



**HAL**  
open science

# Caractérisations et modélisations physiques de contacts entre phases métalliques et Nitrure de Gallium semi-conducteur

Nicolas Thierry Thierry-Jebali

► **To cite this version:**

Nicolas Thierry Thierry-Jebali. Caractérisations et modélisations physiques de contacts entre phases métalliques et Nitrure de Gallium semi-conducteur. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10304 . tel-00744661

**HAL Id: tel-00744661**

**<https://theses.hal.science/tel-00744661v1>**

Submitted on 23 Oct 2012

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

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

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE MATERIAUX

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 14/12/2011

par

Nicolas THIERRY-JEBALI

**Caractérisations et modélisations physiques  
de contacts entre phases métalliques et  
Nitrure de Gallium semi-conducteur**

***Jury :***

Christian BRYLINSKI  
Frédéric CAYREL  
Emmanuel COLLARD  
Sylvie CONTRERAS  
Olivier DEZELLUS  
Philippe GODIGNON  
Jean-Pierre LANDESMAN  
Erwan MORVAN  
Fabrizio ROCCAFORTE  
Didier THERON  
Konstantinos ZEKENTES

*Directeur de thèse*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Invitée*  
*Examineur*  
*Rapporteur*  
*Rapporteur*  
*Invité*  
*Invité*  
*Président*  
*Examineur*



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

**M. A. Bonmartin**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De Marchi

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard



# Caractérisations et modélisations physiques de contacts entre phases métalliques et Nitrure de Gallium semi-conducteur

**Résumé :** Les composés III-N, et le Nitrure de Gallium (GaN) en particulier, sont devenus des matériaux semiconducteurs importants pour l'ensemble de l'humanité. Depuis la fin des années 1990, ils ont permis le développement de composants électroluminescents fiables, diodes LED et diodes laser, qui constituent une solution de remplacement à rendement énergétique amélioré par rapport aux composants à incandescence. Il est possible qu'ils jouent aussi un rôle dans les nouvelles générations de composants pour l'électronique de puissance. Lors du développement des composants, des recherches expérimentales permettent de trouver assez rapidement des solutions pour réaliser les briques technologiques indispensables, mais le temps manque pour comprendre les mécanismes physiques mis en jeu. Nos travaux ont eu pour objectif d'approfondir la compréhension de l'influence de la structure physico-chimique sur les propriétés électriques des contacts ohmiques et Schottky sur GaN de type N.

**Mots-Clés :** Nitrure de Gallium, Redresseur Schottky, Contact Métal / Semiconducteur, Caractérisations Physico-chimiques, Caractérisation électriques, Modélisations physiques.

## Characterization and physical modelling of contacts between metallic phases and Gallium Nitride

**Abstract :** Group III nitride semiconductor materials (III-N), and especially gallium nitride (GaN), are now key materials for the whole human kind. Since years 1990, reliable and energy-efficient light emitting devices have been developed based on III-N compounds, providing higher efficiency replacement solutions to incandescent bulbs. The same III-N materials may also provide higher performance device solutions for power electronics, allowing multi-functional on-chip integration. During the industrial development of devices, experimental work is focused on finding rapidly good enough solutions for each technology brick, and on the eventual integration of the bricks into a complete device processing flow. Very often, little time and effort can be devoted to the understanding of the underlying physical and chemical processes. The aim of this work has been to study the influence of the physical and chemical material structures on the electrical properties of metal / GaN Ohmic and Schottky contacts.

**Keywords :** Gallium Nitride, Schottky rectifier, Metal / Semiconductor contact, Physical characterizations, Chemical characterizations, Electrical characterizations, Physical modeling

**Unité de recherches :** Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces  
UMR 5615 - Bâtiment Berthollet  
22 avenue Gaston Berger  
69622 Villeurbanne cedex  
FRANCE



# Remerciements

Je tiens à remercier MM. Philippe GODIGNON et Jean-Pierre LANDESMAN pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse.

Je remercie également M. Didier THERON pour avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que l'ensemble des examinateurs et invités présent le jour de ma soutenance.

Mon travail de thèse est issu d'une collaboration entre STMicroelectronics Tours (ST) et le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de l'université Claude Bernard Lyon 1. Ce travail a été encadré par M. Christian BRYLINSKI au LMI et MM. André LHORTE puis Emmanuel COLLARD à ST. Cet encadrement diversifié fut un des atouts majeurs au bon déroulement de ce travail.

Je remercie chaleureusement M. Christian BRYLINSKI pour son soutien, sa capacité à transmettre, sa patience et son aide précieuse pour l'élaboration des plans d'expérience. J'ai beaucoup appris à ses côtés aussi bien d'un point de vue scientifique que relationnel.

Je remercie ensuite MM. André LHORTE et Emmanuel COLLARD pour leur disponibilité, leur implication, la liberté qu'ils m'ont donnée pour mener à bien mes études et leur encadrement suivi qui m'a permis de bien m'intégrer dans le service R&D de ST.

Je remercie également le Laboratoire de Microélectronique de Puissance (LMP) pour sa collaboration dans le projet et plus particulièrement M. Olivier MENARD pour la fabrication des échantillons, M. Frédéric CAYREL pour les observations microscopiques et pérégrinations nippones et M. Daniel ALQUIER pour son soutien à de nombreuses reprises.

Je remercie chaleureusement le laboratoire AMPERE pour les caractérisations électriques et pour m'avoir accueilli durant les derniers temps de la thèse.

Les analyses thermiques par « calorimétrie différentielle à balayage » font parties des expériences les plus innovantes de mon travail. Je remercie Mme. Rodica CHIRIAC pour avoir effectué ces expériences mais aussi pour sa force de travail, sa gentillesse et sa curiosité. Rodica fait partie des personnes avec qui j'ai eu un réel plaisir à travailler.

J'aimerais également remercier M. Jean-Claude VIALA pour son aide précieuse dans la compréhension de la réactivité chimique de mes échantillons. Sa grande expérience dans le domaine, sa disponibilité et sa curiosité sont autant d'éléments que j'ai pu apprécier durant mon séjour au LMI.

J'aimerais ensuite remercier M. Gabriel FERRO (ou Gaby) pour m'avoir accueilli dans son équipe, pour ses précieux conseils, sa constante bonne humeur, ses compétences de pongiste mais aussi ses bras musclés qui font de lui l'un des meilleurs déménageurs du Rhône.

J'adresse également mes remerciements à Davy CAROLE, Véronique SOULIERE,



---

Laurent AUVRAY et François CAUWET, permanents de l'équipe « couches minces semi-conductrice » pour avoir facilité mon intégration au LMI.

Je remercie aussi mes compagnons de travail Olivier KIM-HAK, Jean LORENZZI, Stéphane BERCKMANS et Jonathan FAUGIER-TOVAR et mes compagnons de « Toï-Toï » Alice COURLEUX, Christelle LEONTI, Julien HANNAUER et Victor VUILLET pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble.

Je remercie enfin ma tendre Rim pour avoir supporté mes joies, mes peines et mes doutes. Je te serais éternellement reconnaissant pour ta patience et ton réconfort.

# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>xv</b>
<b>I Etat de l'art et Bibliographie</b>	<b>1</b>
<b>1 Propriétés du Nitrure de Gallium</b>	<b>3</b>
Introduction . . . . .	4
1.1 Structure cristalline du GaN . . . . .	5
1.2 Croissance Cristalline du matériau Nitrure de Gallium . . . . .	7
1.2.1 Techniques de croissances . . . . .	7
1.2.2 Substrat pour l'hétéro-épitaxie . . . . .	9
1.3 Propriétés mécaniques du GaN . . . . .	12
1.4 Piezo-électricité des nitrures de gallium et autres composés III-V . . . . .	13
1.5 Propriétés électrique du GaN . . . . .	14
1.5.1 Structures de bandes . . . . .	14
1.5.2 Masses effectives des porteurs . . . . .	15
1.5.3 Transport électronique à faible champ électrique : mobilité des électrons et des trous . . . . .	17
1.5.4 Transport électronique à fort champ électrique : relations « vitesse moyenne » Vs champ . . . . .	20
1.6 Propriétés thermiques du GaN hexagonal . . . . .	22
1.6.1 Effets des différentiels de dilatation thermique entre substrat et couche lors de l'hétéro-épitaxie . . . . .	22
1.6.2 Stabilité thermique, décomposition et thermodynamique du GaN . . . . .	25
1.6.3 Conductivité thermique du GaN . . . . .	28
1.7 Applications du GaN . . . . .	29
1.7.1 Comparaison du GaN avec d'autres semi-conducteurs . . . . .	29
1.7.2 Evaluation du GaN par l'étude des différents facteurs de mérite . . . . .	31
1.8 Propriétés générales des composés III-N ternaires . . . . .	32
<b>2 Contacts métalliques sur GaN</b>	<b>35</b>
2.1 Contact métal/semi-conducteur . . . . .	36
2.1.1 Formation de la barrière métal/semi-conducteur . . . . .	36
2.1.2 Différents modes de conduction électronique à travers la barrière Schottky . . . . .	44
2.1.3 Contact ohmique . . . . .	52
2.2 Etat de l'art des contacts ohmiques sur n-GaN . . . . .	54
2.2.1 Evolution des schémas de métallisation . . . . .	54
2.2.2 Influence des lacunes d'azotes sur les propriétés électriques du contact ohmique . . . . .	61

2.3	Etat de l'art des contacts Schottky sur GaN . . . . .	64
2.3.1	Cas d'une couche métallique composée d'un seul élément chimique . . . . .	64
2.3.2	Cas des barrières à base de siliciures . . . . .	70
2.3.3	Cas des barrières à base de nitrures métalliques . . . . .	70
<b>II</b>	<b>Descriptions des procédés expérimentaux</b>	<b>75</b>
<b>3</b>	<b>Réalisation des échantillons</b>	<b>77</b>
3.1	Présentation des substrats de GaN étudiés . . . . .	78
3.2	Procédé de production des échantillons . . . . .	80
3.2.1	Procédés de dépôt . . . . .	80
3.2.2	Nettoyage et gravure chimique . . . . .	81
3.2.3	Gravure sèche . . . . .	82
3.2.4	Photolithographie . . . . .	83
3.2.5	Recuit des couches métalliques . . . . .	83
3.3	Présentation des structures des diodes et des motifs TLM . . . . .	84
3.3.1	Structures et géométries des diodes . . . . .	84
3.3.2	Motifs « TLM » . . . . .	87
<b>4</b>	<b>Méthode de caractérisation</b>	<b>89</b>
4.1	Caractérisations Electriques . . . . .	90
4.1.1	Appareillage de caractérisation électrique . . . . .	90
4.1.2	Caractérisation électrique des contacts ohmiques . . . . .	91
4.1.3	Caractérisations électriques des diodes . . . . .	95
4.2	Caractérisations physico-chimiques des couches et interfaces . . . . .	102
4.2.1	Techniques d'imagerie . . . . .	102
4.2.2	Caractérisations physico-chimiques . . . . .	106
4.2.3	Caractérisations Thermiques . . . . .	111
<b>III</b>	<b>Résultats et interprétations</b>	<b>117</b>
<b>5</b>	<b>Réalisation et caractérisation de contacts ohmiques à base d'empilements Ti/Al sur GaN</b>	<b>119</b>
5.1	Influence des paramètres de fabrication sur les propriétés électriques de contacts Al/Ti/n-GaN . . . . .	121
5.1.1	Influence du ratio Ti/Al et de la température de recuit sur les contacts réalisés sur n <sup>+</sup> -GaN . . . . .	121
5.1.2	Recuit sous argon et à basses températures . . . . .	127
5.1.3	Influence d'une gravure plasma du GaN avant métallisation . . . . .	130
5.1.4	Conclusion . . . . .	131
5.2	Observations microscopiques et caractérisations physico-chimiques de structures AlTi/n-GaN . . . . .	134
5.2.1	Observation et microscopie en surface . . . . .	134
5.2.2	Caractérisation des phases formées pendant le recuit par diffraction des rayons X . . . . .	137
5.2.3	Etude par spectroscopie photoélectronique X de la composition des couches métalliques après recuit . . . . .	145

5.2.4	Caractérisation de la cinétique de formation des phases d'aluminiure de titane par calorimétrie différentielle à balayage . . . . .	148
5.2.5	Caractérisation de l'interface métal / semi-conducteur par Microscopie Electronique en Transmission . . . . .	151
5.3	Mise en évidence d'une augmentation du dopage effectif . . . . .	159
5.3.1	Evolution de la résistance spécifique de contact avec la température	159
5.3.2	Caractérisation de la diffusion du titane dans le nitrure de gallium par SIMS . . . . .	165
	Conclusion . . . . .	169
<b>6</b>	<b>Réalisation et caractérisation de diodes Schottky sur GaN</b>	<b>171</b>
6.1	Etude de contacts Schottky sur GaN pour plusieurs phases métalliques : Ni, Au, Ti et TiN . . . . .	172
6.1.1	Etude avant recuit . . . . .	174
6.1.2	Influence du recuit sur les propriétés du contact Schottky . . . . .	178
	Conclusion . . . . .	184
6.2	Caractérisation électrique et modélisation des inhomogénéités de barrière .	185
6.2.1	Le modèle de Werner . . . . .	185
6.2.2	Le modèle de Tung . . . . .	190
	Conclusion . . . . .	197
<b>7</b>	<b>Caractérisation du matériau GaN par microscopie électronique et analyse thermique</b>	<b>199</b>
7.1	Observation des défauts par microscopie électronique en transmission . . .	200
7.1.1	Observation au microscope électronique en transmission d'un échantillon brut d'épitaxie . . . . .	200
7.1.2	Observation au microscope électronique en transmission de défauts révélés par gravure plasma . . . . .	204
7.2	Caractérisation par analyse thermique de différentes couches de GaN épitaxiées sur Saphir . . . . .	206
7.2.1	Caractérisation de couches de nitrure de gallium par analyse thermogravimétrique . . . . .	207
7.2.2	Caractérisation de couches de nitrure de gallium par calorimétrie différentielle à balayage . . . . .	212
	Conclusion . . . . .	219
	<b>Conclusion générale</b>	<b>225</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>231</b>



# **Introduction Générale**



La maîtrise de la consommation énergétique représente un des enjeux majeurs pour l'ensemble de l'humanité en ce début de siècle. Les matériaux et composants semiconducteurs constituent des pièces maîtresses de l'arsenal des outils que la Science et la Technologie peuvent proposer pour apporter leur contribution à la recherche de solutions pour le captage et la gestion des énergies renouvelables.

Certains semiconducteurs assurent la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Pour cette application, on choisit souvent le silicium pour des raisons de coût et d'abondance, alors que l'on sait très bien que ce n'est pas le matériau le plus performant pour cette fonction. D'ailleurs, quand la question du coût ne prime plus, par exemple sur les ailes des satellites ou dans les centrales solaires à concentrations, on adopte les matériaux les plus performants qui sont, en 2011, des composés GaInAsPN. Ce sont ces mêmes matériaux qui sont utilisés dans les composants électroluminescents, diodes LED et laser, pour la conversion inverse, celle qui permet, à partir de l'énergie électrique, de générer aux endroits nécessaires et dans les périodes temporelles choisies, la lumière désirée avec le contenu spectral le plus approprié.

