épaisseurs.

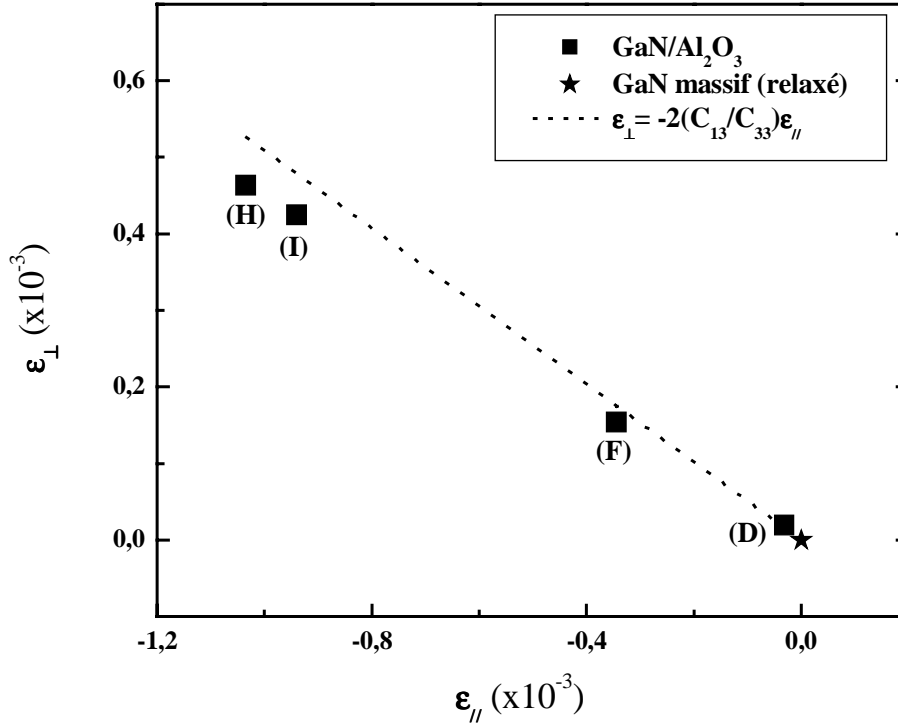


Figure 3.17 – Evolution de la déformation ϵ_{\perp} en fonction de $\epsilon_{//}$ pour différentes épaisseurs de GaN ((D) : $0,12\mu\text{m}$, (F) : $0,81\mu\text{m}$, (H) : $2,07\mu\text{m}$ et (I) : $4,54\mu\text{m}$).

La figure 3.17 montre l'évolution de la déformation ϵ_{\perp} en fonction de $\epsilon_{//}$ pour différentes épaisseurs de GaN. Les valeurs de déformation obtenues avec nos échantillons montrent que toutes les couches sont sous contrainte compressive ($\epsilon_{\perp} > 0$). La variation de ces deux déformations est linéaire. La déformation du GaN massif est représentée par une étoile. La courbe théorique (trait discontinu) d'équation $\epsilon_{\perp} = -2\frac{C_{13}}{C_{33}}\epsilon_{//}$ décrivant une déformation biaxiale est en accord avec nos points expérimentaux (carrés pleins). Nous avons utilisé les valeurs de C_{13} et C_{33} (103 et 405 GPa) données par Wright [69]. Nous concluons qu'à mesure que la coalescence progresse, la coalescence GaN est soumise à une déformation compressive biaxiale $\epsilon_{//}$ de plus en plus forte.

Vue que nos couches ont une contrainte biaxiale, cette dernière s'écrit alors d'après la loi de Hooke comme suit :

$$\sigma_1 = \left(C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \epsilon_{//} \quad (3.5)$$

Avec

$C_{11}=367\text{GPa}$, $C_{12}=135\text{GPa}$, $C_{13}=103\text{GPa}$ et $C_{33}=405\text{GPa}$ sont les constantes élastiques de Wright [69] et $\epsilon_{//}$ est la déformation dans le plan de croissance (obtenue par exemple par les mesures de diffraction des rayons X). En utilisant les déformations, le coefficient de Poisson (ν) et le module de Young (E), la contrainte devient [70] :

$$\sigma_1 = \frac{E}{(1-\nu)} \epsilon_{//} \quad (3.6)$$

Avec

$$\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//}} = -2 \frac{\nu}{1 - \nu} \quad (3.7)$$

Nous avons déduit à partir des mesures de DDX le coefficient de poisson dans nos couches : $\nu = 0,23 \pm 0,06$. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par Kisielowski et *al.* [71]. La figure 3.18 montre la variation de cette contrainte déduite à partir des mesures de DDX à 300K en fonction de l'épaisseur de la couche GaN. Nous avons remarqué que la contrainte augmente avec l'épaisseur tout en restant négative, ce qui confirme que tous nos échantillons sont en compression.

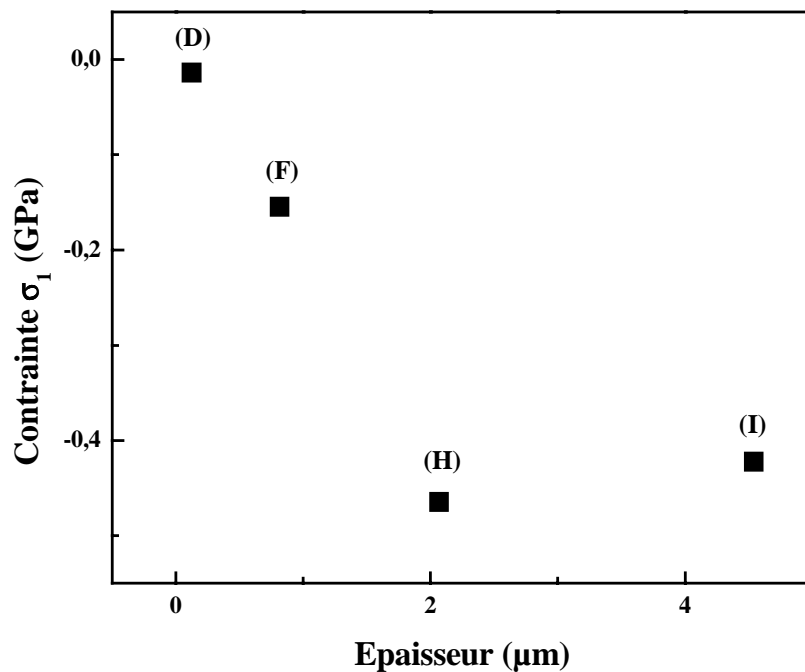


Figure 3.18 – Variation de la contrainte σ_1 déduite à partir des mesures DDX à 300K en fonction de l'épaisseur de la couche GaN.

3.3.2.3.6 Caractérisation par photoluminescence (PL) : La figure 3.19 montre les spectres de PL à 13K en fonction de l'épaisseur de la couche GaN (D, E, F, G, H et I). Nous pouvons remarquer que le bord de bande devient plus fin et plus intense lorsque l'épaisseur augmente, signe d'une qualité allant croissante.

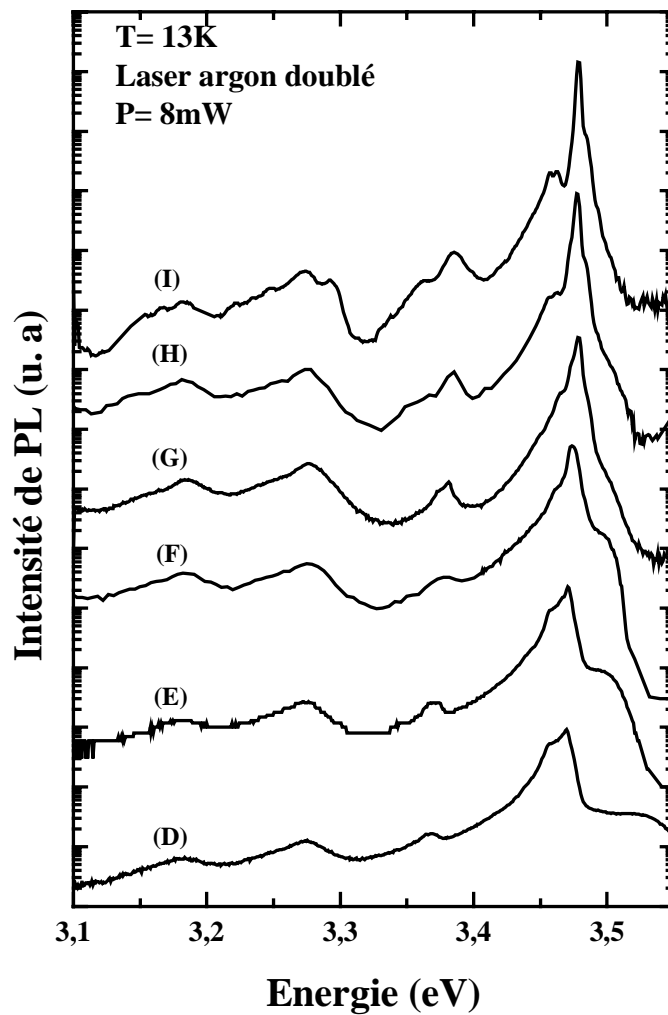


Figure 3.19 – Spectres de PL à 13K en fonction de l'épaisseur de la couche GaN ($0,12\mu\text{m}$ (D), $0,27\mu\text{m}$ (E), $0,81\mu\text{m}$ (F), $1,58\mu\text{m}$ (G), $2,07\mu\text{m}$ (H) et $4,54\mu\text{m}$ (I)). Les spectres sont décalés verticalement.

Un agrandissement du bord de bande pour la couche la plus épaisse (I) est tracé sur la figure 3.20. Pour cette couche (I), nous pouvons observer la présence de deux excitons libres A et B. Ceci montre la bonne qualité optique de cette couche. Le bord de bande est dominé par un exciton lié à un donneur neutre I_2 à $3,478\text{eV}$. Il est suivi par son état excité d'ordre 2 (I_2 ($n=2$)) situé à $3,457\text{eV}$ (à 21meV de I_2) et sa réplique phonon ($\text{LO-}I_2$) qui est séparée de 91meV de I_2 . La figure 3.21 montre l'évolution de la position énergétique de I_2 et du rapport de son intensité sur celle de la bande donneur accepteur neutre ($D^\circ A^\circ$ à $3,27\text{eV}$) en fonction de l'épaisseur de la couche GaN. L'énergie de I_2 se décale vers les hautes énergies dans l'intervalle d'épaisseurs allant de $0,12$ à $1,58\mu\text{m}$ (de D à G). A partir de cette épaisseur l'énergie devient pratiquement constante autour de $3,478\text{eV}$. Ceci est cohérent avec une couche de GaN devenant de plus en plus comprimée biaxialement comme déduit des mesures DDX. En plus, le rapport $I_{I_2}/I_{D^\circ A^\circ}$ augmente faiblement dans le premier intervalle (de D à G) puis il monte rapidement. Ceci explique l'amélioration de la qualité optique de la couche GaN

avec l'épaisseur. Einfeldt et *al.* [55] avaient également remarqué que la position du pic de bord de bande des spectres de PL à 4K augmente lorsque les épaisseurs sont inférieures à $1\mu\text{m}$. Au-delà de cette épaisseur, elles se stabilisaient.

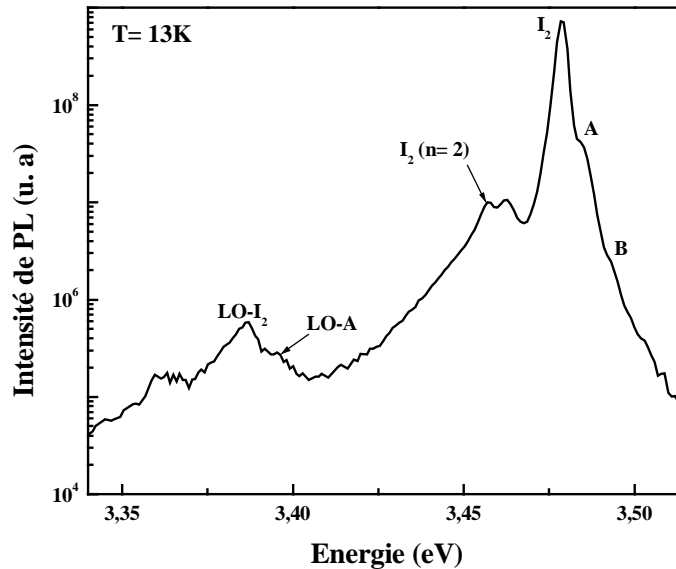


Figure 3.20 – Spectre de PL à 13K du bord de bande de la couche la plus épaisse ((I) : $4,54\mu\text{m}$).

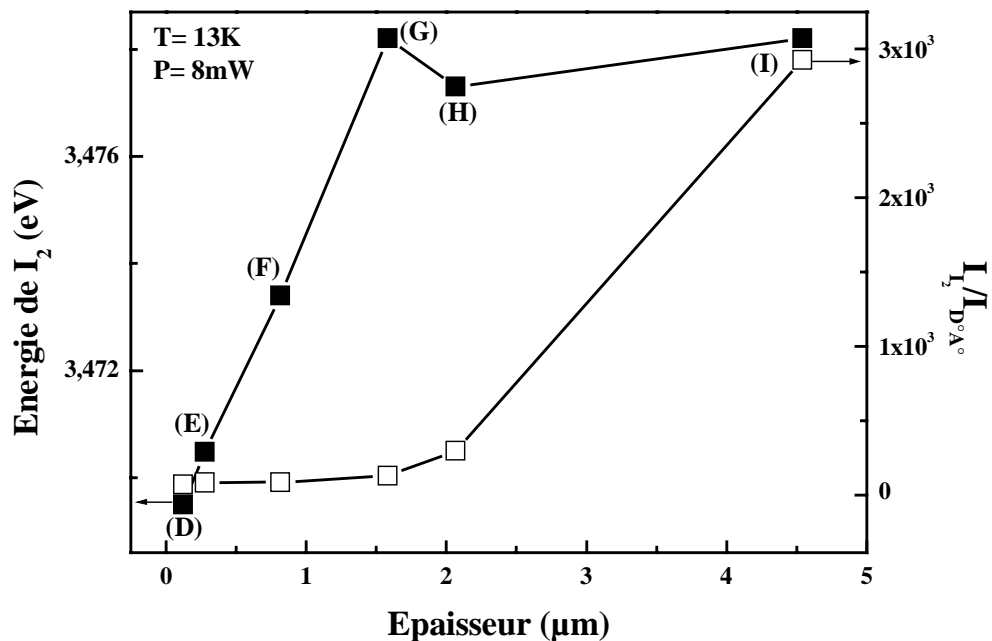


Figure 3.21 – Evolution de la position du bord de bande (I_2) et du rapport de son intensité sur celle de la bande donneur accepteur neutre (D^0A^0) en fonction de l'épaisseur de la couche GaN.

Nous avons tracé par la suite dans la figure 3.22 la largeur à mi-hauteur (FWHM) du bord de bande (I_2) en fonction de la concentration des électrons pour les différentes épaisseurs de la couche GaN. La largeur à mi-hauteur diminue avec l'épaisseur et elle

atteint une faible valeur de 3,1meV pour la couche la plus épaisse (4,54 μ m (I)). Ce résultat est en bon accord avec ceux de la littérature comme par exemple celui obtenu par Schenk [7]. Nous avons trouvé un élargissement du bord de bande qui suit la loi en $n^{2/3}$ pour les couches fortement dopées de type n . Cette variation est conforme à celle observée dans la littérature [41, 72–76]. Il nous ait donc possible d’après cette évolution empirique de déduire le résiduel n de toute nouvelle couche GaN dont nous disposons de la photoluminescence.

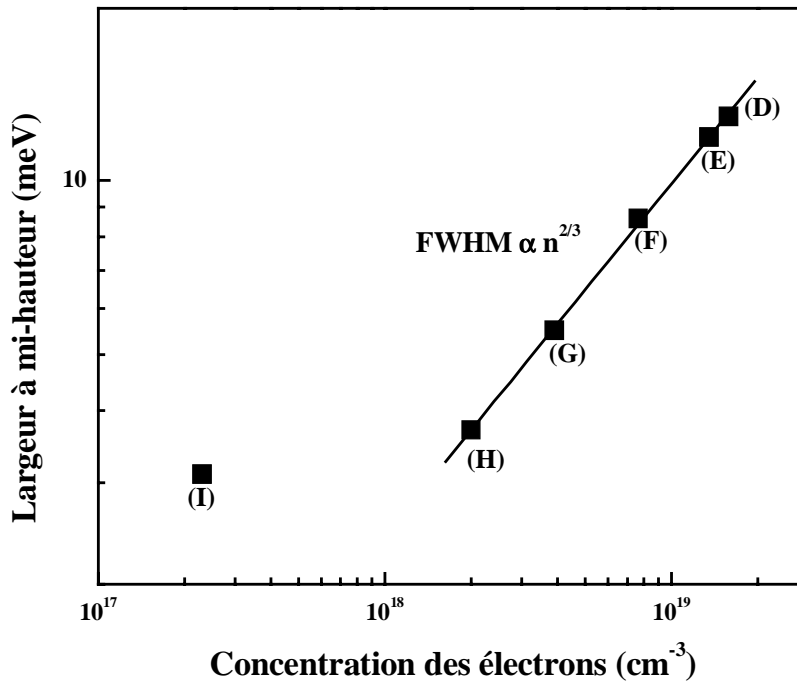


Figure 3.22 – Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du bord de bande en fonction de la concentration des électrons pour différentes épaisseurs de la couche GaN (0,12 μ m (D), 0,27 μ m (E), 0,81 μ m (F), 1,58 μ m (G), 2,07 μ m (H) et 4,54 μ m (I)).

La transition de base est celle de l’exciton libre A. D’après Lahrèche et Leroux [77, 78] la variation de l’énergie de l’exciton A en fonction de la déformation biaxiale suit une loi linéaire de pente (- 9 \pm 0,5)eV. Cette valeur s’applique également à la variation de l’énergie de l’exciton I₂ car celle ci est constamment inférieure à celle de l’exciton A de 6meV [73]. La figure 3.23 montre l’évolution de l’énergie de I₂ en fonction de la déformation mesurée par DDX ($\epsilon_{//}$). Nous trouvons une variation linéaire de pente (- 8,2 \pm 0,5)eV, valeur comparable à celle obtenue par Tchounkeu et *al.* [79]. Ceci confirme que nos couches sont en compression biaxiale.

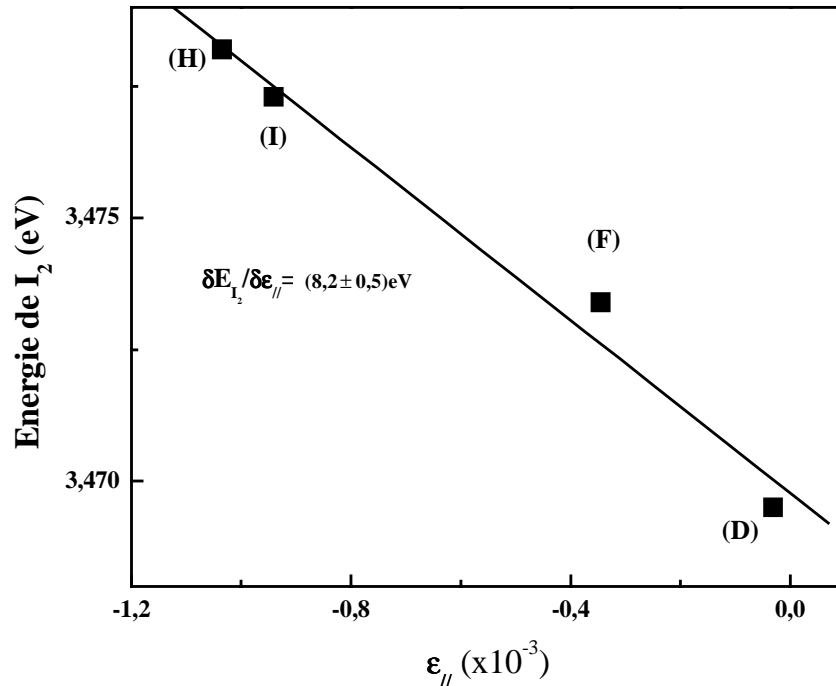


Figure 3.23 – Evolution de l'énergie de I₂ en fonction de la déformation pour différentes épaisseurs de GaN ((D) : 0,12μm, (F) : 0,81μm, (H) : 2,07μm et (I) : 4,54μm).

3.3.2.4 Bilan

En résumé, les mesures par MEB, par transmittance, par effet Hall, par diffraction des rayons X et par photoluminescence à basse température montrent une bonne corrélation avec la réflectivité. En effet, l'évolution de la réflectivité avec l'épaisseur de la couche GaN à haute température a été expliquée par le passage du mode 3D au mode 2D. Les images AFM et MEB montrent progressivement ce phénomène de coalescence. En fait, le RMS passe par un maximum (120nm) lorsque la réflectivité est minimale puis stagne autour de 0,6nm lorsque la réflectivité devient stable (mode 2D). L'effet de l'épaisseur de la couche GaN a été étudié par les mesures de transmittance qui ont montré que la qualité de la couche s'améliore avec l'épaisseur. Les mesures d'effet Hall à l'ambiante évoluent dans le même sens : la concentration et la mobilité des électrons passent respectivement de $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à $2,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et de $12,7 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à $438 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Les mesures de diffraction des rayons X ont aussi montré une diminution de la densité de dislocations coin et vis avec l'épaisseur. La photoluminescence présente une diminution de la largeur à mi-hauteur avec l'épaisseur jusqu'à 3,1meV cohérente avec la diminution des impuretés résiduelles (n diminue). En même temps, la contrainte compressive augmente avec l'épaisseur. Pour avoir plus d'information sur le mécanisme de croissance au cours du temps, nous allons par la suite essayer d'ajuster les courbes de réflectivité avec différents modèles de croissance.

3.4 Modèle de croissance de GaN avec traitement Si/N

Nous venons de voir que le traitement Si/N du saphir introduit un changement notable dans le signal de réflectivité enregistré durant le dépôt de GaN à haute température [10, 45, 80–82]. Différents modes de croissance ont été observés. La simulation des courbes de réflectivité peut donner plus d'information sur les mécanismes de croissance et leur évolution au cours du temps. Une approche simplifiée de l'étude du changement du signal de réflectivité est adoptée pour l'approximation de la théorie de diffusion. Cette dernière est basée sur l'apparition de la rugosité macroscopique de surface (RMS) [83, 84]. L'indice de réfraction de la couche de GaN à haute température est supposé constant. Cette méthode donne le RMS au cours du temps de croissance point par point. Notons aussi que cette méthode a des limites fixées par le critère de Rayleigh qui met une condition pour la valeur maximale de RMS que nous pouvons atteindre. Pour le minimum de réflectivité, le RMS est maximal et n'obéit pas au critère de Rayleigh donc l'approximation de la théorie de diffusion n'est plus valable. Ceci nous a obligé d'utiliser un autre modèle dans lequel la couche présente un indice de réfraction effectif. En effet, ce système inhomogène est équivalent à un milieu homogène avec un indice de réfraction effectif qui varie avec le temps de croissance. La couche déposée est divisée convenablement en plusieurs sous-couches. Chaque sous-couche est homogène et possède son propre indice de réfraction qui dépend de la topologie et de la hauteur des îlots formés. Nous allons discuter par la suite la limite de validité de ces modèles. Nous avons commencé par l'ajustement du signal de réflectivité de la couche tampon élaborée à 600°C en utilisant l'équation (2.10) du chapitre précédent. Le meilleur ajustement est obtenu avec un indice de substrat de 1,77, valeur comparable à celle donnée par Zouboulis et *al.* [85] et un indice de la couche tampon de 2,23, valeur comparable à celle trouvée par Sanford et *al.* [86]. Pour ajuster la courbe de réflectivité expérimentale (R_{exp}) dès l'envoi de TMG dans la couche GaN à haute température, nous avons utilisé la relation suivante [10, 56, 83, 87–90] :

$$R_{exp} = R_{th} \exp \left[- \left(\frac{4\pi\sigma_{RMS}}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (3.8)$$

En plus de la réflectivité théorique (R_{th}), cette dernière relation tient compte de la rugosité de surface (σ_{RMS}) qui doit satisfaire le critère de Rayleigh c'est-à-dire :

$$\frac{4\pi\sigma_{RMS}}{\lambda} \leq 1 \quad (3.9)$$

Ce qui correspond dans notre cas ($\lambda = 632,8\text{nm}$) à $\sigma_{RMS} \leq 50\text{nm}$. Nous avons fixé l'indice de réfraction à 2,23 en considérant que la couche GaN est homogène. Par la suite, nous avons déduit en chaque point la valeur de la rugosité de surface en injectant à chaque fois la valeur de la vitesse de croissance expérimentale. La vitesse de croissance

est déduite à partir de la période des oscillations de la réflectivité (T) par [91] :

$$v = \frac{\lambda}{2nT} \quad (3.10)$$

La figure 3.24 montre l'évolution (a) de la courbe de réflectivité et (b) de la rugosité de surface obtenue expérimentalement par AFM et théoriquement par l'analyse point par point au cours de la croissance. Nous remarquons que le RMS expérimental et théorique ont la même allure malgré la présence d'un écart entre eux. Cet écart est peut être dû au fait que les mesures AFM se font localement tandis que la réflectivité se fait sur une plus grande surface. En effet, le diamètre du faisceau laser utilisé dans la réflectométrie est de l'ordre de $500\mu\text{m}$, alors que nous prenons le RMS par AFM sur une surface de $1\mu\text{m}^2$.

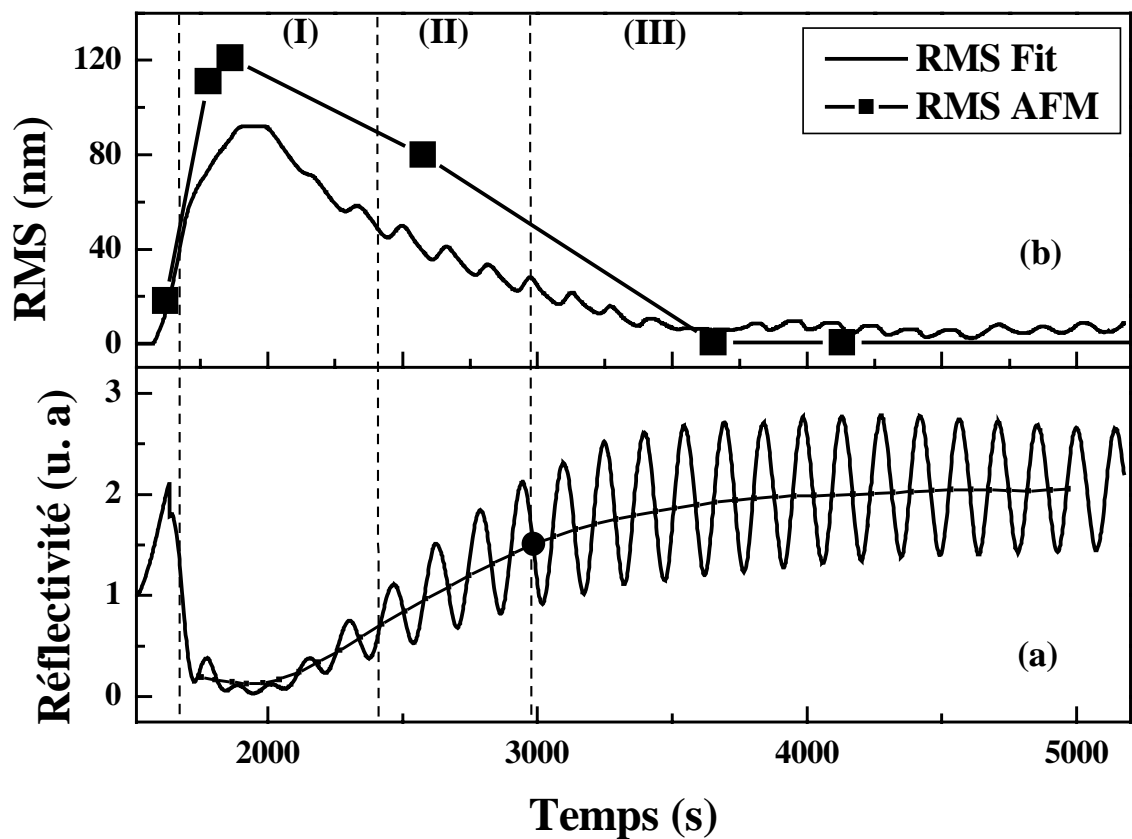


Figure 3.24 – Evolution (a) de la courbe de réflectivité et (b) de la rugosité de surface expérimentale (par AFM) et théorique (par ajustement) au cours de la croissance de GaN élaboré sur saphir traité Si/N (débit de SiH_4 : 10cc/mn et durée de traitement Si/N : 75s). Les différentes étapes sont : (I) croissance 3D, (II) processus de coalescence et (III) croissance 2D. Le cercle noir plein indique le temps de recouvrement.

La rugosité théorique de surface augmente lorsque la réflectivité diminue (région I). Le signal de réflectivité diminue à cause de la formation des îlots 3D. Cette chute est indépendante du traitement Si/N. Elle est associée essentiellement à la présence de H_2 dans le gaz vecteur. Elle n'est pas observée sous N_2 pur comme gaz vecteur même avec traitement Si/N [10]. Le maximum de RMS est atteint à la fin de la formation

des larges îlots. Lorsque ces îlots deviennent tronqués (région II), le RMS diminue et atteint sa valeur minimale à la fin du processus de coalescence. La valeur moyenne de la réflectivité est pratiquement constante (région III). Nous remarquons que dans la région (I), la valeur de RMS dépasse le maximum autorisé par le critère de Rayleigh. Einfeldt et *al.* [55] ont reporté qu'à ce stade la surface montre une structure granulaire et la couche de GaN déposée est un ensemble de larges îlots isolés et séparés par le substrat saphir. Cette approche est justifiée. En effet, le contrôle in-situ par ellipsométrie de la couche GaN montre un indice de réfraction apparent qui varie pendant le temps et suivant le mode de croissance [92–94]. Ce modèle a été appliqué par Leycuras et *al.* [95, 96] pour le contrôle de l'évolution de l'indice de réfraction et de la vitesse de croissance durant la transformation de surface de la couche Ge dopé As déposée sur GaAs. Dans notre cas, nous avons supposé que la couche GaN à haute température est la superposition de plusieurs couches. Chaque oscillation représente une couche homogène ayant son propre indice de réfraction.

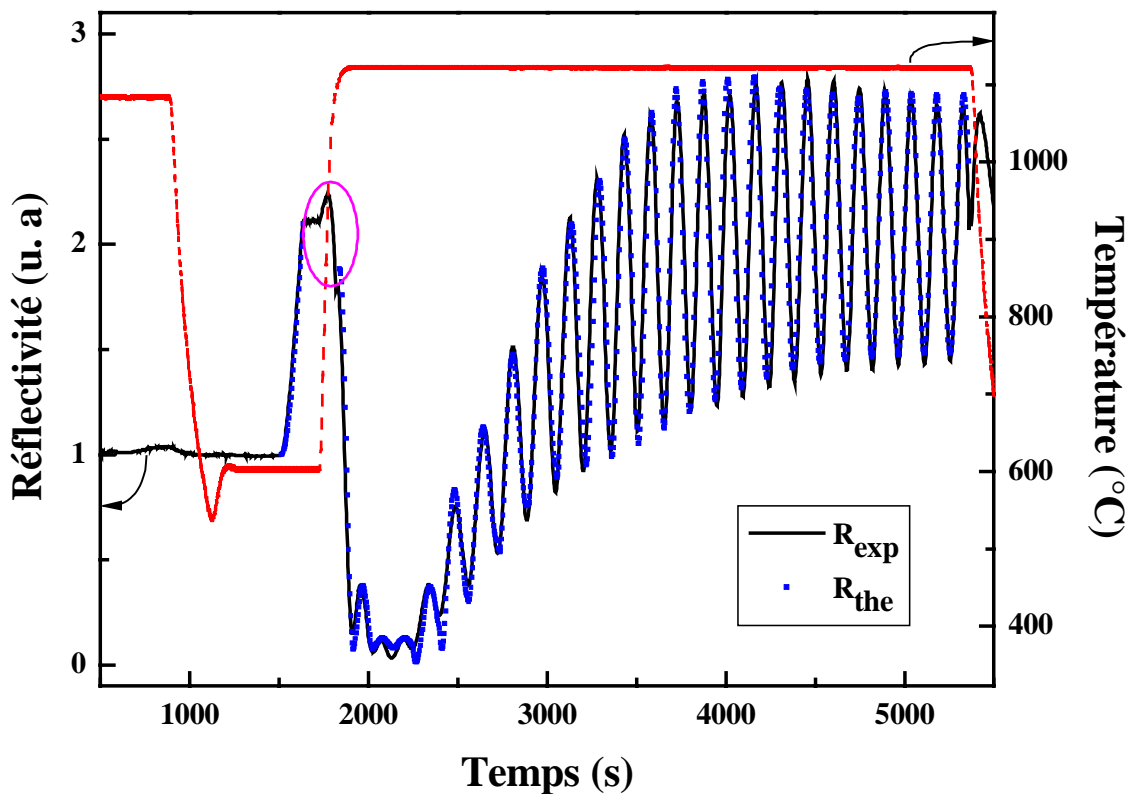


Figure 3.25 – Variation de la température de croissance (trait en pointillé) et du signal théorique (carreaux pleins) et expérimental (trait continu) de la réflectivité en fonction du temps de croissance. La zone encadrée représente la phase de recuit du tampon sous 3l/mn de NH_3 , 2l/mn de N_2 et 2l/mn de H_2 .