Ces sont à nouveau des semiconducteurs que l'on met désormais à contribution pour chaque changement de tension et / ou de fréquence aux noeuds des réseaux modernes de distribution de l'énergie électrique. Dans les transformateurs récents, à haute fréquence de fonctionnement interne, des grammes de semiconducteurs et de ferrites, mis en œuvre avec des trésors d'ingéniosité, remplacent des tonnes de cuivre et de fer. Ici aussi, après le germanium des périodes héroïques, on utilise encore majoritairement le silicium bien que l'on sache de longue date qu'un jour, il faudra le remplacer par des semiconducteurs « ultimes » plus « durs », composés d'éléments chimiques plus légers et abondants, tels que le diamant(C), les nitrures de bore (BN) ou d'aluminium (AlN), les carbures de silicium (SiC).

La mise en oeuvre de ces semiconducteurs « ultimes » est une quête longue, lente, pleine de succès sans lendemains et d'espoir déçus, mais la connaissance et les technologies progressent, heureusement, de manière inexorable.

Pour le diamant, à cause de l'absence de solution de dopage efficace à température ambiante, il n'y a encore, en 2011, aucune perspective de pouvoir réaliser un composant de performances compétitives pour l'électronique de puissance.

Il aura fallu plus de 40 ans de recherche sur les carbures de silicium pour que soient enfin commercialisés les premiers composants SiC pour la conversion d'énergie nettement plus performants que les solutions précédentes à base de silicium. Il s'agit des redresseurs Schottky SiC, maintenant proposés par au moins 4 fabricants au niveau mondial.

Pour ces redresseurs, la situation n'est cependant pas idéale en 2011. S'il est presque acquis qu'à long terme, les composants en SiC ou autres matériaux à éléments abondants (diamant, AlN, BN) constitueront les meilleures solutions technologiques et écologiques,



la situation est moins claire à court et moyen terme. On rencontre actuellement des problèmes logistiques et stratégiques, essentiellement au niveau du matériau de départ : le SiC monocristallin. D'un côté, une compagnie a acquis le quasi-monopole sur ce matériau au niveau mondial et elle vend aussi ses propres composants. De l'autre, les tranches ont un diamètre maximum de 100 mm en 2011. Elles sont trop petites pour pouvoir rentrer dans une chaîne de fabrication à haut rendement.

En parallèle, les procédés d'épithaxie des composés III-N, et de GaN en particulier, ont été développés pour les composants électroluminescents, sur substrats de saphir et SiC, et pour les composants hyperfréquences, sur substrats SiC et sur silicium. Il existe déjà des réacteurs acceptant des tranches de diamètre 150 mm et on n'aura pas besoin d'attendre longtemps avant de pouvoir acheter des réacteurs d'épithaxie de composés III-N pour tranches de diamètre 200 mm. Par ailleurs, les transistors HEMT piézo-électriques à base de composés III-N ont permis de démontrer en laboratoire des densités de puissance à haute fréquence sans équivalent antérieur.

D'où l'idée, qui s'est imposée dans l'esprit de certains décideurs, de réaliser leurs redresseurs rapides pour l'électronique de puissance sur des matériaux GaN déposés par hétéro-épithaxie sur saphir ou sur silicium, et dans la foulée, des composants commutateurs HEMT piézo-électriques, pour l'électronique de puissance, sur des matériaux GaN déposés par hétéro-épithaxie sur saphir ou sur silicium.

Le choix du substrat de silicium constitue un enjeu supplémentaire du fait des immenses possibilités d'intégration qu'il laisse entrevoir entre électronique de puissance, traitement du signal et de l'information numérique, voire peut être électroluminescence et capteurs.

Au niveau mondial, il y a eu un engouement pour cette idée séduisante. Au cours de la première décennie du XXI<sup>e</sup> siècle, on a vu le lancement de plusieurs gros projets visant à la mise en place d'une filière de GaN sur silicium pour l'électronique de puissance. En 2011, il y a deux projets de ce type en France, en partie concurrents.

A l'enthousiasme pour l'idée de départ, s'est vite substituée une démarche plus prudente et rationnelle. La maîtrise de l'hétéro-épithaxie sur silicium de composés III-N utilisables en électronique de puissance s'est révélée un enjeu d'une redoutable complexité. Les meilleurs épithaxieurs de France, d'Europe et du Monde sont encore mobilisés pour surmonter les innombrables difficultés qui entravent le développement de ce type de matériaux. Rien qu'en France, trois réacteurs MOCVD d'une valeur de plus de 2 millions d'euros chacun seront bientôt mobilisés pour tenter de passer en force au travers des obstacles rencontrés. Ils sont des dizaines au niveau mondial. Dans notre laboratoire LMI, un de nos réacteurs de recherche, de réalisation artisanale, est aussi mobilisé autour de cet objectif.

Dans sa définition initiale, l'essentiel de cette thèse devait porter sur l'étude de struc-

tures Métal / GaN réalisées sur substrats de silicium. Il a fallu se rabattre sur du matériau GaN épitaxié sur saphir, nettement plus mature, mais aussi moins original. Les contacts Métal / GaN sur saphir ont en effet été mis au point à partir des années 1990 lors du développement des diodes LED III-N.

Pour les composants hyperfréquences, les surfaces sont le plus souvent de type AlGaIn et InAlN. Ce sont donc des contacts ohmiques spécifiques qui ont été développés, à base d'empilements contenant en général 4 éléments différents, par exemple Ti, Al, Ni, Au, plus complexes et plus onéreux que les contacts Al-Ti plus simples qui fonctionnent sur GaN. Les études lancées au départ sur les contacts Schottky métal / GaN se sont vite déplacées pour se centrer sur des contacts sur structures HEMT AlGaIn / GaN complètes.

Dans les deux cas, en examinant la littérature, on trouve de nombreuses études expérimentales liées aux efforts pour obtenir rapidement de bonnes performances électriques et les meilleurs comportements possibles en vieillissement. Très peu d'études visent à la compréhension des mécanismes physiques reliant les structures physico-chimiques aux propriétés électriques des contacts. Contribuer à la compréhension de ces mécanismes est l'objectif que nous nous sommes fixés pour cette thèse.

L'approche que nous avons développée consiste tout d'abord à réaliser les meilleurs échantillons possibles de structures métal / GaN en partant des meilleures épitaxies disponibles et en optimisant les procédés de préparation de surface, de métallisation, et de traitement thermique. Les résultats de caractérisation électriques ont été nos guides pour cette optimisation.

Pour cette première étape, nous avons pu bénéficier d'échantillons exceptionnels de GaN épais (typiquement 12  $\mu\text{m}$  au total), épitaxiés sur saphir, et approvisionnés par STMicroelectronics.

Nous avons aussi bénéficié de l'activité liée à la thèse d'Olivier Ménard, démarrée en même temps que la nôtre, à Tours dans le Laboratoire LMP, mais avec des objectifs différents. Olivier avait pour mission d'obtenir le plus rapidement possible des redresseurs Schottky sur GaN avec une tenue en tension d'au moins 600 V et une chute de tension à l'état passant aussi faible que possible.

Les synergies entre les deux thèses étaient évidentes sur les 18 premiers mois, et ces synergies ont bien fonctionné. Une partie des résultats électriques obtenus sont les fruits d'actions menées en commun. Les deux thèses ont souffert ensemble des mêmes problèmes liés à l'infrastructure de réalisation expérimentale à Tours au cours de cette période.

Passé ce stade d'optimisation des structures sur des critères électriques, nous avons pu concentrer nos travaux sur l'analyse physico-chimique des structures et les investigations nécessaires pour tenter de relier les configurations structurales identifiées aux propriétés électriques.

Pour le manuscrit, nous avons suivi, dans les grandes lignes, le cheminement qui a été

celui de nos travaux, depuis le matériau de départ vers la réalisation des composants de test, les techniques de caractérisation mises en œuvre, puis les résultats des investigations que nous avons menées sur les liens entre structures et propriétés.

Classiquement, la première partie constitue une introduction progressive sous la forme d'une synthèse bibliographique. Dans un premier chapitre nous décrivons les propriétés du GaN : cristallographiques, mécaniques, piezo-électriques, électriques et thermiques et nous rappelons l'intérêt de ce matériau pour les applications liées à l'électronique. Dans un deuxième chapitre, nous rappelons d'abord les concepts sur lesquels sont fondées les théories du contact Métal / Semi-conducteur avant de proposer une revue de l'état de l'art sur les contacts ohmiques et Schottky sur GaN.

Dans une deuxième partie, nous décrivons les procédés expérimentaux que nous avons mis en œuvre. Nous commençons par la présentation de nos motifs de test de caractérisation électrique, de nos équipements et techniques de caractérisation électrique. Nous poursuivons en décrivant les moyens de caractérisation physico-chimique, thermiques et les techniques d'imagerie auxquels nous avons pu accéder.

La troisième et dernière partie est dédiée à la présentation de nos résultats expérimentaux et aux interprétations formulées à partir de ces résultats. Elle est composée de 3 chapitres. Le premier chapitre de cette partie présente l'étude que nous avons menée sur les contacts ohmiques à base d'empilements Al / Ti / n<sup>+</sup>-GaN. Dans un premier temps, nous analysons l'influence des paramètres « process » comme le ratio Ti/Al, la température et l'atmosphère de recuit, sur les propriétés électriques du contact. Puis nous tentons de déterminer la composition, la nature, la cinétique de formation et la localisation des phases métalliques formées pendant le traitement thermique de recuit. Enfin, nous tentons de déterminer l'origine du caractère ohmique des contacts étudiés.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats de nos études sur des contacts et diodes Schottky métal / GaN. Nous étudions Ni, Au, Ti et TiN comme métaux de barrière ainsi que l'influence du recuit sur les propriétés des contacts et des diodes. Enfin, nous appliquons, sur des échantillons sélectionnés, les modèles de « Werner » et le modèle de « Tung » pour tenter de caractériser les inhomogénéités de barrière.

Le dernier chapitre est un retour sur le matériau GaN à la lumière de l'expérience accumulée et des techniques rendues accessibles lors de l'étude des contacts métal / GaN. Nous analysons tout d'abord des matériaux GaN sélectionnés par observation en microscopie électronique en transmission des principaux défauts structuraux étendus. Finalement, nous analysons les mécanismes de décomposition du GaN à basse température par des caractérisations thermiques très sensibles. Les résultats obtenus à ce stade, assez surprenants, montrent la nécessité d'approfondir encore au-delà des études que nous avons pu mener et ouvrent de nombreuses perspectives pour de futures investigations systématiques à conduire sur cet aspect particulier des matériaux GaN



# **Etat de l'art et Bibliographie**



# Chapitre

# 1

## 1 Propriétés du Nitrure de Gallium

<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Structure cristalline du GaN</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Croissance Cristalline du matériau Nitrure de Gallium</b>	<b>7</b>
1.2.1 Techniques de croissances	7
1.2.2 Substrat pour l'hétéro-épitaxie	9
<b>1.3 Propriétés mécaniques du GaN</b>	<b>12</b>
<b>1.4 Piezo-électricité des nitrures de gallium et autres composés III-V</b>	<b>13</b>
<b>1.5 Propriétés électrique du GaN</b>	<b>14</b>
1.5.1 Structures de bandes	14
1.5.2 Masses effectives des porteurs	15
1.5.3 Transport électronique à faible champ électrique : mobilité des électrons et des trous	17
1.5.4 Transport électronique à fort champ électrique : relations « vitesse moyenne » Vs champ	20
<b>1.6 Propriétés thermiques du GaN hexagonal</b>	<b>22</b>
1.6.1 Effets des différentiels de dilatation thermique entre substrat et couche lors de l'hétéro-épitaxie	22
1.6.2 Stabilité thermique, décomposition et thermodynamique du GaN	25
1.6.3 Conductivité thermique du GaN	28
<b>1.7 Applications du GaN</b>	<b>29</b>
1.7.1 Comparaison du GaN avec d'autres semi-conducteurs	29
1.7.2 Evaluation du GaN par l'étude des différents facteurs de mérite	31
<b>1.8 Propriétés générales des composés III-N ternaires</b>	<b>32</b>

## Propriétés du Nitrure de Gallium

## Introduction

Le silicium est actuellement le matériau semi-conducteur le plus utilisé pour la fabrication de composants électroniques. Pour chaque nouvelle famille de composants actifs à développer, on doit se poser la question : « Peut-on utiliser le silicium ? ». Si la réponse est positive, il est téméraire d'envisager d'utiliser un autre matériau semi-conducteur. Certaines des propriétés et spécificités du silicium sont, en effet, particulièrement favorables pour le développement de fonctionnalités de très grande importance pour l'industrie et plus généralement pour le progrès technologique, sa diffusion et sa démocratisation à l'échelle mondiale.

Tout d'abord, c'est un élément extrêmement abondant qui constitue plus de 20 % de la masse de l'écorce terrestre. Pas de pénurie en vue pour cet élément là contrairement aux Gallium, Indium, Sélénium, Tellure, par exemple.

Ensuite, le couple isolant ( $\text{SiO}_2$ ) / semi-conducteur (Si) est à l'origine de l'explosion des technologies de l'information et des télécommunications qui a démarré au cours de la seconde moitié du XXe siècle et dont la technologie CMOS constitue encore actuellement la brique de base incontournable.

Ces mêmes technologies sur silicium ont permis l'avènement de la photographie numérique et la disparition des technologies argentiques devenues obsolètes. Elles fournissent actuellement la très grande majorité des cellules photovoltaïques de la planète. Les transistors, redresseurs, thyristors et autres commutateurs GTO, IGBT à base de silicium sont en 2011 au cœur d'une fraction croissante des systèmes de contrôle et conversion de l'énergie électrique (fréquence, tension). Le silicium n'est cependant pas devenu *LE* semi-conducteur qui peut tout faire, comme certains ont essayé de le démontrer dans les années 1980 - 2000.

Sa configuration de bandes à gap indirect a empêché jusqu'à présent toute émission de lumière efficace. En effet, les diodes électroluminescentes (LEDs) et diodes lasers actuelles sont réalisées avec des semi-conducteurs III-V. Certaines diodes LEDs (OLEDS) sont basées sur les jonctions moléculaires organiques.

La bande interdite du silicium, assez étroite ( $E_g \sim 1,2 \text{ eV}$ ), est responsable de la valeur relativement faible de son champ électrique de claquage ( $E_b \sim 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), très inférieur à celui de semi-conducteurs à large bande interdite, composés d'éléments plus légers comme : le diamant ( $E_b \sim 1 \text{ kV}/\mu\text{m}$ ), AlN ( $E_b \sim 500 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), les SiC ( $E_b \sim 100 - 200 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) ou le GaN ( $E_b \sim 300 \text{ V}/\mu\text{m}$ ). Ce faible champ de claquage ne positionne pas favorablement le silicium pour la réalisation des composants actifs pour le contrôle de l'énergie électrique.