Nous avons pu obtenir un bon ajustement de la courbe de réflectivité expérimentale (figure 3.25) en utilisant l'équation (2.10) de la réflectivité théorique dont nous avons fait varier l'indice de réfraction et la vitesse de croissance.

La zone encadrée représente la phase du recuit de la couche tampon sous 3l/mn de

NH_3 , 2l/mn de N_2 et 2l/mn de H_2 . Pendant cette phase la température augmente de 600°C à 1130°C : la réflectivité monte jusqu'à un maximum correspondant à une température autour de 980°C puis elle chute. Cette chute n'est pas observée lorsque nous avons utilisé comme gaz vecteur seulement de l'azote. Koleske et *al.* [97] ont montré que la montée de la réflectivité est due à un changement d'indice de réfraction à cause de la montée de température et à partir d'un certain point critique la présence de l'hydrogène provoque une décomposition de la couche tampon cristallisée même en présence de l'ammoniac. Tandis que d'autres études [31, 32, 84] ont expliqué cette chute par la diffusion de la lumière du laser à cause de la rugosité de surface lors de la recristallisation de la couche tampon.

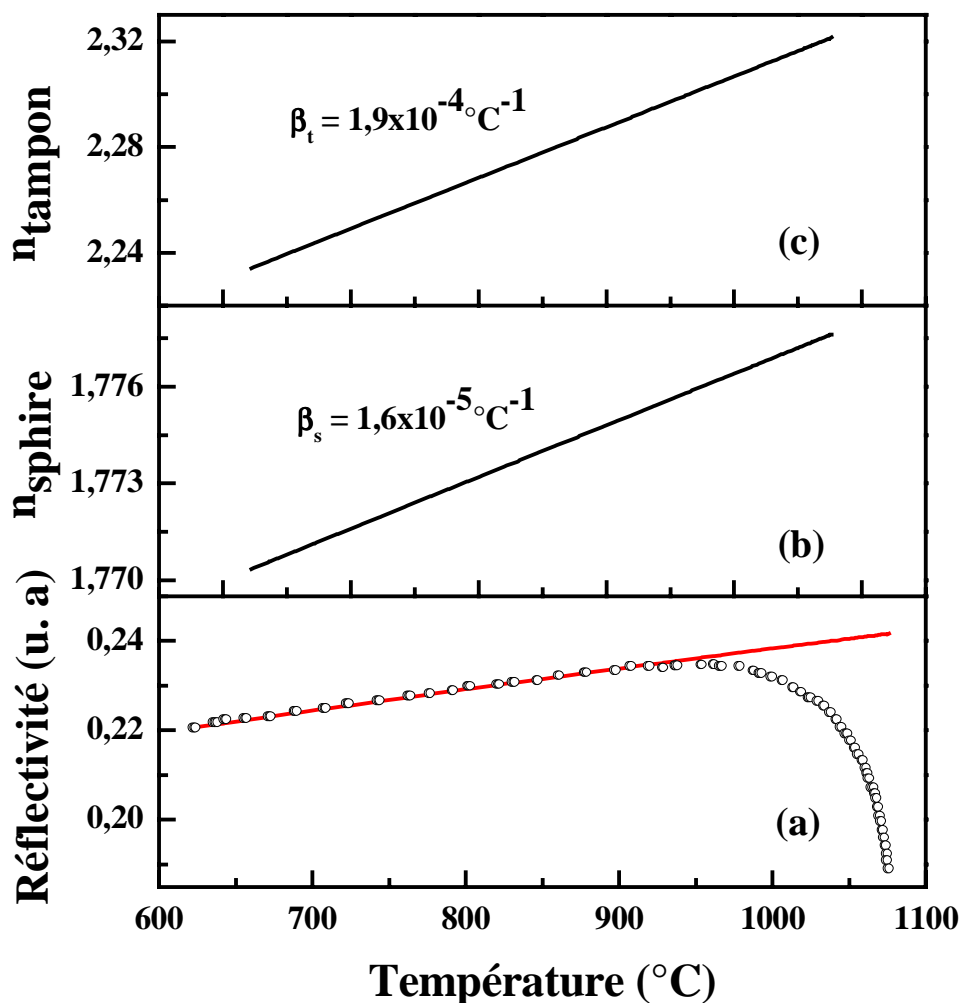


Figure 3.26 – Evolution (a) de la réflectivité expérimentale (cercles vides) et théorique (trait continu), (b) de l'indice de réfraction du saphir et (c) du tampon en fonction de la température de croissance.

La figure 3.26 représente l'évolution de la réflectivité (a), de l'indice de réfraction du saphir (b) et celui du tampon (c) en fonction de la température de croissance. Nous

avons ajusté l'indice du saphir et du tampon par l'expression linéaire [85] :

$$n = n_0 + \beta\Delta T \quad (3.11)$$

avec $\Delta T = (1130 - 600)^\circ C$,

$n_0 = 1,77$ pour le saphir et $n_0 = 2,23$ pour la couche tampon. Le meilleur ajustement de la courbe de réflectivité en fonction de la température en utilisant l'équation (2.10), donne respectivement un coefficient égal à $1,6 \times 10^{-5} \text{ }^\circ C^{-1}$ pour le saphir et $1,92 \times 10^{-4} \text{ }^\circ C^{-1}$ pour le tampon. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues respectivement par Zouboulis et *al.* [85] et Koleske et *al.* [97].

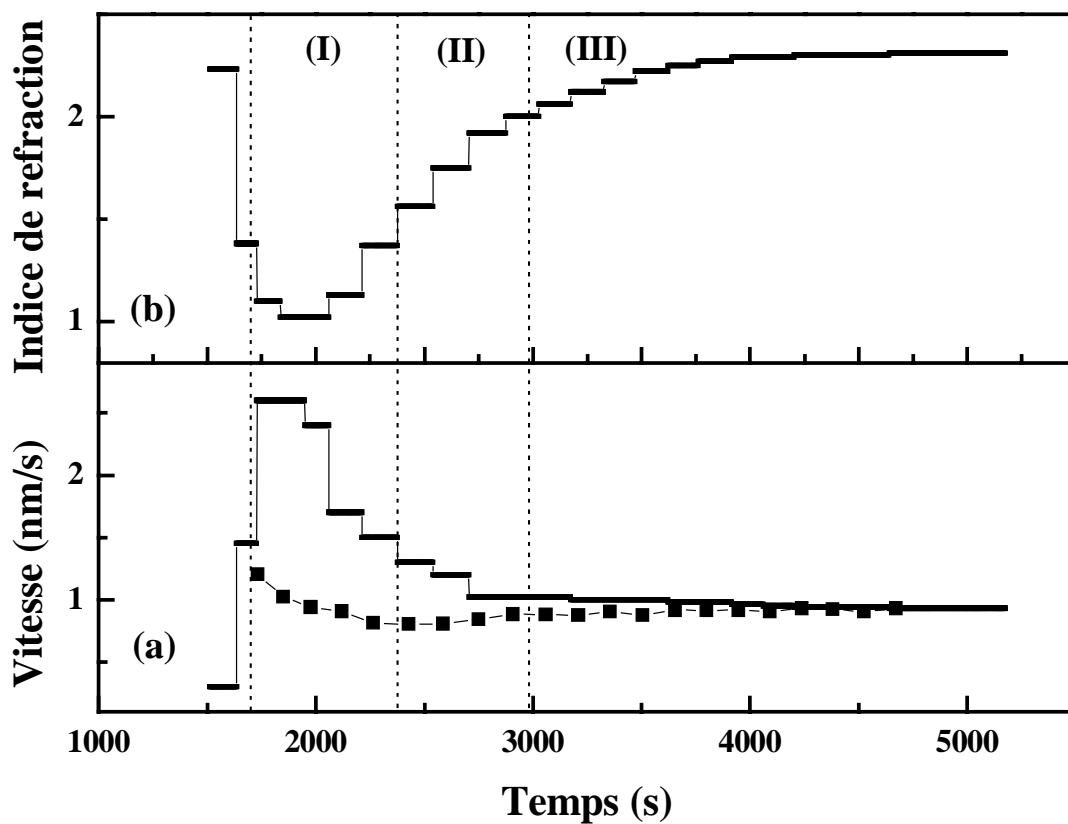


Figure 3.27 – Profil (a) de la vitesse de croissance théorique (trait + carrés pleins) et expérimentale (trait continu) et (b) de l'indice de réfraction en fonction du temps de croissance.

Dans la figure 3.27, nous montrons le profil (a) de la vitesse de croissance théorique déduite à partir du meilleur ajustement (trait + carrés pleins) et expérimentale (trait continu) et (b) de l'indice de réfraction en fonction du temps de croissance. La valeur maximale de la vitesse calculée coïncide avec le maximum de rugosité. Le mode de croissance est 3D et se fait selon l'axe c . Lorsque les îlots changent en de larges îlots tronqués et restent en contact avec les îlots voisins, nous observons une diminution de la vitesse de croissance verticale. Ceci est en accord avec les observations faites par Beaumont et *al.* [98]. Dans la région III, la vitesse de croissance se stabilise autour d'une valeur moyenne jusqu'à la fin de la croissance. Durant l'étape (I), l'indice de réfraction

diminue graduellement de 2,23 à un minimum inférieur à celui du saphir (figure 3.27 (b)). La valeur 2,23 est atteinte de nouveau dans la région III correspondant au GaN 2D. Nous devons indiquer que dans la littérature, l'ellipsométrie révèle un minimum de 1,76 (indice de réfraction du saphir) dans la zone du maximum de rugosité. Dans cette région, nos calculs montrent un indice de réfraction inférieur à celui du saphir. Le profil de l'indice ajuste bien le signal de réflectivité mais son minimum doit être autour de celui du saphir. Ceci constitue une limite au modèle de l'approximation "moyenne effective". Une combinaison de ces deux approximations peut donner une approche physique raisonnable mais il est difficile d'estimer la contribution de la rugosité macroscopique et/ou microscopique dans la réflectivité mesurée. D'autres études sont nécessaires pour une description précise.

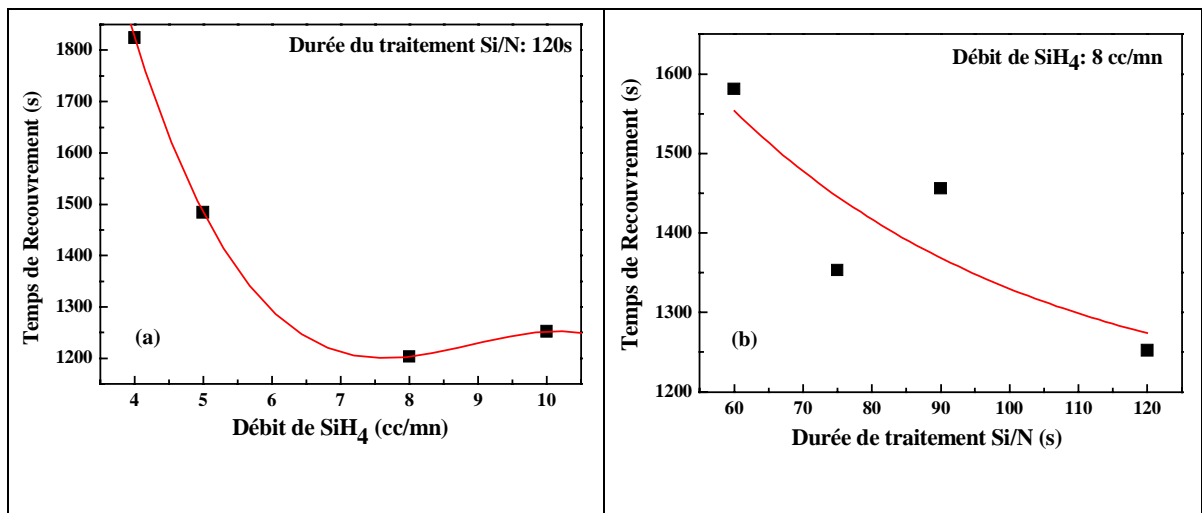


Figure 3.28 – Variation du temps de recouvrement en fonction du débit de SiH₄ (a) et de la durée de traitement Si/N (b).

Lorsque la valeur moyenne de la vitesse de croissance est atteinte, nous mesurons le temps de recouvrement (t_R), noté par un cercle noir plein dans la figure 3.2, défini comme par Koleske et *al.* [37]. Les évolutions du temps de recouvrement en fonction du débit de silane (a) et de la durée du traitement Si/N (b) sont tracées dans la figure 3.28. Le temps de recouvrement diminue avec l'augmentation du débit de SiH₄ et de la durée du traitement. Ce résultat est surprenant. En effet, nous avons observé la formation d'une fine couche de Si/N agissant comme un nano-masque (de l'ordre de 1,8nm) sur le substrat saphir lorsque nous avons augmenté la durée de traitement à 300s. Ce qui est en accord avec la littérature [10, 17, 21, 80, 88, 99]. L'épaisseur de Si/N augmente avec la durée du traitement et le débit de SiH₄. Par conséquent, la couverture de la surface du saphir par Si/N augmente avec la durée du traitement et le débit de SiH₄. La surface libre du saphir, où la croissance de GaN commence, devient de plus en plus épaisse. La coalescence des îlots devrait prendre une plus longue durée pour se faire et le temps de recouvrement devrait augmenter comme indiqué par Frayssinet et *al.* [80] pour un

long traitement Si/N. Cependant, nos résultats montre une tendance opposée. Avec une durée de traitement de 300s, nous avons observé des trous de 40nm de diamètre et une densité autour de $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Ainsi, Sakai et *al.* [17] et Park et *al.* [21] ont montré que la surface du saphir traitée est dominée par des trous de taille nanométrique à partir desquelles la croissance de GaN commence. Pour des longues durées de Si/N ou des grands débits de SiH_4 , la distance entre ces ouvertures augmente et leur nombre et dimension sont réduits [17, 21].

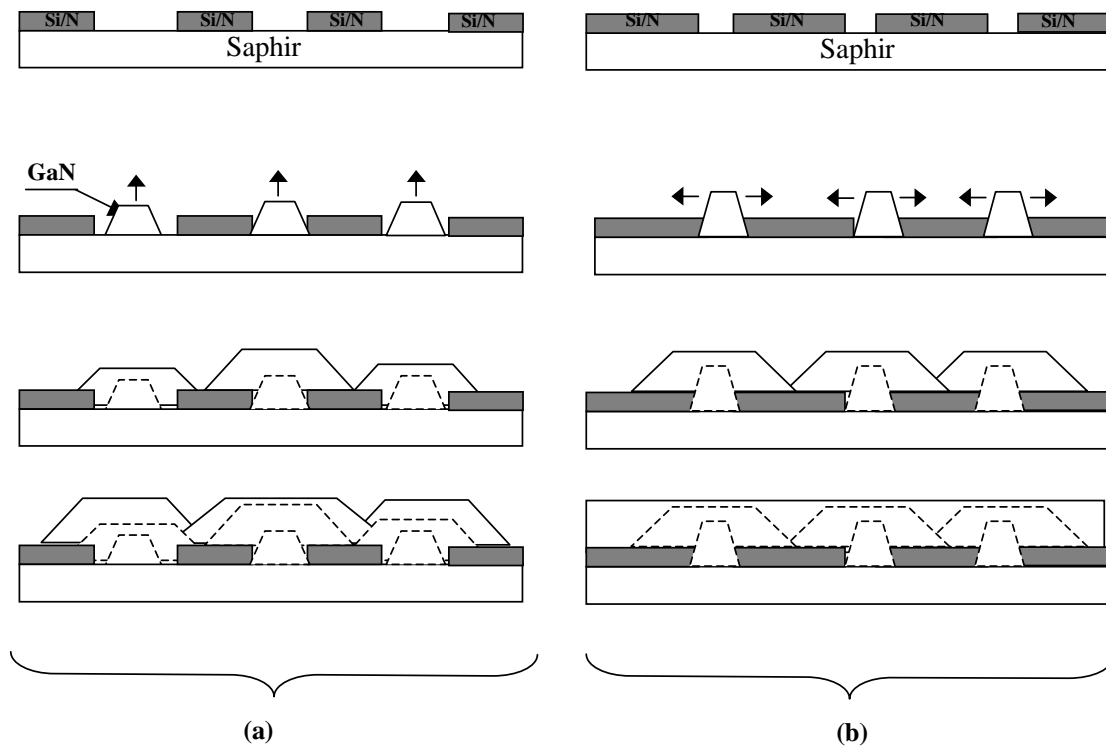


Figure 3.29 – Mécanisme schématique de la croissance de GaN en utilisant le masque Si/N : (a) faible durée de Si/N ou/et faible débit de SiH_4 , (b) longue durée de Si/N ou/et fort débit de SiH_4 . La périodicité et la dimension des ouvertures du masque ne sont pas les mêmes.

En considérant ces observations, nous proposons dans la figure 3.29 un mécanisme de croissance schématique pour expliquer le comportement du temps de recouvrement avec la durée de traitement Si/N et le débit de silane. La surface du saphir exposée est la même. Pour les longues durées de Si/N ou les grands débits de SiH_4 , la distance entre les nano-trous augmente et leur nombre et dimension sont réduits comparativement aux cas des courtes durées ou des petits débits de SiH_4 . Pour le dernier cas, le mode de croissance vertical est plus prononcé [88, 99]. Ce fait, combiné avec la faible taille des ouvertures, mène à une rapide émergence des îlots de GaN sur le masque Si/N pour les longues durées de traitement ou les grands débits de silane. Puis, à cause des faibles coefficients de collage de GaN sur le masque Si/N, la croissance s'étend latéralement. Le temps de recouvrement diminue. Pour les faibles durées du traitement et les faibles

débites de silane, la majorité des espèces adsorbés diffuse dans la large ouverture du saphir. Le fort coefficient de collage sur le substrat diminue considérablement la diffusion à la surface par rapport au saphir ayant un masque Si/N épais. La couche de nucléation commence à se déposer dans ces ouvertures. Leur remplissage doit prendre une longue durée avant l'émergence des îlots de GaN à haute température sur le masque alors le temps de recouvrement augmente.

En résumé, nous avons ajusté la courbe de réflectivité de GaN traité Si/N avec l'approximation de la théorie de diffusion. Le RMS, déterminé par l'analyse point par point, dépasse le critère de Rayleigh dans la région où la réflectivité est maximale. Un deuxième modèle est utilisé. Ce dernier est basé sur l'approximation moyenne effective. Nous avons obtenu un excellent ajustement du signal expérimental. Le profil de la vitesse de croissance et de l'indice de réfraction est donné. Il reste encore à expliquer le comportement de l'indice de réfraction dans la région où la rugosité est maximale.

3.5 Conclusion

L'utilisation d'un masque Si/N améliorant énormément la qualité de la couche GaN dans notre réacteur vertical, nous avons essayé dans ce chapitre de comprendre le passage d'un mode de croissance tridimensionnel à un mode bidimensionnel avant d'entamer l'élaboration des diodes électroluminescentes. La procédure de dépôt se fait un traitement Si/N optimisé avec un débit de silane de 10cc/mn et une durée de 75s. Ce traitement rapide permet le dépôt d'une couche de Si/N ayant une épaisseur nanométrique. En plus, il permet la croissance de GaN de bonne qualité en présence de H₂ à pression atmosphérique. Nous avons étudié le comportement morphologique, structural, électrique et optique en fonction de l'épaisseur de la couche GaN à haute température au cours du passage du mode 3D au mode 2D. Les courbes de réflectivité, les images AFM et MEB, les mesures d'effet Hall à l'ambiante et les courbes de transmittance sont corrélées et montrent progressivement le phénomène de coalescence. En fait, le RMS passe par un maximum (120nm) lorsque la réflectivité est minimale puis stagne autour de 0,6nm lorsque la réflectivité devient stable. Par ailleurs, la concentration et la mobilité des électrons passent respectivement de $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ à $2,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et de $12,7 \text{cm}^2/\text{V.s}$ à $438 \text{cm}^2/\text{V.s}$ révélant de la pente une concentration de moins en moins grande d'impuretés de type n et de défauts à mesure que le GaN s'épaissit. Ceci est cohérent avec les mesures de diffraction des rayons X qui ont montré aussi que la densité de dislocations coin et vis diminue avec l'épaisseur. Les courbes de transmittance montrent que la qualité optique de la couche s'améliore avec l'épaisseur. La variation de la déformation perpendiculaire (ε_{\perp}) en fonction de la déformation parallèle ($\varepsilon_{//}$) est linéaire synonyme d'une contrainte biaxiale dans GaN. De même, la photoluminescence montre une diminution de la largeur à mi-hauteur avec l'épaisseur jusqu'à 3,1meV, elle varie en $n^{2/3}$ pour les couches fortement dopées de type n. Nous avons déduit à partir des mesures de DDX le coefficient de poisson dans nos couches

($\nu = 0,23 \pm 0,06$). Nous avons obtenu une variation de l'énergie de $D^{\circ}X$ en fonction de la déformation parallèle ($\varepsilon_{//}$) de $(- 8,2 \pm 0,5)eV$. A l'aide des mesures de DDX à 300K, nous avons déduit la variation de la contrainte : elle augmente avec l'épaisseur tout en restant négative, ce qui confirme que nos échantillons sont tous en compression. Enfin, pour avoir plus d'information sur le mécanisme de croissance au cours du temps, nous avons ajusté les courbes de réflectivité avec différents modèles de croissance. En effet, l'approximation de "la théorie de diffusion" a permis d'ajuster la courbe de réflectivité de GaN traité Si/N mais le RMS, déterminé par l'analyse point par point, dépasse le critère de Rayleigh dans la région où la réflectivité est minimale. Un deuxième modèle est nécessaire pour surmonter ce problème. Ce dernier modèle est basé sur l'approximation "moyenne effective". Il a donné un excellent ajustement du signal expérimental. Nous avons obtenu le profil de la vitesse de croissance et de l'indice de réfraction de la couche GaN.

Références

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki et Y. Toyoda : *Appl. Phys. Lett.*, 48:353, (1986).
- [2] S. Nakamura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30:1705, (1991).
- [3] A. E. Wickenden, D. K. Wickenden et T. J. Kistenmacher : *J. Appl. Phys.*, 75:6367, (1994).
- [4] L. Sugiura, K. Itaya, J. Nishio, H. Fujimoto et Y. Kokubun : *J. Appl. Phys.*, 82:4877, (1997).
- [5] T. Hashimoto, M. Yuri, M. Ishida, Y. Terakoshi, O. Imafuji, T. Sugino et K. Itoh : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:6605, (1999).
- [6] D. J. Eaglesham, F. C. Unterwald et D. C. Jacobson : *Phys. Rev. Lett.*, 70:966, (1993).
- [7] H. P. D. Schenk : *Elaboration de diodes électroluminescentes et de miroirs sélectifs à base de nitrures d'éléments III pour diodes à cavité résonante*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis-Valbonne, (2002).
- [8] P. Vennéguès, S. Haffouz, A. Bouillé, M. Leroux et B. Beaumont : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 512:273, (1998).
- [9] S. Haffouz, H. Lahrèche, P. Vennéguès, P. de Merry, B. Beaumont, F. Omnès et P. Gibart : *Appl. Phys. Lett.*, 73:1278, (1998).
- [10] P. Vennéguès, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille et P. Gibart : *J. Cryst. Growth*, 187:167, (1998).
- [11] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano et K. Chocho : *Appl. Phys. Lett.*, 72:211, (1998).
- [12] S. Keller, B. P. Keller, Y. H. Wu, B. Heying, D. Kapolnek, J. S. Speck, U. K. Mishra et S. P. Denbaars : *Appl. Phys. Lett.*, 68:1525, (1996).
- [13] O.-H. Nam, M. D. Bremser, T. S. Zheleva et R. F. Davids : *Appl. Phys. Lett.*, 71:2638, (1997).
- [14] T. S. Zheleva, O.-H. Nam, M. D. Bremser et R. F. Davids : *Appl. Phys. Lett.*, 71:2472, (1997).
- [15] X. H. Wu, P. Fini, S. Keller, E. J. Tarsa, B. Heying, U. K. Mishra, S. P. Denbaars et J. S. Speck : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35:1648, (1996).
- [16] A. Krost, A. Dadgar, F. Schulze, J. Bläsing, G. Strassburger, R. Clos, A. Diez, P. Veit, T. Hempel et J. Christen : *J. Cryst. Growth*, 275:209, (2005).
- [17] S. Sakai, T. Wang, Y. Morishima et N. Naoi : *J. Cryst. Growth*, 221:334, (2000).
- [18] S. J. Chang, C. H. Chen, P. C. Chang, Y. K. Su, P. C. Chen, Y. D. Jhou, H. Hung, C. M. Wang et B. R. Huang : *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 50:2567, (2003).

- [19] T. Kachi, K. Tomita, K. Itoh et H. Trando : *Appl. Phys. Lett.*, 72:704, (1998).
- [20] Y. B. Lee, T. Wang, Y. H. Liu, J. P. Ao, Y. Izumi, Y. Lacroix, H. D. Li, J. Bai, Y. Naoi et S. Sakai : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41:4450, (2002).
- [21] S. E. Park, S. M. Lim, C. R. Lee, C. S. Kim et B. O : *J. Cryst. Growth*, 249:487, (2003).
- [22] I. Halidou : *Contribution à l'étude des mécanismes de croissance et des modes d'incorporation du silicium et du magnésium dans GaN par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques*. Thèse de doctorat, Université de Monastir, (2005).
- [23] K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka et S. Minagawa : *J. Appl. Phys.*, 79:3487, (1996).
- [24] P. Vennéguès et B. Beaumont : *Appl. Phys. Lett.*, 75:4115, (1999).
- [25] T. Hashimoto, M. Yuri, M. Ishida, Y. Terakoshi, O. Imafuj, T. Sugino et K. Itoh : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:6605, (1999).
- [26] T. Tokuda, A. Wakahara, S. Noda et A. Sasaki : *J. Cryst. Growth*, 183:63, (1998).
- [27] T. Boufaden : *Etude de nitrure de gallium élaboré par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques*. Thèse de doctorat, Université de Tunis II, (1998).
- [28] Z. Benzarti, I. Halidou, Z. Chine, T. Boufaden et B. El Jani : *Phys. Chem. News*, 4:57, (2001).
- [29] A. Rebey : *Etude par réflectométrie in situ de l'épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques des semiconducteurs III-V*. Thèse de doctorat, Université de Tunis II, (2000).
- [30] A. P. Grzegorzczak, L. Macht, P. R. Hageman, J. L. Weyher et P. K. Larsen : *J. Cryst. Growth*, 273:424, (2005).
- [31] I. Halidou, T. Boufaden, A. Touhami, A. Rebey et B. El Jani : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 184:263, (2001).
- [32] M. Lada, A. G. Cullis et P. J. Parbrook : *J. Cryst. Growth*, 258:89, (2003).
- [33] D. S. Wu, R. H. Horng, W. H. Tseng, W. T. Lin et C. Y. Kung : *J. Cryst. Growth*, 220:235, (2000).
- [34] J. Chen, S. M. Zhang, B. S. Zhang, J. J. Zhu, X. M. Shen, G. Feng, J. P. Liu, Y. T. Wang, H. Yang et W. C. Zheng : *J. Cryst. Growth*, 256:248, (2003).
- [35] J. Chen, S. M. Zhang, B. S. Zhang, J. J. Zhu, G. Feng, X. M. Shen, Y. T. Wang, H. Yang et W. C. Zheng : *J. Cryst. Growth*, 254:348, (2003).
- [36] P. Vennéguès et H. Lahrèche : *Appl. Phys. Lett.*, 77:4310, (2000).
- [37] D. D. Koleske, A. J. Fischer, A. A. Allerman, C. C. Mitchell, C. Cross, S. R. Kurtz, J. J. Figiel, K. W. Fullmer et W. G. Breiland : *Appl. Phys. Lett.*, 81:1940, (2002).

- [38] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford et D. A. Steigerwald : *Appl. Phys. Lett.*, 66:1249, (1995).
- [39] S. Haffouz, V. Kirilyuk, P. R. Hageman, L. Macht, J. L. Weyher et P. K. Larsen : *Appl. Phys. Lett.*, 79:2390, (2001).
- [40] K. Pakula, R. Bozek, J. M. Baranowski, J. Jasinski et Z. Liliental-Weber : *J. Cryst. Growth*, 267:1, (2004).
- [41] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grangjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies et P. Gibart : *Mat. Sci. Eng. B*, 50:97, (1997).
- [42] B. Gil : *Group III Nitride Semiconductor Compounds Physics and Applications*. (1998).
- [43] P. R. Hageman, S. Haffouz, V. Kirilyuk, L. Macht, J. L. Weyher, A. Grzegorzczuk et P. K. Larsen : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 188:659, (2001).
- [44] X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars et J. S. Speck : *J. Cryst. Growth*, 189/190:231, (1998).
- [45] S. Haffouz, B. Beaumont, P. Vennéguès et P. Gibart : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176:677, (1999).
- [46] T. Wang, Y. Morishima, N. Naoi et S. Sakai : *J. Cryst. Growth*, 213:188, (2000).
- [47] S. Haffouz : *Croissance optimisée de GaN et $Al_xGa_{1-x}N$ pour l'élaboration de composants optoélectroniques*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis-Valbonne, (1999).
- [48] X. H. Wu, D. Kopolnek, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars et J. S. Speck : *Appl. Phys. Lett.*, 68:1371, (1996).
- [49] B. Beaumont, V. Bousquet, P. Vennéguès, M. Vaille, A. Bouillé, P. Gibart, S. Dassoneville, A. Amokrane et B. Sieber : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176:567, (1999).
- [50] S. Kitamura, K. Hiramatsu et N. Sawaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:1184, (1995).
- [51] H. Marchand, J. P. Ibbetson, P. T. Fini, S. Keller, S. P. Denbaars, J. S. Speck et U. K. Mishra : *J. Cryst. Growth*, 195:328, (1998).
- [52] K. Hiramatsu, K. Nshiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika et T. Maeda : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176:535, (1999).
- [53] S. Kim, J. Oh, J. Kang, D. Kim, J. Won, J. W. Kim et H-K. Cho : *J. Cryst. Growth*, 262:7, (2004).
- [54] J. Han, T.-B. Ng, R. M. Biefeld, M. H. Crawford et D. M. Follstaedt : *Appl. Phys. Lett.*, 71:3114, (1997).
- [55] S. Einfeldt, T. Böttcher, S. Figge et D. Hommel : *J. Cryst. Growth*, 230:357, (2001).
- [56] D. D. Koleske, M. E. Coltrin, K. C. Cross, C. C. Mitchell et A. A. Allerman : *J. Cryst. Growth*, 273:86, (2004).
- [57] D. C. Look et J. R. Sizelove : *Phys. Rev. Lett.*, 82:1237, (1999).

- [58] N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng et T. D. Moustakas : *J. Appl. Phys.*, 83:3656, (1998).
- [59] J. L. Farvacque, Z. Bougrioua et I. Moerman : *Phys. Rev. B*, 63:115202, (2001).
- [60] V. Kirchner, M. Fehrer, S. Figge, H. Heinke, S. Einfeldt, D. Hommel, H. Selke et P. L. Ryder : *Phys. Stat. Sol. (b)*, 216:659, (1999).
- [61] M. Y. Nadeen et W. Ahmed : *Turk. J. Phys.*, 24:651, (2000).
- [62] H. Metin et R. Esen : *Semicond. Sci. Technol.*, 18:647, (2003).
- [63] J. E. Ayers : *J. Cryst. Growth*, 135:71, (1994).
- [64] R. Chierchia, T. Böttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge et D. Hommel : *J. Appl. Phys.*, 93:8918, (2003).
- [65] Z. Chine : *Caractérisation par photoluminescence et Raman de couches minces de GaN élaborées par la technique EPVOM*. Thèse de doctorat, Université de Tunis El Manar, (2002).
- [66] R. Datta, M. J. Kappers, M. E. Vickers, J. S. Barnard et C. J. Humphreys : *Superlattices and Microstructures*, 36:393, (2004).
- [67] X. H. Zheng, H. Chen, Z. B. Yan, Y. J. Han, H. B. Yu, D. S. Li, Q. Huang et J. M. Zhou : *J. Cryst. Growth*, 255:63, (2003).
- [68] B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. Denbaars et J. S. Speck : *Appl. Phys. Lett.*, 68:643, (1996).
- [69] A. F. Wright : *J. Appl. Phys.*, 82:2833, (1997).
- [70] W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry et G. L. Eesley : *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11:1377, (1993).
- [71] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser et R. F. Davis : *Phys. Rev. B*, 54:17745, (1996).
- [72] M. Leroux, N. Grangjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies et P. Gibart : *J. Appl. Phys.*, 86:3721, (1999).
- [73] E. F. Schubert, I. D. Goepfert, W. Grieshaber et J. M. Redwing : *Appl. Phys. Lett.*, 71:921, (1997).
- [74] M. Topf, W. Kriegseis, W. Burkhardt, I. Dirnstorfer, D. Meister et B. K. Meyer : *Mater. Sci. Forum*, 264-268:1323, (1998).
- [75] M. Yoshikawa, M. Kunzer, J. Wagner, H. Obloh, P. Schlotter, R. Schmidt, N. Herres et U. Kaufmann : *J. Appl. Phys.*, 86:4400, (1999).
- [76] H. P. D. Schenk, M. Leroux, P. de Mierry, M. Laügt, F. Omnès et P. Gibart : *Mater. Sci. Eng. B*, 82:163, (2001).
- [77] H. Lahrèche : *Croissance de nitrures d'éléments III par épitaxie en phase vapeur d'organométalliques sur substrats 6H-SiC et Si(111). Application aux transistors à effet de champ*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Grenoble, (2000).

- [78] M. Leroux, H. Lahrèche, F. Semond, M. Laügt, E. Felti, N. Schnell, B. Beaumont, P. Gibart et J. Massies : *Mater. Sci. Forum.*, 353-356:795, (2001).
- [79] M. Tchounkeu, O. Briot, B. Gil, J. P. Alexis et R. L. Aulomard : *J. Appl. Phys.*, 80:5352, (1996).
- [80] E. Frayssinet, B. Beaumont, J. P. Faurie, P. Gibart, Zs. Makkai, B. Pécz, P. Lefebvre et P. Valvin : *In EMRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, volume 7, page 8, (2002).
- [81] Z. Benzarti, I. Halidou, T. Boufaden, B. El Jani, S. Juillaguet et M. Ramonda : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201:502, (2004).
- [82] I. Halidou, Z. Benzarti, T. Boufaden, B. El Jani, S. Juillaguet et M. Ramonda : *Mat. Sci. Eng. B*, 110:251, (2004).
- [83] C. H. Wu, W. H. Weber, T. J. Potter et M. A. Tamor : *J. Appl. Phys.*, 73:2977, (1993).
- [84] R. S. Balmer, C. Pickering, A. J. Pidduck et T. Martin : *J. Cryst. Growth*, 245:198, (2002).
- [85] E. S. Zouboulis et M. Grimsditch : *J. Appl. Phys.*, 70:772, (1991).
- [86] N. A. Sanford, L. H. Robins, A. V. Davydov, A. Shapiro, D. V. Tsvetkov, A. V. Dmitriev, S. Keller, U. K. Mishara et S. P. DenBaars : *J. Appl. Phys.*, 94:2980, (2003).
- [87] A. Rebey, M. M. Habchi, A. Bchetnia et B. El Jani : *J. Cryst. Growth*, 261:450, (2004).
- [88] T. Böttcher, J. Dennemarck, R. Kröger, S. Figge et D. Hommel : *Phys. Stat. Sol. (c)*, 0:2039, (2003).
- [89] A. Rebey, M. M. Habchi, Z. Benzarti et B. El Jani : *Microelectron. J.*, 35:179, (2004).
- [90] H. E. Bennett et J. O. Porteus : *J. Opt. Soc. Am.*, 512:123, (1961).
- [91] B. Beaumont, M. Vaille, T. Boufaden, B. El Jani et P. Gibart : *J. Cryst. Growth*, 170:316, (1997).
- [92] A. Yoshikawa, K. Xuand Y. Taniyasu et K. Takahashi : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 190:33, (2002).
- [93] B. Cao, K. Xu, Y. Ishikani et A. Yoshikawa : *Thin Solid Films*, 455-456:661, (2004).
- [94] A. Bonanni, D. Stifter, A. Montaigne-Ramil, K. Schmidegg, K. Hingerl et H. Sitter : *J. Cryst. Growth*, 248:211, (2003).
- [95] A. Leycuras, M. G. Lee et A. Hausmann : *J. Appl. Phys.*, 78:5680, (1995).
- [96] A. Leycuras : *Appl. Phys. Lett.*, 66:1800, (1995).
- [97] D. D. Koleske, M. E. Coltrin et M. J. Russell : *J. Cryst. Growth*, 279:37, (2005).

-
- [98] B. Beaumont, S. Haffouz et P. Gibart : *Appl. Phys. Lett.*, 72:921, (1998).
- [99] S. Tanaka, M. Takeuchi et Y. Aoyagi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39:831, (2000).

Chapitre 4

Dopage Mg dans GaN

4.1 Introduction

Les diodes se composent principalement de couches d'injection de porteurs de type n et p . Une des difficultés rencontrées lors de la réalisation des dispositifs à base de nitrures est l'obtention d'un dopage p efficace dans la mesure où les couches de GaN ont la caractéristique de présenter un dopage résiduel de type n quelque fois très élevé. Comme déjà souligné au chapitre I, plusieurs éléments ont été essayés (Zn, Be, C, Ca et Mg) mais les couches dopées obtenues étaient compensées avec de fortes résistivités. Le magnésium est le dopant le plus efficace malgré son faible taux d'ionisation (1 à 5% à 300K) [1]. La mobilité des trous dans les meilleures couches reste très faible [2]. Ceci est dû en partie aux phénomènes d'autocompensation et à une masse effective des trous quatre fois supérieure à celle des électrons. C'est grâce aux travaux de Amano et *al.* [3] et Nakamura et *al.* [4] qui ont pu être développés les procédés de dopage p . En EPVOM, il est nécessaire de recuire les couches de GaN dopées Mg sous N_2 pour activer électriquement le magnésium par élimination des complexes Mg-H [4]. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur l'étude du dopage Mg réalisé dans notre laboratoire. Afin d'analyser les résultats, nous avons caractérisé nos couches par les techniques in-situ : la réflectométrie et ex-situ : la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), l'effet Hall, la microscopie à force atomique (AFM) et la photoluminescence (PL).

4.2 Croissance et morphologie de GaN dopé Mg

Le dopage de type p de GaN est obtenu par substitution des atomes de gallium par des atomes de magnésium. Dans notre étude, nous avons utilisé le biscyclopentadiénylmagnésium (Cp_2Mg) comme source de magnésium. Nous avons fait varier le flux de Cp_2Mg et le flux de TMG afin de comprendre le phénomène d'incorporation du Mg dans GaN. La température de croissance des couches est $1130^\circ C$. Pendant la phase de croissance de la couche de GaN:Mg à pression atmosphérique, nous avons introduit, en plus du débit de TMG et de Cp_2Mg poussés par 150cc/mn de H_2 , 4l/mn de N_2

et 3l/mn de NH_3 . Après avoir atteint l'épaisseur désirée, les flux de TMG, de Cp_2Mg et de H_2 sont coupés. Un refroidissement est effectué vers la température de recuit (900°C). Arrivé à 900°C nous coupons le flux de NH_3 . Toutes les couches de GaN:Mg sont recuites sous azote pendant 30 minutes. Il s'est avéré que cette dernière phase est très importante.

4.2.1 Débit de TMG variable

Dans une première partie, le débit de Cp_2Mg a été fixé à $7\mu\text{mole/mn}$ et nous avons fait varier le TMG de 16 à $40\mu\text{mole/mn}$ ce qui est équivalent à varier le rapport $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{TMG}]$ entre 0,43 et 0,17 (figure 4.1). Ces couches de GaN:Mg ont été déposées sous N_2 (sans traitement Si/N).

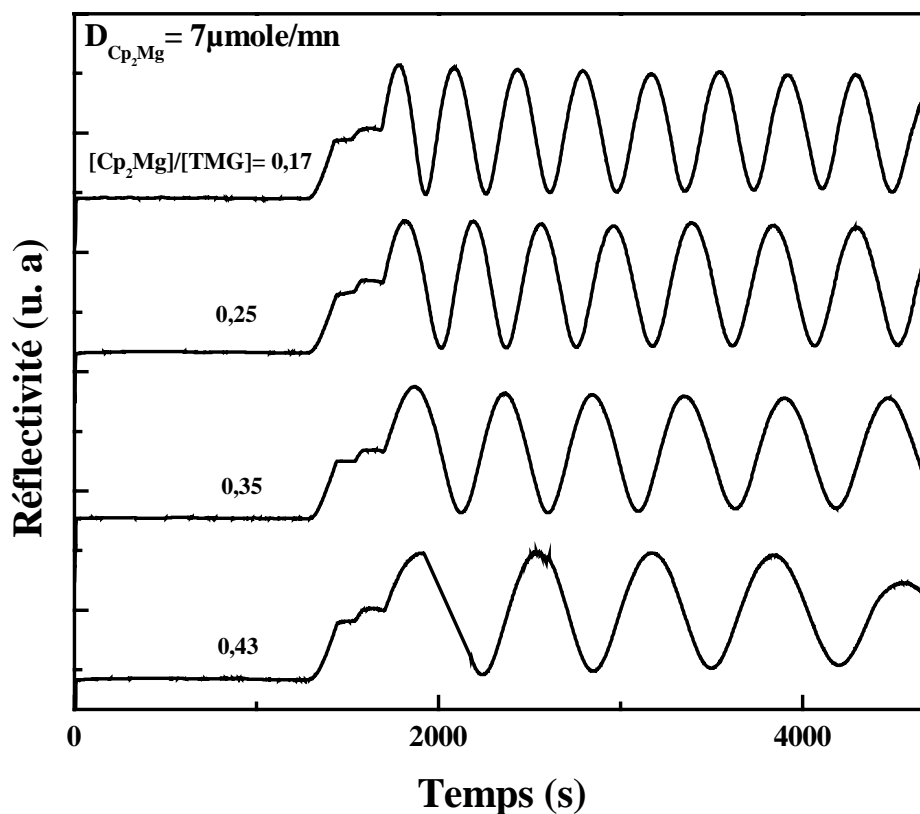


Figure 4.1 – Courbes de réflectivité en fonction du temps de croissance avec différents rapports $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{TMG}]$ (0,17, 0,25, 0,35 et 0,43). Flux de Cp_2Mg constant et flux de TMG variable.

L'épaisseur des couches visées était de $1\mu\text{m}$. Leurs courbes de réflectivité montrent que l'état de surface est acceptable. En effet, les oscillations sont pratiquement constantes jusqu'à la fin de la croissance sauf pour le rapport 0,43 où le contraste diminue avec le temps de croissance. Ceci est dû probablement à une forte incorporation de Mg qui peut induire une dégradation de la surface. Nous remarquons une diminution nette de la vitesse de croissance de 1,3 à $0,6\mu\text{m/h}$ (figure 4.2). Ceci est dû à la combinaison de deux paramètres : la diminution du débit de TMG [5] et l'incorporation du Mg [6]. Ce

dernier paramètre est mieux expliqué par la suite dans l'étude de SIMS.

Dans l'approximation de la "couche limite" en régime de transport de masse, l'expression théorique de la vitesse de croissance en fonction du flux de TMG s'écrit comme suit :

$$V_c \propto \Phi_{TMG} \sqrt{\frac{V_{gaz}}{P_{reacteur}}} \quad (4.1)$$

Alors, c'est normal de voir la vitesse de croissance diminuer d'un facteur de deux lorsque le flux de TMG diminue aussi d'un facteur de deux. La contribution du flux de Cp_2Mg peut être mesurable suivant cette loi :

$$V_c \propto (\Phi_{TMG} + \beta\Phi_{Cp_2Mg}) \quad (4.2)$$

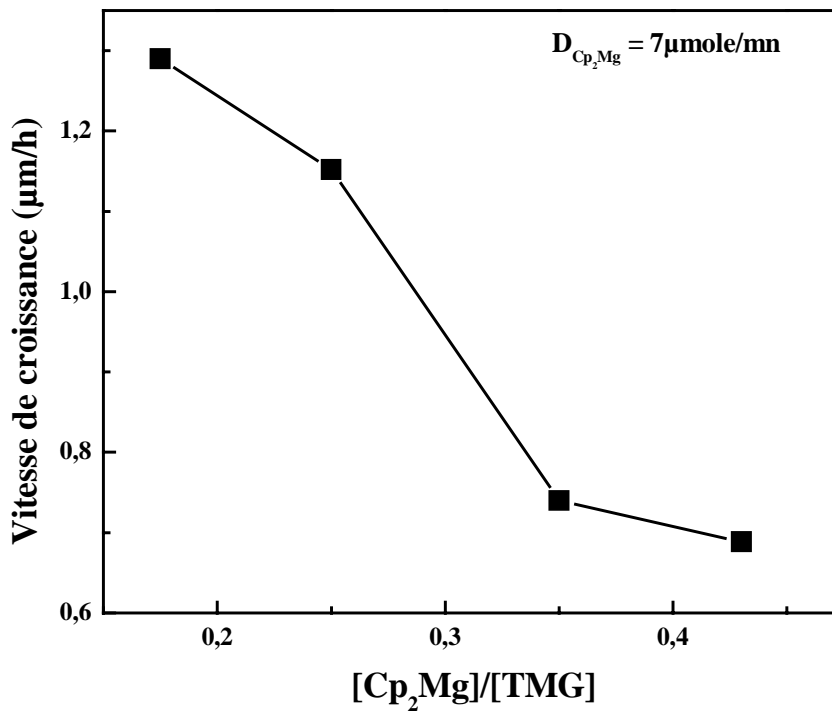


Figure 4.2 – Variation de la vitesse de croissance en fonction du rapport $[Cp_2Mg]/[TMG]$ avec un flux de Cp_2Mg constant ($7 \mu mole/mn$) et un flux variable de TMG .

Ces couches ont été caractérisées par AFM à l'institut national de recherche scientifique et technique (INRST) de Tunis. La figure 4.3 montre au début une amélioration de la qualité de surface (de A à C). Puis, la surface commence à se dégrader. L'image (D) montre la présence des trous de diamètre 450nm et de profondeur 22,8nm (mesurés par analyse de section).

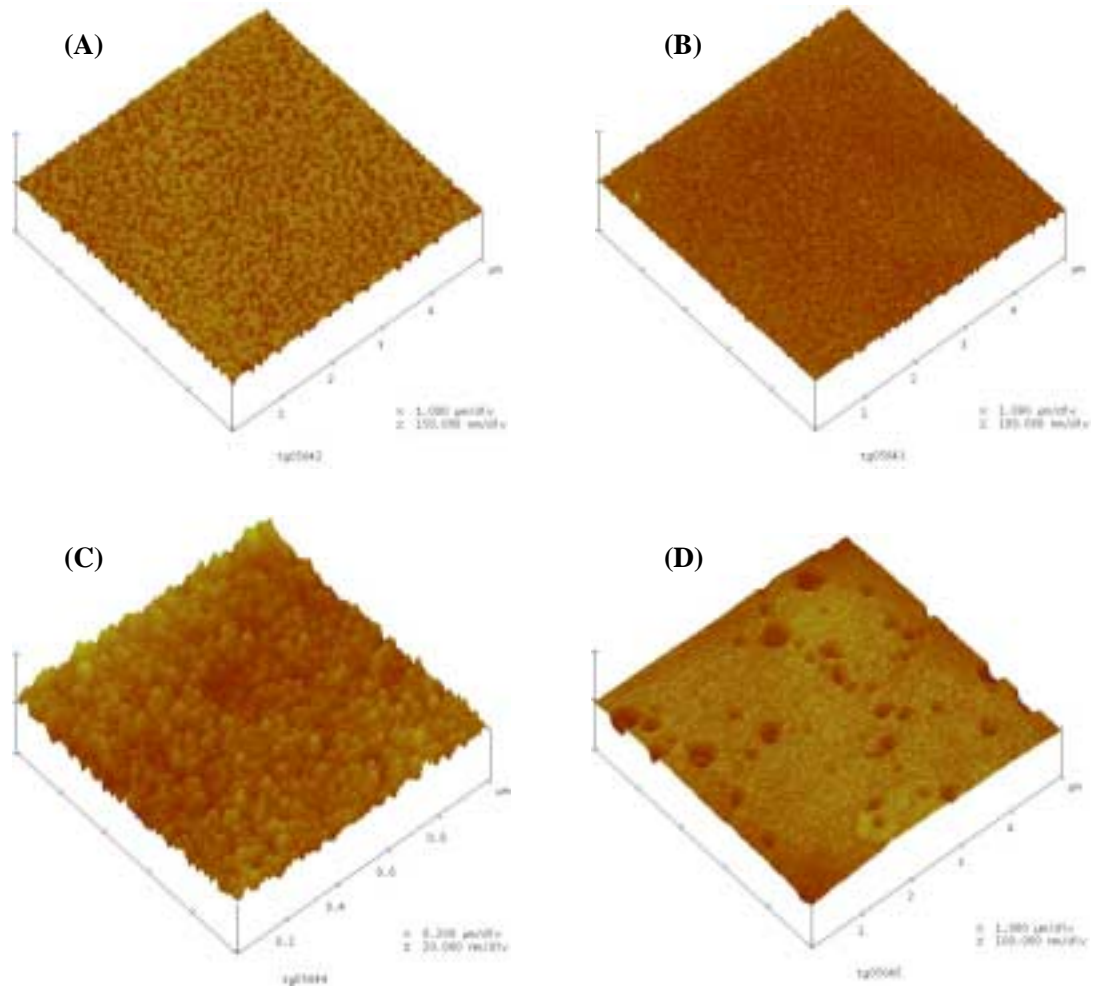


Figure 4.3 – Images AFM des couches de GaN:Mg avec un flux de Cp_2Mg de $7\mu\text{mole}/\text{mn}$ et pour différents rapports $[Cp_2Mg]/[TMG]$; (A) : 0,17, (B) : 0,25, (C) : 0,35 et (D) : 0,43.

Cette évolution est observée sur la figure 4.4 qui montre la variation de la rugosité de surface (RMS) pour différents rapports $[Cp_2Mg]/[TMG]$. En effet, le RMS diminue pour atteindre 1,7nm avec le rapport 0,35 (C) puis augmente. Le point (C) est associé à un débit de TMG égale à $20\mu\text{mole}/\text{mn}$. Nous continuons la suite de notre étude avec ce débit qui permet d'avoir le meilleur état de surface.

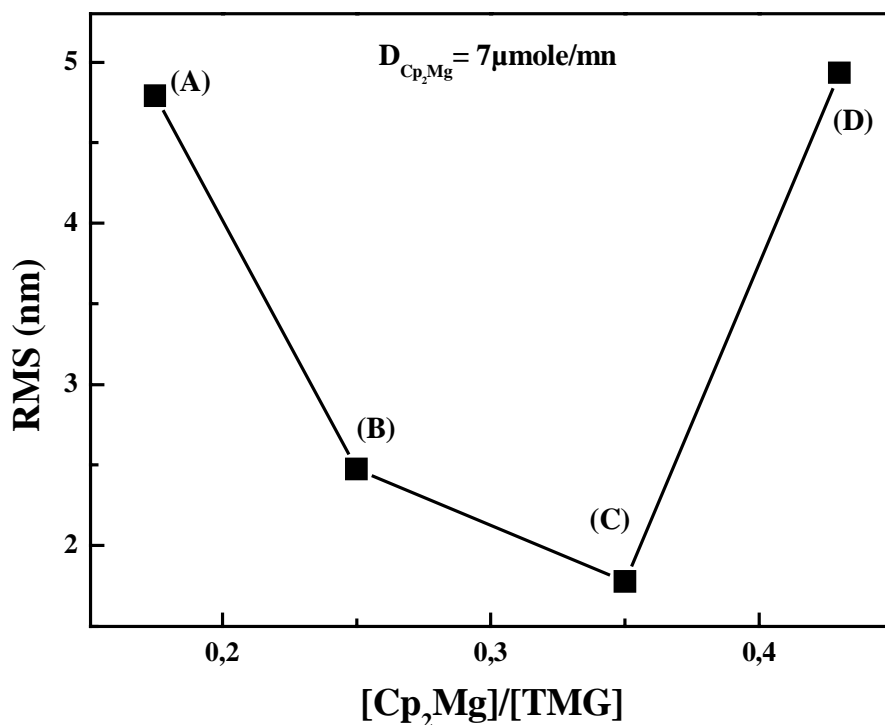


Figure 4.4 – Variation de RMS pour différents rapports $[Cp_2Mg]/[TMG]$ ((A) : 0,17, (B) : 0,25, (C) : 0,35 et (D) : 0,43).

4.2.2 Débit de Cp_2Mg variable

En maintenant un flux de TMG fixé à $20 \mu\text{mole/mn}$, nous avons varié celui du Cp_2Mg de 2,8 à $8 \mu\text{mole/mn}$ ce qui est équivalent aussi à varier le rapport $[Cp_2Mg]/[TMG]$ de 0,14 à 0,4. Les autres paramètres de croissance sont maintenus constants. La variation de la vitesse de croissance de ces couches est représentée sur la figure 4.5. Nous observons une diminution de la vitesse avec le rapport c'est à dire avec le débit de Cp_2Mg . Ce résultat est en accord avec celui trouvé par d'autres équipes, tel que les travaux au CRHEA [6]. Le RMS augmente en parallèle aussi avec le flux de Cp_2Mg (figure 4.5). Nous observons dans la figure 4.6 une dégradation de l'état de surface pour le plus fort flux (C). Cette rugosité de surface est attribuée par Haffouz [6] à un effet d'accumulation de Mg en surface qui n'apparaîtrait qu'à partir d'un certain débit de Cp_2Mg ($4 \mu\text{mole/mn}$). L'analyse de section de la couche montre que les trous présents à la surface ont un diamètre de 469nm presque $1/2 \mu\text{m}$. Ce résultat confirme la nécessité pour avoir un semi conducteur de type *p*, d'avoir un compromis entre la quantité de Mg incorporé à partir de la phase vapeur et la qualité de surface de la couche. La qualité de surface est importante pour le fonctionnement optimal de futures diodes électroluminescentes.

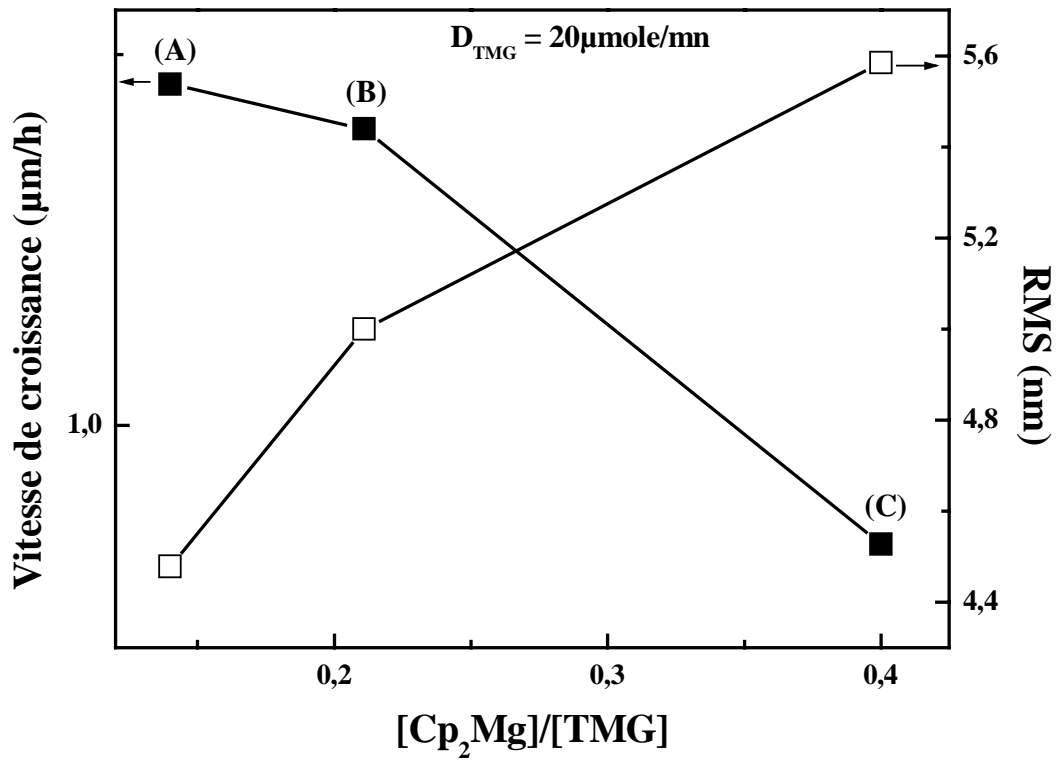


Figure 4.5 – Variation de la vitesse de croissance et du RMS pour différents rapports $[Cp_2Mg]/[TMG]$ ((A) : 0,14, (B) : 0,21 et (C) : 0,4) et avec un débit de TMG constant ($20\mu\text{mole}/\text{mn}$).

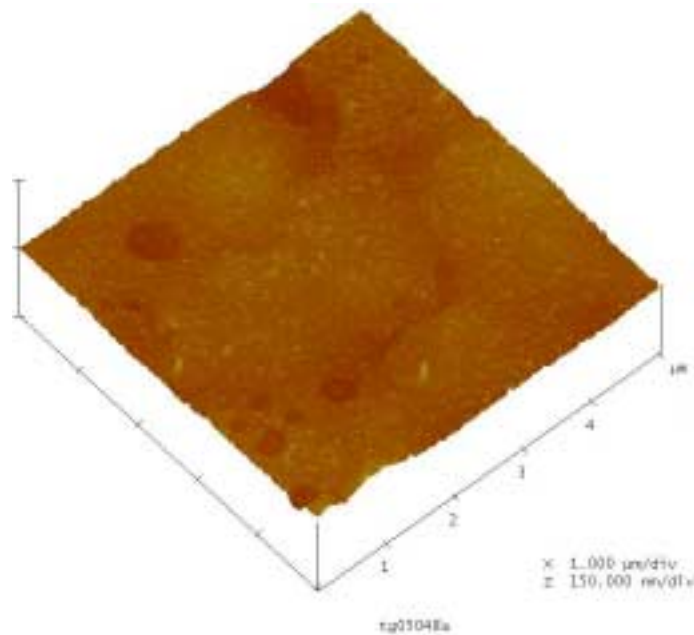


Figure 4.6 – Image AFM d'une couche de GaN:Mg avec un rapport $[Cp_2Mg]/[TMG]=0,4$ correspondant à un flux de $8\mu\text{mole}/\text{mn}$ de Cp_2Mg et $20\mu\text{mole}/\text{mn}$ de TMG.

4.3 Propriétés électriques de GaN dopé Mg

Nous avons fait des mesures d'effet Hall et de résistivité de ces deux séries d'échantillons (TMG ou Cp_2Mg variables). Nous avons obtenu dans le meilleur échantillon ($7\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg et $20\mu\text{mole/mn}$ de TMG) une concentration de trous de $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et une mobilité qui varie entre 2 et $5 \text{cm}^2/\text{V.s}$. Ces valeurs sont comparables avec la littérature [7–10]. L'état de l'art de la concentration des trous dans GaN dopé Mg est de l'ordre de $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ avec une mobilité de $3 \text{cm}^2/\text{V.s}$ [2].

4.4 Résultats du SIMS

Des mesures par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) sont nécessaires pour savoir le taux d'incorporation et la distribution de Mg dans GaN avec différents paramètres de croissance (débit de TMG, débit de Cp_2Mg et température de croissance). Des mesures SIMS ont été réalisées par la société PROBION, à Bagneux (France). Pour détecter les ions positifs (Mg et N) l'échantillon est bombardé par O_2^+ . Par contre, pour la détection des ions négatifs (O, Si, C, H et Ga) le bombardement se fait par Cs^+ . Nous avons élaboré dans notre réacteur vertical et à pression atmosphérique trois structures complexes de GaN dopé Mg. Les multicouches ont été élaborées sur des templates avec traitement Si/N, le débit total est 7l/mn (2l/mn de H_2 , 2l/mn de N_2 et 3l/mn de NH_3). Dans chacune des trois multicouches, les sous-couches de GaN:Mg sont alternées par des sous-couches de GaN non dopées. Notons que les structures n'ont pas subi un post-recuit.

4.4.1 Débit de TMG variable

Nous avons commencé par une structure dont le débit de TMG est variable. Le débit de Cp_2Mg utilisé était constant ($5\mu\text{mole/mn}$) et la température de croissance était maintenue à 1130°C . La figure 4.7 montre l'évolution de la courbe de réflectivité en fonction du temps de croissance de cette structure de GaN:Mg avec différents débits de TMG (de 40 à $20\mu\text{mole/mn}$). Nous avons commencé par le plus grand flux de TMG ($40\mu\text{mole/mn}$) pour voir le comportement du magnésium lorsque le TMG diminue. Nous observons aussi une légère dégradation de l'état de surface pour la séquence (h). Cette séquence est associée à une couche de GaN:Mg avec le plus faible débit de TMG de $20\mu\text{mole/mn}$. Ceci est probablement dû à une forte incorporation de Mg. La première sous-couche non intentionnellement dopée (NID) (a) est stoppée après avoir atteint une réflectivité stable (couche de GaN non dopée de $1\mu\text{m}$). Nous avons ensuite élaboré les séquences (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) et (i) avec une épaisseur pratiquement constante ($0,52\mu\text{m}$). La vitesse de croissance diminue avec la diminution du flux de TMG comme prévu. De plus, si nous comparons la vitesse d'une sous-couche de GaN non dopée et la sous-couche qui la suit (GaN:Mg) avec le même débit de TMG nous remarquons que la vitesse de croissance diminue légèrement.

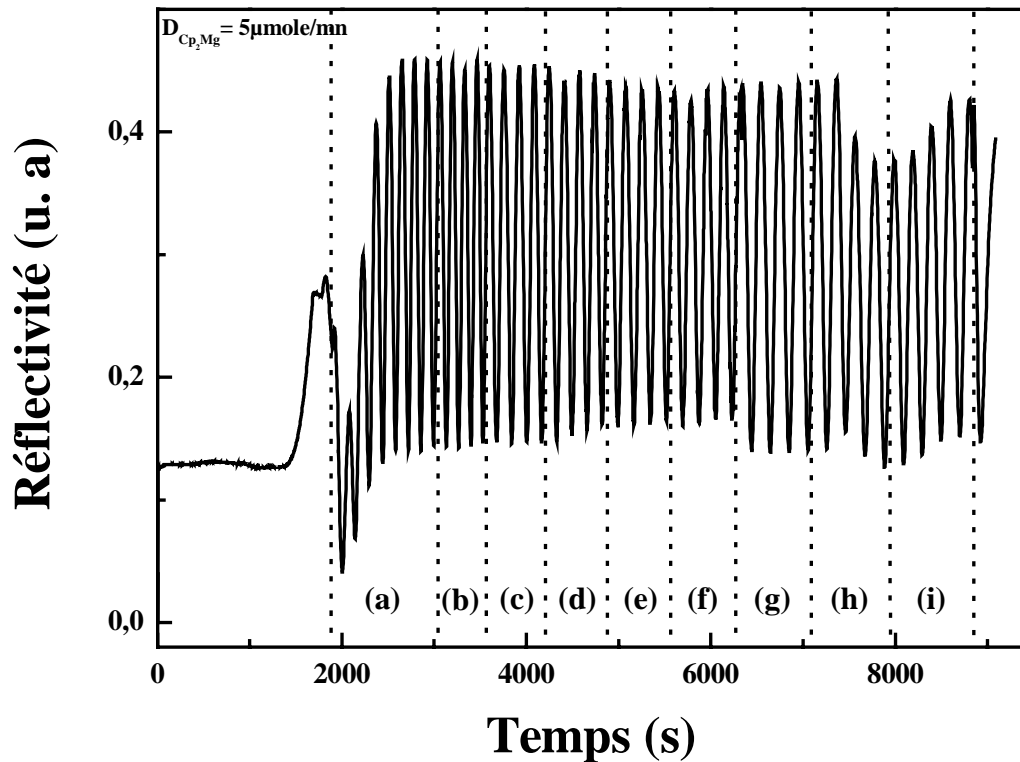


Figure 4.7 – Variation de la courbe de réflectivité en fonction du temps de croissance d'une structure de GaN:Mg avec différents débits de TMG (de 40 à 20 $\mu\text{mole/mn}$) et un flux de Cp_2Mg constant (5 $\mu\text{mole/mn}$).