Seules les difficultés technologiques retardent la mise en œuvre de la suprématie des semi-conducteurs à large bande interdite pour ce domaine d'applications. Cette thèse est une contribution à cette mise en œuvre, qui a déjà commencé à générer des économies

d'énergie qui se chiffrent déjà en gigawatts (ou autant de tranches de centrales thermiques à combustion chimique ou nucléaire).

Pour l'électronique de puissance en régime de commutation ou d'amplification à haute fréquence, les efforts se concentrent actuellement sur deux familles de semi-conducteurs à large bande interdite : la famille IV-IV et la famille III-V. Il n'y a en effet aucune indication qui permette de penser que les semi-conducteurs des familles II-VI ou I-VII puissent devenir un jour utilisables dans ce domaine. Leur structure cristalline ne semble pas assez robuste pour supporter les très forts champs électriques et leur large domaine de stabilité stœchiométrique semble interdire tout contrôle suffisant de leur dopage par des donneurs ou accepteurs légers. Les semi-conducteurs III-V de la grande famille GaInAsP ont constitué une étape intermédiaire à largeur de bande interdite intermédiaire et apporté les premières familles d'hétérojonctions de haute performance. Leur très grande mobilité électronique (vers  $8000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  à 300K pour GaAs) leur permet de continuer à jouer un rôle pour les très hautes fréquences, au-dessus de 1 GHz et jusqu'à environ 1 THz. A plus basse fréquence, ils ont été supplantés, essentiellement par les SiC (essentiellement le 4H-SiC) et les composés III-N.

Nous proposons dans ce chapitre de présenter les principales propriétés du matériau GaN pour les applications en microélectronique. La plupart des informations reportées dans ce chapitre proviennent de l'ouvrage de Hadis Morkoç sur les propriétés des nitrures [1].

## 1.1 Structure cristalline du GaN

Dans les composés GaN comme dans tous les semi-conducteurs des familles IV-IV et III-V, chaque atome est entouré de 4 premiers voisins (configuration tétraédrique) ce qui correspond à un nombre de coordinence 4. La longueur de la liaison Ga - N « relaxée » est d'environ 195 pm.

La brique de base de tous ces semi-conducteurs est une bicouche atomique. Deux bicouches peuvent se raccorder de deux manières : soit selon configuration « décalée » soit selon configuration « éclipsée » (Cf. figure 1.1).

Deux variétés allotropiques ou « polytypes » du nitrure de gallium ont été identifiées à ce jour. La première, la plus répandue et la plus thermodynamiquement stable, correspond à un système cristallin hexagonal 2H de type Würtzite (h-GaN). Dans cette configuration hexagonale 2H, les bicouches Ga-N sont systématiquement empilées de manière éclipsée. La maille du cristal s'étend sur 2 bicouches. L'axe cristallographique  $\langle c \rangle$  correspond à la direction d'empilement des bicouches élémentaires. Les paramètres de cette maille sont  $a \sim 318,9 \text{ pm}$ ,  $c \sim 518,5 \text{ pm}$  à température ambiante [2]. On peut aussi considérer la structure Würtzite comme composée de deux sous-réseaux, l'un comprenant les



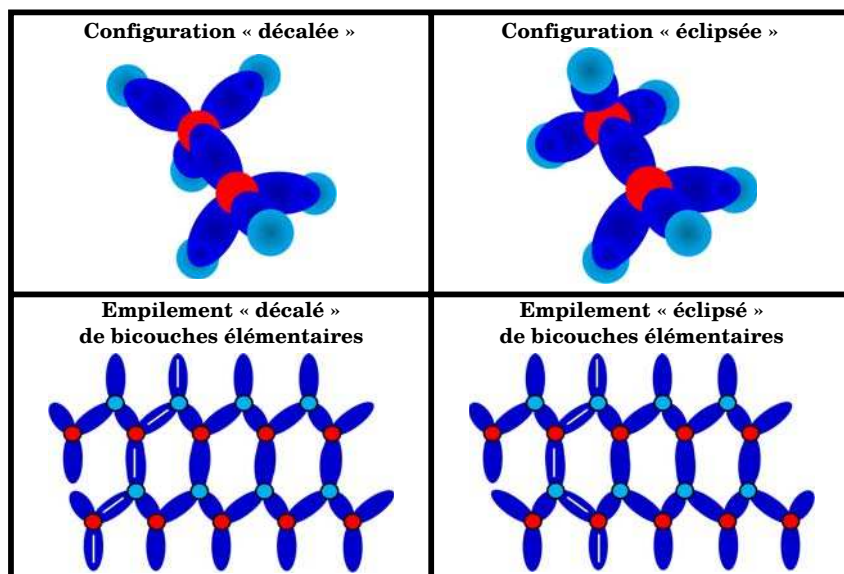


FIGURE 1.1 : Schématisation des configurations et des empilements de bicouches atomiques élémentaires « décalée » et « éclipse »

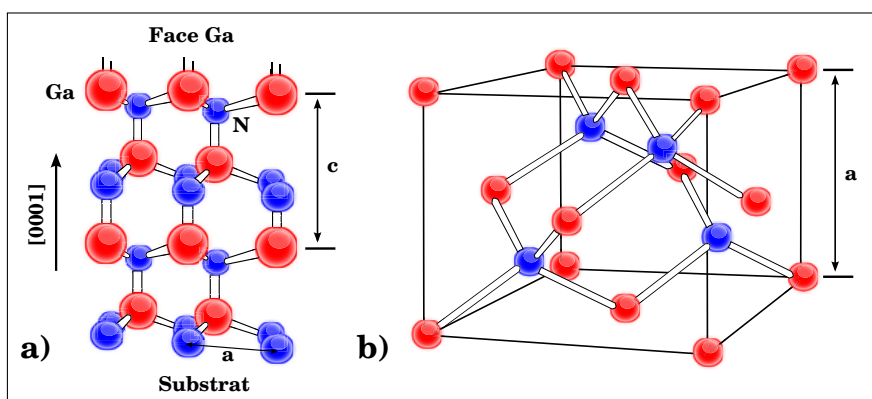


FIGURE 1.2 : Représentation schématique de la structure cristalline des polytypes a) 2H et b) 3C du nitrure de gallium.

atomes d'azote et l'autre les atomes de gallium. Ces deux sous-réseaux sont interpénétrés et décalés suivant l'axe  $\langle c \rangle$  de  $5/8$ . L'autre polytype correspond à un système cristallin cubique « 3C » de type « blende de zinc » ou « Sphalérite » (c-GaN). Dans cette configuration cubique, les bicouches Ga-N sont systématiquement empilées de manière décalée. La maille du cristal s'étend sur 3 bicouches. Dans la structure « Sphalérite », la direction d'empilement des bicouches élémentaires correspond à la direction cristallographique  $\langle 111 \rangle$ . Le paramètre de la maille cubique est  $a \sim 451,1 \text{ pm}$  [3]. La structure « Sphalérite » peut aussi être considérée comme composée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un comprenant les atomes d'azote et l'autre les atomes de gallium. Ces deux sous-réseaux sont interpénétrés et décalés de  $1/4$  le long de la direction  $\langle 111 \rangle$  qui correspond à la diagonale de la maille cubique. Le polytype cubique est une phase métastable du GaN difficile à obtenir. Les mailles conventionnelles de ces deux structures sont représentées sur la figure 1.2.

Dans toute la suite du manuscrit, sauf mention spéciale, ce que nous désignerons par GaN correspondra au polytype hexagonal 2H Würtzite.

## 1.2 Croissance Cristalline du matériau Nitru de Gallium

1

### 1.2.1 Techniques de croissances

Comme l'ensemble des composés III-V, le nitru de gallium n'existe pas à l'état naturel sur terre. Comme tous les autres semi-conducteurs, il doit être élaboré par synthèse artificielle à partir de ses éléments constituants purifiés. Les premiers à l'avoir synthétisé sont Johnson et al en 1932 [4].

La purification du gallium a été mise au point pour les industries nucléaires, pour le dopage du silicium puis pour l'élaboration des semi-conducteurs III-V GaAs, GaP et GaSb. On trouve sur le marché du gallium très pur sous la forme du métal, du tri-chlorure ou de composés organométalliques : essentiellement le tri-méthyl-gallium et le tri-éthyl-gallium. Un problème d'approvisionnement de la planète en gallium est à prévoir dans les deux décennies à venir, du fait du trop grand nombre d'applications industrielles de cet élément. Des programmes de substitution sont déjà à l'étude dès à présent, notamment pour les diodes LED's destinées à l'éclairage, dans lesquelles on tente de remplacer les semi-conducteurs III-N par des semi-conducteurs II-VI (ZnO par exemple [5]).

Contrairement à la plupart des semi-conducteurs à bande interdite étroite ou de largeur moyenne, il n'existe pas de procédé de croissance industriel de monocristaux de GaN à partir d'une phase liquide. La forte énergie de la liaison Ga - N impose une température de croissance élevée lorsque l'on désire à la fois une croissance rapide ( $> 1$  mm/h) et une qualité cristalline quasi-parfaite. Par analogie avec les autres semi-conducteurs III-V, on peut estimer qu'une température de l'ordre de 2000 °C serait souhaitable pour remplir ces deux conditions pour l'élaboration du monocristal de GaN.

A cause de la grande volatilité de l'élément azote à partir du cristal GaN, et de la très forte énergie de la triple liaison  $N \equiv N$  dans la molécule  $N_2$ , la croissance de GaN en phase liquide nécessite de très fortes pressions de di-azote (au moins des dizaines de kilobars), qui rendent le procédé peu praticable pour des échantillons de grandes dimensions.

La croissance doit donc être réalisée à partir d'une phase gazeuse. En 2011, la technique qui permet la croissance la plus rapide fait appel à une phase gazeuse halogénée. Elle est appelée Hydru Vapour Phase Epitaxy (HVPE). Cette technique, mise en œuvre entre 1000 et 1300 °C, permet d'obtenir des vitesses de croissance importantes, de l'ordre du  $\mu\text{m}/\text{min}$ , en conservant une qualité cristalline identique à celle de la surface du germe.

On est donc ramené à un problème de germe de départ et d'agrandissement du diamètre à partir du germe. Les stratégies d'agrandissement par croissance latérale à partir du germe ont échoué jusqu'à présent. Les cristaux obtenus par croissance en phase liquide dans quelques laboratoires dans le monde sont probablement ceux qui présentent la meilleure qualité cristalline. Ils sont malheureusement trop petits pour pouvoir être exploités, même comme germes pour une croissance en phase gazeuse.

Au niveau mondial, quelques fabricants (dont St Gobain / Lumilog issu des travaux du CNRS / CRHEA) proposent des substrats de GaN monocristallin « massifs » ou « self standing » d'une épaisseur d'environ 300  $\mu\text{m}$  avec un diamètre maximal qui atteint 51 mm. Ils sont réalisés par hétéro-épitaxie sur un substrat de saphir qui est ensuite séparé de la couche de GaN par « flash laser ». A l'heure actuelle, le coût d'un substrat de ce type est de l'ordre de 2600 euros HT. Du fait de son origine hétéro-épitaxiale sur substrat très désaccordé, ce matériau comprend une forte densité de défauts cristallins sur une large gamme de dimensions géométriques : dislocations ( $10^6$  à  $10^7$   $\text{cm}^{-2}$ ), fautes d'empilement, cavités macroscopiques.

Pour la plupart des applications, l'épaisseur de la couche active en GaN ou en composés III-N nécessaire pour obtenir la fonctionnalité recherchée ne dépasse pas quelques microns. A défaut de substrat massif, adapté en paramètre cristallin et en dilatation thermique, les premières applications du GaN se sont développées en utilisant comme matériaux de couche active des couches hétéro-épitaxiales sur les substrats les moins désaccordés et les moins onéreux possibles : actuellement le saphir et les SiC.

L'hétéroépitaxie du GaN sur ces substrats très désaccordés génère une quantité importante de défauts comme des fautes d'empilement et des dislocations traversantes. La densité de ces défauts peut varier typiquement de  $10^6$  à  $10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$ , en fonction du type de substrat, de la couche d'adaptation entre le substrat et le GaN, de la qualité de surface du substrat et de la méthode de croissance utilisée.

Pour la très grande majorité des couches hétéro-épitaxiales de GaN utilisées sur la planète en 2011, les densités de dislocation se situent entre  $10^8$  et  $10^9$   $\text{cm}^{-2}$ . On peut considérer comme une faveur de la nature que l'on puisse réaliser des diodes LED avec des durées de vie acceptables (quelques milliers d'heures) sur des matériaux semi-conducteurs qui présentent de telles densités de défauts cristallins. Par contre, pour les diodes laser III-N (celles des lecteurs et graveurs de disques de stockage selon la norme « Blu Ray »), il a fallu faire baisser de plusieurs ordres de grandeur ces densités de défauts. Le détail des procédés utilisés pour diminuer les densités de défauts sont des secrets industriels jalousement gardés jusqu'à présent.

L'hétéro-épitaxie des couches minces de GaN hexagonal est généralement réalisée par Epitaxie en Phase Vapeur à partir de précurseurs Organométalliques (EPVOM en français). Les dénominations anglo-saxonnes pour cette famille de procédés sont les suivantes :

- la plus courante :
  - Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)
- utilisées parfois :
  - Organo-Metallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE)
  - Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)

Cette technique consiste à réaliser une pyrolyse des précurseurs des éléments constituants à proximité de la surface du substrat chauffé. Le précurseur le plus utilisé pour l'élément azote est l'ammoniac  $\text{NH}_3$ . La diméthyl-hydrazine est aussi parfois utilisée, pour des procédés à basse température. Les précurseurs les plus utilisés pour l'élément Ga sont les composés organo-métalliques (tri-méthyl-gallium (TMGa) et tri-éthyl-gallium (TEGa)). On peut trouver toutes sortes de réacteurs d'épitaxie MOCVD de GaN, allant du réacteur de recherche monoplaque de petite taille au réacteur industriel capable de réaliser l'épitaxie simultanément sur plus de 60 plaques de diamètre 150mm.

Pour des couches minces (jusque vers 3-4  $\mu\text{m}$ ), on peut aussi utiliser la technique d'épitaxie sous ultravide appelée Epitaxie aux Jets Moléculaires (EJM) en français et Molecular Beam Epitaxy (MBE) en anglosaxon. La technique MBE consiste à évaporer ou sublimer les éléments du matériau à déposer, dont les éventuels dopants, qui sont ensuite adsorbés à la surface du substrat. Dans le cas du GaN, la voie la plus employée consiste à utiliser une source solide de Ga, et une source gazeuse de di-azote avec craquage par plasma des molécules  $\text{N}_2$  comme précurseur de l'azote. Les inconvénients majeurs de cette technique sont les faibles vitesses de croissance ( $\ll 1 \mu\text{m}/\text{h}$ ), ainsi que la complexité et le coût important d'entretien du réacteur. En 2011, il reste difficile de trouver des réacteurs MBE multiplaques fiables pour l'épitaxie du GaN.