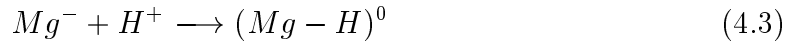
Les séquences de croissance, le débit de TMG, l'épaisseur et la vitesse de croissance de cette structure sont résumés dans le tableau 4.1.

| Séquence | TMG ($\mu\text{mole/mn}$) | Epaisseur (μm) | Vitesse ($\mu\text{m/h}$) |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| (a) : GaN | 40 | 1,06 | 3,50 |
| (b) : GaN:Mg | 40 | 0,52 | 3,49 |
| (c) : GaN | 28,5 | 0,51 | 2,93 |
| (d) : GaN:Mg | 28,5 | 0,52 | 2,89 |
| (e) : GaN | 25 | 0,51 | 2,70 |
| (f) : GaN:Mg | 25 | 0,52 | 2,66 |
| (g) : GaN | 20 | 0,50 | 2,32 |
| (h) : GaN:Mg | 20 | 0,52 | 2,27 |
| (i) : GaN | 20 | 0,57 | 2,33 |

Tableau 4.1 – Résumé sur le débit de TMG, l'épaisseur et la vitesse de croissance pour chaque séquence de la structure dopée avec 5 $\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg .

La figure 4.8 montre l'analyse SIMS des éléments Mg et H obtenus par cette structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg. Nous observons que la concentration de l'hydrogène, élément qui passive le magnésium, augmente avec l'augmentation de la concentration d'atome de Mg. Ceci confirme que l'incorporation

du Mg favorise l'incorporation de H [2]. Ce phénomène est géré par l'équation suivante :



Nous remarquons surtout que le pic de Mg s'accroît lorsque le débit de TMG est plus grand et que les profils ne sont pas rectangulaires (signe de diffusion et/ou de fluctuation du flux de Cp_2Mg).

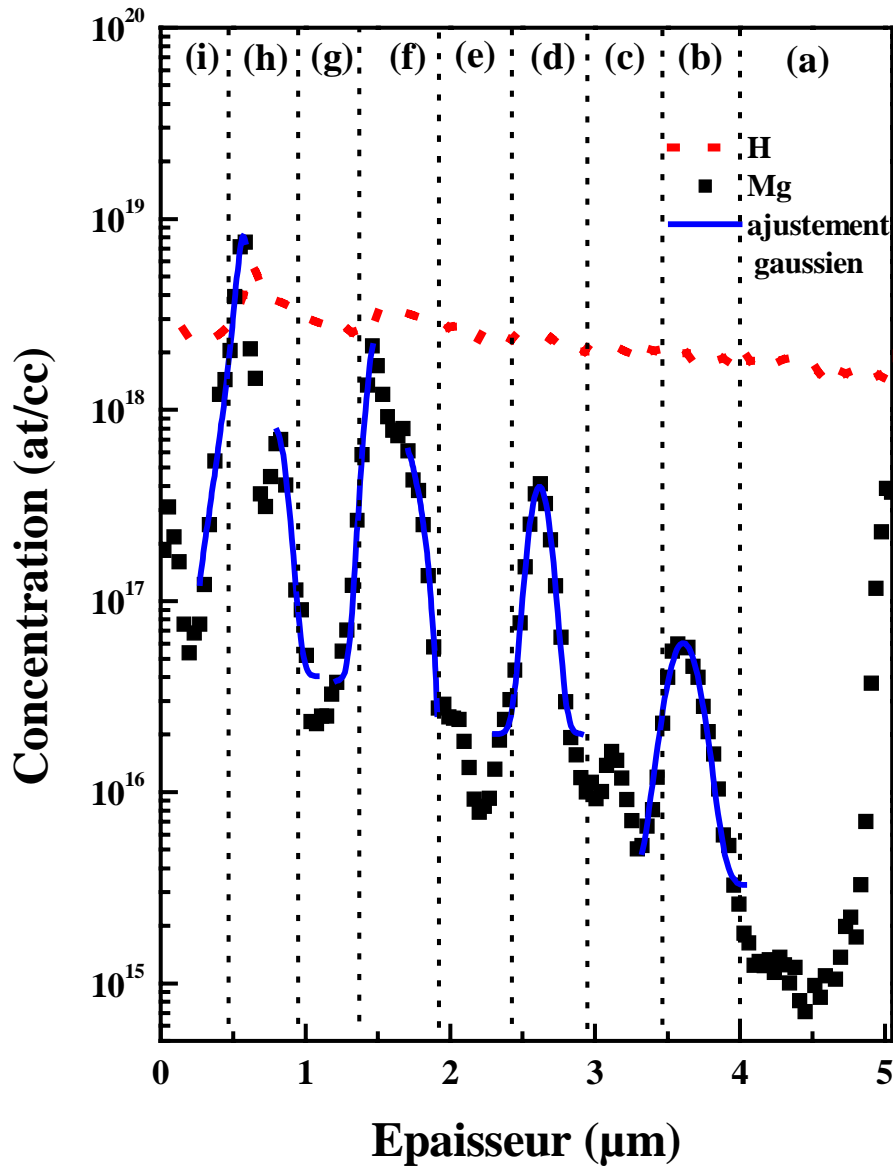


Figure 4.8 – Profil SIMS de Mg (carrés pleins : expérience, trait continu : ajustement gaussien) et H (trait pointillé) dans une structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg à 1130° C et avec différents débits de TMG (de 40 à 20 $\mu\text{mole}/\text{mn}$) et un flux de Cp_2Mg constant (5 $\mu\text{mole}/\text{mn}$).

En absence de recuit, la quantité d'hydrogène demeure importante mais elle est du même niveau même pour les NIDs (il n'y a pas de calibration absolue de la concentration de H_2 chez PROBION ni ailleurs). Ceci est en bon accord avec la littérature. En effet, Nakamura [2] a observé une diminution de la concentration de H après un recuit

sous N_2 pendant 60 minutes et à $700^\circ C$. Nous avons également fait l'analyse du profil SIMS des atomes C, O et Si dans cette structure (figure 4.9). Nous remarquons que la concentration du silicium est très faible. De même, les concentrations de l'oxygène et du carbone sont inférieures à 10^{18} at/cc et sont constantes sur toute la durée de l'épitaxie.

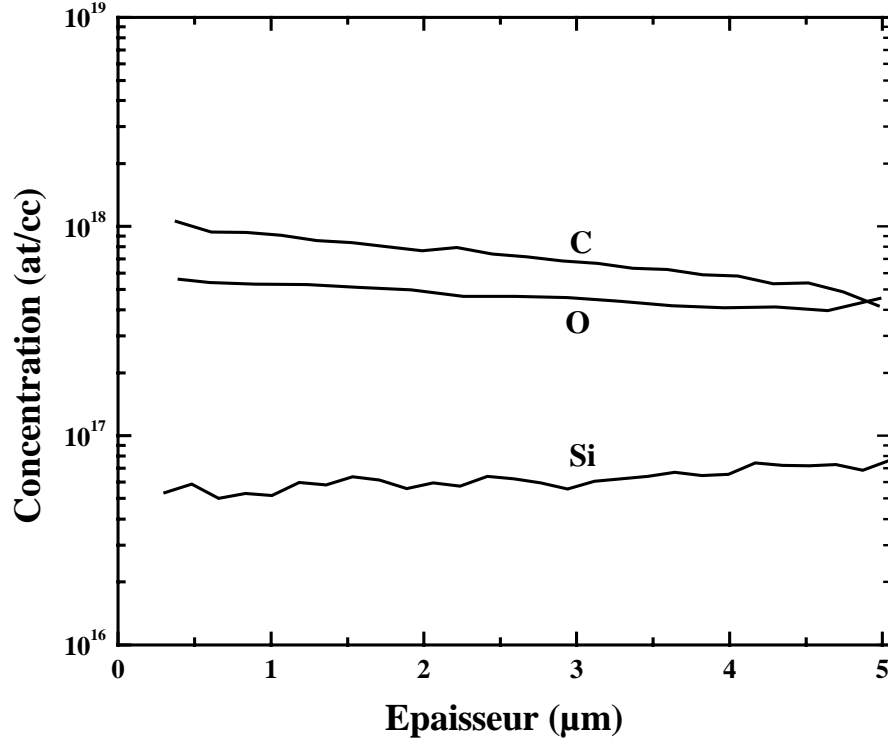


Figure 4.9 — Profil SIMS de Ga, C, O et Si dans une structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg à $1130^\circ C$ et avec différents débits de TMG (de 40 à $20 \mu mole/mn$) et un flux de Cp_2Mg constant ($5 \mu mole/mn$).

Il est intéressant de noter que Mg est détecté dans les zones non dopées (indépendamment de TMG), ceci peut être expliqué par l'effet mémoire du Mg et par la diffusion du Mg. Les pics observés dans le profil SIMS sont un peu plus larges du côté saphir, ceci est une conséquence du temps de recuit (temps de croissance plus grand). En réalité, dans une sous-couche de GaN:Mg intercalée entre deux couches de GaN NID élaborées à la même température de croissance, la diffusion de magnésium se fait de la même façon de chaque côté. Dans le calcul du coefficient de diffusion de Mg, nous devons diviser par le temps de croissance pour avoir une valeur correcte. Xing et *al.* [11] avaient entre autre observé la formation d'une queue de concentration de Mg après la coupure du flux de Cp_2Mg . Les profils de SIMS ont donné un élargissement des "créneaux" correspondant à la zone dopée et la transformation des créneaux ou pics. La chute est plus prononcée du côté saphir. De même, Chang et *al.* [12] ont fait des analyses SIMS sur une structure de GaN avec trois fines couches de GaN:Mg élaborées à $1060^\circ C$. Ces auteurs ont observé l'effet mémoire de Mg qui s'accumule avec le temps de croissance. Ptak et *al.* [13] ont aussi obtenu un élargissement des pics du profil de SIMS d'une structure de Mg élaborée par EJM.

A partir de la figure 4.8, nous avons tracé la variation de la concentration de Mg en fonction du débit de TMG dans l'hypothèse du flux de Cp_2Mg effectif est constant. Les résultats sont donnés sur la figure 4.10. La concentration de Mg augmente de deux ordres de grandeur lorsque le flux de TMG diminue à moitié.

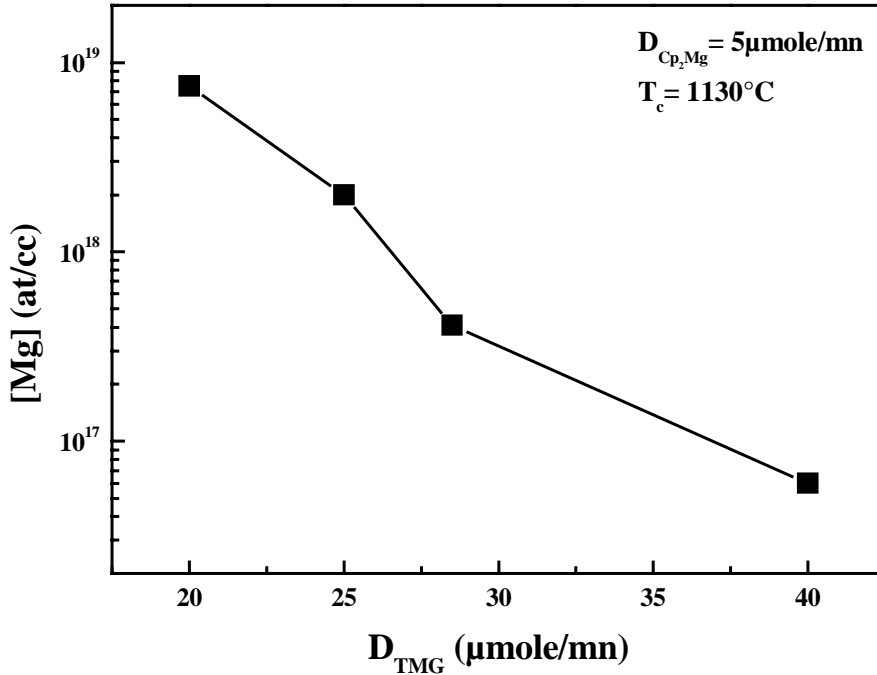


Figure 4.10 – Variation de la concentration de Mg en fonction du débit de TMG dans une structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg à 1130°C et un flux de Cp_2Mg constant ($5\mu\text{mole/mn}$).

La descente ou la montée non abrupte de la figure 4.8 aux interfaces GaN/GaN:Mg montre qu'il y a un phénomène de diffusion important de Mg. La constante de diffusion d'une impureté dans un matériau est déterminée à partir du profil de migration. Ce dernier est obtenu en mesurant la concentration de l'impureté en fonction de la profondeur. Le profil de diffusion d'impuretés se décrit généralement par la deuxième équation de Fick (forme d'une gaussienne) [14] :

$$C(x, t) = C_0 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right) \quad (4.4)$$

Avec

C_0 : quantité totale de l'élément par cm^2 (valeur maximale de la gaussienne),

t : temps du recuit (intervalle de temps entre le dépôt de la sous-couche GaN:Mg et la fin de la manipulation),

D : constante de diffusion (fonction de la température),

x : profondeur, en particulier, x_0 représente la sommet de la gaussienne.

Les ajustement des points expérimentaux aux différentes interfaces GaN:Mg/GaN sont représentés dans la figure 4.8. Pour chaque profil, associé à une sous-couche de GaN:Mg, nous déduisons le coefficient de diffusion associé. Nous avons obtenu, comme prévu, le même coefficient de diffusion de Mg à la montée ou à la descente pour un même pic. La figure 4.11 montre la variation de ce coefficient en fonction de la concentration de Mg déterminée par SIMS. Au début ce coefficient augmente avec le taux de magnésium incorporé. Au delà d'une concentration de 10^{18} at/cc, il demeure presque constant. La même évolution a été observée dans le cas de la diffusion de silicium, élément amphotère, dans GaAs [15].

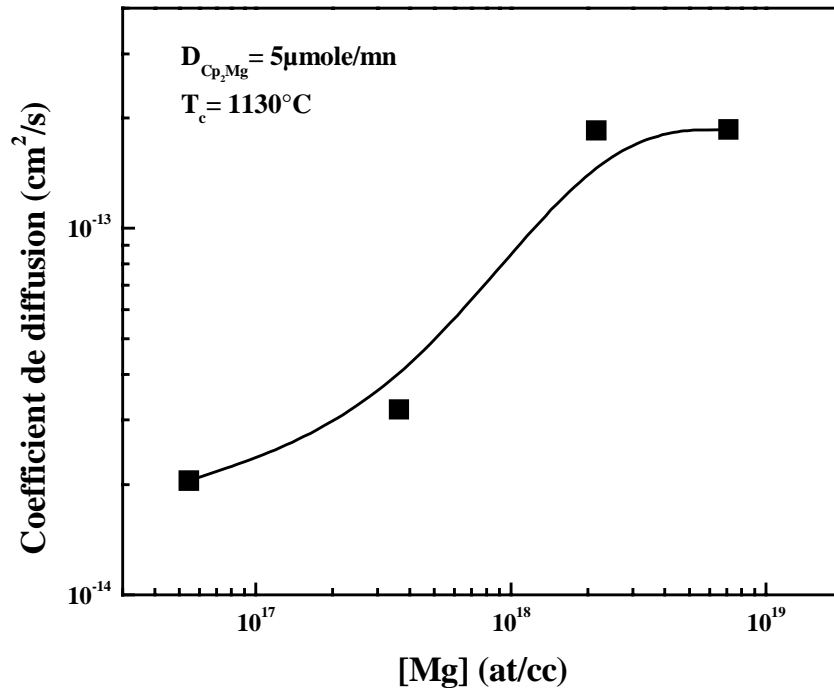


Figure 4.11 – Variation du coefficient de diffusion du Mg dans GaN élaboré à 1130°C en fonction de la concentration de Mg.

Ces valeurs obtenues avec un débit de Cp_2Mg de $5\mu\text{mole/mn}$ et une température de croissance de 1130°C sont plus grandes que celles obtenues par Xing et *al.* [11] et Pan et *al.* [16].

4.4.2 Débit de Cp_2Mg variable

Nous avons élaboré par la suite une deuxième structure dont le débit de Cp_2Mg est variable (de 1 à $7\mu\text{mole/mn}$). Le débit de TMG utilisé est constant ($40\mu\text{mole/mn}$) et la température de croissance est maintenue à 1130°C . Les séquences de croissance, le débit de Cp_2Mg , l'épaisseur et la vitesse de croissance de cette structure sont résumés dans le tableau 4.2.

| Séquence | Cp_2Mg ($\mu\text{mole}/\text{mn}$) | Epaisseur (μm) | Vitesse ($\mu\text{m}/\text{h}$) |
|--------------|---|-----------------------------|------------------------------------|
| (a) : GaN | 0 | 1,57 | 3,50 |
| (b) : GaN:Mg | 1 | 0,45 | 3,60 |
| (c) : GaN | 0 | 0,53 | 3,62 |
| (d) : GaN:Mg | 3 | 0,52 | 3,60 |
| (e) : GaN | 0 | 0,52 | 3,59 |
| (f) : GaN:Mg | 5 | 0,52 | 3,72 |
| (g) : GaN | 0 | 0,53 | 3,67 |
| (h) : GaN:Mg | 7 | 0,52 | 3,68 |
| (i) : GaN | 0 | 0,52 | 3,63 |

Tableau 4.2 – Résumé sur le débit de Cp_2Mg , l'épaisseur et la vitesse de croissance pour chaque séquence de la structure dopée avec $40\mu\text{mole}/\text{mn}$ de TMG et à 1130°C .

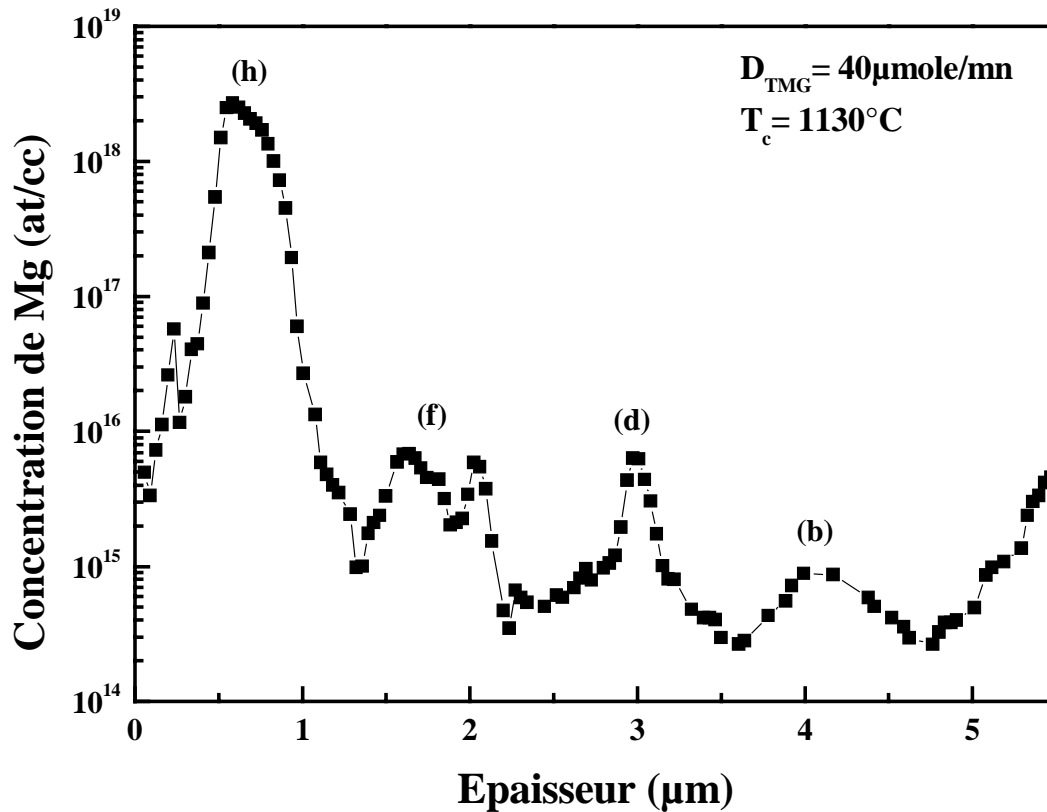


Figure 4.12 – Profil SIMS de Mg dans une structure de GaN:Mg élaborée à 1130°C avec différents débits de Cp_2Mg (de 1 à $7\mu\text{mole}/\text{mn}$) et un flux de TMG constant ($40\mu\text{mole}/\text{mn}$).

La figure 4.12 montre le profil SIMS d'une structure élaborée à 1130°C avec un débit de Cp_2Mg variable (de 1 à $7\mu\text{mole}/\text{mn}$) et un flux de TMG constant ($40\mu\text{mole}/\text{mn}$).

La variation de la concentration de Mg mesurée par SIMS en fonction du débit molaire de Cp_2Mg est représentée sur la figure 4.13. Nous avons observé une évolution inattendue. Le débit $5\mu\text{mole}/\text{mn}$ (f) semble étrange, nous attendons à avoir une

concentration de Mg plus grande (autour de 10^{17} at/cc). Par contre, le débit $7\mu\text{mole/mn}$ (h) montre une bonne incorporation de Mg (supérieure à 10^{18} at/cc). Cette anomalie peut être due au manque de stabilisation du flux de Cp_2Mg .

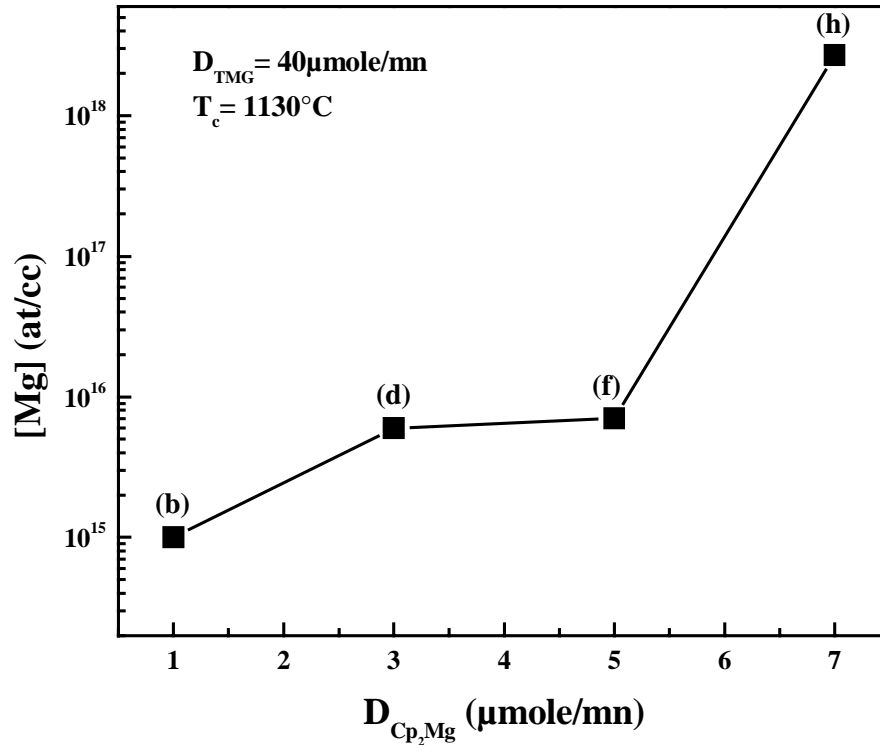


Figure 4.13 – Variation de la concentration de Mg en fonction du débit de Cp_2Mg dans une structure constituée par la succession des couches de GaN/GaN:Mg élaborée à 1130°C et avec un flux de TMG constant ($40\mu\text{mole/mn}$).

4.4.3 Température de croissance variable

Le troisième paramètre que nous avons varié est la température de croissance de la couche GaN:Mg afin de mieux comprendre le mécanisme d'incorporation de Mg dans GaN. Nous avons élaboré une structure avec $5\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg , $28,5\mu\text{mole/mn}$ de TMG et une température de croissance variable (de 1150 à 1090°C). Les séquences de croissance, le débit de Cp_2Mg , l'épaisseur et la vitesse de croissance de cette structure sont résumés dans le tableau 4.3. La vitesse de croissance du GaN non dopé augmente lorsque la température diminue. Tandis qu'une comparaison entre la vitesse de croissance d'une sous-couche non dopée et la sous-couche suivante dopée Mg et élaborée à la même température, montre que la vitesse diminue légèrement avec le dopage. Ce dernier phénomène est plus prononcé lorsque la température diminue d'avantage.

| Séquence | Température (°C) | Épaisseur (μm) | Vitesse ($\mu\text{m/h}$) |
|--------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| (a) : GaN | 1150 | 1,48 | 2,75 |
| (b) : GaN:Mg | 1150 | 0,45 | 2,75 |
| (c) : GaN | 1130 | 0,51 | 2,91 |
| (d) : GaN:Mg | 1130 | 0,52 | 2,89 |
| (e) : GaN | 1120 | 0,52 | 3,03 |
| (f) : GaN:Mg | 1120 | 0,52 | 2,96 |
| (g) : GaN | 1090 | 0,52 | 3,10 |
| (h) : GaN:Mg | 1090 | 0,51 | 3,03 |
| (i) : GaN | 1090 | 0,66 | 3,17 |

Tableau 4.3 – Résumé sur la température, l'épaisseur et la vitesse de croissance pour chaque séquence de la structure dopée avec $28,5\mu\text{mole/mn}$ de TMG et $5\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg .

La variation de la concentration de Mg mesurée par SIMS pour les différentes températures de croissance est représentée sur la figure 4.14. Nous avons observé une légère augmentation de la concentration de Mg pour les faibles températures. Ceci confirme les résultats obtenus par réflectivité à savoir la diminution plus nette de la vitesse de croissance pour ces températures. Namkoong et *al.* [17] ont élaboré des structures dopées Mg par EJM avec deux températures de croissance (550 et 615°C). Les mesures de SIMS de ces couches ont montré que la concentration de Mg diminue avec l'augmentation de la température, en plus l'interface GaN/GaN:Mg est devenue moins abrupte.

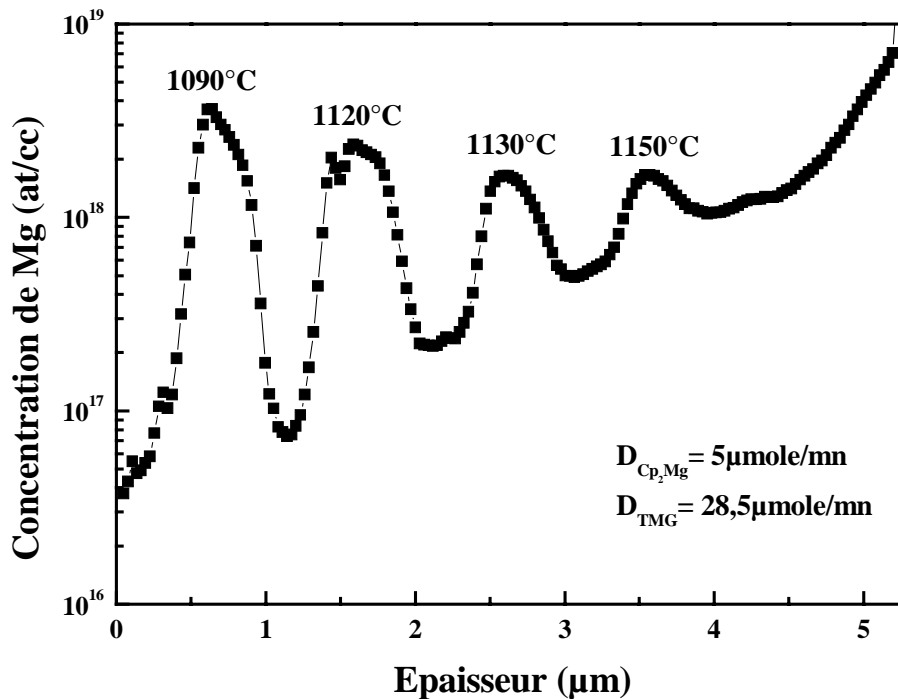


Figure 4.14 – Profil SIMS de Mg dans une structure de GaN:Mg avec différentes températures de croissance (1150°C , 1130°C , 1120°C et 1090°C), $28,5\mu\text{mole/mn}$ de TMG et $5\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg .

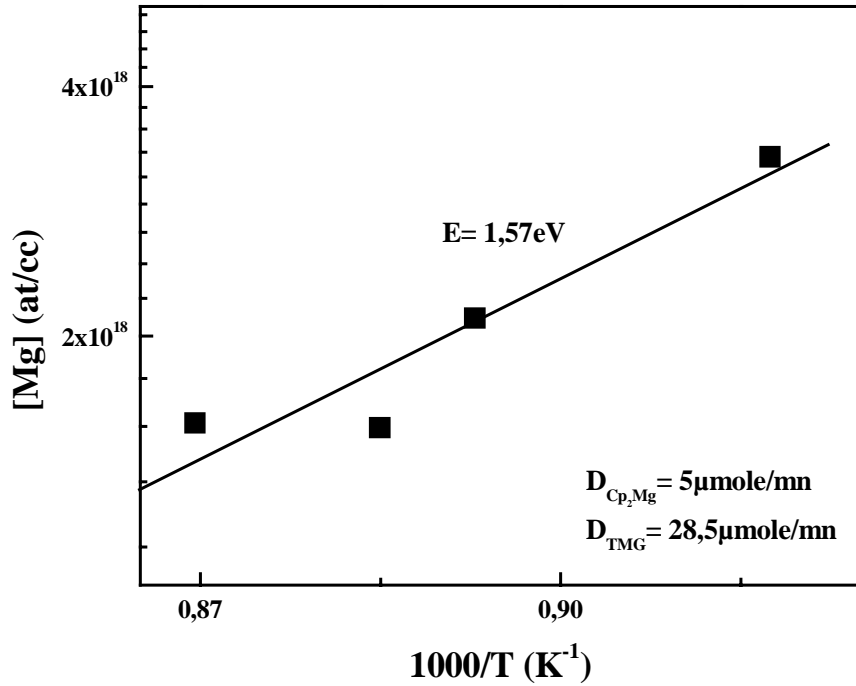


Figure 4.15 – Evolution de la concentration de Mg en fonction de l'inverse de la température de croissance dans la structure dopée Mg élaborée avec $5\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg et $28,5\mu\text{mole/mn}$ de TMG.

La figure 4.15 montre l'évolution de la concentration de Mg en fonction de l'inverse de la température de croissance. L'ajustement de nos points expérimentaux nous donne une énergie de désactivation de $1,57\text{eV}$. Cette énergie est associée au mécanisme d'incorporation de Mg activée thermiquement.

Nous avons observé aussi dans la figure 4.14 un fond de signal haut pour les grandes températures. En effet, dans la zone non dopée la quantité de Mg diminue lorsque la température diminue. En plus, à l'interface GaN/GaN:Mg les fronts sont de plus en plus abruptes lorsque la température de croissance diminue. Ces observations sont expliquées par le phénomène de diffusion qui devient prononcé pour les couches subissant plus de recuit (les premières couches déposées). En plus de ça, les sous-couches les plus enterrées ont subi un recuit pour différentes températures de croissance. Pour déterminer l'équation de diffusion de Mg dans GaN, la situation est devenue plus complexe. Pour cette raison, nous avons cherché à déterminer le coefficient de diffusion de la dernière sous-couche qui a subi seulement un recuit à 1090°C . Nous avons aussi utilisé le coefficient de diffusion déjà obtenu dans la première structure élaborée entièrement à 1130°C (figure 4.8). Nous avons choisi celui de la sous-couche (d) qui a été épitaxiée dans les mêmes conditions ($D_{Cp_2Mg} = 5\mu\text{mole/mn}$ et $D_{TMG} = 28,5\mu\text{mole/mn}$). Le coefficient de diffusion obtenu ($3,2 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$) est légèrement inférieur à celui obtenu ($5,3 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$) dans la dernière structure élaborée avec différentes températures de croissance.

La diffusion est toujours donnée par la loi de Fick (4.4) et le coefficient de diffusion de cette loi de Fick est thermiquement activé selon la loi :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (4.5)$$

Où

D_0 : une constante,

E_d : barrière de diffusion,

k : constante de Boltzman,

T : température de croissance.

La figure 4.16 montre la variation du coefficient de diffusion de Mg déduite à partir de l'équation 4.4 dans GaN du côté saphir en fonction de l'inverse de la température (1090 et 1130°C). Le résultat de l'ajustement des points expérimentaux (faibles températures de croissance) nous a permis d'établir une équation de diffusion de Mg dans GaN :

$$D = 2,8 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{1,9}{kT}\right) \quad (4.6)$$

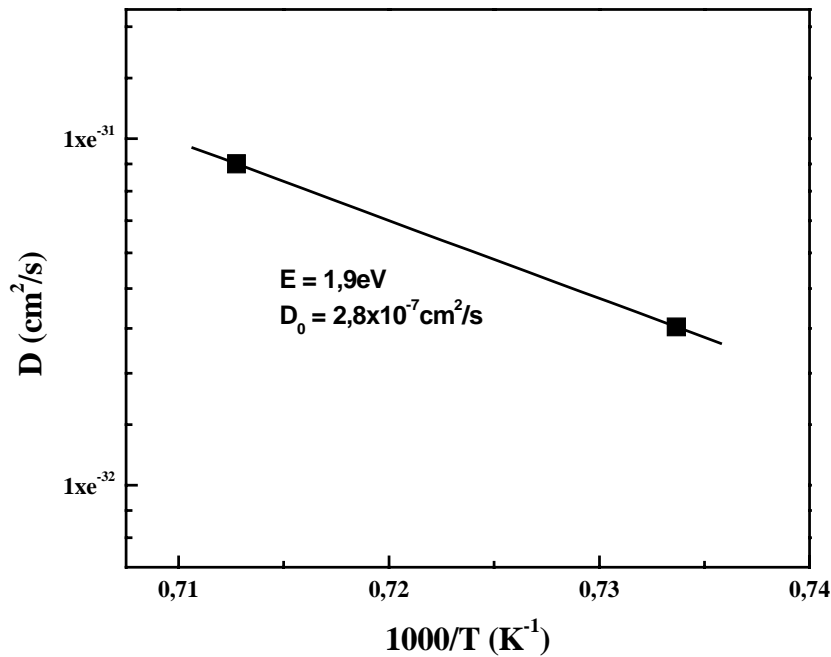


Figure 4.16 – Evolution du coefficient de diffusion de Mg en fonction de l'inverse de la température de croissance (associé aux faibles températures) dans la structure dopée Mg élaborée avec 5µmole/mn de Cp₂Mg et 28,5µmole/mn de TMG.

Pan et *al.* [16] ont élaboré deux couches avec deux températures de croissance (1000 et 1100K) pendant une heure. Ils ont obtenu une énergie d'activation pour la diffusion de Mg égale à 1,3eV. En 2005, Harafuji et *al.* [18] ont fait une étude théorique sur la diffusion de Mg dans GaN hexagonal. Ce groupe a montré que pour un mécanisme de diffusion substitutionnel, la barrière de diffusion est de l'ordre de 1,24eV. L'énergie

d'activation obtenue dans notre cas (1,9eV) est supérieure à celle trouvée par ce dernier groupe. Ceci nous permet de supposer que la diffusion des atomes de Mg dans notre structure est donc gérée par le mécanisme substitutionnel.

La meilleure efficacité d'incorporation de Mg se fait par la basse température de croissance et le petit flux de TMG. Quant au flux de Cp_2Mg nous le mettrons au maximum même si notre analyse a été biaisée.

4.5 Propriétés optiques de GaN dopé Mg (PL)

Nous avons caractérisé plusieurs couches de GaN:Mg avec la photoluminescence à 13K au CRHEA. Nous avons utilisé un laser argon doublé en fréquence avec une puissance de d'excitation de 8mW.

4.5.1 Débit de TMG variable

Tous les échantillons déjà décrits dans le paragraphe 4.2 ont été élaborés avec $7\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg , valeur supérieure à celle utilisée pour la structure analysée par SIMS avec différents débits de TMG (de 40 à $16\mu\text{mole/mn}$). Les spectres de PL de ces couches sont représentés dans la figure 4.17. Nous avons observé la présence de la bande bleue (BB) autour de 2,9eV dans toutes les couches et peu de signal en bord de bande. L'intensité de cette bande bleue augmente lorsque le débit de TMG diminue, puis elle redescend au delà de $28,5\mu\text{mole/mn}$. Il est connu que cette bande apparaît seulement à haute concentration de dopage Mg et surtout en EPVOM (supérieure à 10^{19}cm^{-3}) dans GaN [19, 20]. Cette transition a été attribuée à la transition optique d'un donneur profond (350-430meV) à un accepteur peu profond Mg [20, 21]. Nous avons remarqué l'apparition de la bande donneur accepteur neutre ($\text{D}^\circ\text{A}^\circ$) à 3,27eV pour la couche élaborée avec $16\mu\text{mole/mn}$ de TMG. Les mesures de SIMS ont montré que la concentration de Mg introduite dans GaN augmente avec la diminution du débit de TMG. Leroux et *al.* [22] ont montré la présence de $\text{D}^\circ\text{A}^\circ$ chevauchée avec la BB pour une couche de GaN fortement dopée Mg et élaborée par EPVOM. Dalmaso [8] a montré l'apparition des défauts pyramidaux, qui semblent l'origine de la bande bleue, dans des couches de GaN fortement dopées Mg épitaxiées par EPVOM. Ces défauts structuraux qui sont des inclusions riches en magnésium, jouent un rôle dans l'autocompensation d'où l'apparition des domaines d'inversion pyramidaux. Les conséquences de l'augmentation de ces pyramides sur le comportement électrique est l'obtention d'un matériau semi-isolant. Nous pouvons alors supposer que la couche la plus dopée ($16\mu\text{mole/mn}$ de TMG) est autocompensée [9, 23, 24]. Le débit $20\mu\text{mole/mn}$ de TMG a donné la BB la moins large. Ce flux de TMG peut être considéré pour l'instant comme le meilleur.

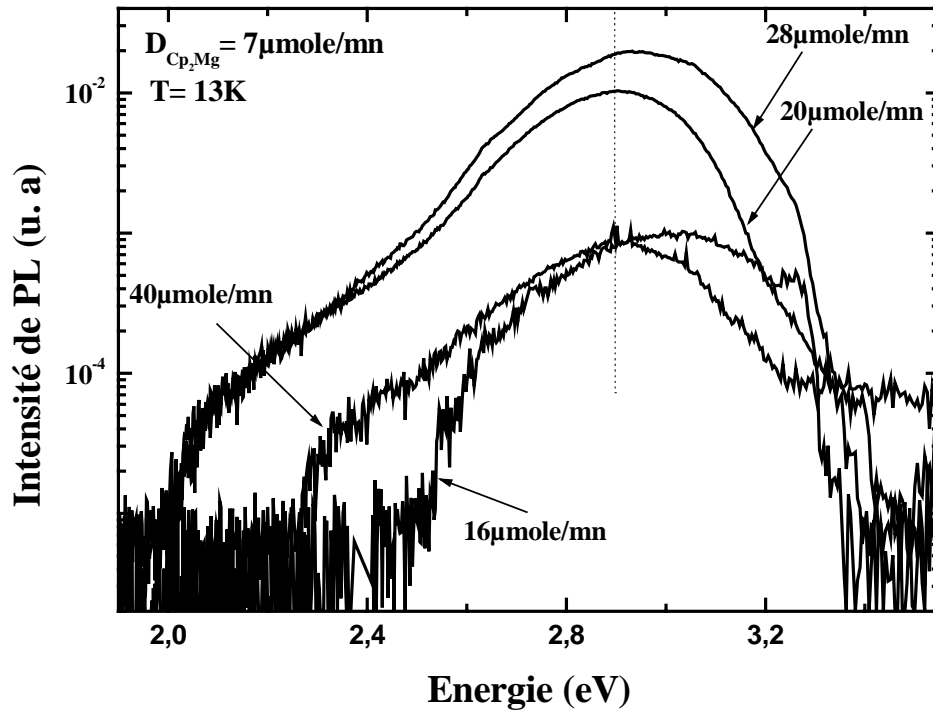


Figure 4.17 – Evolution de la luminescence à 13K des couches de GaN:Mg en fonction du débit de TMG (de 40 à 16 $\mu\text{mole/mn}$) avec flux constant de Cp_2Mg (7 $\mu\text{mole/mn}$).

4.5.2 Débit de Cp_2Mg variable

Dans cette partie, nous avons caractérisé par PL à 13K les couches de GaN:Mg avec différents débits de Cp_2Mg (de 2,8 à 8 $\mu\text{mole/mn}$) et 20 $\mu\text{mole/mn}$ de TMG.

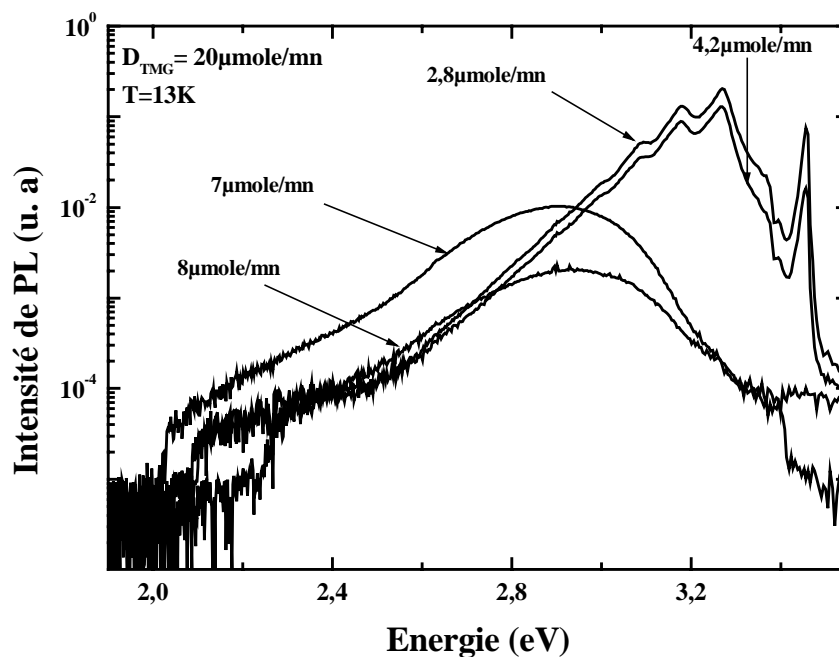


Figure 4.18 – Spectres de PL à 13K des couches de GaN:Mg en fonction du débit de Cp_2Mg (de 2,8 à 8 $\mu\text{mole/mn}$) avec flux constant de TMG (20 $\mu\text{mole/mn}$).

Nous avons remarqué que pour les faibles débits de Cp_2Mg ($2,8$ et $4,2\mu\text{mole/mn}$) le spectre de PL est dominé par un bord de bande associé à un exciton lié à un accepteur neutre I_1 ($3,462\text{eV}$) et une bande $D^\circ A^\circ$ ($3,27\text{eV}$). Tandis que, ces bandes ont disparu pour les forts débits de Cp_2Mg (7 et $8\mu\text{mole/mn}$) et la BB apparaît. Son intensité est devenue plus faible avec $8\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg . Ce dernier débit est très fort et par la suite la couche s'est dégradée (confirmé par AFM). Dalmasso [8] a obtenu une diminution de l'intensité de la BB avec le fort dopage dans des couches de GaN:Mg élaborées par EPVOM. Cela confirme l'observation faite en 4.5.1 : une plus grande incorporation de Mg conduit à une forte intensité de la bande bleue. Donc, nous préférons choisir le débit $7\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg , qui semble le meilleur de ceux que nous avons étudié.

4.5.3 Energie d'ionisation de l'accepteur Mg

Nous allons étudier l'énergie d'activation associé à la raie $D^\circ A^\circ$ et discutons de son lien avec Mg. Nous avons fait l'étude de PL en température pour la couche GaN faiblement dopée Mg ($2,8\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg et $20\mu\text{mole/mn}$ de TMG). Nous avons utilisé 21mW comme puissance d'excitation.

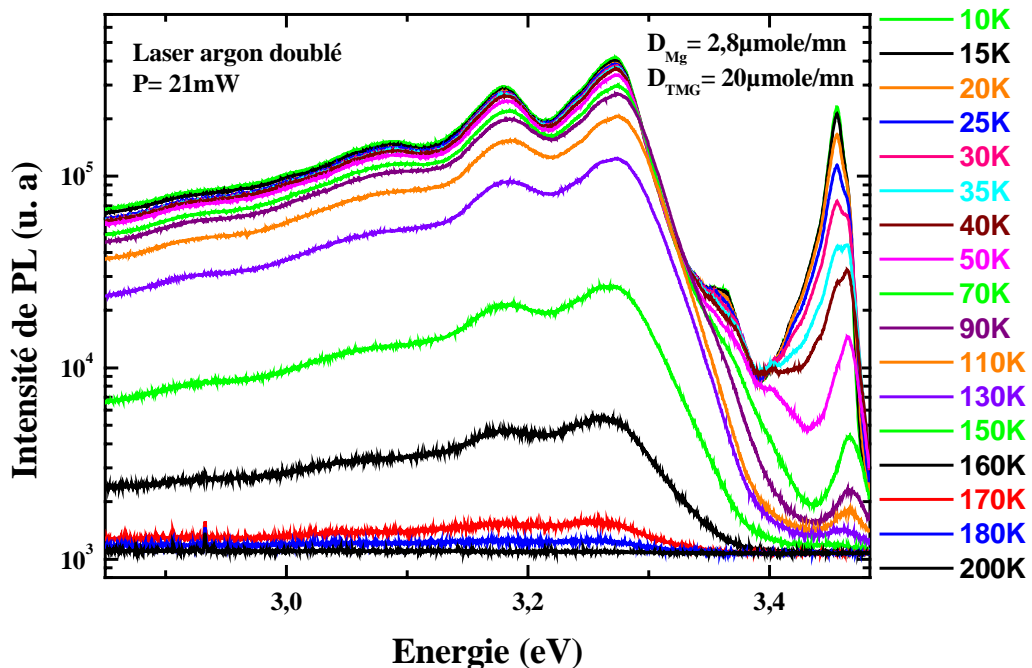


Figure 4.19 – Spectres de PL en fonction de la température (de 10 à 200K) pour une couche de GaN:Mg élaborée avec un débit de Cp_2Mg de $2,8\mu\text{mole/mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole/mn}$.

La figure 4.19 montre l'évolution des spectres de PL en fonction de la température (de 10 à 200K). Nous avons observé un faible décalage de la bande $D^\circ A^\circ$ vers les basses énergies avec la température. L'évolution de sa position énergétique en fonction de la

température est tracée dans la figure 4.20. Nous observons un décalage vers le rouge. Ce comportement est en bon accord avec un des résultats de Reshchikov [25]. Il peut être expliqué par la diminution de la bande interdite E_g en fonction de la température (courbe théorique de Varshni [26] tracée avec des carrés vides dans la figure 4.20).

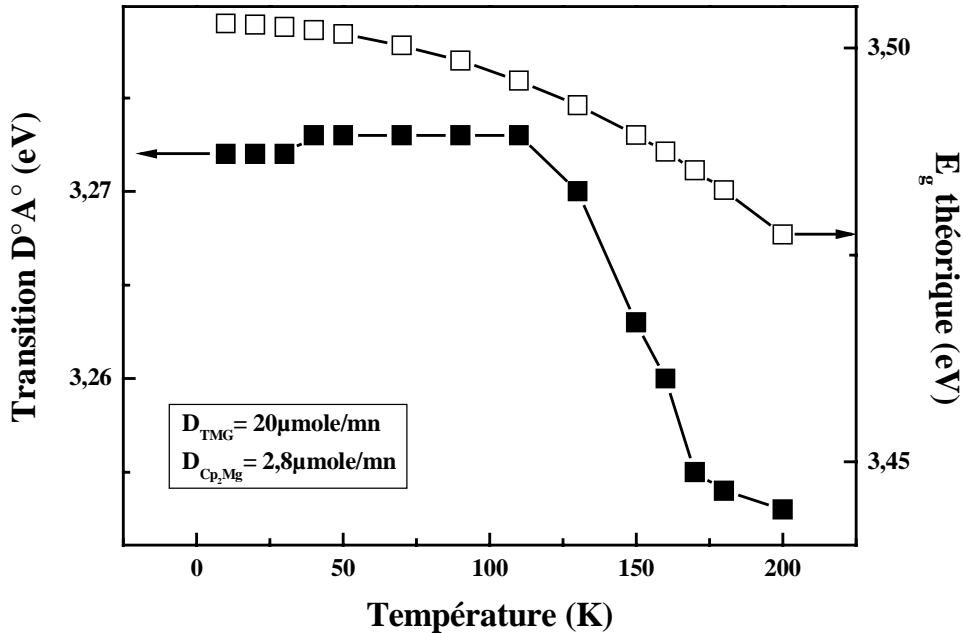


Figure 4.20 – Evolution de la position de la bande $D^\circ A^\circ$ expérimentale (carrés pleins) et du gap théorique (carrés vides) en fonction de la température pour une couche de GaN faiblement dopée Mg ($2,8 \mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg).

L'intensité intégrée de cette bande en fonction de l'inverse de la température est tracée dans la figure 4.21. Le trait continu représente l'ajustement des points expérimentaux (carrés pleins). Dans le cas de plusieurs processus non radiatifs, l'extinction thermique de la transition $D^\circ A^\circ$ peut être ajustée dans le diagramme d'Arrhenius par la relation suivante [8] :

$$I = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp\left(-\frac{E_{A1}}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_{A2}}{k_B T}\right)} \quad (4.7)$$

E_{A_i} : représente l'énergie d'activation du ième processus non radiatif.

Le meilleur ajustement de $D^\circ A^\circ$ est obtenu avec une énergie d'activation autour de 188meV. Cette valeur correspond aux énergies d'ionisation déjà citées dans la littérature [27, 28]. Leroux et *al.* [22] ont aussi fait l'ajustement avec une seule énergie et ils ont obtenu une valeur de 190meV. Cette énergie pourrait être la profondeur thermique de l'accepteur Mg mais il faut noter que l'évolution en température du pic 3,27eV est également vu pour les couches GaN NID [8, 22]. Le niveau donneur peut être lié au silicium résiduel. Cependant, la concentration résiduelle élevée en oxygène permet de lier aussi ce niveau donneur à l'oxygène [29].

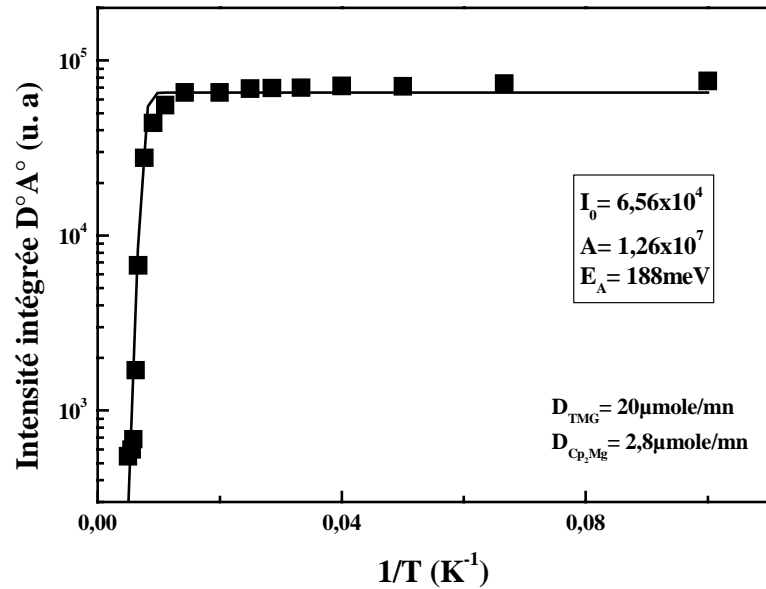


Figure 4.21 – Evolution de l'intensité intégrée de la bande $D^{\circ}A^{\circ}$ en fonction de l'inverse de la température pour la couche GaN faiblement dopée Mg.

La figure 4.19 montre la présence dans le bord de bande de deux pics associés à l'exciton lié à un accepteur et à l'exciton libre A. Pour les faibles températures, I_1 est dominant et au delà de 60K l'exciton libre A persiste pour s'écraser carrément à 150K. L'intensité intégrée du bord de bande est représentée dans la figure 4.22.

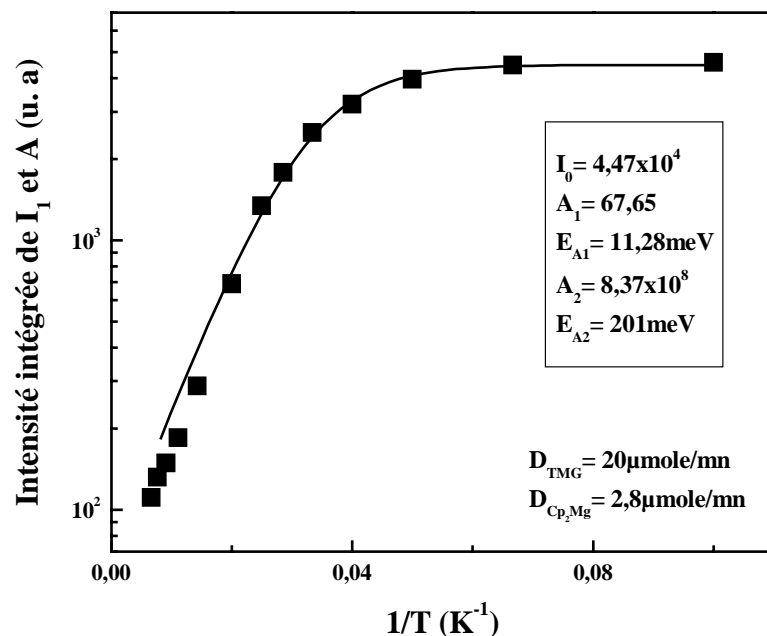


Figure 4.22 – Evolution de l'intensité intégrée du bord de bande (I_1 et A) en fonction de l'inverse de la température pour la couche GaN faiblement dopée Mg.

Nous avons utilisé l'équation 4.7 pour avoir un bon ajustement avec deux énergies : la première ($E_{A1} = 11,2 \text{ meV}$) correspond à l'énergie de localisation de l'exciton sur l'ac-

cepteur et la deuxième ($E_{A_2} = 201\text{meV}$) pourrait être associée à l'énergie d'ionisation du Mg. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Leroux et *al.* [22].

4.5.4 Etude en puissance d'excitation

Nous avons fait l'étude en puissance pour deux couches de GaN:Mg, dopées avec deux débits de Mg différents, à 13K et avec une puissance d'excitation initiale, I_0 , égale à 15mW. La figure 4.23 montre l'évolution des spectres de PL de la couche de GaN:Mg avec un débit de Cp_2Mg de $4,2\mu\text{mole/mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole/mn}$ en fonction de la densité d'excitation (de I_0 à $I_0/1000$). Nous remarquons que la bande $D^\circ A^\circ$ n'a pas subi un net décalage. Kaufmann et *al.* [20] ont attribué cette transition à un processus de recombinaison entre un électron libre de la bande de conduction et le Mg neutre ($e\text{Mg}^\circ$). Ce faible décalage est aussi observé par Reshchikov et *al.* [30] pour une de leurs études en puissance pour une couche de GaN faiblement dopée Mg. Ces auteurs n'ont obtenu qu'un décalage de 10meV pour une variation de 5 décades de l'intensité d'excitation du laser.

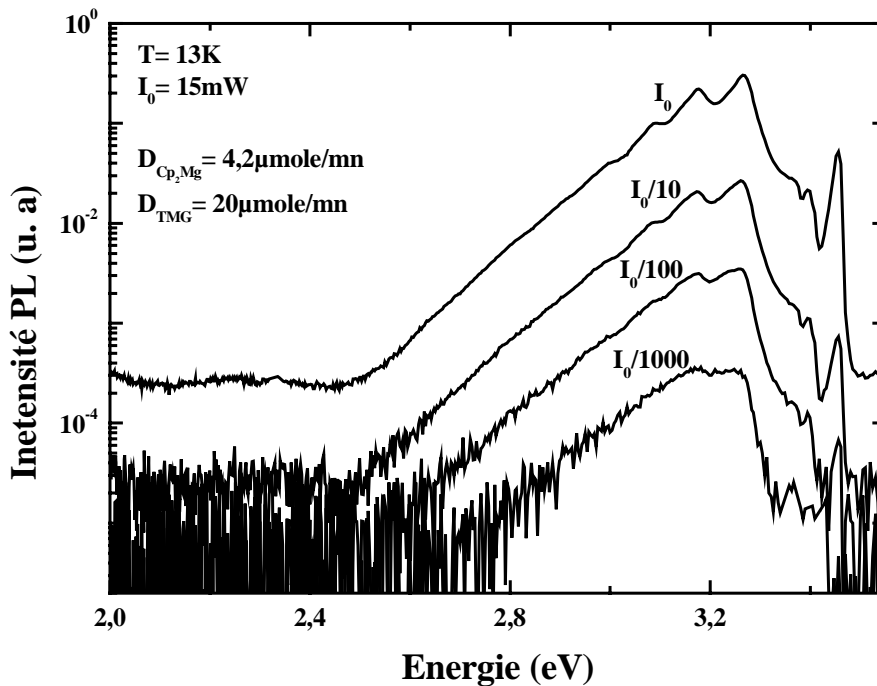


Figure 4.23 – Evolution des spectres de PL de la couche GaN:Mg avec un débit de Cp_2Mg de $4,2\mu\text{mole/mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole/mn}$ en fonction de la densité d'excitation variant de I_0 à $I_0/1000$.

Nous reportons dans la figure 4.24 les spectres de PL avec différentes densités d'excitation pour la seconde couche de GaN dopée Mg et élaborée avec un débit plus élevé de Cp_2Mg ($7\mu\text{mole/mn}$) et un débit de TMG de $20\mu\text{mole/mn}$. Pour cet échantillon, la quantité de magnésium incorporé est suffisamment grande pour que la bande bleue apparaisse (tandis que $D^\circ A^\circ$ est disparue). La figure 4.25 montre l'évolution

de l'intensité de la bande bleue (I_{BB}) en fonction de l'intensité d'excitation (I_{exc}). Nous obtenons une variation significative et linéaire de I_{BB} avec I_{exc} . Li et *al.* [31] qui ont étudié l'effet de la densité d'excitation sur la bande bleue dans une couche de GaN non intentionnellement dopé, ont établi une variation sublinéaire de l'intensité de la bande bleue ($I_{BB} \propto I_{exc}^{1,3}$). Cette différence de variation est due à la différence de la nature de l'émission de la bande bleue dans les deux cas : Les échantillons de Li et *al.* [31] sont NID tandis que la BB de notre échantillon est associée à la probable présence des petits domaines d'inversion pyramidaux induit par Mg (comme cité plus haut).

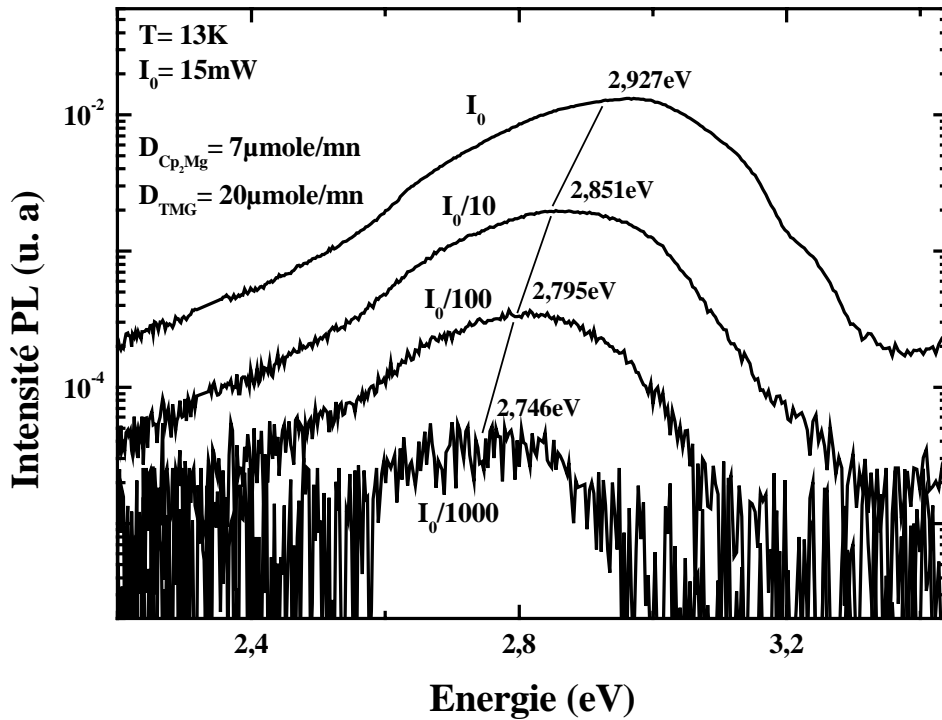


Figure 4.24 – Evolution des spectres de PL de la couche GaN:Mg avec un débit de Cp_2Mg de $7\mu\text{mole/mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole/mn}$ en fonction de la densité d'excitation variant de I_0 à $I_0/1000$.

Nous observons aussi un décalage vers le violet remarquable à la position énergétique de la bande bleue. Ce décalage est de l'ordre de 200meV (de 2,927 à 2,746eV) par trois décades de puissance d'excitation. Ce même comportement est observé par Vennégues et *al.* [21, 32]. Plusieurs groupes de recherche ont expliqué le décalage de la bande bleue à l'ambiante avec la densité d'excitation à un comportement typique d'une paire donneur accepteur [20, 21, 25]. Dans GaAs, le décalage vers le bleu est expliqué par le modèle de fluctuation du potentiel dû à la variation locale dans la distribution des impuretés chargées ou neutres [33, 34]. En plus, Liu et *al.* [35] ont expliqué le décalage de la bande bleue vers les hautes énergies par l'élargissement des bandes avec la plus grande concentration de Mg. Nous attribuons cette transition au Mg comme accepteur ayant une énergie de l'ordre de 200meV au dessus de la bande de valence et à un

donneur profond. L'énergie de ce donneur varie entre 380meV et 430meV au dessous de la bande de conduction [20, 36].

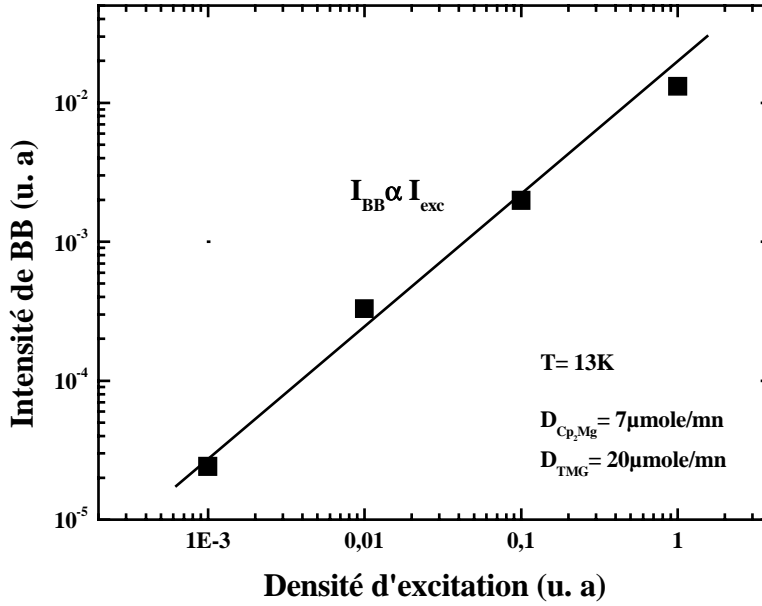


Figure 4.25 – Evolution des spectres de PL de la couche GaN:Mg avec un débit de Cp_2Mg de $7\mu\text{mole/mn}$ et un débit de TMG de $20\mu\text{mole/mn}$ en fonction de la densité d'excitation variant de I_0 à $I_0/1000$.