### 1.2.2 Substrat pour l'hétéro-épitaxie

Le tableau 1.1 compare les distances inter-atomiques et les coefficients de dilatation thermique des principaux substrats utilisés pour la croissance hétéro-épitaxiale de couches de GaN. Nous pouvons remarquer que le substrat idéal n'existe pas que ce soit en termes de paramètres physiques intrinsèques ou en terme de coût. En termes de performances globales, le nitrure d'aluminium (AlN) et les carbures de silicium (SiC) semblent être les meilleurs candidats.

Quelques sources fournissent des prototypes de substrat d'AlN, massifs ou sous forme de couches épaisses hétéro-épitaxiales sur SiC, de qualité suffisante pour la croissance épitaxiale de GaN. Néanmoins, le diamètre maximum est actuellement de 2 pouces, trop petit pour une production en grande série de composants.

Même si la faisabilité de substrats de diamètre 150 mm (6 pouces) de 4H-SiC a été

Substrat	Paramètre de maille		Conductivité thermique $K_C$ ( $W.cm^{-1}K^{-1}$ )	$\Delta a/a - \Delta c/c$ ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ )	Désaccord de maille %
	a(Å)	c(Å)			
<b>Substrats pour GaN hexagonale</b>					
AlN (hexagonal)	3,104	4,966	3,2	4,2 - 5,3	2, 7
GaN (hexagonal)	3,186	5,175	2,3	5,59 - 3,17	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Saphir (Rhombohedrique))	4,758	12,991	0,3-0,5	7,5 - 8,5	49 (~ 13)
4H-SiC (hexagonal)	3,073	10,053	4,9	4,2 - 4,68	3,63
Si (cubique)	5,4301	-	1,5	4,75 - 2,9	-
<b>Substrat pour GaN cubique</b>					
3C-SiC	4,36	-	3-5	5	3,3
GaN (cubique)	4,511	-	2,3	non déterminé	0
Si (cubique)	5,4301	-	1,5	3,59	17
GaAs (cubique)	5,6533	-	0,5	6	20

**TABLEAU 1.1** : Comparaison des paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique des différents substrats utilisés pour l'hétéroépitaxie de GaN cubique et hexagonal [6]

annoncée<sup>1</sup>, le coût encore prohibitif de ce matériau le rend peu compétitif vis-à-vis du saphir comme substrat support de couches minces de GaN pour la plupart des applications de grand volume. Le SiC est malgré tout utilisé pour environ 30 % des épitaxies de GaN dans le monde. Sa bonne conductivité thermique est un avantage indéniable pour la réalisation de diodes électroluminescentes de forte puissance pour l'éclairage. Du fait de circonstances historiques particulières, il se trouve que le principal fabricant de substrats SiC (Cree) est aussi un des grands fabricants de diodes électroluminescentes. C'est la raison pour laquelle il peut disposer de substrats SiC à coût minimum et les utiliser pour la fabrication de diodes LED en grandes séries (plusieurs milliards de diodes LED à base de GaN et d'autres composés III-N ont été vendues dans le monde en 2010).

Du point de vue économique, l'idéal serait de pouvoir réaliser l'épitaxie de GaN sur substrat de silicium. D'une part la qualité cristalline du volume et des surfaces de ce matériau est excellente et très reproductible. D'autre part, le coût de ce matériau utilisé en très grands volumes est le plus faible de tous les monocristaux. Néanmoins, les forts désaccords de distance inter-atomique et de dilatation thermique entre le silicium et le GaN sont à l'origine de fortes contraintes mécaniques et de très grandes densités de défauts cristallins dans les couches hétéro-épitaxiales de GaN réalisées sur silicium. De nombreux projets sont d'ailleurs en cours dans le monde, en Europe, et en particulier en France (au CNRS / CHREA à Nice, au III-V lab à Marcoussis) pour améliorer la qualité cristalline

1. Annoncée par la société CREE lors de la conférence ECSCRM 2010 à Oslo

des couches de GaN sur silicium, notamment dans le cadre des projets « G2REC » et « TOPOGAN ».

L'avancement de ces projets (d'ailleurs concurrents) n'a pas permis de disposer en temps utiles de couches de GaN sur silicium de qualité suffisante pour permettre une étude des contacts métalliques sur ce type de couches dans le cadre de cette thèse. Nous avons ainsi travaillé sur des couches de GaN sur saphir, les seules qui pouvaient être utilisées au moment où les travaux ont été menés.

Il semble que la progression récente (2010) de la qualité de ce type de couches commence à ouvrir des perspectives plus encourageantes pour l'étude des briques technologiques menant à des composants fonctionnels. Nous pensons que nos résultats sur saphir pourront servir de référence de comparaison vis-à-vis des résultats à venir sur substrat de silicium.

En effet, et de manière surprenante, le saphir est le substrat le plus utilisé actuellement pour l'épitaxie de GaN, malgré les forts désaccords de distance interatomique et de dilatation thermique. Il se trouve que le réseau hexagonal du cristal de GaN épitaxié sur saphir est tourné de  $30^\circ$  - dans le plan de croissance - par rapport à celui du saphir (Cf. figure 1.3). Grâce à cette configuration particulière, le désaccord effectif lié au différentiel de distance inter-atomique est réduit à 13 %. De plus l'utilisation d'une couche d'adaptation ou « buffer », conduit à une diminution spectaculaire de la densité des dislocations et fautes d'empilement. Cette couche « buffer » est faite de plusieurs sous-couches en composé ternaire  $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{N}$ .

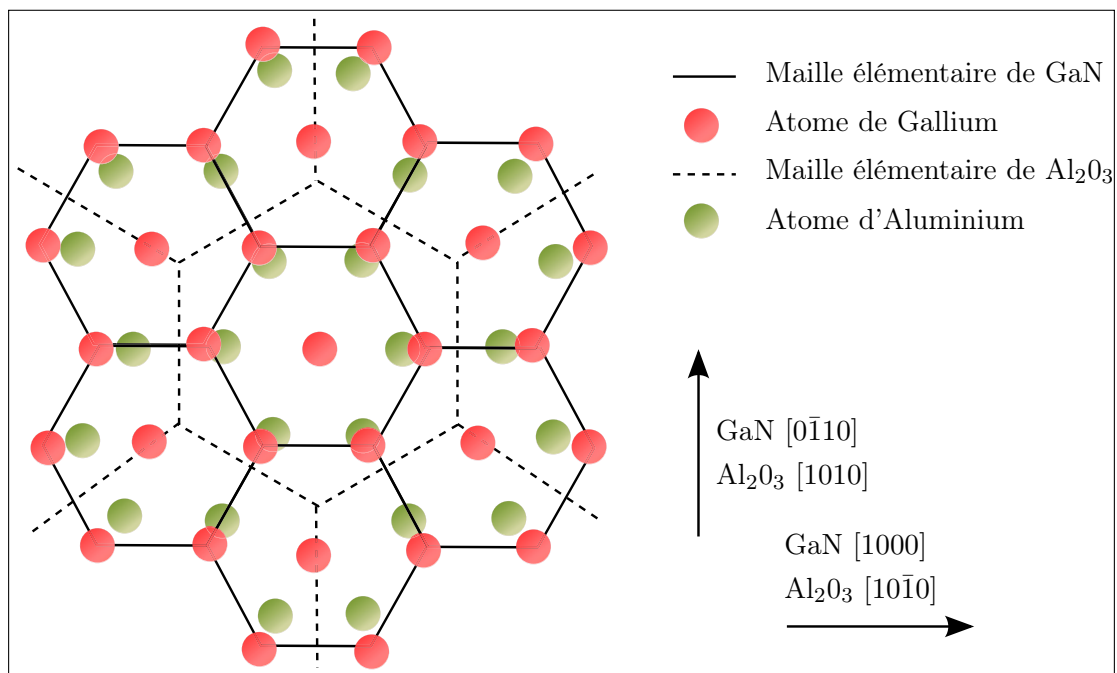


FIGURE 1.3 : Projection des plans de base des cations du saphir et du h-GaN dans l'orientation prise lors de l'épitaxie

Autre avantage, le coût d'un substrat de saphir est modéré (un ordre de grandeur au-dessous de celui d'un substrat de SiC), et on peut trouver dès à présent sur le marché des substrats de saphir avec des diamètres allant au moins jusqu'à 150 mm (6 pouces), et bientôt jusqu'à 200 mm. Malgré tout, du fait de la faible conductivité thermique du saphir (qui baisse, par ailleurs, avec la température), l'utilisation d'un substrat de saphir limite la densité de puissance dissipée dans le composant, surtout s'il doit fonctionner à haute température ambiante.

A l'heure actuelle, l'hétéro-épitaxie de GaN sur saphir reste la seule technique éprouvée pour réaliser des couches de GaN d'une épaisseur de 10 à 15 microns, valeurs qui correspondent aux épaisseurs nécessaires pour la réalisation de composants redresseurs verticaux présentant une tenue en tension d'au moins 600 V.

L'ampleur des recherches consacrées au GaN cubique a été, jusqu'à présent, largement inférieure à celui qui a assuré les premiers succès du GaN hexagonal. Cette phase cubique étant intrinsèquement instable, sa stabilité doit être forcée par l'utilisation d'un substrat de départ cubique avec une orientation cristallographique interdisant une transition trop facile vers une structure hexagonale. Par exemple, les faces de type  $\langle 111 \rangle$  sont défavorables à l'obtention d'une couche de GaN cubique, alors que les faces de type  $\langle 100 \rangle$  sont plus favorables.

Les premières études ont porté sur l'utilisation d'un substrat de GaAs. Elles n'ont pas dépassé le stade de curiosités de laboratoire. Des études plus poussées ont été menées en utilisant un substrat de 3C-SiC, c'est-à-dire, en l'absence de substrats massifs de 3C-SiC, une couche hétéro-épitaxiale de 3C-SiC sur silicium en orientation  $\langle 100 \rangle$ . Cependant, jusqu'à présent, la très forte densité de défauts cristallins dans les couches hétéro-épitaxiales de 3C-SiC reste un frein majeur à l'élaboration de couches de GaN cubique de bonne qualité.

De manière générale les couches de GaN hexagonal restent de meilleure qualité que les couches de GaN cubique.

### 1.3 Propriétés mécaniques du GaN

Le nitrure de gallium pur est un solide transparent isolant dur de densité  $6,1 \sim 6,15 \text{ kg.m}^{-3}$  [7]. Cette valeur est identique quelque soit le polytype. Sa rigidité est forte avec un module de Young de  $Y \sim 150 \text{ GPa}$  pour la forme würtzitique et  $Y \sim 181 \text{ GPa}$  [7] pour sa forme Blende de Zinc. Sa dureté, selon le test de Knoop<sup>2</sup>, est de  $15,5 \text{ GPa}$  pour le polytype hexagonal et intermédiaire entre celle du silicium ( $11,3 \text{ GPa}$ ) et celle du carbure de silicium ( $24,3 \text{ GPa}$ ) [7]. A l'heure actuelle aucun test de dureté n'a été effectué sur la

---

2. voir [http://en.wikipedia.org/wiki/Knoop\\_hardness\\_test](http://en.wikipedia.org/wiki/Knoop_hardness_test) pour plus d'information (en)

phase cubique du nitrure de gallium.

## 1.4 Piezo-électricité des nitrures de gallium et autres composés III-V

1

Les deux polytypes de nitrure de gallium présentent des propriétés piézo-électriques liées, d'une part à la polarité assez importante de la liaison Ga – N et d'autre part aux groupes de symétrie non-centro-symétriques [8].

La direction cristalline  $\langle 000 \rangle$  ou  $\langle c \rangle$  du système cristallin Würtzite est une direction de piézo-électricité maximale qui correspond au grand axe de l'ellipsoïde de piézo-électricité de la structure. Cette direction est l'analogue des directions  $\langle 111 \rangle$  du système sphalérite, qui présentent, elles aussi, une piézo-électricité maximale [8].

Dans le cristal de GaN, comme dans tous les cristaux de composés III-V et II-VI, la différence d'électronégativité entre les deux types d'éléments constituants induit une attraction électrostatique entre troisièmes voisins, qui tend à comprimer les distances inter-atomiques.

Dans la structure cubique sphalérite, cette compression est isotrope et ne conduit qu'à une légère diminution du paramètre de maille cubique. Dans la structure Würtzite, les troisièmes voisins selon l'axe  $\langle c \rangle$  sont plus proches. La compression interne selon l'axe  $\langle c \rangle$  induit un moment dipolaire électrique interne au cristal, donc une polarisation électrostatique même en l'absence de contrainte externe. C'est ce que l'on appelle la « polarisation spontanée » du cristal.

Le vecteur de polarisation interne est dirigé selon l'axe  $\langle c \rangle$ . Il est sortant par une face orientée « Ga » et rentrant par une face orientée « N ». Cette polarisation spontanée est présente dès la fabrication du cristal. Elle correspond à un champ électrique interne très fort, de l'ordre du MV/cm. Pour une couche de cristal de GaN, cette valeur de polarisation interne est aussi équivalente à la présence d'une couche  $2d$  de charges positives en face « N » et d'une couche  $2d$  de charges négatives en face « Ga » en densités équivalentes, de l'ordre de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  ou  $1,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [9]. La présence d'un fort champ électrique dans un volume de cristal correspond à une énergie électrostatique qui intervient dans l'énergie interne du cristal. Toute évolution qui conduira à abaisser cette énergie électrostatique sera favorisée.

La polarisation interne au cristal induit aussi un champ électrique externe au cristal qui attire les environnantes atmosphériques (ions, électrons) positives vers la face  $\langle c \rangle$  de polarité « Ga » et les charges négatives vers la face « N ». Cette attraction ne cesse que lorsque le champ électrique généré par les charges adsorbées compense celui qui provient de la polarisation interne. En pratique, lorsque l'on manipule un cristal de GaN hexagonal



Würtzite, il est donc « habillé » de charges adsorbées sur ses faces  $\langle 000 \rangle$ .

Ce n'est que lorsque l'on applique une contrainte externe que l'on vient rompre l'état d'équilibre de compensation de charge et générer un champ électrique à l'intérieur du cristal, jusqu'à ce que les migrations / adsorptions de charges viennent établir un nouvel état de compensation et d'équilibre.

Depuis plus d'une dizaine d'années, ces phénomènes de piézo-électricité sont exploités au sein d'hétérostructures AlGaN / GaN [1], et plus récemment AlInN / GaN [10], pour réaliser des transistors à effet de champ à couche électronique 2d de forte mobilité et grille métallique (High Electron Mobility Transistors ou « HEMTs »). Le champ des applications potentielles de ces transistors est très large. Il couvre un domaine de fréquence qui s'étend de 0 à plus de 10 GHz, et surtout, il ouvre des perspectives nouvelles en termes de densité de puissance (record actuel 36 W/mm) et aussi pour la montée en fréquence des amplificateurs fonctionnant en régime de commutation. Du fait de leurs potentialités à la fois militaires et civiles, ils ont fait l'objet d'une course technologique intense à l'échelle planétaire depuis 1995.