4.6 Conclusion

Dans cette étude, l'élaboration de couches de GaN dopées de type p par EPVOM en utilisant le magnésium comme dopant a été effectuée d'une façon systématique. Nous avons fait varier trois paramètres de croissance : le débit de TMG, le débit de Cp_2Mg et la température de croissance. L'incorporation du Mg dans GaN est confirmée par les mesures de SIMS. Elle augmente lorsque le rapport $[Cp_2Mg]/[TMG]$ augmente et/ou la température de croissance diminue. Nous avons remarqué une réduction de la vitesse de croissance et une dégradation de l'état de surface (AFM) avec le fort dopage. De plus, nous avons déduit l'équation de diffusion de Mg avec la température de croissance suivant la loi $D = 2,8 \times 10^{-7} \exp(-\frac{1,9}{kT})$. Nous avons conclu que le Mg subit un mécanisme de diffusion substitutionnel.

Les mesures d'effet Hall ont montré que la meilleure couche de GaN:Mg possède une concentration de trous de $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et une mobilité entre 2 et $5 \text{cm}^2/\text{V.s}$. De même, nous avons observé, par PL à basse température, la présence de la bande bleue, synonyme de la forte incorporation de Mg, qui se décale vers les basses énergies avec la densité d'excitation. Finalement, nous pouvons conclure à partir de ces caractérisations morphologiques, électriques et optiques que les débits $7\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg et $20\mu\text{mole/mn}$ de TMG donnent la meilleure couche de GaN:Mg.

Références

- [1] M. Lachab, D. H. Youn, R. S. Qhalid Fareed, T. Wang et S. Sakai : *Sol. Stat. Elec.*, 44:1669, (2000).
- [2] S. Nakamura, S. Pearton et G. Fasol : *The blue Laser Diode*. Springer, Berlin, (2000).
- [3] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramitsu et I. Akasaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28:2112, (1989).
- [4] S. Nakamura, M. Senoh et T. Mukai : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30:L1708, (1991).
- [5] T. Boufaden : *Etude de nitrure de gallium élaboré par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques*. Thèse de doctorat, Université de Tunis II, (1998).
- [6] S. Haffouz : *Croissance optimisée de GaN et $Al_xGa_{1-x}N$ pour l'élaboration de composants optoélectroniques*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis-Valbonne, (1999).
- [7] T. S. Jeong, C. J. Youn, M. S. Han, J. W. Yang et K. Y. Lim : *J. Cryst. Growth*, 259:267, (2003).
- [8] S. Dalmaso : *Mécanismes d'injection et de recombinaisons dans les diodes électroluminescentes à base de nitrures d'éléments III*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis-Valbonne, (2001).
- [9] L. T. Romano, M. Kneissl, J. E. Northrup, C. G. Van de Walle et D. W. Treat : *Appl. Phys. Lett.*, 79:2734, (2001).
- [10] G. C. Chi, C. H. Kuo, J. K. Sheu et C. J. Pan : *Mat. Sci. Eng. B*, 93:224, (2002).
- [11] H. Xing, D. S. Green, H. Yu, T. Mates, P. Kozodoy, S. Keller, S. P. Denbaars et U. K. Mishra : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42:50, (2003).
- [12] Y-L. Chang, M. Ludowise, D. Lefforge et B. Perez : *Appl. Phys. Lett.*, 74:688, (1999).
- [13] A. J. Ptak, T. H. Myers, L. T. Romano, C. G. Van de Walle et J. E. Northrup : *Appl. Phys. Lett.*, 78:285, (2001).
- [14] A. Bchetnia, M. Souissi, A. Rebey et B. El Jani : *J. Cryst. Growth*, 270:376, (2004).
- [15] K. L. Kavanagh, J. W. Mayer, C. W. Magee, J. Sheets, J. Tong et J. M. Woodall : *Appl. Phys. Lett.*, 47:1208, (1985).
- [16] C. J. Pan et G. C. Chi : *Sol. Stat. Electron.*, 43:621, (1999).
- [17] G. Namkoong, W. A. Doolittle et A. S. Brown : *Appl. Phys. Lett.*, 77:4386, (2000).
- [18] K. Harafuji et K. Kawamura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44:6495, (2005).
- [19] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramitsu et I. Akasaki : *J. Electrochem. Soc.*, 137:1639, (1990).

- [20] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic et P. Schlotter : *Appl. Phys. Lett.*, 72:1326, (1998).
- [21] L. Eckey, U. Von Gfug, J. Holst, A. Hoffmann, A. Kaschner, H. Siegle, C. Thomsen, B. Schineller, K. Heime, M. Heuken, O. Schön et R. Beccard : *J. Appl. Phys.*, 84:5828, (1998).
- [22] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond et J. Massies : *J. Appl. Phys.*, 86:3721, (1999).
- [23] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler et M. Maier : *Phys. Rev. B*, 62:10867, (2000).
- [24] P. Vennéguès, M. Leroux, S. Dalmaso, M. Benaissa, P. De Mierry, P. Lorenzin, B. Damilano, B. Beaumont, J. Massies et P. Gibart : *Phys. Rev. B*, 68:235214, (2003).
- [25] M. A. Reshchikov, G. C. Yi et B. W. Wessels : *Phys. Rev. B*, 59:13176, (1999).
- [26] B. Monemar : *Phys. Rev. B*, 10:676, (1974).
- [27] T. Hashimoto, M. Yuri, M. Ishida, Y. Terakoshi, O. Imafuji, T. Sugino et K. Itoh : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:6605, (1999).
- [28] F. B. Naranjo, E. Calleja, Z. Bougrioua, A. Trampert, X. Kong et K. H. Ploog : *J. Cryst. Growth*, 270:542, (2004).
- [29] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjea, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennegues, J. Massies et P. Gibart : *Mat. Sci. Eng. B*, 50:97, (1997).
- [30] M. A. Reshchikov, F. Shahedipour, R. Y. Korotko, B. W. Wessels et M. P. Ulmer : *J. Appl. Phys.*, 87:3351, (2000).
- [31] S. Li, F. Jiang, G. Fan, L. Wang, C. Xiong, X. Peng et H. Mo : *J. Luminescence*, 106:219, (2004).
- [32] P. Vennéguès, M. Benaissa, S. Dalmaso, M. Leroux, E. Feltin, P. De Mierry, B. Beaumont, B. Damilano, N. Grandjean et P. Gibart : *Mat. Sci. Eng. B*, 93:224, (2002).
- [33] B. I. Shklovskii et A. L. Efros : *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer, Berlin, (1984).
- [34] P. W. Yu : *J. Appl. Phys.*, 48:5043, (1977).
- [35] S. S. Liu, T. R. Cass et D. A. Stevenson : *J. Electron. Mat.*, 6:237, (1997).
- [36] K. S. Ramaiah, Y. K. Su, S. J. Chang, F. S. Juang et C. H. Chen : *J. Cryst. Growth*, 220:405, (2000).

Chapitre 5

Diodes électroluminescentes à base de GaN

5.1 Introduction

Les premières diodes électroluminescentes bleues à base des nitrures ont été réalisées en 1992 [1, 2]. Dans le cas des diodes électroluminescentes réalisées à partir de nitrures de gallium, les couches d'injections sont constituées de GaN dopé silicium (GaN:Si) pour la couche de type n et de GaN dopé magnésium (GaN:Mg) pour la couche de type p [3]. Les puits quantiques InGaN dont l'énergie de la bande interdite définit la longueur de l'émission de la diode, sont utilisés afin d'améliorer le rendement optique [1–3]. Dans le chapitre précédent, nous avons étudié d'une façon systématique le dopage Mg dans GaN. Dans la première partie du présent chapitre, nous allons commencer par le dopage Si dans GaN. Puis, nous présentons les diodes électroluminescentes élaborées en deuxième partie. La croissance de ces couches a été réalisée dans notre laboratoire. Pour pouvoir analyser nos résultats, nous avons caractérisé nos couches de GaN:Si par les techniques in-situ : la réflectométrie et ex-situ : l'effet Hall, la photoluminescence à basse température, la microscopie à force atomique et la diffraction des rayons X. Nous avons utilisé l'électroluminescence (EL) à l'ambiante pour caractériser nos diodes électroluminescentes.

5.2 Dopage Silicium

Dans cette étude, le monosilane (SiH_4) dilué à la concentration de 500ppm dans l'hydrogène a été employé comme source de Si, dopant de type n . Nous avons commencé un premier essai de dopage Si dans un réacteur horizontal avec un tampon AlN. Nous avons montré que le dopage silicium améliore la qualité de la couche. Au-delà d'un débit critique de SiH_4 de 0,1cc/mn, elle se détériore [4, 5]. Les mesures d'effet Hall ont donné des concentrations d'électrons de l'ordre de $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Après avoir construit un nouveau bâti avec un nouveau réacteur vertical, nous avons élaboré des couches de GaN ayant une concentration résiduelle plus faible, de $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Ce résultat,

nous a permis d'accéder à une plus large gamme de densité n en dopant au silicium à différents niveaux. Les débits de SiH_4 utilisés varient entre 0 et 1,5cc/mn. Nous avons utilisé un système de double dilution pour obtenir ces faibles débits. Nous avons travaillé avec un débit total de 6l/mn (N_2 , NH_3 : 4l/mn, 2l/mn). Toutes les couches de GaN:Si sur un tampon GaN (25nm) ont été élaborées à une température de 1080°C et avec un rapport V/III de 2238 en utilisant le mode de croissance 2D [6]. Vu que nos couches GaN avec traitement Si/N sont à l'état de l'art [7, 8] c'est à dire de bonne qualité cristalline, nous avons pensé à réaliser le dopage Si en utilisant ce procédé de croissance sous un mélange de N_2 , H_2 et NH_3 (2l/mn, 2l/mn, 3l/mn). Pour la fabrication des diodes électroluminescentes, une concentration d'électrons de 1 à $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ dans la couche n est satisfaisante. Haffouz [9] a élaboré des DELs avec un dopage Si de $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Par contre, récemment plusieurs groupes utilisent pour la fabrication des DELs des couches de GaN:Si ayant une concentration d'électrons de 4 à $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ [10–13]. Dans cette partie, nous étudions des couches de GaN:Si élaborées à pression atmosphérique avec traitement Si/N dans notre réacteur vertical. Nous analysons l'effet de la durée de coalescence en variant le temps d'envoi du TMG marquant le début de la croissance de la couche GaN à haute température. Nous examinons également l'effet de la température de croissance.

5.2.1 Effet d'envoi de TMG

Pour l'étude de l'effet d'envoi de TMG, nous avons élaboré des couches de GaN:Si à 1130°C avec un débit fixe de silane de 0,05cc/mn. Le seul paramètre variable est le temps d'envoi de TMG pour la croissance de la couche GaN à haute température. Chaque couche comporte entre 1 et $1,5 \mu\text{m}$ de matériau NID, le dopage Si étant réalisé sur le reste de l'épaisseur. La figure 5.1 montre l'évolution des courbes de réflectivité en fonction du temps de croissance de ces couches de GaN dopé Si avec différentes durées d'envoi de TMG (D_E) dans la couche GaN à haute température. Ces couches ont une épaisseur autour de $2,5 \mu\text{m}$ et une vitesse de croissance de l'ordre de $2,7 \mu\text{m/h}$, valeurs déduites des courbes. L'état de surface de ces couches est acceptable. En effet, avec ce débit de silane la valeur moyenne des courbes de réflectivité dans la zone stable est constante, synonyme de la non rugosité. Nous avons observé aussi que le temps de coalescence augmente avec la durée d'envoi de TMG. Ceci peut influencer sur la densité de dislocations [14–21].

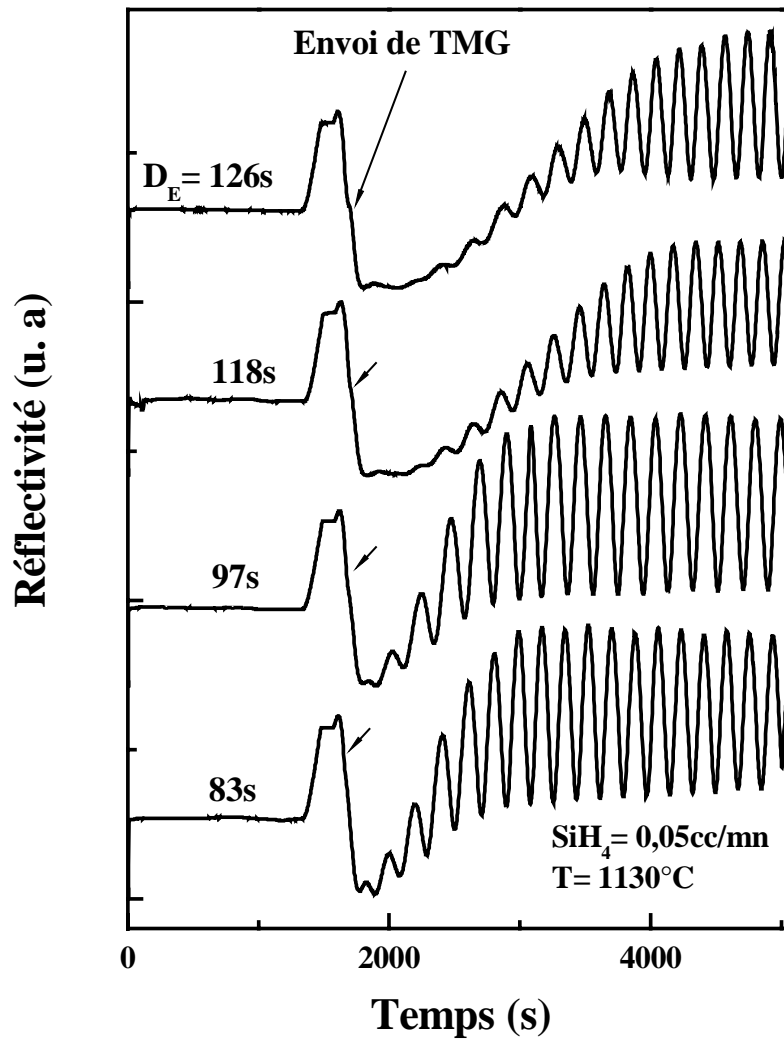


Figure 5.1 – Variation des courbes de réflectivité en fonction du temps pour différentes durées d'envoi de TMG (D_E : 83s, 97s, 118s et 126s).

| D_E (s) | n ($\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) | μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) |
|-----------|---|------------------------------------|
| 83 | 3,4 | 207 |
| 97 | 3 | 214 |
| 118 | 4,2 | 166 |
| 126 | 6,9 | 160 |

Tableau 5.1 – Résultat d'effet hall à 300K des couches de GaN:Si avec différentes durées d'envoi de TMG.

Nous avons caractérisé ces couches par effet Hall à l'ambiante en utilisant le modèle à deux couches. Nous avons remarqué que l'envoi de TMG a un effet sur les propriétés électriques. Le tableau 5.1 résume les mesures d'effet Hall de ces couches. Nous avons remarqué que pour des longues durées d'envoi la concentration des électrons augmente tandis que la mobilité diminue. La contribution de la zone NID est différente. En

effet, le résiduel augmente avec le temps de recouvrement d'où la concentration totale (n_{NID+Si}) augmente et la mobilité diminue. Nous avons caractérisé les deux couches extrêmes (83s (A) et 126s (B)) par microscopie à force atomique. La figure 5.2 montre les images des couches (A) et (B) sur une surface de $4\mu\text{m}^2$. La rugosité de surface de la couche (A) est de 0,40nm, valeur un peu plus grande que celle obtenue dans la couche (B) (0,33nm). Nous avons observé que la densité de dislocations n'est pas la même dans les deux couches. En effet, elle est de $1,1\times 10^9\text{cm}^{-2}$ pour la couche (A), tandis qu'elle est de $6\times 10^8\text{cm}^{-2}$ pour la couche (B). Ce paramètre est donc intéressant pour la fabrication des diodes électroluminescentes vue que la densité de dislocations peut avoir une influence importante sur le rendement radiatif des DELs. Koleske *et al.* [14], en variant la quantité de NH_3 , ont observé une augmentation de la puissance de sortie de la DEL lorsque le temps de recouvrement augmente.

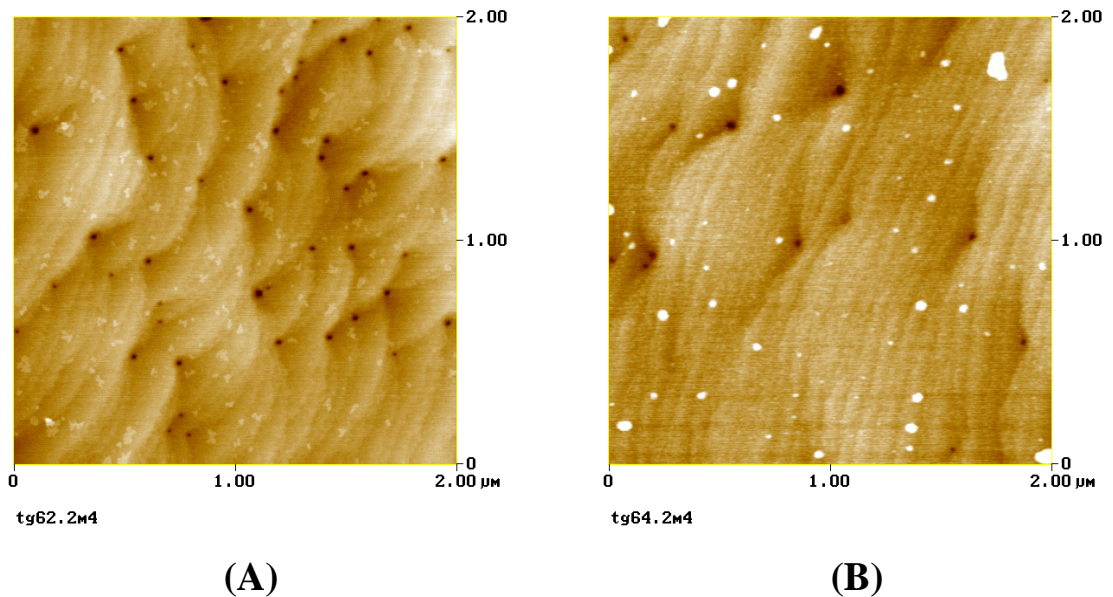


Figure 5.2 – Images AFM pour deux durées d'envoi de TMG ; (A) : 83s et (B) : 126s.

Par la suite, nous avons caractérisé au CRHEA trois couches (83s, 97s et 126s) par photoluminescence à 13K avec un laser argon doublé en fréquence ayant une puissance d'excitation de 8mW. La figure 5.3 montre les spectres de PL de ces couches. Pour plus de clarté, les spectres sont décalés verticalement.

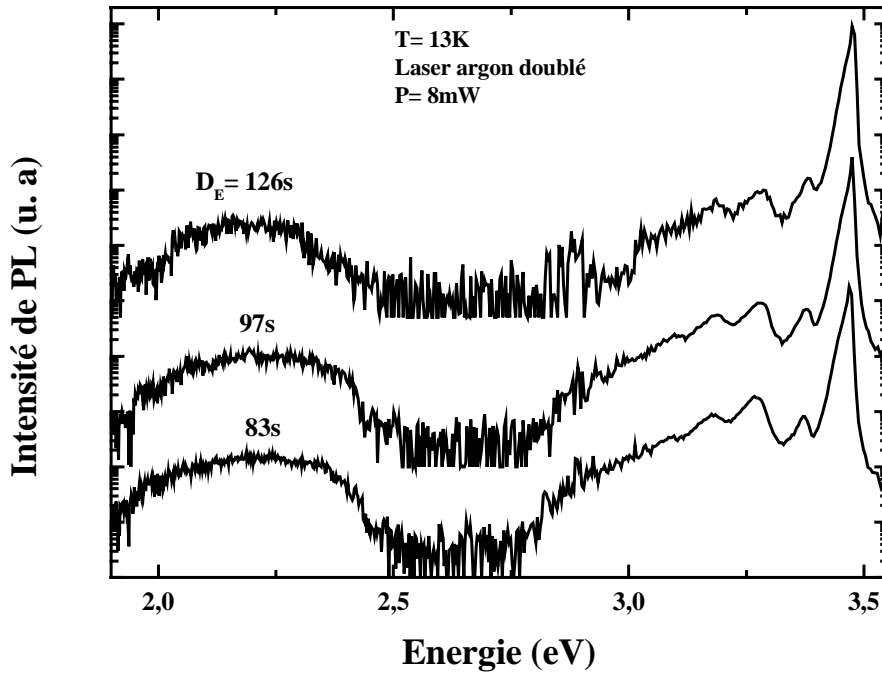


Figure 5.3 – Spectres de photoluminescence à 13K pour des couches de GaN:Si avec différentes durées d'envoi de TMG (83s, 97s et 126s).

Nous avons observé la présence de la bande donneur accepteur neutre ($D^{\circ}A^{\circ}$) et de la bande jaune (BJ). Le bord de bande (BE) est large à cause du dopage silicium.

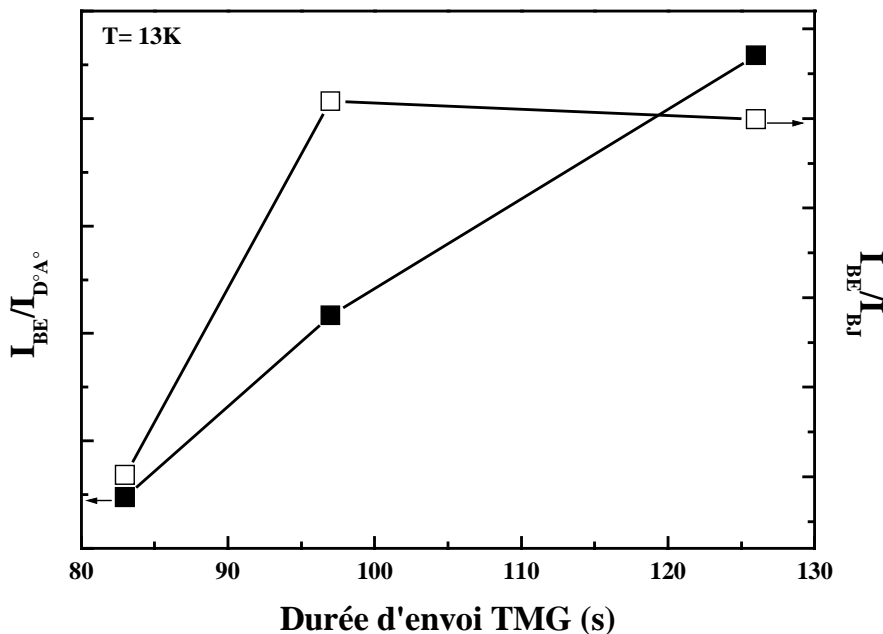


Figure 5.4 – Evolution du rapport de l'intensité intégrée du bord de bande (BE) sur celle de la bande donneur accepteur neutre ($D^{\circ}A^{\circ}$) et celle de la bande jaune (BJ) en fonction de la durée d'envoi de TMG (83s, 97s et 126s).

La figure 5.4 montre l'évolution du rapport de l'intensité intégrée du bord de bande sur celle de la bande donneur accepteur et celle de la bande jaune en fonction de la durée d'envoi de TMG. Nous avons remarqué que ces deux rapports augmentent avec la durée d'envoi. Ceci est dû surtout à l'augmentation de l'intensité du bord de bande, synonyme de l'amélioration de la qualité optique.

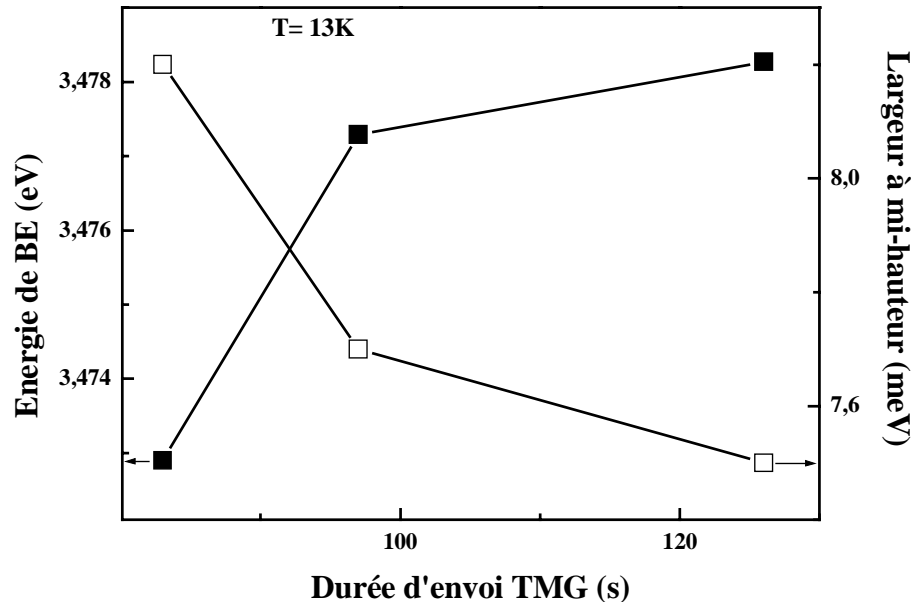


Figure 5.5 – Variation de l'énergie du bord de bande et de la largeur à mi-hauteur du bord de bande en fonction de la durée d'envoi de TMG (83s, 97s et 126s).

De plus, la largeur à mi-hauteur du bord de bande (figure 5.5) diminue avec la durée d'envoi. Ce dernier phénomène est en bonne corrélation avec les mesures d'AFM. En fait, la diminution de la densité de dislocations montre l'amélioration de la qualité structurale de la couche avec la durée d'envoi de TMG.

La figure 5.5 montre aussi un décalage de la position énergétique du bord de bande vers les hautes énergies avec la durée d'envoi de TMG. Ceci traduit la présence d'une contrainte biaxiale compressive de plus en plus élevée.

5.2.2 Effet de la température de croissance

Nous avons élaboré des couches de GaN:Si avec un débit de silane de 0,05cc/mn et une durée d'envoi de TMG de 83s en variant la température de croissance de 1090°C à 1150°C. Ces couches ont une épaisseur autour de 2,5 μ m. La figure 5.6 montre la variation des courbes de réflectivité en fonction du temps de croissance pour des couches de GaN:Si avec différentes températures de croissance (T : 1090°C, 1110°C, 1120°C, 1130°C et 1150°C).

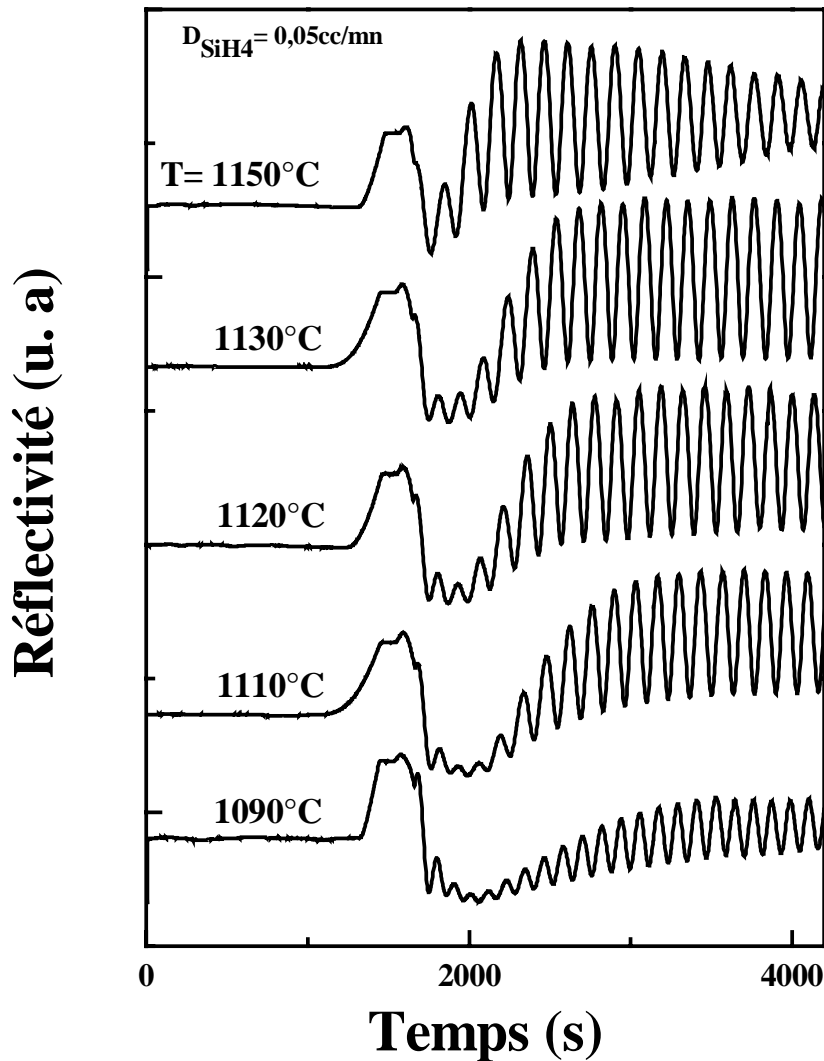


Figure 5.6 – Variation des courbes de réflectivité en fonction du temps pour des couches de GaN:Si avec différentes températures de croissance (T : 1090°C, 1110°C, 1120°C, 1130°C et 1150°C).

Nous remarquons que le contraste des oscillations de la courbe de réflectivité s'améliore avec la température et au-delà de 1130°C il se dégrade. Signalons que la valeur moyenne de la réflectivité de toutes les couches est restée constante. Nous avons aussi observé d'une part que le phénomène de coalescence est plus rapide lorsque la température augmente ce qui peut influencer la densité de dislocations et d'autre part que la vitesse de croissance diminue quand la température augmente (figure 5.7).

Kaluza et al. [22] ont aussi observé une diminution de la vitesse de croissance lorsque la température de croissance augmente. En effet, la vitesse passe de 1,4 à 0,9 $\mu\text{m}/\text{h}$ lorsque la température passe de 1080 à 1140°C. Dans notre cas, les vitesses de croissance (de 3,8 à 3,3 $\mu\text{m}/\text{h}$) sont plus élevées. Ceci peut être dû à la forte tension de vapeur de la source de gallium (TMG) qui est conservée à la température ambiante lors de l'élaboration de cette série d'échantillons.

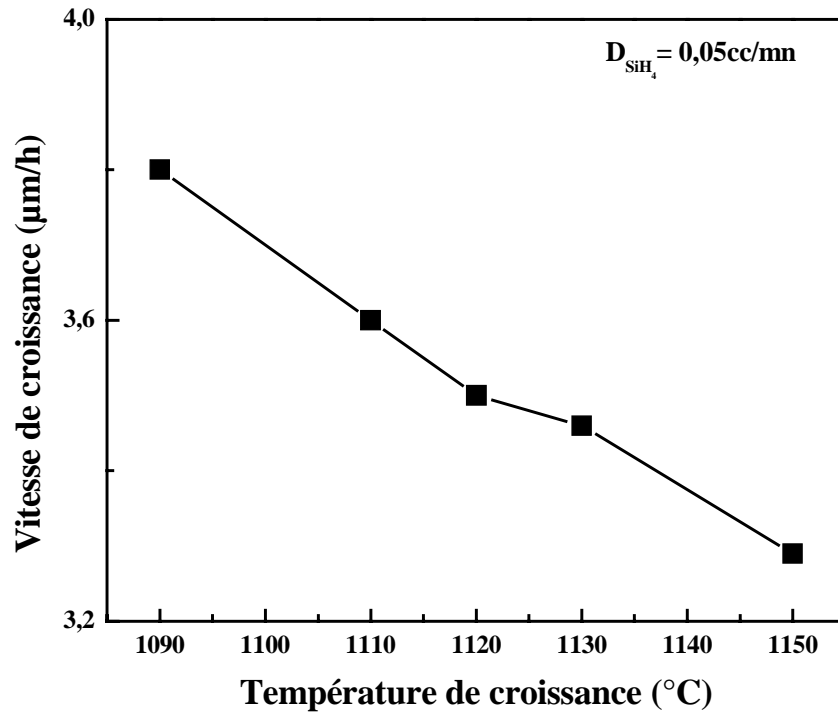


Figure 5.7 – Evolution de la vitesse de croissance pour des couches de GaN:Si, avec un débit de silane de 0,05cc/mn, en fonction de la température de croissance.