Les quelques transistors de ce type qui ont atteint un premier stade d'industrialisation ne couvrent que quelques applications militaires de niche. Comme les générations précédentes de transistors, la maturation est longue, environ 15 ans avant l'apparition des premiers objets commerciaux pour applications civiles. Le développement de transistors HEMT III-N se heurte aux très nombreux problèmes liés à la qualité cristalline du matériau épitaxié. Certains défauts cristallins réduisent le champ électrique de claquage. D'autres détériorent les caractéristiques des contacts Schottky de grille métal / AlGaN. D'autres, enfin, ont une activité électrique de centres profonds dans la bande interdite du semi-conducteur qui nuisent à la linéarité, voire, à forte concentration, au rendement énergétique d'amplification des transistors.

## 1.5 Propriétés électrique du GaN

### 1.5.1 Structures de bandes

Comme la plupart des « nitrures d'éléments III », (InN, GaN, AlN, mais pas BN), la structure de bande des composés GaN présente un gap direct [1].

Pour un semi-conducteur à gap direct, le minimum ou les minima de la bande de conduction sont situés aux mêmes emplacements dans l'espace réciproque que le maximum ou les maxima de la bande de valence. Pour tous les semi-conducteurs des familles IV, III-V, II-VI, les 3 ou 4 bandes de valence présentent un maximum au centre de la zone de Brillouin (hexagonale pour le h-GaN, cubique pour le c-GaN), centre appelé «  $\tau$  », origine de l'espace réciproque et qui correspond à un état de vecteur d'onde nul pour les électrons.

Pour les semi-conducteurs GaN et les autres semi-conducteurs à gap direct III-V et II-VI, la bande de conduction présente un seul minimum absolu situé aussi au centre de la zone de Brillouin.

Les structures de bande des deux phases du GaN sont représentées sur la figure 1.4. Cette configuration des bandes rend l'émission de lumière efficace car elle autorise les transitions électroniques directes entre bande de valence et bande de conduction dans les deux sens par émission ou absorption de photon (dont le vecteur d'onde est extrêmement réduit). C'est elle qui ouvre au GaN et aux composés ternaires AlGaN et InGaN le champ immense des applications actuelles en optoélectronique.

Les valeurs de bande interdite à 2K pour chacun des deux polytypes ont été déterminées expérimentalement : 3,504 eV [11] pour la phase hexagonale et 3,272 eV [12] pour la phase cubique. Comme pour l'ensemble des semi-conducteurs IV, III-V et II-VI, il existe dans GaN plusieurs bandes de valence dégénérées à leur maximum au centre de la zone de Brillouin. Les masses effectives de ces bandes sont différentes. Il existe donc des trous de masses effectives différentes que l'on appelle « trous lourds » et « trous légers ».

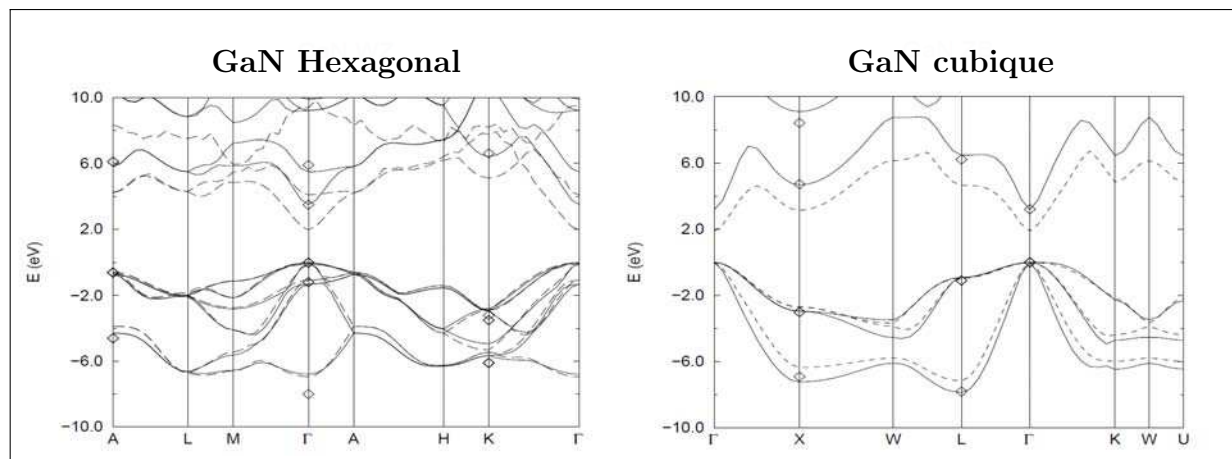


FIGURE 1.4 : Structure de bande des deux polytypes du GaN [13].

### 1.5.2 Masses effectives des porteurs

Les masses effectives, inversement proportionnelles aux rayons de courbure des bandes, sont reportées dans le tableau 1.2 recopié à partir de la thèse de A. Philippe [6].

Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct en coordinence tétraédrique, la masse effective d'un électron varie peu avec la direction de son vecteur d'onde. Un argument qui fournit une explication qualitative dans ce sens est le suivant. La structure 2H peut être considérée comme une succession de couches de symétrie cubiques tronquées, retournées un rang sur deux, et juxtaposées. La zone de Brillouin attendue dans ce cas est celle de la zone de Brillouin de la structure cubique, mais repliée selon l'axe « c » dans une zone

		GaN hexagonal	GaN cubique
$m_c^*$	théorique	0,18 ; 0,19	0,17 ; 0,13 ; 0,15
	expérimentale	0,22 ; 0,20	
	$m_{hh}$	( $\Sigma$ ) : 2,780 (T) : 2,570 ( $\Delta$ ) : 2,280 approximation sphérique : 2,530	( $\Sigma$ ) : 0,865 (T) : 9,850 ( $\Delta$ ) : 2,280 approximation sphérique : 1,370
	$m_{lh}$	( $\Sigma$ ) : 2,530 (T) : 2,440 ( $\Delta$ ) : 2,280 approximation sphérique : 2,410	( $\Sigma$ ) : 0,865 (T) : 0,860 ( $\Delta$ ) : 2,280 approximation sphérique : 1,370
	$m_{cr\ h}$ ou $m_{so\ h}$	( $\Sigma$ ) : 0,190 (T) : 0,190 ( $\Delta$ ) : 0,170 approximation sphérique : 0,180	( $\Sigma$ ) : 0,154 (T) : 0,132 ( $\Delta$ ) : 0,126 approximation sphérique : 1,136
$m_h^*$	expérimentale	0,8	1,5 [14]

**TABLEAU 1.2 :** *Masses effectives de porteurs dans c-GaN et h-GaN.  $m_e^*$  désigne la masse effective moyenne des électrons,  $m_{hh}$  est la masse effective des trous lourd,  $m_{lh}$  celle des trous légers et  $m_{cr\ h}$  celle des trous de la bande associée au champ cristallin dans h-GaN,  $m_{SO\ h}$  celle des trous de la bande associé au couplage spin orbite dans c-GaN.*

de hauteur moitié. La structure de bande en centre de zone est peu affectée, comme le montre d'ailleurs la proximité des énergies de bande interdite pour le c-GaN et le h-GaN.

Le caractère contraint des matériaux GaN hétéro-épitaxiés induit certainement une anisotropie de masse effective en minimum de bande de conduction, mais cet effet reste limité.

L'effet des contraintes sur les bandes de valence est beaucoup plus spectaculaire. En effet, les déplacements des maxima des 4 bandes sont très différents. Selon le sens de la contrainte, on peut observer des variations très importantes des proportions en « trous lourds » et « trous légers ». Dans le cas du GaN, cet effet est renforcé par la faiblesse des écarts entre bandes liés au couplage spin-orbite et au champ cristallin. Il est donc possible que les masses effectives expérimentales comprennent, selon les échantillons, des contributions provenant de toutes les bandes de trous.

Dans la très grande majorité des matériaux GaN disponibles actuellement, la masse effective expérimentale des trous est nettement inférieure à la masse des trous lourds, ce que l'on peut expliquer simplement par l'effet de la contrainte présente dans le cristal qui tend à faire monter le sommet des bandes de trous légers par rapport à la bande de trous lourds.

D'une publication à l'autre, la valeur de masse effective annoncée pour les trous varie, très probablement parce que l'état de contrainte des matériaux épitaxiés est très variable selon le procédé d'épitaxie utilisé et l'empilement de couches d'adaptation mis en œuvre.

Le transport et la mobilité électronique, pour des électrons d'énergie cinétique modérée ( $< 0,1\ eV$ ) sont presque isotropes. Nous reportons donc ici une valeur moyenne.

### 1.5.3 Transport électronique à faible champ électrique : mobilité des électrons et des trous

La mobilité électrique d'un porteur de charge représente la fonction de réponse (linéaire) de la vitesse moyenne des porteurs impliqués vis-à-vis du champ électrique moyen appliqué dans le cristal à une échelle typiquement supérieure au nanomètre.

Dans tous les matériaux GaN hétéro-épitaxiés, à cause de la contrainte, et à plus forte raison dans le GaN hexagonal fondamentalement anisotrope, cette mobilité devrait être représentée par un tenseur de rang 2, symétrique en l'absence de champ électrique.

Une vision optimiste consisterait à supposer que c'est le faible taux d'anisotropie qui conduit les auteurs à se contenter d'une valeur scalaire dans la quasi-totalité des publications. Une vision moins optimiste constaterait que les données expérimentales manquent pour quantifier les écarts à l'isotropie. Réaliser les mesures correspondantes représente encore un défi, du fait de la complexité de la structure réelle des échantillons disponibles et de la difficulté à obtenir des échantillons de bonne qualité cristalline avec des surfaces orientées dans des directions cristallographiques différentes des directions  $\langle 000 \rangle$ .

Comme pour tout corps conducteur 3d, les deux paramètres qui influencent la mobilité des porteurs sont la masse effective et le temps caractéristique « de collision ». A haute température, ce sont les collisions avec les phonons qui dominent. A basse température, ce sont les collisions sur les défauts cristallins et les centres chargés qui constituent les principaux obstacles au transport électronique.

On peut trouver dans de nombreuses publications des valeurs de mobilité pour les trous et électrons dans le GaN pour différentes températures et concentrations de dopants.

A partir de la méthode de Caughey-Thomas [15], éprouvée pour SiC [16], des modèles ont pu être développés [17, 18] pour proposer une expression analytique simple, représentative de l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température et du niveau de dopage. Il est à noter que de telles expressions analytiques ne sont actuellement disponibles que pour la phase hexagonale du GaN.

Cette méthode repose sur une expression mathématique, assez simple et très modulable par un nombre limité de paramètres. Son application à un semi-conducteur donné consiste à déterminer un jeu de constantes conduisant à un écart minimal entre les valeurs données par la formule et celles qui sont mesurées expérimentalement.

$$\mu_{0,i} = \mu_{min,i} + \frac{\mu_{max,i} - \mu_{min,i}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ig}}\right)^{\gamma_i}} \quad (1.1)$$

avec  $\mu_{min,i}$ ,  $\mu_{max,i}$ ,  $\gamma_i$ ,  $N_{ig}$ , des paramètres propres au semi-conducteur et  $N$  le dopage.

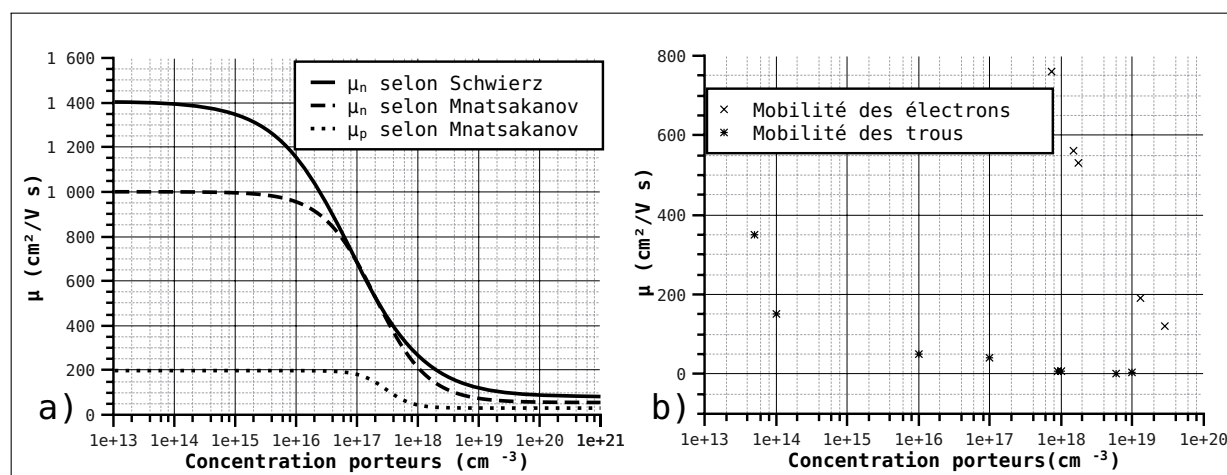
Les valeurs présentées dans la littérature de ces paramètres sont reportées dans le tableau 1.3. L'évolution de la mobilité en fonction du dopage à 300 K est observable

Type de porteur	$\mu^{min}(\text{cm}^2/\text{V s})$	$\mu^{max}(\text{cm}^2/\text{V s})$	$\gamma$	$N_g(\text{cm}^{-3})$
Electrons	80	1405	0,71	$0,778.10^{17}$
Electrons	55	1000	1	$2.10^{17}$
Trous	30	170	2	$3.10^{17}$

**TABLEAU 1.3 :** Paramètres de l'équation de Caughey-Thomas pour la phase hexagonale du GaN selon [17, 18].

sur la figure 1.5-a. Il est à noter que le modèle de Mnatsatov décrit bien l'évolution des échantillons réalisés avant 1996 tandis que celui de Schwierz corrèle bien avec les échantillons produits depuis.

Contrairement au silicium, la mobilité des trous dans GaN hexagonal est très faible comparée à celle des électrons. Ceci peut présenter un inconvénient certain dans la réalisation de composants bipolaires.



**FIGURE 1.5 :** a) Evolution de la mobilité des électrons et des trous dans GaN de phase hexagonale selon Schwierz[17] et Mnatsakanov et al[18], b) Report de points de la mobilité des électrons et des trous dans GaN de phase cubique [19, 20, 21].

Même si aucun modèle n'a été développé pour suivre l'évolution du GaN cubique en fonction de la concentration de ses porteurs, la figure 1.5-b présente des valeurs de mobilité répertoriées dans la littérature[19, 20, 21]. De façon générale, la mobilité de la phase cubique est deux à trois fois supérieure à celle de la phase hexagonale dans le cas des électrons. Pour la mobilité des trous elle est plus importante pour la phase cubique à faible dopage et plus faible pour les forts dopages que la phase hexagonale.