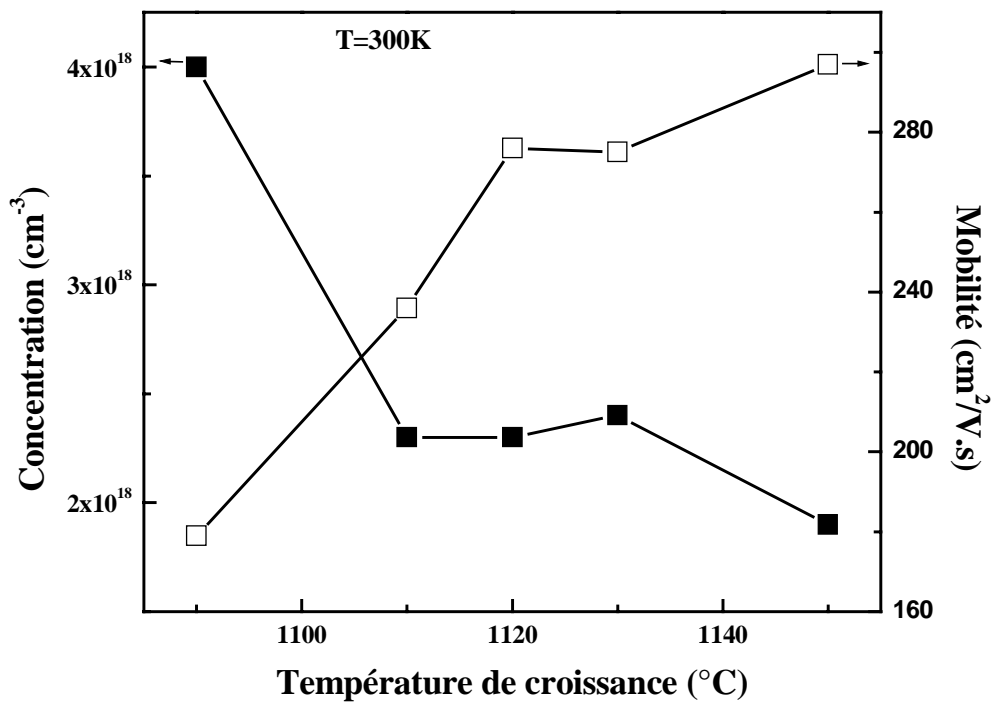


Figure 5.8 – Variation de la concentration et de la mobilité des électrons à 300K en fonction de la température de croissance pour des couches de GaN:Si avec un débit de silane de 0,05cc/mn.

Les mesures d'effet Hall à l'ambiante pour ces couches sont représentées dans la figure 5.8. Nous avons observé une légère diminution de la concentration des électrons et une augmentation plus nette de la mobilité lorsque la température augmente. Au-delà de 1120°C , les valeurs obtenues de la concentration et de la mobilité sont proches. Nous avons caractérisé quatre échantillons par AFM (figure 5.9). Les couches de GaN:Si choisies ont été élaborées avec une température de croissance (A) : 1090°C , (B) : 1110°C , (C) : 1130°C et (D) : 1150°C . Nous avons remarqué que les plus faibles densité de dislocations sont obtenues avec des températures entre 1110 et 1130°C (tableau 5.2), ce qui explique la nette amélioration de la mobilité des porteurs mais n'explique pas pourquoi la meilleure mobilité est celle de l'échantillon épitaxié à 1150°C .

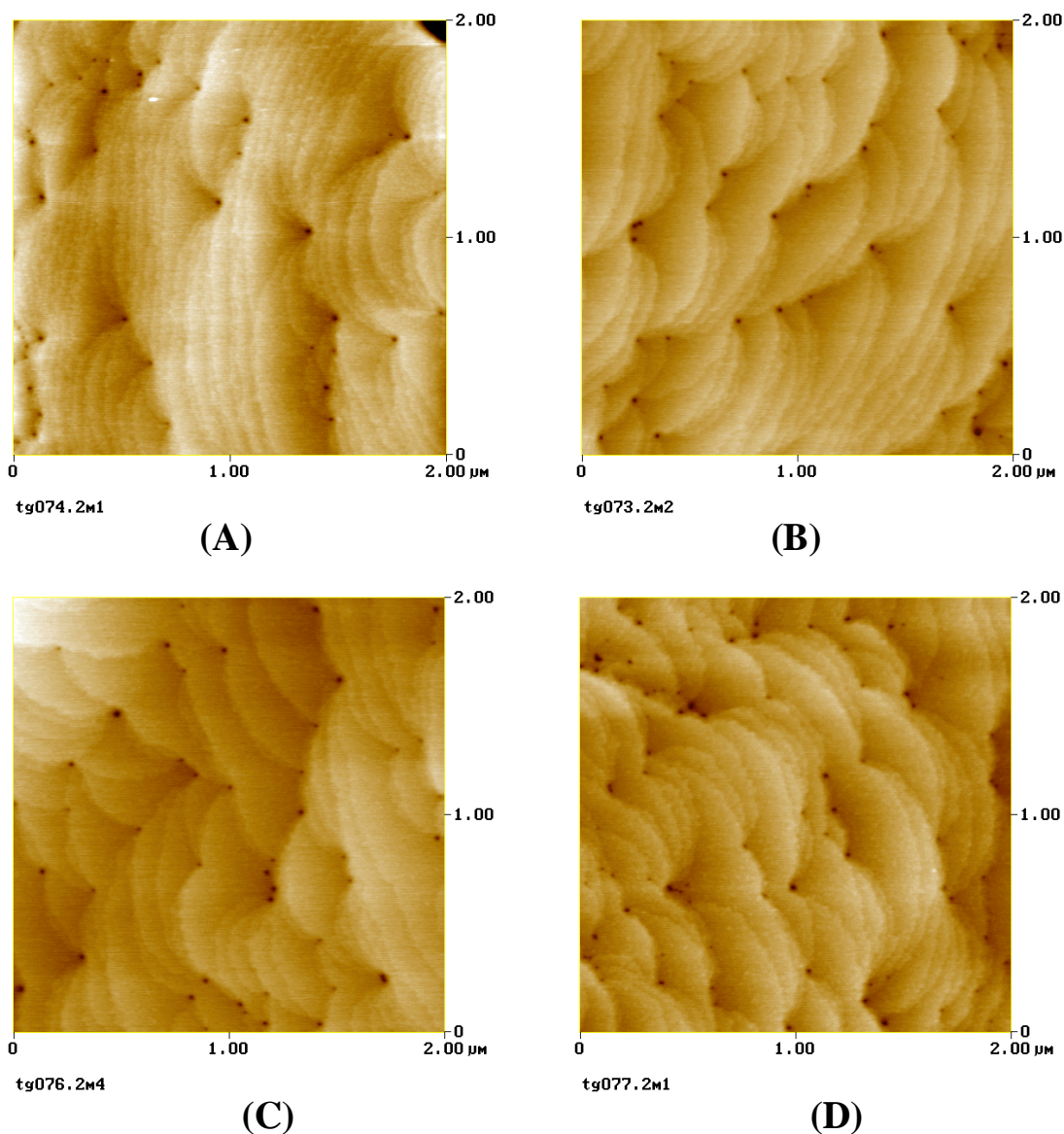


Figure 5.9 – Image AFM pour des couches de GaN:Si avec un débit de silane de $0,05\text{cc}/\text{mn}$ et différentes températures de croissance ; (A) : 1090°C , (B) : 1110°C , (C) : 1130°C et (D) : 1150°C .

| Température (°C) | Densité de dislocations ($\times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) | RMS (nm) |
|---------------------|--|-------------|
| 1090 | 1,3 | 0,76 |
| 1110 | 1,1 | 0,41 |
| 1130 | 1,1 | 0,44 |
| 1150 | 2,2 | 0,31 |

Tableau 5.2 – Résumé sur la densité de dislocations et le RMS pour différentes températures de croissance des couches de GaN:Si avec un débit de silane de 0,05cc/mn.

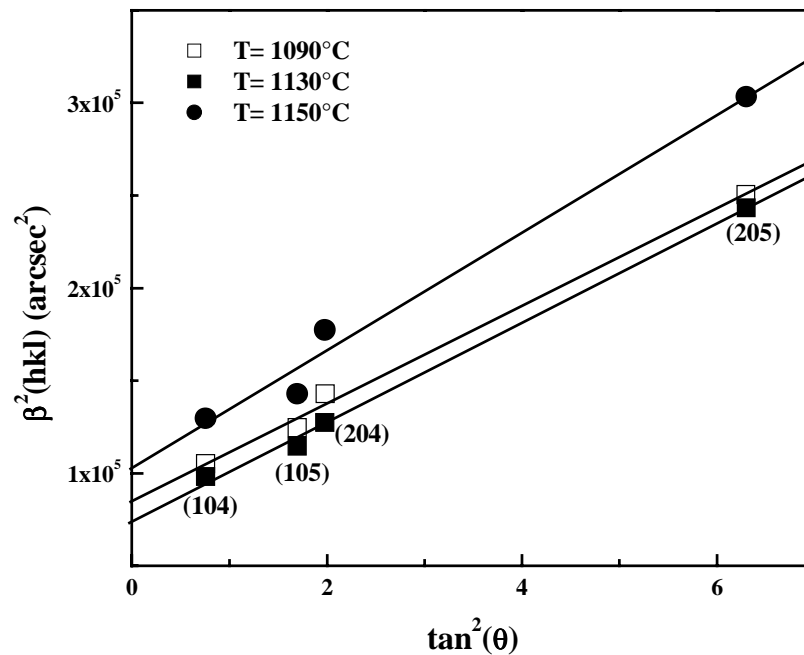


Figure 5.10 – Variation de $\beta^2(hkl)$ en fonction de $\tan^2 \theta$ des trois couches (1090°C (carrés vides), 1130°C (carrés pleins) et 1150°C (cercles pleins)).

Pour avoir une idée sur l'effet de la température de croissance sur la qualité structurale des couches de GaN:Si, les trois échantillons (1090°C, 1130°C et 1150°C) ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DDX). En utilisant l'équation (3.4) du chapitre 3, nous avons présenté la variation de $\beta^2(hkl)$ des raies asymétriques en fonction de $\tan^2 \theta$ dans la figure 5.10. La densité de dislocations vis et coin sont respectivement déduites de l'ajustement des largeurs à mi-hauteur des réflexions symétriques et asymétriques en utilisant l'équation (3.2). Leur variation en fonction de la température de croissance est résumée dans le tableau 5.3. Ces mesures de DDX ont montré aussi comme les mesures AFM que la température 1130°C donne la plus faible densité de dislocations coin ou vis, donc cette température semble être la plus adéquate.

| Echantillon | Température (°C) | D_{vis} ($\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) | D_{coin} ($\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) |
|-------------|---------------------|--|---|
| TG05074 | 1090 | 1,73 | 4,51 |
| TG05076 | 1130 | 1,65 | 3,92 |
| TG05077 | 1150 | 1,90 | 5,45 |

Tableau 5.3 – Densités de dislocations vis et coin pour différentes températures de croissance de GaN:Si (1090° C, 1130° C et 1150° C).

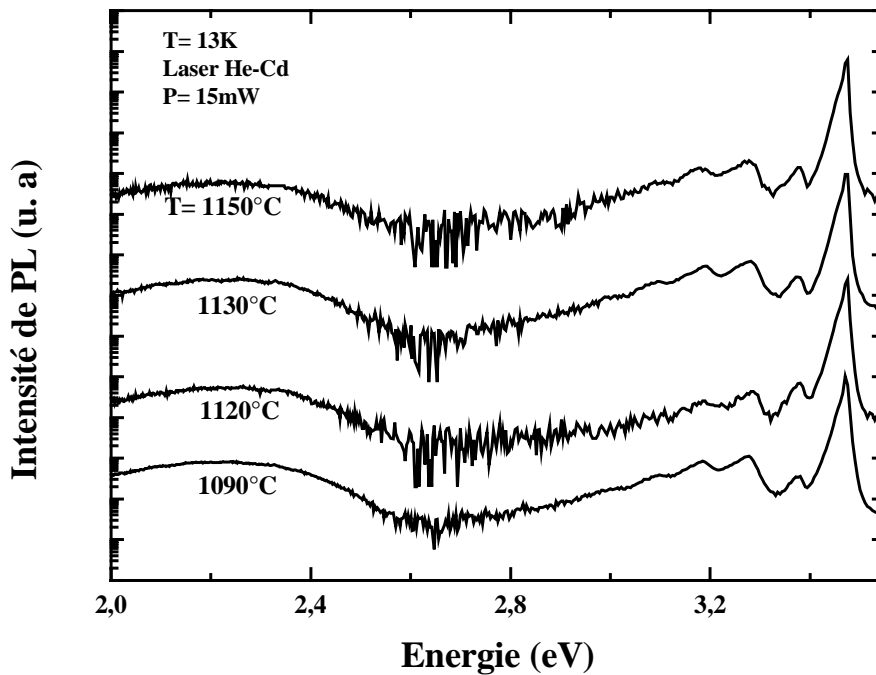


Figure 5.11 – Spectres de PL à 13K pour des couches de GaN:Si avec un débit de silane de 0,05cc/mn et différentes températures de croissance (T : 1090° C, 1120° C, 1130° C et 1150° C).

Nous avons caractérisé quatre couches de GaN:Si par PL à 13K avec un laser HeCd ayant une puissance d'excitation de 15mW. La figure 5.11 montre les spectres de PL de ces couches avec différentes températures de croissance (1090°C, 1120°C, 1130°C et 1150°C). Nous avons tracé la variation de l'intensité du bord de bande et de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température de croissance (figure 5.12). La couche épitaxiée à 1130°C montre une meilleure intensité et une faible largeur à mi-hauteur du bord de bande. A cette température, un état morphologique, électrique et optique satisfaisant ont été obtenus. Bougrioua et *al.* [23] ont reporté que la gamme de température optimale pour un meilleur contrôle de dopage de type n avec le silicium est entre 1100 et 1125°C.

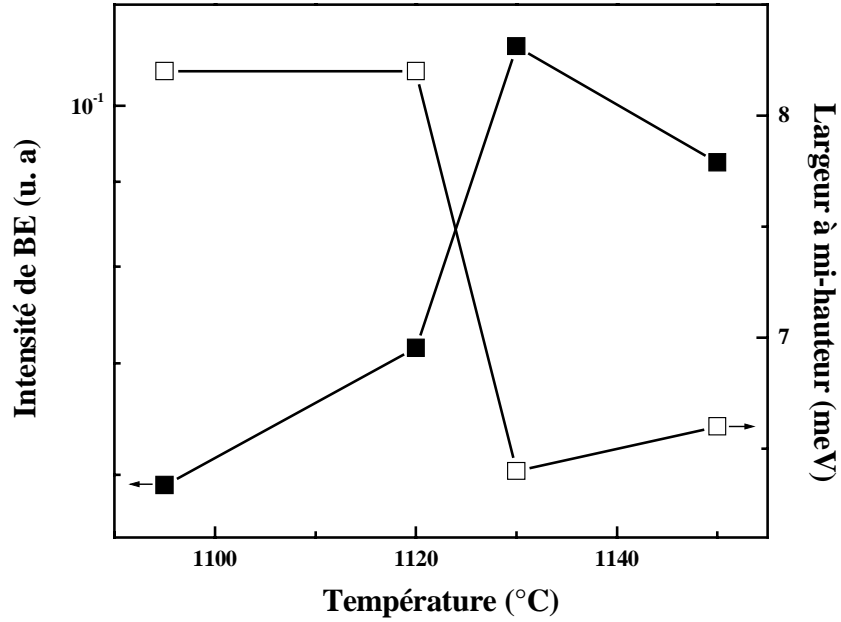


Figure 5.12 – Variation de l'intensité du bord de bande et de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température de croissance.

En résumé, Les caractérisations morphologiques (réflectivité et AFM), électriques (effet Hall), optiques (PL) et structurales (DDX) ont montré l'effet des deux paramètres de croissance (envoi de TMG et température de croissance) sur la couche GaN dopé Si. Pour la fabrication des diodes électroluminescentes, nous pouvons utiliser ce type de couches comme couche d'injection des électrons et employer celle avec le moins de densité de dislocations.

5.3 Diode électroluminescente (DEL)

5.3.1 Principe de fonctionnement

5.3.1.1 rappels de base

L'électroluminescence implique la génération de lumière par le passage d'un courant électrique à travers un corps sous l'application d'un champ électrique. Les jonctions p/n sont à l'équilibre thermodynamique, le siège d'un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs [24]. Ce champ électrique vient de la différence de potentiel de diffusion (V_d) présente à l'interface des deux semi-conducteurs. Selon le diagramme d'Anderson : c'est la différence des positions de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi. A l'équilibre thermodynamique, ce potentiel est donné par :

$$V_d = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{n_{n_0}}{n_{p_0}} \right) = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{n_{n_0} p_{p_0}}{n_i^2} \right) \quad (5.1)$$

Où n_{n_0} et p_{p_0} représentent les concentrations, à l'équilibre, en électrons et en trous dans les régions neutres n et p . n_i est la densité de porteurs intrinsèques ($n_{p_0} p_{p_0} = n_i^2$).

La largeur de zone de charge d'espace totale $W = W_n + W_p$ est représentée sur la figure 5.13 où L_n et L_p sont les longueurs de diffusion des électrons et des trous et W_n et W_p représentent l'extension des zones de charge d'espace dans les régions n et p . Ces grandeurs sont reliées par la condition de neutralité électrique $N_d^+ W_n = N_a^- W_p$. Où N_d^+ et N_a^- sont les densités d'impuretés ionisées dans la zone de charge d'espace. Les longueurs d'extension côtés n et p peuvent être calculées, à tension appliquée nulle, par :

$$W_n^2 = \frac{2\varepsilon}{qN_d^+} \left(1 + \frac{N_d^+}{N_a^-}\right)^{-1} V_d \quad (5.2)$$

$$W_p^2 = \frac{2\varepsilon}{qN_a^-} \left(1 + \frac{N_a^-}{N_d^+}\right)^{-1} V_d \quad (5.3)$$

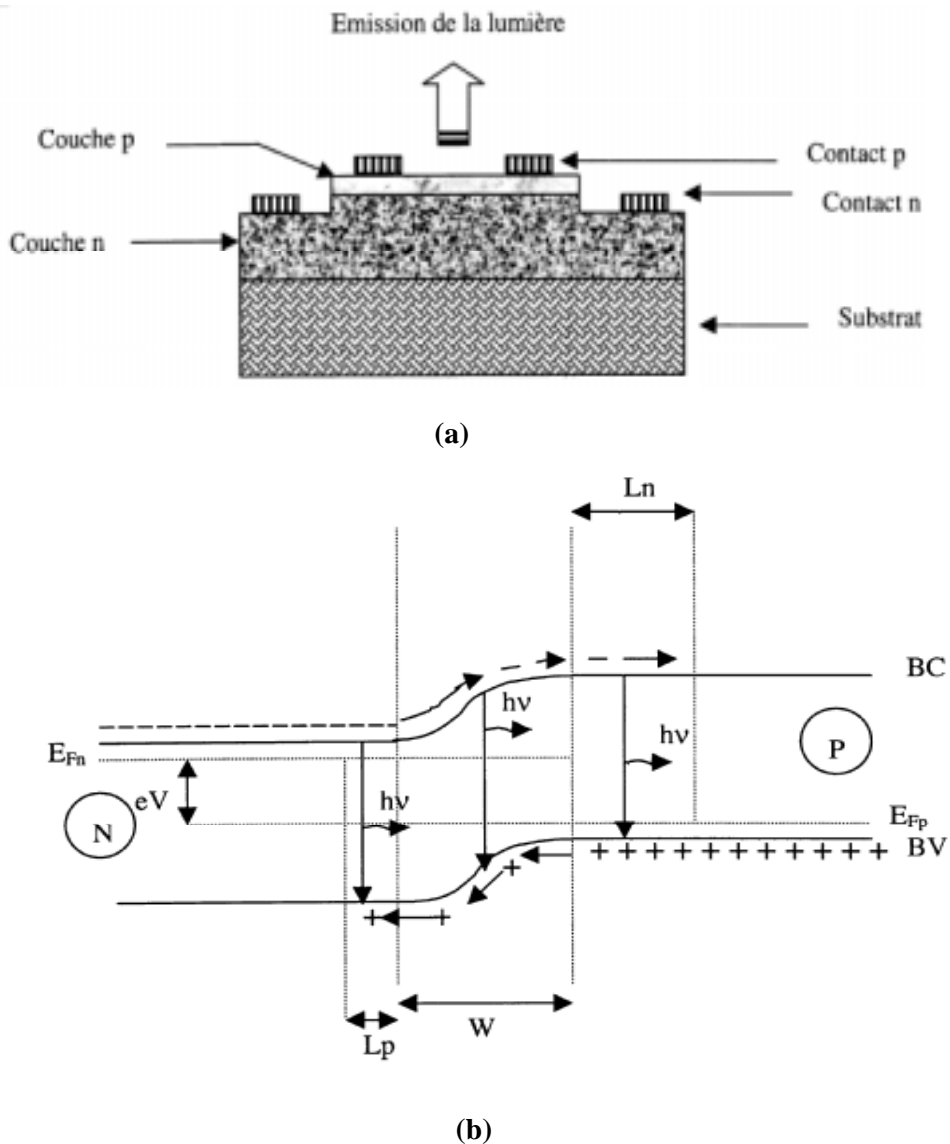


Figure 5.13 – Principe de la diode électroluminescente (a) Structure, (b) Diagramme énergétique.

Dans la zone de charge d'espace tous les atomes sont ionisés. La mise sous tension de la diode va permettre de modifier le champ électrique interne. Lors de l'application d'une polarisation directe, les électrons arrivant côté n viennent compenser les donneurs ionisés D^+ . Ceci entraîne une diminution de la hauteur de la barrière de potentiel et favorise le passage des porteurs. Dans le cas d'une polarisation inverse, la barrière de potentiel augmente, s'opposant de façon plus importante à la diffusion de porteurs.

5.3.1.2 Variation de l'intensité d'électroluminescence en fonction du courant

Sous injection, l'équation bilan régissant la variation des porteurs, n étant la densité d'électron, est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_{NR}} - \frac{n}{\tau_R} \quad (5.4)$$

G représente le taux de génération et τ_R et τ_{NR} les durées de vie radiatives et non radiatives. En régime stationnaire $n = G\tau$. Le taux de recombinaison radiative L , est donné par $L = Bnp$ où B représente le coefficient de recombinaison radiative.

5.3.1.2.1 Recombinaisons dans une zone dopée : $L = Bnp = B(n_0 + p)p$.

Dans une zone dopée la densité de porteurs injectée est inférieure à la densité de porteurs en équilibre. Par conséquent, au premier ordre nous aurons $L \propto G \propto J$ si J représente la densité de courant.

5.3.1.2.2 Recombinaisons dans une zone de charge d'espace : $L = Bp^2$ et

comme $p = G\tau$ avec $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{NR}} + \frac{1}{\tau_R}$, soit $p = G \left(\frac{\tau_{NR}}{Bp\tau_{NR} + 1} \right)$.

$$\text{Donc } L = BG^2 \left[\frac{\tau_{NR}}{Bp\tau_{NR} + 1} \right]^2.$$

- Dans le cas d'un rendement radiatif de 1 ($\tau_{NR} \rightarrow \infty$) alors $L \propto G \propto J$. En effet, $\tau \rightarrow \tau_R = 1/Bp$ donc $L = \frac{G^2}{Bp^2}$ ou $L^2 = G^2$ et par suite $L = G$.
- Dans le cas d'un rendement radiatif faible ($\tau_{NR} \rightarrow 0$) alors $L \propto J^2$. En effet, $\tau \rightarrow \tau_{NR}$ donc $L = (B\tau_{NR}^2)G^2$.

5.3.2 Rendement optique

Les photons générés dans la couche active de la diode sont émis dans toutes les directions avec seulement une fraction qui sera détectée par l'œil humain ou tout autre détecteur de surface finie. Les sources de perte de la lumière en terme de rendement sont : l'absorption à l'intérieur de la diode (η_A), les pertes de l'angle critique (η_C) et de réflexions (η_F). Lorsque la lumière passe d'un milieu d'indice de réfraction n_2 à un

milieu d'indice n_1 , une portion de la radiation est réfléchiée à l'interface. Cette perte, qui s'appelle la perte de Fresnel, est donnée dans le cas d'une incidence normale par :

$$R = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad (5.5)$$

Le rendement associé à la perte de Fresnel est défini par [25] :

$$\eta_F = (1 - R) \quad (5.6)$$

L'angle critique pour la réflexion totale (θ_C) est donné par la loi de Snell :

$$\theta_C = \sin^{-1} \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \quad (5.7)$$

Pour l'interface air-GaN cet angle est autour de 21° pour la longueur d'onde 365nm [26]. Le rendement associé à la perte de l'angle critique peut être exprimé comme :

$$\eta_C = 1 - \cos^2 \theta_C \quad (5.8)$$

Si le terme de rendement qui est associé aux pertes internes faisant intervenir la recombinaison à l'interface et le phénomène de réabsorption dans la couche active est noté par η_A , alors le rendement optique qui représente le rendement de la puissance totale d'extraction s'écrit [26] :

$$\eta_{opt} = \eta_F \eta_C \eta_A \quad (5.9)$$

Avec

$$\eta_A = \left\{ \frac{1 + V_s}{1 + \alpha L} \left[1 - \exp \left(-\frac{1 + \alpha L}{L/W} \right) \right] e^{W/L} - \frac{1 - V_s}{1 - \alpha L} \left[1 - \exp \left(-\frac{1 - \alpha L}{L/W} \right) \right] e^{W/L} \right\} \times \left\{ 2 \left[(V_s^2 + 1) \sinh \left(\frac{W}{L} \right) + 2V_s \cosh \left(\frac{W}{L} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (5.10)$$

Où $V_s = v_s \frac{L}{D}$,

v_s : vitesse de recombinaison à la surface,

L : longueur de diffusion $L=(D\tau)^{1/2}$,

τ : durée de vie des porteurs,

D : coefficient de diffusion,

α : coefficient d'absorption et

W : épaisseur de la couche p.

Nous avons tracé l'évolution théorique du rendement optique (η_{opt}) en fonction de l'épaisseur de la couche active (couche p) pour différentes vitesses de recombinaison à la surface (de $1 \times 10^4 \text{cm/s}$ à $5 \times 10^4 \text{cm/s}$) et en prenant un coefficient d'absorption et une

durée de vie respectivement $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $5 \times 10^{-9} \text{ s}$ [27]. Nous observons sur la figure 5.14 que le rendement optique diminue lorsque la vitesse de recombinaison à la surface augmente, mais cette évolution est limitée par l'épaisseur de la couche active. En effet le rendement optique diminue au-delà d'une épaisseur critique, ce phénomène est dû à la réabsorption de la lumière. Un compromis entre ces deux paramètres est nécessaire c'est à dire il faut élaborer une couche optimale de telle sorte que son épaisseur soit autour de l'épaisseur critique. La partie hachurée dans la figure 5.14 indique la zone de l'épaisseur optimale correspondant au maximum de rendement. Cette épaisseur est généralement inférieure à $0,5 \mu\text{m}$ [28, 29]. Récemment, Liu et *al.* [30] ont utilisé une couche de GaN dopé Mg avec une épaisseur de $0,3 \mu\text{m}$, tandis que Kim et *al.* [12] ont employé seulement une épaisseur de $0,2 \mu\text{m}$.

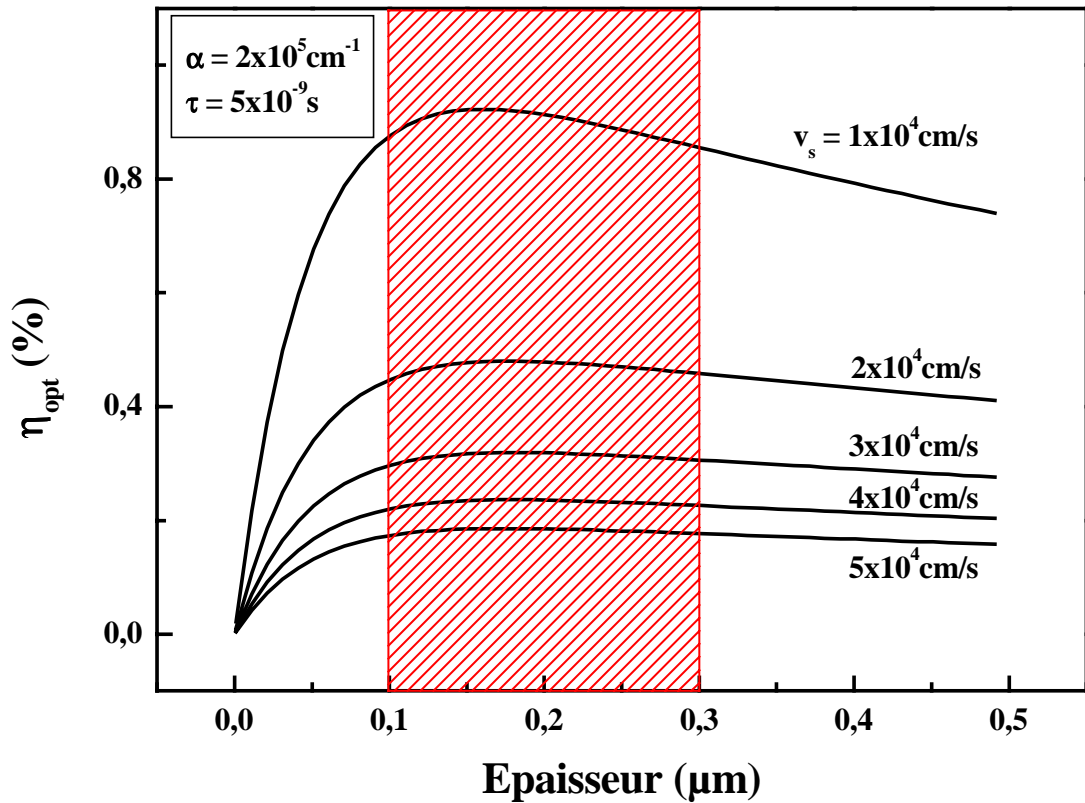


Figure 5.14 – Variation de η_{opt} avec l'épaisseur de la couche active pour différentes vitesses de recombinaison à la surface.

5.3.3 Fabrication des DELs

A partir des résultats du quatrième chapitre, nous avons choisi les conditions optimales de croissance de GaN dopé magnésium. Pour la croissance de la couche de type *p* des diodes électroluminescentes, nous avons employé $7 \mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg , $20 \mu\text{mole/mn}$ de TMG et une température de croissance de 1130°C . Le débit total dans le réacteur est 7 l/mn (3 l/mn de NH_3 et 4 l/mn de N_2), nous travaillons toujours à pression atmosphérique. L'épaisseur et la concentration de trous de cette couche sont

respectivement $0,25\mu\text{m}$ et $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Ces couches de GaN:Mg ont été déposées sur les différents types de couches GaN:Si (étudiés dans la première partie de ce chapitre).

Les diodes obtenues subissent un post recuit à 900°C sous N_2 pendant 15 minutes pour activer le magnésium.

5.3.3.1 Homojonction

Nous avons élaboré dans notre laboratoire une homojonction p/n à base de GaN. Comme première tentative de caractérisation, nous avons réalisé l'électroluminescence d'une façon manuelle sous pointes (sans technologie).



Figure 5.15 – *Lumière émise par une homojonction p/n lors de l'application d'un courant direct continu de 100mA.*

La figure 5.15 montre une photo de luminescence de la diode. Cette lumière est émise par la jonction p/n lors de l'injection de 100mA de courant direct continu. La photo a été prise à l'obscurité totale pour récupérer le maximum de lumière. Nous avons observé une faible intensité de lumière bleue. Ce résultat n'est pas étonnant sachant que les diodes à base d'une homojonction donne un rendement optique faible. Ce phénomène est plus accentué avec les diodes à base de GaN qui contiennent une forte densité de dislocations ($>10^8\text{cm}^{-2}$). Ces dernières constituent des canaux de recombinaisons non radiatives et par suite l'intensité de la lumière émise devient très faible. Pour surmonter ce problème, l'utilisation des multipuits quantiques est nécessaire. Koike et *al.* [31] ont montré une nette amélioration de l'intensité de la cathodoluminescence. Pour les multipuits quantiques (5 puits InGaN/GaN : 7nm/9nm), l'intensité est 100 fois plus grande que celle d'une couche massive de InGaN. Il est devenu habituel pour les nitrures d'employer des puits quantiques. D'ailleurs, Nakamura [3] a dès le début

de ses travaux utilisé un puits quantique de InGaN. Il a observé une amélioration de l'intensité de la lumière émise de la DEL.