Comme pour l'évolution de la mobilité des porteurs avec le dopage, le modèle de l'évolution de la mobilité avec la température a seulement été développé pour le GaN hexagonal. Pour établir ce modèle Schwierz[17] a tenté de connaître l'évolution de chacun des paramètres de l'équation (1.1) par l'équation suivante :

$$Par(T) = Par_0 \times \left( \frac{T}{300 K} \right)^{\alpha(Par)} \quad (1.2)$$

avec  $Par$  le paramètre  $(\mu^{min}, \mu^{max}, N_g, \gamma)$ ,  $Par_0$  la valeur du paramètre à  $T = 300 K$  et  $\alpha(Par)$  un paramètre de fit. Cette méthode avait déjà été développée par Arora *et al* [22] pour le cas de Si. Il a ainsi été déterminé que pour les électrons  $\alpha(\mu^{max}) = -2,85$ ,  $\alpha(\mu^{min}) = -0,2$ ,  $\alpha(N_g) = 1,3$  et  $\alpha(\gamma) = 0,31$ .

Mnatsakanov *et al*[18] utilise une méthode différente pour calculer l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température. Ils partent du principe qu'à faible dopage et à température ambiante, les collisions avec les phonons sont les principaux mécanismes de limitation de la mobilité. Dans ce cas :

$$\mu_{max,i} = \mu_{L,i} \quad (1.3)$$

avec  $\mu_L$  la mobilité structurelle des phonons. En prenant en compte la température, la mobilité des phonons devient  $\mu_{L,i} = \mu_{max,i}(T_0) \times (T/T_0)^{-\alpha_i}$  et donc d'après l'équation (1.3) nous obtenons :

$$\mu_{max,i} = \mu_{max,i}(T_0) \times (T/T_0)^{-\alpha_i} \quad (1.4)$$

La contribution de la diffusion d'impureté peut être obtenue en soustrayant la contribution des phonons de l'équation (1.1) avec :

$$\mu_{I,i} = \mu_{max,i} \left[ \frac{\mu_{max,i}}{\mu_{max,i} - \mu_{min,i}} \frac{1 + \left( \frac{N}{N_{g,i}} \right)^{\gamma_i}}{\left( \frac{N}{N_{g,i}} \right)} - 1 \right] \quad (1.5)$$

En associant les équations (1.3) et (1.5) nous obtenons :

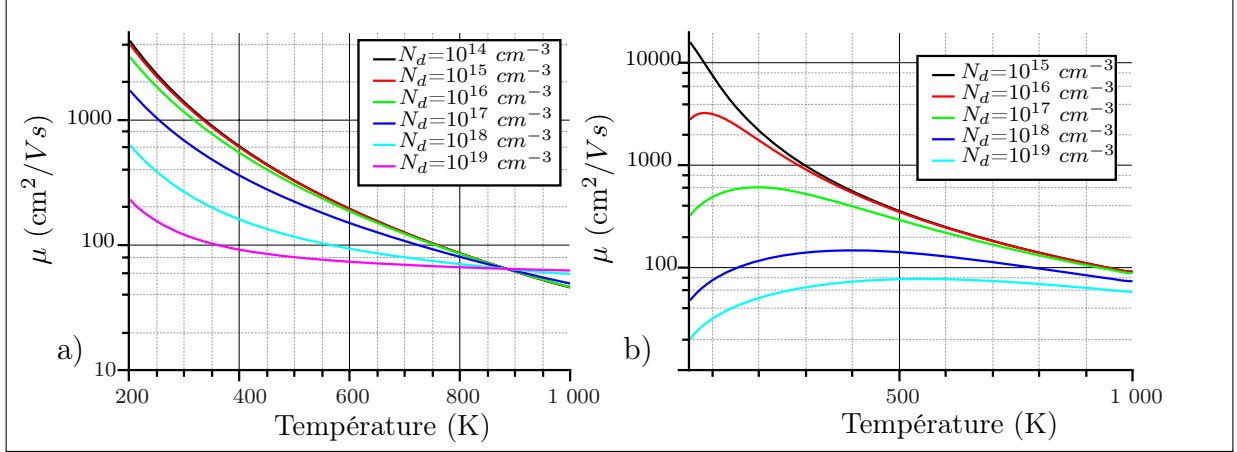
$$\frac{\mu_{max,i} - \mu_{min,i}}{1 + \left( \frac{N}{N_{g,i}} \right)^{\gamma_i}} = \frac{\mu_{L,i}}{1 + \frac{\mu_{I,i}}{\mu_{L,i}}} \quad (1.6)$$

En substituant l'équation (1.6) dans l'équation (1.1) et en prenant en compte que  $\mu_{L,i} = \mu_{L,i}(T_0) \times (T/T_0)^{-\alpha_i}$  et  $\mu_{I,i} = \mu_{I,i}(T_0) \times (T/T_0)^{-\alpha_i}$ , l'équation (1.1) peut se réécrire :

$$\mu_i(N, T) = \mu_{max,i}(T_0) \frac{B_i(N) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\beta_i}}{1 + B_i(N) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\alpha_i + \beta_i}} \quad (1.7)$$

avec

$$B_i(N) = \left[ \frac{\mu_{min,i} + \mu_{max,i} \left( \frac{N_{g,i}}{N} \right)^{\gamma_i}}{\mu_{max,i} - \mu_{min,i}} \right] \Bigg|_{T=T_0} \quad (1.8)$$



**FIGURE 1.6 :** Evolution de la mobilité avec la température de GaN hexagonal a) selon Schwierz[18], b) selon Mnatsakanov et al[17].

Les équations (1.7) et (1.8) décrivent ainsi l'évolution de la mobilité en fonction de la température et du dopage selon Mnatsakanov *et al.* Les valeurs déterminées par « fit » des coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  sont  $\alpha_n = 2,0$  et  $\beta_n = 0,7$  dans le cas du GaN hexagonal de type « n ». Par manque de donnée, seul le paramètre  $\alpha_p = 5.0$  a pu être déterminé dans le cas du GaN de type « p ».

La figure 1.6 illustre l'évolution de la mobilité en fonction de la température à différentes valeurs de dopage. Nous notons ainsi que, dans le cas du modèle de Mnatsakanov, il existe une température où la mobilité passe par un maximum c'est à dire ( $d\mu/dT = 0$ ) que nous notons  $T_{im}$  et qui s'exprime d'après les équation (1.7) et (1.8) comme :

$$T_{im} = T_0 \left[ \frac{\beta_i}{\alpha_i} \frac{1}{B_i(N)} \right]^{\frac{1}{(\alpha_i + \beta_i)}} \quad (1.9)$$

Nous voyons donc qu'il existe des différences majeures entre les deux modèles présentés ici. Malgré tout, les valeurs reportées restent dans le même ordre de grandeur et les écarts sont tolérables en regard des dispersions inévitables entre les différents matériaux GaN en fonction du procédé de croissance cristalline et du substrat utilisé pour l'hétéro-épitaxie.

### 1.5.4 Transport électronique à fort champ électrique : relations « vitesse moyenne » Vs champ

Dans la même publication[17], Schwierz propose une expression pour la vitesse des électrons dans GaN hexagonal en fonction du champ électrique. En effet, sous l'influence d'un fort champ électrique, la vitesse des porteurs n'est plus proportionnelle à ce dernier.

Une des manières de prendre en compte la relation non-linéaire entre vitesse moyenne des porteurs et champ électrique est de décrire l'évolution de la « mobilité électrique

effective », définie comme  $\mu^* = dv/dE$ , en fonction du champ électrique ( $E$ ).

Du fait du phénomène de transfert électronique vers des vallées secondaires à forte densité d'états (liée à la forte masse effective), qui affecte les électrons de forte énergie cinétique dans la bande de conduction, la relation  $v(E)$  passe par un maximum avant de redescendre à fort champ électrique ( $> 100$  kV/cm). La vitesse moyenne maximale des électrons se situe vers 200 km/s, et la vitesse à très fort champ électrique (1 MV/cm) vers 100 km/s.

Ce phénomène de transfert électronique autorise l'existence d'un effet « Gunn » au sein du GaN. Certaines publications mentionnent des tentatives de réalisation de diodes « Gunn » pour oscillateurs hyperfréquences, pour lesquels il a été prédit que l'utilisation du GaN au lieu de GaAs ou InP pourrait apporter un gain d'au moins un ordre de grandeur sur la densité de puissance à même niveau d'impédance.[23]

Ainsi, la relation entre la vitesse des porteurs et champ électrique doit être décrite par l'évolution de la mobilité en fonction du champ électrique ( $E$ ). Nous notons  $\mu(E)$  cette mobilité et nous exprimons :

$$\nu(E) = \mu(E) E \quad (1.10)$$

avec  $\nu(E)$  la vitesse des porteurs en fonction du champ électrique.

Dans le cas du GaN et  $T = 300$  K,  $\nu(E)$  s'écrit[24] :

$$\nu(E) = \frac{\mu_0 E + \nu_{sat} (E/E_C)^{n_1}}{1 + (E/E_C)^{n_1} + n_2 (E/E_C)^{n_3}} \quad (1.11)$$

avec  $\nu_{sat}$  la vitesse de saturation des porteurs,  $E_C$  le champ critique, et  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  des paramètres de fit.

Il a ainsi été déterminé que  $\nu_{sat} = 1,27 \cdot 10^7$  cm/s,  $E_C = 172$  kV/cm,  $n_1 = 4,19$ ,  $n_2 = 3,24$  et  $n_3 = 0,885$ .

Comme dans le cas de l'équation (1.2) l'insertion de la température dans le modèle de la vitesse des porteurs se fait grâce à l'introduction de :

$$Par(T) = Par_0 \times (a + bT + cT^2) \quad (1.12)$$

avec  $Par$  un paramètre de l'équation (1.11) ( $\nu_{sat}$ ,  $E_C$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ),  $Par_0$  la valeur du paramètre à  $T = 300$  K et  $a, b$  et  $c$  des constantes.

Les valeurs de ces constantes sont reportées dans le tableau 1.4.



Par	$\nu_{sat}$	$E_C$	$n_1$	$n_2$	$n_3$
$a$	0,94475	0,8604	1,099	3,99	1,211
$b, K^{-1}$	$5,5183.10^{-4}$	$3,88.10^{-4}$	$-3,1373.10^{-4}$	$-1,338.10^{-2}$	$-1,52.10^{-3}$
$c, K^{-2}$	$-1,2256.10^{-6}$	$2,5778.10^{-7}$	$-5,28.10^{-8}$	1,1373	$2,727.10^{-6}$

TABLEAU 1.4 : Paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  de l'équation 1.12 pour le calcul de  $\nu_{sat}(T)$ ,  $E_C(T)$ ,  $n_1(T)$ ,  $n_2(T)$  et  $n_3(T)$ .

## 1.6 Propriétés thermiques du GaN hexagonal

### 1.6.1 Effets des différentiels de dilatation thermique entre substrat et couche lors de l'hétéro-épitaxie

Comme la quasi-totalité des matériaux connus, le cristal de GaN est sujet à une dilatation thermique, ce qui signifie que ses distances inter-atomiques  $L$  augmentent avec la température. Pour des cristaux d'éléments légers, les coefficients de dilatation ( $d(\Delta L/L)/dT$ ) sont de l'ordre de quelques pm/K. Dans les modèles simples usuels, cette dilatation thermique est liée à une dissymétrie (anharmonicité d'ordre impair) du potentiel de liaison de Liénard-Jones autour du minimum qui correspond à la distance d'équilibre à basse température [1].

La composition chimique d'un cristal joue directement sur la forme des potentiels de Liénard-Jones de ses liaisons inter-atomiques et donc sur l'ampleur du phénomène de dilatation thermique. En règle générale, à ionicité constante, les cristaux composés d'éléments légers se dilatent moins que ceux composés d'éléments plus lourds.[1]

L'hétéro-épitaxie conduit à déposer une couche de GaN sur un substrat de composition chimique différente, en insérant entre la couche supérieure de GaN et le substrat un empilement de couches d'adaptation dont chacune présente ses propres caractéristiques de dilatation. Le substrat idéal n'a pas été trouvé. Les substrats effectivement utilisés pour l'hétéro-épitaxie du GaN et les couches intermédiaires ne se dilatent pas comme le GaN. En conséquence, lors du refroidissement de l'empilement épitaxial après croissance, les valeurs d'équilibre des distances inter-atomiques évoluent de manière différente entre les différentes couches déposées et le substrat.

La configuration de structure cristalline qui minimise l'enthalpie libre n'est pas la même aux différentes températures. Pour de petits écarts de température, la structure se déforme de manière élastique. Un écart énergétique existe entre la structure déformée et celle qui minimiserait l'énergie. Cet écart est appelé « énergie élastique » de la structure.

La description des phénomènes d'élasticité dans un cristal fait classiquement appel à un appareillage mathématique linéaire assez lourd, sans très grande subtilité conceptuelle, mais de maniement plutôt compliqué. D'un côté, les contraintes sont prises en compte par

T (K)	GaN massif $n=5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$		Homoépitaxie de GaN sur un substrat GaN Conducteur		GaN sur saphir	
	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)
20	5,1836	3,1867	5,1822	3,1867		
77	5,1838	3,1868	5,1824	3,1868	5,1846	3,1842
295	5,1860	3,1881	5,1844	3,1881	5,1865	3,1859
500	5,1885	3,1903	5,1870	3,1903	5,1888	3,1886
770	5,1962	3,1945	5,1944	3,1945	5,1952	3,1941

**TABLEAU 1.5 :** Variation des paramètres de maille de *h*-GaN à différentes températures. Les paramètres  $a$  et  $c$  ont été mesurés avec une erreur absolue respective de  $0,0005 \text{ \AA}$  et  $0,0002 \text{ \AA}$  [25].

un tenseur des contraintes symétrique de rang 2. Les déformations sont aussi prises en compte par un tenseur des déformations, lui aussi symétrique de rang 2. Contraintes et déformations sont linéairement reliées par une méta-matrice de coefficients élastiques de rang 4. Fort heureusement, la symétrie du milieu réduit considérablement le nombre de coefficients indépendants dans cette méta-matrice. Pour un milieu isotrope, il n'y a que 2 paramètres indépendants, directement reliés au module de rigidité (module de Young) et au coefficient de Poisson du milieu. Pour un cristal cubique de type sphalérite, il existe trois paramètres indépendants, et il y en a cinq pour un cristal hexagonal würtzite.

Pour les systèmes 3d fortement symétriques que constituent les réseaux cristallins sphalérite et würtzite, l'usage est de représenter les 6 composantes indépendantes du tenseur des contraintes et de celui des déformations sous la forme de matrices unilignes ou unicolonnes, et les deux méta-matrices (la directe et l'inverse) des coefficients d'élasticité sous la forme d'une matrice de rang 2 comprenant  $6 \times 6$  éléments. On perd la symétrie conceptuelle au niveau de la représentation géométrique des tenseurs sous forme de tables mais on gagne considérablement en maniabilité des objets mathématiques, ce qui autorise des représentations planes et des calculs matriciels classiques entre matrices de rang 1 ou 2. Le tableau 1.5 donne les valeurs des coefficients de déformation élastique qui ont pu être déterminés pour le GaN hexagonal. Le tableau 1.6 donne les coefficients de Young et de Poisson pour une couche de GaN en supposant que l'axe de croissance est l'axe  $\langle c \rangle$  de la structure würtzite.

Pour de forts écarts de température, on dépasse une densité critique d'énergie élastique, dite « seuil de relaxation » à partir de laquelle il se produit des ruptures de liaisons et des changements dans la configuration moléculaire du cristal. Ces changements conduisent à une enthalpie libre plus faible que celle obtenue par déformations élastiques. On dit alors que la structure cristalline a été « relaxée ». Le plus souvent, ce processus de relaxation

est très complexe. Il implique à la fois des créations de dislocations, des glissements de dislocations, et aussi de migrations de lacunes. Il n'existe d'études approfondies de ces processus que pour quelques systèmes simples. Dans le cas des hétéro-épitaxies de GaN, l'étude d'un seul type d'échantillons justifierait une ou plusieurs thèses. Ce processus de relaxation peut être très différent selon que l'on procède à un refroidissement lent ou une à trempe rapide.

Les températures de croissance des couches de GaN par MOCVD se situent vers 1100-1200 °C. Les écarts de température lors du refroidissement sont donc considérables, de l'ordre du kilokelvin, et les différentiels de distances inter-atomiques se chiffrent en centaines de pm [1].

Pour de tels différentiels, on dépasse largement les seuils de relaxations dans les couches épaisses, de plusieurs microns d'épaisseur mais on peut très bien rester en deçà pour les couches très minces qui interviennent dans certains empilements d'adaptation entre substrat et couche active.

Les phénomènes de relaxation interviennent dès qu'un différentiel de distance inter-atomique supérieur à typiquement 100 ppm intervient sur une épaisseur de matériau de plus de quelques microns. Ils peuvent même intervenir dans un cristal de composition chimique homogène soumis à un fort gradient de température, et générer des dislocations et éventuellement des fractures, voire provoquer des fissurations ou des clivages.

On doit mentionner que le seuil de contrainte de déclenchement de la relaxation dépend très fortement du sens de la contrainte. Alors que le cristal va pouvoir accumuler une forte énergie élastique quand il est soumis à une contrainte en compression sans que la relaxation se déclenche, une contrainte assez faible en traction (souvent moitié moindre ou encore plus faible) suffit à amorcer le processus.

La densité des différents types de défauts cristallins influence de manière directe les phénomènes de relaxation. A chaque stade du refroidissement (ou d'échauffements post-croissance), la température intervient comme facteur déterminant des processus de relaxation car elle gouverne en particulier les coefficients de diffusion des lacunes et de glissement des dislocations.

Le type et le niveau de dopage des couches peuvent aussi avoir une influence sur les phénomènes de relaxation. La présence d'éléments dopants de taille très différente de celle de l'atome substitué restreint les possibilités de glissement des dislocations, et induit un durcissement du matériau, qui devient plus rigide et plus cassant. C'est la raison la plus probable pour laquelle il est observé que les couches de GaN fortement dopées au silicium ( $> 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) se fracturent beaucoup plus facilement que les couches peu dopées.

Les substrats les plus utilisés (Saphir, SiC, Si) présentent des différentiels de dilatation thermique très importants par rapport au GaN. Les processus de relaxations sont inévitables lors du refroidissement. On s'attend donc a priori à ce que la relaxation induise

moins de défauts pour un substrat qui se dilate moins que le GaN.

En pratique, le substrat de saphir est le seul actuellement sur lequel on ait réussi à déposer par hétéro-épitaxie des couches de plus de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sans fissuration et en maintenant des propriétés semiconductrices suffisantes pour obtenir un contact Schottky de qualité honorable (hauteur de barrière  $> 0,8$  eV, idéalité  $< 1,2$ ) comme nous pourrions le voir dans la section 2.3.

Pour les substrats de SiC, on reste actuellement limités vers 3-5 microns. Pour les substrats de silicium, après des années de travaux intensifs, on vient de parvenir en 2010 à démontrer des couches peu dopées de 6 microns d'épaisseur, sans fissuration et de caractéristiques électriques encourageantes.

Le fait que le GaN soit généralement hétéroépitaxié sur d'autres types de matériaux, comme nous avons pu le voir dans la section 1.2, peut créer une dispersion des valeurs reportées dans la littérature. Ainsi des valeurs de  $\alpha_a = 5,59.10^{-6} K^{-1}$  ont été reportées pour h-GaN orienté (0001) pour une plage de température de 300-900 K. D'autres mesures effectuées dans les mêmes conditions dans des plages de température 300-700 K et 700-900 K indiquent des valeurs respectives à  $\alpha_c = 3,17.10^{-6} K^{-1}$  et  $7,75.10^{-6} K^{-1}$  [26]. Leszczynski *et al*[27] ont eux reporté des valeurs de  $\alpha_a$  de  $3,1.10^{-6} K^{-1}$  et  $6,2.10^{-6} K^{-1}$  pour des plages de température respectives de 300-350 K et 700-750 K. Les valeurs de  $\alpha_c$  pour les mêmes plages de températures sont reportées à  $2,8.10^{-6} K^{-1}$  et  $6,1.10^{-6} K^{-1}$  respectivement.

L'évolution des paramètres de mailles est également fonction du type de couche. Ainsi l'évolution des paramètres de maille avec la température d'un monocristal de GaN d'une concentration d'électrons libres de  $5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , d'une couche légèrement contrainte homoépitaxiée sur le précédent monocristal avec une plus faible densité d'électron libre ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), et d'une couche de GaN hétéroépitaxiée sur saphir avec également une faible concentration d'électron ont été étudiés[28]. Le tableau 1.5 présente les résultats obtenus. Nous observons ainsi que l'expansion thermique est 3% plus importante dans le cas du substrat fortement dopé que pour la couche homoépitaxiée plus faiblement dopée. Nous notons également que l'expansion thermique de la couche hétéroépitaxiée est plus faible que celle du substrat mais plus importante que celle de la couche homoépitaxiée prouvant ainsi l'importance du substrat dans l'évolution des paramètres de maille avec la température.

### 1.6.2 Stabilité thermique, décomposition et thermodynamique du GaN

Les fortes densités de défauts cristallins présentes dans les couches hétéro-épitaxiales de GaN, dépendantes des conditions de croissance et de refroidissement, induisent une

Module de Young $Y$ (GPa)	150
Coefficient de Poisson $\nu$ (depuis paramètres C) $\nu = C_{13}/(C_{11} + C_{12})$	0,23
$C_{11}$ (GPa)	390
$C_{12}$ (GPa)	145
$C_{13}$ (GPa)	106
$C_{33}$ (GPa)	398
$C_{44}$ (GPa)	105

**TABLEAU 1.6 :** *Tableau répertoriant le module de Young et le coefficient de Poisson du polytype 2H du GaN.  $C_{xy}$  correspondent aux valeurs de la méta-matrice de coefficients élastiques de rang 4 utilisée pour le calcul du coefficient de Poisson ainsi que les vitesses de propagation des ondes électromagnétiques dans le cristal [29].*

diversité extra-ordinaire des caractéristiques des échantillons pour une même spécification des paramètres macroscopiques de la couche : épaisseur, type et niveau de dopage.

Par ailleurs, les sources de matériaux GaN sont très nombreuses et très diversifiées dans le monde des années 2000 et 2010. En dehors des productions industrielles pour composants opto-électroniques, de très nombreux laboratoires (certainement plus d'une centaine dans le monde) disposent de réacteurs d'épitaxie capables de déposer des couches de GaN par MOCVD ou MBE.

En conséquence, il n'existe pas encore en 2011 de qualité standard pour des couches hétéro-épitaxiales de GaN. Chaque source d'épitaxie offre une gamme de matériaux chacun ayant ses propres spécificités. Quelques sources dans le monde savent fournir des couches de caractéristiques reproductibles. Sous peine de se perdre dans un dédale inextricable, avant toute étude sur les matériaux ou les composants en GaN, il faut se ménager un accès sécurisé à au moins une de ces sources. La forte implication de STMicroelectronics nous a ouvert un tel accès pour des couches de GaN sur saphir tout au long de cette thèse. Par contre, le stade de maturité encore insuffisant des couches de GaN sur silicium ne nous a pas offert un accès similaire à ce type de couches.

Conséquence de la diversité des configurations microscopiques réelles, des grandeurs thermodynamiques aussi fondamentales que l'enthalpie de formation et la température de décomposition ne sont pas définies de manière univoque, même approximativement.

La plage de variation des valeurs publiées de l'enthalpie de formation s'étale sur plus de 40 % selon les publications [30, 31, 32] et la température de décomposition estimée varie de 993 K [33] à 1223 K [34] pour des couches de caractéristiques classiques (quelques microns, faible dopage). Elle atteint même des valeurs encore supérieures pour certaines couches épitaxiales.

La figure 1.7 présente le diagramme de phase Ga-N calculé par Davidov et al [35] dans

une plage de pressions allant de la pression atmosphérique à 7,6 GPa. Le phénomène le plus marquant qui affecte le GaN est l'évaporation préférentielle de l'azote à partir de la surface du cristal. A une température donnée, pour maintenir un équilibre dynamique au niveau de la surface du cristal, c'est-à-dire compenser les désorptions d'atomes d'azote par autant d'adsorptions, il faut maintenir au niveau de cette surface une concentration minimum en éléments azote adsorbables (azote atomique N).

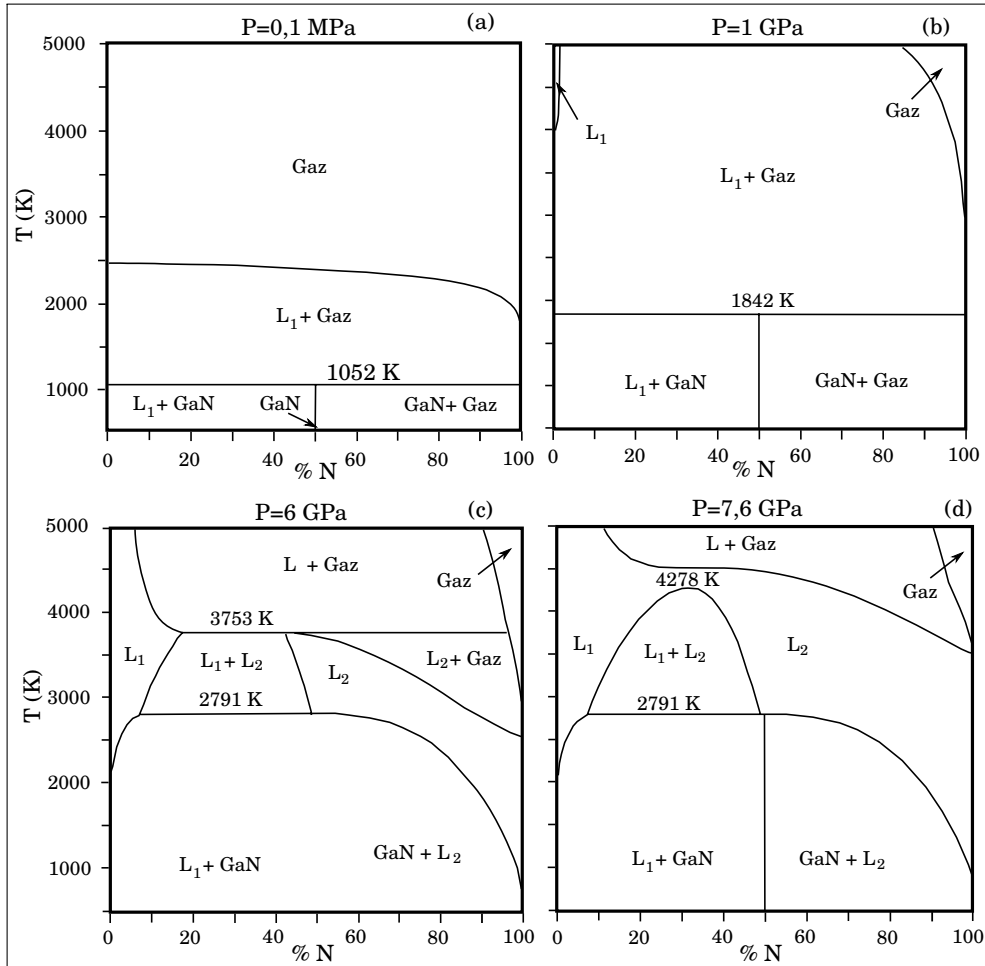


FIGURE 1.7 : Diagramme de phase binaire Ga-N calculé[35] à des pressions variant de 0,1 MPa à 7,6 GPa montrant l'influence de la pression sur la stabilité thermique du GaN.

A cause de l'extrême stabilité de la triple liaison  $N \equiv N$  dans la molécule  $N_2$  (énergie de liaison de plus de 800 kJ/mol), il faut une pression considérable de gaz  $N_2$  pour entretenir même une faible densité en éléments azote adsorbables au niveau de la surface du cristal.

Dans les réacteurs d'épithaxie MOCVD, on apporte les éléments azote par des précurseurs comme l'ammoniac ou la di-méthyl-hydrazine. On bénéficie de l'azote élémentaire généré par le craquage des molécules de précurseur. Le temps que prend la recombinaison des atomes N en molécules  $N_2$  suffit à maintenir des densités d'azote atomique suffisantes pour stabiliser les surfaces de cristal GaN, largement supérieures à ce que l'on pourrait obtenir avec une atmosphère azotée à pression atmosphérique ou sub-atmosphérique. Cette

stabilisation n'est cependant possible qu'à très fort taux de précurseurs dans la phase gazeuse, taux qui peut atteindre des dizaines de %, voire parfois dépasser 50 % dans certains réacteurs industriels.

Dans les réacteurs MBE, les éléments azote adsorbables sont fournis par craquage plasma de gaz  $N_2$ . Dans les quelques réacteurs de croissance de GaN à partir d'une phase liquide actifs dans le monde à ce jour, l'atmosphère gazeuse est généralement composée de di-azote, ce qui impose des pressions considérables. On pourrait peut être abaisser ces pressions par mise en œuvre d'un plasma approprié.