5.3.3.2 Croissance de multipuits quantiques standards

La croissance des puits quantiques a été faite dans une machine 3x2" Thomas-Swan au CRHEA sous la direction de Madame Z. Bougrioua. Ces puits quantiques ont été déposés sur nos couches de GaN:Si élaborées dans notre laboratoire et sur une couche de référence ULD (ultra low dislocations) qui est du GaN:Si. Le signal de réflectivité du laser a été centré sur cette dernière.

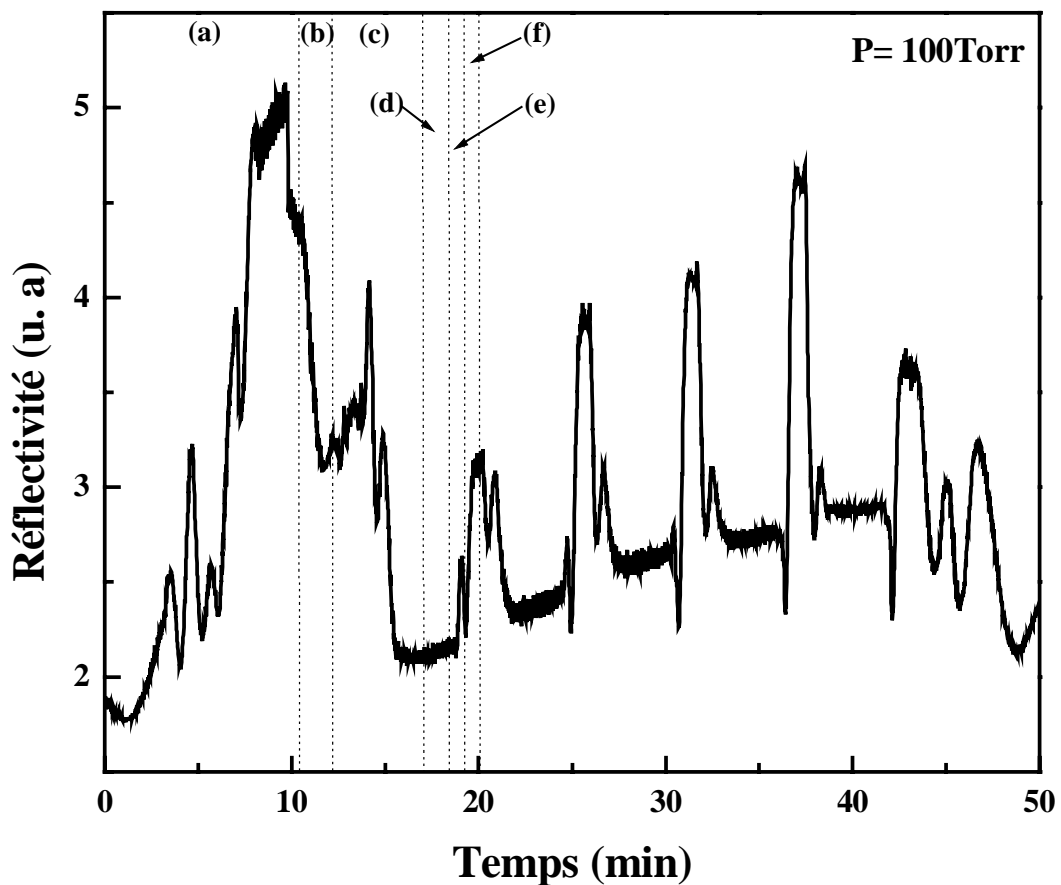


Figure 5.16 – Signal de Réflectivité de cinq puits quantiques. Les étapes sont : Montée en température à 1140°C (a), croissance du GaN:Si (b), descente en température à 760°C (c), croissance du puits quantique InGaN (d), montée en température à 950°C (e) et croissance de la barrière GaN:Si (f).

Nous avons travaillé avec une basse pression (100torr) pendant toute la manipulation, le suscepteur est tournant. Les différentes phases sont décrites sur la figure 5.16 et correspondent à :

- (a) Montée en température jusqu'à 1140°C sous un mélange de NH_3 et de H_2 ,
- (b) Une fois la température est devenue stable, nous avons déposé une fine couche de GaN:Si avec une concentration d'électrons de $1,3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$,

- (c) Ensuite, la température est descendue à 760°C et le gaz porteur est basculé à l'azote,
- (d) Le premier puits quantique InGaN est épitaxié avec une épaisseur moyenne de 2nm. Le pourcentage de fraction molaire de l'indium est entre 12 et 16%,
- (e) Puis, la température est montée à 950°C et
- (f) L'étape suivante est la croissance de la barrière de GaN légèrement dopée silicium ($n \approx 1,3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$). L'épaisseur de cette barrière est autour de 9nm.

Les étapes de (c) à (f) se répètent cinq fois pour avoir les cinq séquences InGaN/GaN:Si. A la fin de la manipulation la couche subit une phase de refroidissement sous NH_3 et de N_2 .

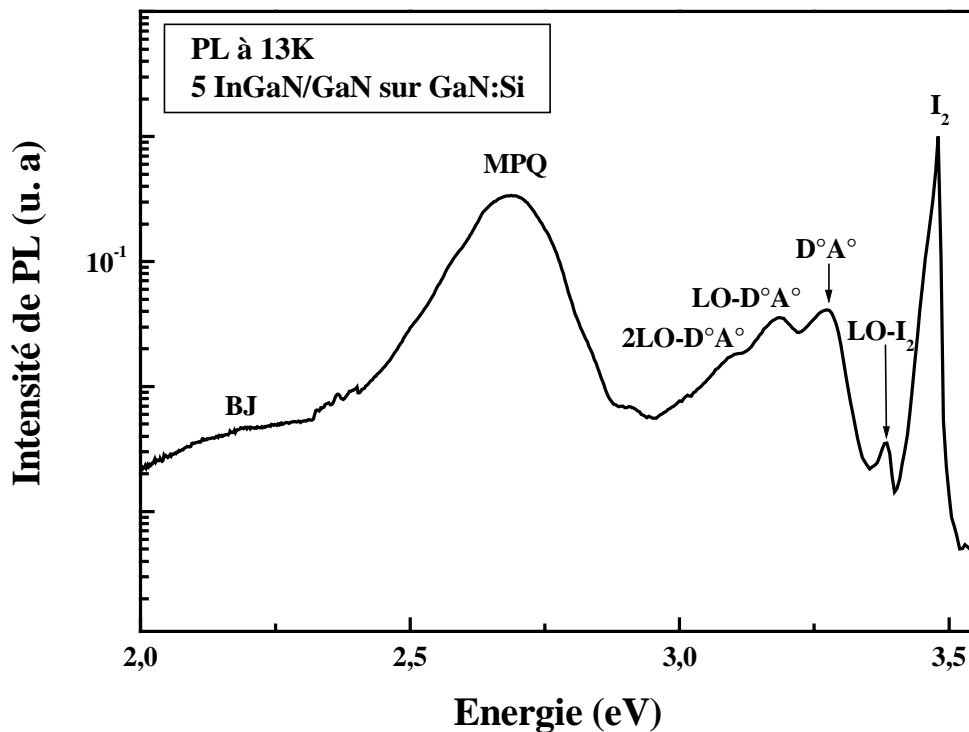


Figure 5.17 – Spectre de PL à 13K d'une couche de GaN:Si sur laquelle nous avons déposé cinq puits quantiques InGaN/GaN.

Pour voir l'effet et l'émission de ces puits quantiques, nous avons choisi la couche déposée sur GaN:Si qui contient une densité de dislocations de $6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ (section 5.2.1.1) pour la caractériser par PL à 13K (figure 5.17). Le spectre de PL montre la présence de bord de bande (I_2) à $3,475 \text{eV}$ et son réplique phonon (LO-I_2), en plus d'une bande donneur accepteur ($\text{D}^{\circ}\text{A}^{\circ}$) et ses deux répliques phonons et une faible bande jaune. Ces raies sont associées aux transitions provenant de la couche GaN:Si (même comportement observé dans la figure 5.3). A part ça, nous avons remarqué la présence d'une large bande bleue centrée à $2,69 \text{eV}$. Cette bande est immédiatement attribuable à l'émission des puits quantiques. C'est ce qui était attendu au CRHEA vu les conditions de croissance de l'InGaN (autour de 15% d'indium et d'épaisseur entre de 2,5 à 3nm).

Nous pouvons citer un autre exemple récent, Viswanath et *al.* [32] ont élaboré cinq puits quantiques InGaN/GaN (1nm/5nm) sur saphir avec une composition d'indium de 13%. Le spectre de PL à 10K de cette couche a montré la présence d'une fine raie à 3,471eV attribuée à la barrière GaN et une deuxième large raie à 3,134eV attribuée aux puits InGaN. En regardant les calculs théoriques de Dussaigne [33] montrant qu'un puits d'épaisseur 1nm et avec 13% d'In émet effectivement aux alentours de cette énergie là. Tandis que, Takeuchi et *al.* [34] ont observé une raie à 2,85eV dans des couches contraintes de InGaN avec une composition de 13%. Ceci est cohérent non seulement avec la variation de la profondeur du puits avec le pourcentage en In et l'épaisseur, mais aussi à la présence d'un champ électrique (effet Stark).

Un puits quantique InGaN possède une énergie de bande interdite inférieure à celle des couches *p* et *n*. Ce puits doit être placé entre les deux couches *p* et *n* pour avoir un meilleur confinement des paires électron trous améliorant ainsi le rendement quantique de la diode électroluminescente. En effet, Nakamura a élaboré en premier temps une diode électroluminescente à base d'une homojonction *p/n*. Il a obtenu un rendement quantique externe de 0,18%. Puis, il a fabriqué d'autres DELs avec un seul puits quantique InGaN ayant une large épaisseur de 20nm. La puissance de sortie était $125\mu\text{W}$ avec un courant direct de 20mA et le rendement quantique externe était 0,22% [3].

Nous avons élaboré par la suite dans notre laboratoire une couche de type *p* au-dessus de ces puits quantiques. Nous avons utilisé les mêmes conditions employées pour la fabrication de la couche de type *p* (GaN:Mg) de l'homojonction.



Figure 5.18 – *Lumière émise par une DEL avec cinq puits quantiques et un courant continu de 100mA.*

Nous avons injecté sous pointes 100mA de courant direct continu pour avoir de l'électroluminescence. La figure 5.18 montre la lumière émise par la jonction avec cinq

puits quantiques qui ont été élaborés sur GaN:Si contenant une densité de dislocations de $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Nous observons aussi une lumière bleue et nous remarquons, comme prévu, que son intensité est nettement plus forte. En effet, la diode élaborée avec multipuits quantiques luminesce plus que l'homojonction. Kim [35] a obtenu, dans une diode avec cinq puits InGaN/GaN, une puissance de sortie de 4,5mW avec un courant de 20mA et un rendement quantique externe de 8,4%. Alors que, Mukai et *al.* [36] ont obtenu, dans des DELs à base de GaN, un rendement quantique externe de 18%. Ce rendement quantique externe élevé provient de la recombinaison de porteurs fortement localisés dans les zones riches en indium présentes dans les couches de InGaN [37, 38].

La figure 5.19 montre un spectre d'électroluminescence à l'ambiante de notre DEL avec cinq puits quantiques. Nous avons utilisé un courant d'injection de 20mA. Le spectre est dominé par une bande bleue autour de 460nm. L'origine de cette bande est l'émission des puits quantiques.

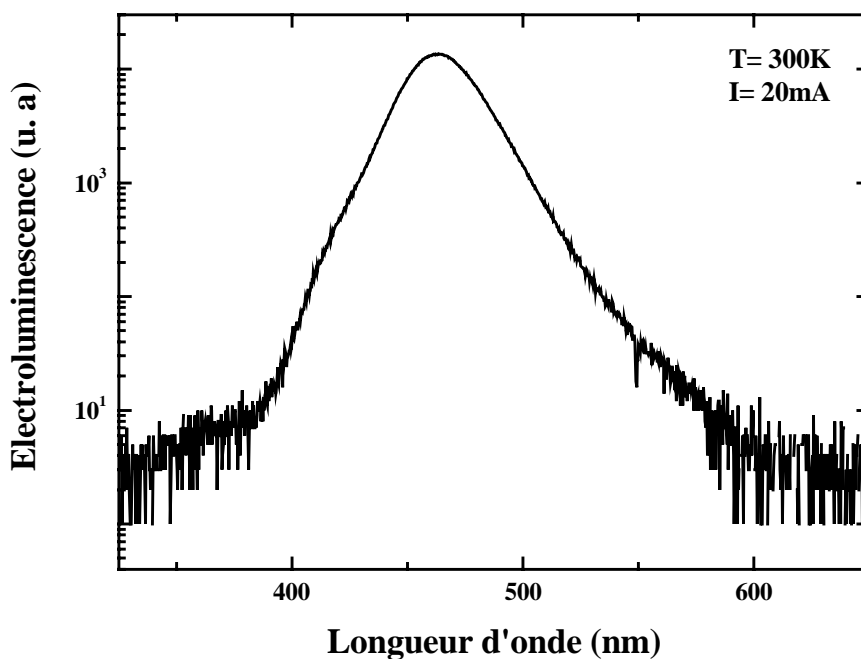


Figure 5.19 – Spectre d'électroluminescence d'une DEL avec cinq puits quantiques et un courant d'injection de 20mA.

Une comparaison entre le spectre de PL de la couche avec cinq puits quantiques InGaN/GaN avant de faire la croissance de la couche de type *p* (GaN:Mg) et le spectre d'EL de la diode montre la position du maximum du pic associé aux multipuits quantiques (figure 5.20). La position énergétique de cette bande coïncide bien avec celle obtenue par PL même si l'injection dans l'un est optique (PL réalisée à basse température) et dans l'autre est électrique (EL réalisée à 300K). Ceci se déroule avec un confinement quantique.

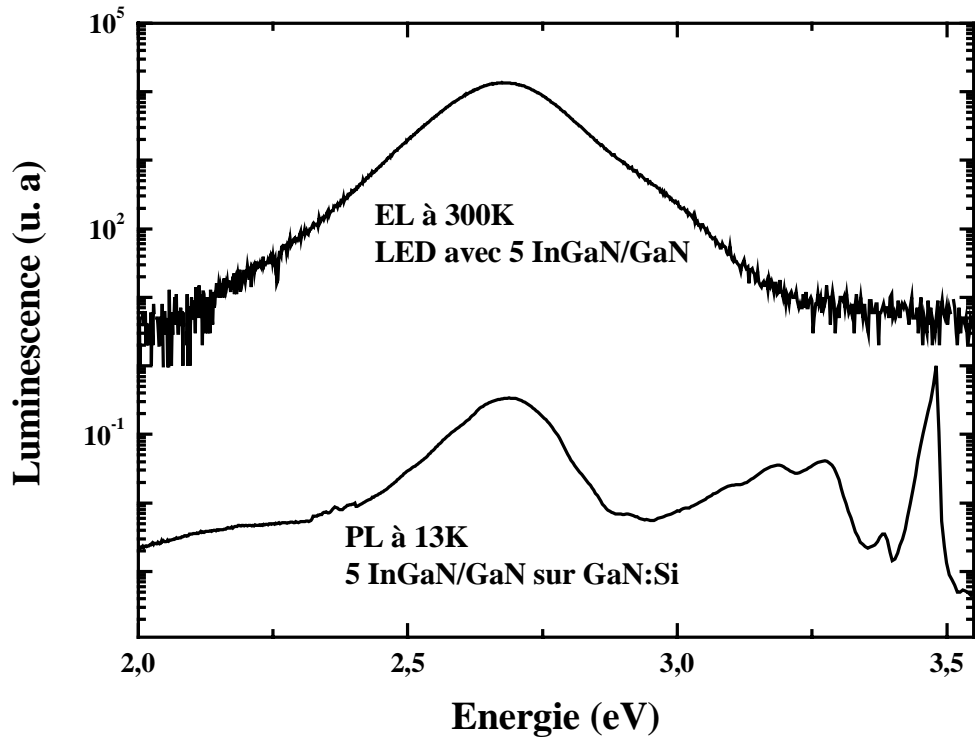


Figure 5.20 – Spectre de PL à 13K d'une couche de GaN:Si sur la quelle nous avons déposé cinq puits quantiques InGaN/GaN et spectre d'EL à 300K de la diode élaborée avec ce tampon.

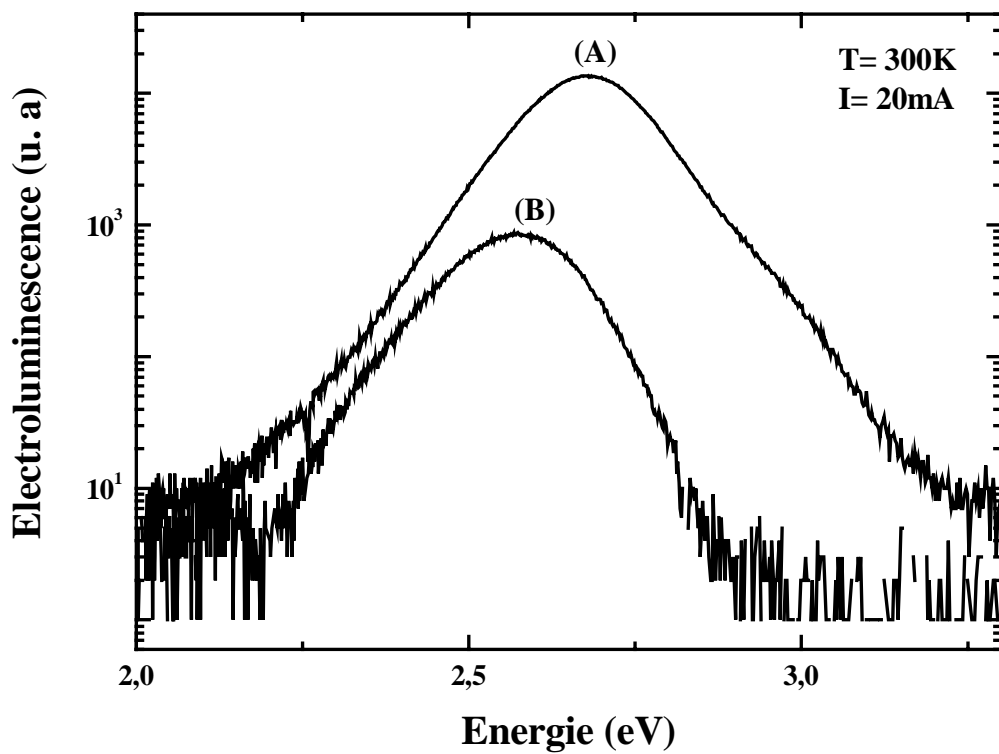


Figure 5.21 – Spectre d'électroluminescence de deux diodes avec cinq puits quantiques élaborées avec (A) et sans (B) traitement Si/N.

Les cinq puits quantiques intercalés montrent un bon effet sur l'intensité d'électroluminescence qui peut être aussi affectée par un autre paramètre qui est la densité de dislocations. Une comparaison entre les spectres d'EL des deux diodes élaborées avec (A) et sans (B) traitement Si/N (figure 5.21) montre que l'intensité d'EL est plus forte lorsque la densité de dislocations est plus faible. En effet, la diode traitée Si/N possède une densité de dislocations de $6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$, tandis que celle non traitée (sous N_2) contient une densité de l'ordre de 10^{10}cm^{-2} . Par conséquent, l'intensité d'EL se réduit de plus qu'un ordre de grandeur quand la densité de dislocations augmente. Le décalage en énergie est dû à la non homogénéité des puits quantiques.

5.4 Conclusion

L'élaboration des couches de GaN dopées de type n avec traitement Si/N est bien maîtrisée en utilisant le silicium comme dopant. Nous avons changé deux paramètres de croissance : l'envoi de TMG et la température de croissance. L'effet de ces paramètres a été observé par réflectométrie, AFM, effet Hall, DDX et PL à basse température. Nous avons obtenu un effet remarquable sur la densité de dislocations qui a un grand effet sur le rendement quantique des diodes électroluminescentes. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons élaboré deux types de DEL ; un premier type de diode à base d'une homojonction p/n et un deuxième type avec cinq puits quantiques standards élaborés au CRHEA. En appliquant les résultats du chapitre précédent sur le dopage Mg et le calcul théorique sur l'effet de la couche p sur le rendement optique de la diode, nous avons fait un compromis et nous avons utilisé pour les deux types de DELs une couche de GaN:Mg avec une épaisseur de $0,25 \mu\text{m}$ et une concentration de trous de $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Une comparaison de l'intensité de la lumière bleue émise par ces diodes sous injection de courant directe de 100mA montre que la diode avec multipuits quantiques luminesce mieux et ce d'autant mieux qu'il y a moins de dislocations dans la couche. Ceci est expliqué par un phénomène de confinement quantique.

Références

- [1] S. Nakamura, M. Senoh et T. Mukai : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32:L8, (1993).
- [2] S. Nakamura, T. Mukai et M. Senoh : *Appl. Phys. Lett.*, 64:1687, (1994).
- [3] S. Nakamura, S. Pearton et G. Fasol : *The blue Laser Diode*. Springer, (2000).
- [4] Z. Benzarti, I. Halidou, O. Tottereau, T. Boufaden et B. El Jani : *Microelectron. J.*, 33:995, (2002).
- [5] I. Halidou, Z. Benzarti, Z. Chine, T. Boufaden et B. El Jani : *Microelectron. J.*, 32:137, (2001).
- [6] I. Halidou : *Contribution à l'étude des mécanismes de croissance et des modes d'incorporation du silicium et du magnésium dans GaN par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques*. Thèse de doctorat, Université de Monastir, (2005).
- [7] Z. Benzarti, I. Halidou, T. Boufaden, B. El Jani, S. Juillaguet et M. Ramonda : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201:502, (2004).
- [8] I. Halidou, Z. Benzarti, T. Boufaden, B. El Jani, S. Juillaguet et M. Ramonda : *Mat. Sci. Eng. B*, 110:251, (2004).
- [9] S. Haffouz : *Croissance optimisée de GaN et $Al_xGa_{1-x}N$ pour l'élaboration de composants optoélectroniques*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis-Valbonne, (1999).
- [10] C. S. Kim, H. K. Cho, C-H. Hong et H. J. Lee : *Appl. Phys. Lett.*, 83:1447, (2003).
- [11] R. M. Lin, C. H. Lin, J. C. Wang, T. E. Nee, B. R. Fang et R. Y. Wang : *J. Cryst. Growth*, 278:421, (2005).
- [12] S. J. Kim : *Sol. Stat. Elect.*, 49:1153, (2005).
- [13] D. I. Florescu, J. C. Ramer, V. N. Merai, A. Parekh, D. Lu, D. S. Lee et E. A. Armour : *J. Cryst. Growth*, 272:449, (2004).
- [14] D. D. Koleske, A. J. Fischer, A. A. Allerman, C. C. Mitchell, C. Cross, S. R. Kurtz, J. J. Figiel, K. W. Fullmer et W. G. Breiland : *Appl. Phys. Lett.*, 81:1940, (2002).
- [15] B. Beaumont, V. Bousquet, P. Vennéguès, M. V aille, A. Bouillé, P. Gibart, S. Dassoneville, A. Amokrane et B. Sieber : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176:567, (1999).
- [16] S. Kitamura, K. Hiramatsu et N. Sawaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:1184, (1995).
- [17] H. Marchand, J. P. Ibbetson, P. T. Fini, S. Keller, S. P. Denbaars, J. S. Speck et U. K. Mishra : *J. Cryst. Growth*, 195:328, (1998).
- [18] K. Hiramatsu, K. Nshiyama, A. Motogaito, H. Miyak, Y. Iyechika et T. Maeda : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176:535, (1999).
- [19] S. Kim, J. Kang J. Oh, D. Kim, J. Won, J. W. Kim et H. K. Cho : *J. Cryst. Growth*, 262:7, (2004).

- [20] J. Han, T. B. Ng, R. M. Biefeld, M. H. Crawford et D. M. Follstaedt : *Appl. Phys. Lett.*, 71:3114, (1997).
- [21] S. Einfeldt, T. Böttcher, S. Figge et D. Hommel : *J. Cryst. Growth*, 230:357, (2001).
- [22] N. Kaluza, R. Steins, H. Hardtdegen et H. Lueth : *J. Cryst. Growth*, 272:100, (2004).
- [23] Z. Bougrioua : *In Proceedings of the EW-MOVPE-VIII, 8th European Workshop on MOVPE and Related Growth Techniques*, volume 61, Prague, (8-11 Juin, 1999).
- [24] S. M. Sze : *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience Publication, (1969).
- [25] M. Hodapp D. Evans, H. Sorensen, K. Jamison et B. Krause : *Optoelectronics/Fiber-Optics Applications Manual, 2nd edn.* McGraw-Hill, New York, (1981).
- [26] H. Morçoc : *Nitride Semiconductors and Devices*. Springer- Materials Science, (1998).
- [27] M. J. Malachowski et A. Rogalski : *In Proc. SPIE*, volume 3179, page 242, (1997).
- [28] R. J. Molnar, R. Singh et T. D. Moustakas : *Appl. Phys. Lett.*, 66:268, (1995).
- [29] R. P. Vaudo, I. D. Goepfert, T. D. Moustakas, D. M. Beyea, T. J. Frey et K. Meehan : *J. Appl. Phys.*, 79:2779, (1996).
- [30] C. H. Liu, R. W. Chuang, S. J. Chang, Y. K. Su, L. W. Wu et C. C. Lin : *Mater. Sci. Eng. B*, 112:10, (2004).
- [31] M. Koike, S. Yamasaki, S. Nagai, N. Koide, S. Asami, H. Amano et I. Akasaki : *Appl. Phys. Lett.*, 68:1403, (1996).
- [32] A. K. Viswanath, J. I. Lee, S. T. Kim, G. M. Yang, H. J. Lee et D. Kim : *Physica E*, 25:390, (2005).
- [33] A. Dussaigne : *Diodes électroluminescentes blanches monolithiques*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sphia Antipolis-Valbonne, (2005).
- [34] T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano et I. Akasaki : *J. Appl. Phys.*, 36:L177, (1997).
- [35] S. J. Kim : *Sol. Stat. Electron.*, 49:1153, (2005).
- [36] T. Mukai, M. Yamada et S. Nakamura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:3976, (1999).
- [37] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita et S. Nakamura : *Appl. Phys. Lett.*, 70:981, (1997).
- [38] S. Nakamura : *Semicond. Sci. Technol.*, 14:R27, (1999).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons décrit dans un premier temps la croissance des couches de GaN avec traitement Si/N à 1130°C par Epitaxie en Phase Vapeur par pyrolyse d'Organo-Métalliques (EPVOM) en employant une couche tampon de GaN élaboré à basse température. Ce masque Si/N qui est de l'ordre de 2nm, améliore les propriétés physiques de la couche GaN à haute température. Au départ, nous avons focalisé notre étude sur la compréhension du passage du mode 3D au mode 2D à mesure que la couche GaN élaborée à haute température s'épaissit. Une amélioration de la qualité morphologique a été observée par réflectométrie, microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage. Les courbes de transmittance ont donné plus de contraste dans les oscillations et une augmentation de l'intensité avec l'épaisseur de GaN. Les mesures d'effet Hall à l'ambiante ont montré une évolution de la concentration et la mobilité des électrons qui passent respectivement de $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ à $2,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et de $12,7 \text{cm}^2/\text{V.s}$ à $438 \text{cm}^2/\text{V.s}$ en fonction de l'épaisseur de la couche. Les mesures de diffraction des rayons X ont montré aussi que la densité de dislocations coin et vis diminue avec l'épaisseur. En parallèle, la photoluminescence montre une diminution de la largeur à mi-hauteur avec l'épaisseur jusqu'à 3,1meV. Ces valeurs sont comparables à l'état de l'art international. Enfin, pour avoir plus d'information sur le mécanisme de croissance au cours du temps, nous avons ajusté les courbes de réflectivité avec différents modèles de croissance.

Dans un second temps, l'élaboration de couches de GaN dopées de type *p* par EPVOM en utilisant le magnésium comme dopant a été effectuée d'une façon systématique. Nous avons fait varier trois paramètres de croissance : le débit du TMG, le débit de Cp_2Mg et la température de croissance. Nous avons observé qu'une incorporation élevée du Mg dans GaN dégrade l'état de surface de ces couches épitaxiées. En plus, l'évolution du coefficient de diffusion du Mg avec la température de croissance suivant la loi : $D = 2,8 \times 10^{-7} \exp(-1,9/kT)$ montre que le Mg subit un mécanisme de diffusion substitutionnel. L'étude de l'incorporation de Mg en fonction de la température de croissance a permis d'estimer l'énergie d'activation de Mg (1,57eV). Les mesures d'effet hall ont montré que la meilleure couche de GaN:Mg possède une concentration de trous de $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et une mobilité entre 2 et $5 \text{cm}^2/\text{V.s}$. De même, nous avons observé, par PL à basse température, la présence de la bande bleue qui se décale vers les basses énergies avec la densité d'excitation, synonyme de la forte incorporation de Mg. L'énergie d'ionisation du Mg obtenue dans l'étude de PL en température est autour de

200meV. Les meilleures conditions de croissance dans notre bâti de la couche de type p pour une diode électroluminescente sont $7\mu\text{mole/mn}$ de Cp_2Mg et $20\mu\text{mole/mn}$ de TMG.

Le dopage Si a été étudié en fonction de deux paramètres de croissance : L'envoi de TMG et la température de croissance dans GaN dopé silicium avec traitement Si/N. Nous avons obtenu un effet remarquable de ses paramètres sur la densité de dislocations ce qui a un grand effet sur le rendement quantique des diodes électroluminescentes. Le calcul théorique traitant l'effet de l'épaisseur de la couche p sur le rendement optique de la diode montre l'existence d'une épaisseur optimale ($0,1\mu\text{m} \leq e \leq 0,3\mu\text{m}$) pour avoir un maximum de rendement. L'épaisseur choisie pour l'élaboration de nos DELs est $0,25\mu\text{m}$. Nous avons élaboré par la suite deux types de DELs ; un premier type de diode à base d'une homojonction p/n et un deuxième type avec cinq puits quantiques standards. Une comparaison de l'intensité de la lumière bleue émise par ces diodes sous injection de courant direct de 100mA montre que la diode avec multipuits quantiques luminesce mieux et ce d'autant mieux qu'il y a moins de dislocations dans la couche. Ce qui est conforme aux attentes. Ceci est expliqué par un phénomène de confinement quantique. Ces résultats nous encourage à réaliser les puits quantiques InGaN directement dans notre réacteur vertical pour l'obtention des DELs avec un rendement quantique élevé.

Qualification des Nitrures de Gallium pour les Dispositifs Optoélectroniques : Application aux Diodes Electroluminescentes bleues

Auteur : Zohra Benzarti

Résumé

Dans ce travail, nous avons décrit dans un premier temps la croissance de GaN avec traitement Si/N élaboré à haute température et à pression atmosphérique par Epitaxie en Phase Vapeur par pyrolyse d'OrganoMétalliques (EPVOM). Cette phase de traitement Si/N, juste après l'étape de nitruration du substrat saphir (0001), induit le passage d'un mode de croissance 3D-2D à mesure que la couche de GaN s'épaissit. L'étude de différents niveaux de croissance montre une amélioration de la qualité morphologique, électrique, structurale et optique lorsque l'épaisseur de la couche de GaN augmente. Par la suite, nous nous présentons une étude systématique du dopage de type p dans GaN en utilisant le magnésium. Les paramètres évoqués sont le débit de TMG, le débit de Cp_2Mg et la température de croissance. Une fois les conditions optimales de GaN:Mg sont obtenues et après avoir étudié l'effet de la durée d'envoi de TMG et la température de croissance de GaN dopé silicium, nous avons réalisé deux types de diodes électroluminescentes bleues ; un premier type à base d'une homojonction p/n et un deuxième type avec l'intercalation de cinq puits quantiques standards InGaN.

Mots clé : *nitrure de gallium, traitement Si/N, saphir, Epitaxie en Phase Vapeur par pyrolyse d'OrganoMétalliques, dopage magnésium et silicium, diode électroluminescente bleue.*