Lors d'une élévation en température d'un cristal de GaN et de la phase gazeuse de di-azote qui l'entoure, deux phénomènes entrent en compétition. D'une part, il y a désorption, accélérée car thermiquement activée, des atomes N à partir de la surface du cristal. D'autre part, il se produit une activation thermique du craquage de la molécule de di-azote. La conjonction de ces deux effets contradictoire conduit à une variation de la température d'équilibre de la surface avec la pression. Plus la pression est élevée, plus le GaN est stable et sa température de fusion / décomposition est élevée. Ainsi cette température varie de 1052 K (100 kPa) à 2791 K (7,6 GPa). A pression atmosphérique, le GaN se décompose en Ga liquide et  $N_2$  gazeux. A partir de  $P = 6$  GPa, le GaN se décompose en Ga liquide et  $N_2$  liquide.

### 1.6.3 Conductivité thermique du GaN

Ce paramètre est très important pour les composants opto-électroniques et surtout pour les électroniques hyperfréquences à réaliser à base de GaN. En effet, à partir de la couche active du composant, la chaleur doit en général traverser une couche de GaN avant d'atteindre le substrat. La conductivité thermique du substrat joue directement sur la température de la couche active du composant, donc sur ses performances (via la baisse des mobilités électroniques) et sa durée de vie. Pour de nombreux composants, une élévation de température de 20 K au niveau de la couche active peut entraîner une chute de la durée de vie d'un ordre de grandeur.

Depuis que l'on sait réaliser en laboratoire des échantillons de matériaux GaN avec des densités de défauts réduites  $< 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , on peut obtenir des estimations plus réalistes des valeurs de conductivité thermique du cristal de GaN à faible densité de défauts. La valeur admise actuellement est de 200 W/K.m à 300 K, chutant d'environ un facteur 2 vers 400 °C.

Dans les couches hétéro-épitaxiales de GaN, que ce soit sur saphir ou sur SiC, avec des densités de dislocations de l'ordre de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , les valeurs de conductivité à température ambiante sont nettement plus faibles, environ 130 W/K.m, soit un peu inférieures à celles du silicium.

## 1.7. APPLICATIONS DU GAN

Propriétés	Si	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	h-GaN	c-GaN
$E_g$ (eV)	1,12	1,43	2,4	3,26	3,42	3,2
Type de transition de la bande interdite	indirecte	direct	indirect	indirect	direct	direct
$\nu_{sat}$ ( $\times 10^7$ cm.s <sup>-1</sup> )	1	1	2,2	2	2,5	2,5
$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) @ $N_d = 10^{16}$ cm <sup>-3</sup>	1200	6000	1000	900	900	1000
$E_B$ ( $\times 10^5$ V.cm <sup>-1</sup> )	2,5	3	20	32	30-50	50
$\epsilon_r$ (en statique)	11,7	12,5	9,7	9,7	9,5	9,7
$K_C$ (W.K <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	1,5	0,46	5	4,9	2,3	2,3

**TABEAU 1.7 :** Présentation d'un panel représentatif de propriétés électriques et physiques du GaN. Comparaisons avec d'autres types de semi-conducteur avec  $E_g$  l'énergie de bande interdite,  $\nu_{sat}$  la vitesse de saturation des électrons,  $\mu_n$  la mobilité des électrons,  $E_B$  le champ de claquage,  $\epsilon_r$  la permittivité relative et  $K_C$  la conductivité thermique [1, 36].

Cette valeur plus faible de la conductivité thermique est attribuée à la diffusion des phonons par les défauts cristallins. En effet, pour un semi-conducteur comme GaN, la chaleur est transportée presque exclusivement par les vibrations de réseau / les phonons.

## 1.7 Applications du GaN

### 1.7.1 Comparaison du GaN avec d'autres semi-conducteurs

Le tableau 1.7 rappelle quelques propriétés physiques clés des semi-conducteurs monocristallins les plus utilisés : Si, GaAs, 3C-SiC, 4H-SiC, h-GaN et c-GaN.

Les valeurs listées ne concernent que la conduction de type « N » dans ces semi-conducteurs. Au niveau du GaN de type « P », deux faits importants sont à prendre en compte. D'une part, même avec les éléments dopants les plus légers (Mg, Ca) et de fortes concentrations (jusqu'à  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>), les niveaux accepteurs restent assez profonds (typiquement 0,2 eV). En conséquence, à température ambiante, moins de 1 % des éléments accepteurs substitués dans le cristal sont ionisés et fournissent un trou dans les bandes de valence. D'autre part, la mobilité expérimentale des trous dans GaN est très faible, typiquement vers 10 cm<sup>2</sup>/V.s pour une concentration de trous de  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. En conséquence, toute couche de type P, même à niveau de dopage très élevé, sera fortement résistive à température ambiante.

Comme nous l'avons déjà expliqué, le nitrure de gallium est un semi-conducteur à gap direct. Avec une énergie de bande interdite d'environ 3,4 eV, le GaN est un bon candidat pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques de type LED, émettant dans



le domaine des ultra-violets proches ( $\lambda_0 \sim 365nm$ ), faciles à convertir en lumière visible par des luminophores. Pour une émission directe dans le domaine visible, on utilise des composés ternaires GaInN.

Pour des applications dans le génie électrique ou l'électronique, qui nécessitent à la fois des tenues en tension maximales et des temps de commutation les plus courts possibles les propriétés des GaN sont bien supérieures à celles du Si ou de GaAs. En effet, quelque soit le polytype de GaN, son champ de claquage est au moins dix fois supérieur, et sa vitesse de saturation électronique est aussi nettement supérieure. La mobilité des électrons en bande de conduction est également à peu près similaire à celle dans le silicium.

Pour autant, les valeurs citées précédemment sont comparable à celles du polytype 4H du carbure de silicium qui est donc son concurrent direct pour la réalisation de composants pour l'électronique de puissance. Tout comme pour le 4H-SiC, la forte énergie de bande interdite (trois fois celle du silicium) autorise en principe des températures maximales absolues en fonctionnement à peu près trois fois supérieures, soit environ 1200 K au lieu de 400 K. Des démonstrations spectaculaires de fonctionnement de transistors à base de GaN avec des températures de couche active de l'ordre de 900 K ont d'ailleurs été effectuées, en particulier à l'université de Ulm en Allemagne [37, 38].

Cependant, même si elle est supérieure à celle du silicium pour les rares échantillons à faible densité de défauts cristallins, la conductivité thermique des cristaux de GaN est très inférieure à celle du 4H-SiC : trois fois inférieure pour les matériaux couramment accessibles.

Par rapport aux semi-conducteurs III-V à bande interdite moyenne, le GaN, comme le 4H-SiC, est affecté par une mobilité électronique nettement inférieure. A 300K, pour un matériau GaAs faiblement dopé de type N (vers  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) et peu compensé, la mobilité électronique se situe vers  $8500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , alors qu'elle n'est que d'environ  $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  dans GaN pour le même niveau de dopage, à peu près équivalente à celle dans le silicium.

A basse fréquence ( $< 10 \text{ MHz}$ ), cette relativement faible mobilité affecte surtout la chute de tension à l'état passant dans les redresseurs et commutateurs, mais elle est plus que compensée par la contraction possible des zones de transit électronique et l'augmentation rendue possible des niveaux de dopage.

A haute fréquence, les géométries de composants adoptées étant plus compactes pour minimiser les éléments passifs parasites, cette faible mobilité pénalise les résistances d'accès aux électrodes. C'est la raison pour laquelle InP et GaAs restent encore aujourd'hui les matériaux semi-conducteurs de base pour les composants destinés aux fréquences supérieures à 10 GHz.

Ce qui fait le succès de GaN, tant pour les applications opto-électroniques que pour les transistors hyperfréquences, c'est le champ supplémentaire qu'ouvre la possibilité d'utiliser des hétérojonctions telles que GaInN / GaN, AlGaIn / GaN, ou AlInN / GaN dès à présent,

et probablement GaBN / GaN voire AlN / GaN, dans le futur.

C'est avec des hétérostructures AlGaN / GaN / GaInN que sont réalisées toutes les diodes LED blanches, bleues, vertes multicolores vendues sur la planète, ainsi que les diodes laser des lecteurs et graveurs de DVD « Blue Ray ».

Les prototypes de transistors hyperfréquence à haut rendement et forte densité de puissance sont basés sur des hétérostructures AlGaN / GaN [39, 40] ou AlInN / GaN [41, 42]. Dans ces hétérostructures, les mobilités électroniques atteignent des valeurs de 1000-2000 cm<sup>2</sup>/V.s à 300K, alors même que l'utilisation des effets piézo-électriques permet de faire monter les densités électroniques 2d jusque vers 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>[39, 40, 41, 42] soit environ 5-10 fois celles des structures de transistors à effet de champ à base de silicium (LD-MOS, par exemple) ou de GaAs (MESFET GaAs [43] ou HEMT pseudomorphique AlGaAs / InGaAs [44]) . On obtient ainsi des densités de courant par unité de développement comparables entre les meilleurs HEMT sur GaAs et ceux à base de GaN, mais avec une tenue en tension à peu près 10 fois supérieure pour les structures sur GaN, donc une densité de puissance environ 10 fois supérieure à même géométrie, accompagnée d'un gain considérable sur l'impédance de sortie des amplificateurs élémentaires, autorisant une simplification des circuits d'adaptation en impédance et ouvrant la voie à des possibilités inédites en amplification à large bande.

### 1.7.2 Evaluation du GaN par l'étude des différents facteurs de mérite

La notion de facteur de mérite a été introduite pour mieux comparer les potentialités des matériaux semi-conducteurs. Ces facteurs de mérite relient les paramètres électriques des composants fonctionnels aux propriétés physiques du matériau. Nous allons ici en utiliser trois sortes.

Tout d'abord, le facteur de mérite de Johnson [45] permet d'évaluer le potentiel d'un matériau pour des applications à hautes fréquences où l'on souhaite maximiser la densité de puissance contrôlée par le composant semi-conducteur. Ce facteur s'exprime de la manière suivante :

$$JMF = \frac{E_c^2 \nu_s^2}{4\pi^2} \quad (1.13)$$

avec  $E_C$  le champ électrique de claquage du matériau et  $\nu_S$  la vitesse de saturation des porteurs.

Le facteur de mérite de Keyes [46] est un indicateur du potentiel d'un matériau pour des applications en communication. Il tient compte de la vitesse de commutation des transistors et de leur limitation thermique due à l'auto-échauffement :

$$KMF = \lambda \sqrt{\frac{cV_S}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}} \quad (1.14)$$

avec  $c$  la célérité de la lumière,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du matériau.

Le facteur de mérite de Baliga [47] représente l'aptitude du semi-conducteur à supporter une tension inverse élevée et présenter une faible chute de tension en direct dans un composant unipolaire.

$$BMF = \varepsilon_0\varepsilon_r\mu E_C^3 \quad (1.15)$$

avec  $\mu$  la mobilité des porteurs.

Les valeurs de ces facteurs sont reportées dans le tableau 1.8 pour Si, GaAs, 4H-SiC, h-GaN et diamant. Elles ont été normalisées par rapport au silicium.

Ces valeurs illustrent une nouvelle fois les potentialités très importantes du nitrure de gallium pour la réalisation de composants électroniques pour le contrôle et la conversion de l'énergie électrique, et ce, malgré les relativement faibles valeurs de sa mobilité électronique en bande de conduction. En regard de tous ces facteurs de mérite, GaN présente une supériorité écrasante vis-à-vis du silicium ou de GaAs.

Il apparaît à nouveau clairement que le concurrent direct de GaN est le 4H-SiC, qui le surpasse même quand on prend en compte sa conductivité thermique. A l'évidence, selon les quelques critères retenus, le diamant apparaît comme le semi-conducteur le plus prometteur pour l'ensemble des applications en microélectronique. Cependant, ses applications potentielles restent pour le moment inaccessibles, essentiellement à cause de l'échec des recherches menées jusqu'à présent pour identifier des éléments dopants « légers », ce qui veut dire à faible énergie d'activation, indispensables à la réalisation de composants de commutation unipolaires fonctionnant à température ambiante. Comme ce verrou n'a pas été levé, les motivations pour le développement de procédés de croissance de monocristaux de grande taille restent très limitées, voire contre-carrées par les tenants du marché mondial du diamant naturel, inquiets des perspectives de voir se démocratiser des substituts plus parfaits que les produits naturels et à coût considérablement réduit.

## 1.8 Propriétés générales des composés III-N ternaires

Un grand nombre de semi-conducteurs *III-V* ont été étudiés jusqu'à maintenant. La figure 1.8 montre les cas possibles, leur énergie de bande interdite et les valeurs de paramètres de maille pour les phases hexagonales de AlN, GaN et InN. Il apparaît que les composés d'éléments légers ont une forte énergie de bande interdite. Ainsi, en se concentrant sur les semi-conducteurs *III-N*, nous observons que l'énergie de bande interdite varie

	Johnson	Keyes	Baliga
Si	1	1	1
GaAs	1,44	0,3	9,2
4H-SiC	655	5,1	1303
GaN	1100	2,6	1400
Diamant	3657	32	8400

**TABLEAU 1.8 :** Report des facteurs de mérite de Johnson, Keyes et Bagila normalisés par rapport au silicium pour différents semi-conducteurs.

de 1,9 eV dans le cas de InN à 7,5 eV dans le cas de BN. Les paramètres de mailles évoluent inversement. Ainsi en prenant le paramètre  $a$ , nous constatons qu'il évolue de 3,110 Å pour AlN à 3,585 Å pour InN.

De nombreuses possibilités existent alors pour contrôler l'énergie de bande interdite et les paramètres de maille du matériau par la réalisation de composés ternaires et quaternaires en variant la composition d'éléments *III* comme InGaN, AlGaN ou InAlGaN. Ces mécanismes présentent plusieurs avantages. Le premier est la réalisation de couche d'adaptation pour l'hétéroépitaxie de GaN sur d'autres type de substrat (Cf. section 1.2). Ainsi pour limiter la contrainte des couches épitaxiales de GaN sur substrat saphir, une couche d'adaptation d'AlN puis d'Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N avec  $x$  croissant jusqu'à l'obtention d'une couche de GaN pure est réalisée [1].

Un autre avantage est la possibilité de faire varier l'énergie de bande interdite. Cette particularité est très appréciée dans le domaine de l'optoélectronique et en particulier dans la réalisation de diode électro-luminescentes. En effet le Gap du GaN correspond à une longueur d'onde ( $\lambda = hc/E_g$ ) de  $\lambda = 360$  nm dans le domaine de l'ultraviolet tendit que le gap de l'InN correspond à  $\lambda = 773$  nm qui est dans l'infrarouge. L'ensemble du spectre visible peut donc être balayé en faisant varier la composition de In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N.

Le dernier avantage est la possibilité de faire des hétérojonctions de type GaN/AlGaN. En effet comme dans le cas de l'hétérojonction GaAs/AlGaAs, il apparaît un puits quantique à l'interface appelé également *gas 2D* engendrant une densité électronique d'environ 10 fois supérieures à celles observées dans GaN et un gain de mobilité de 3. Ces propriétés sont appréciée dans la réalisation de composants hyperfréquences de type HEMT<sup>3</sup>.

3. HEMT : High Electron Mobility Transistor

		Éléments V			
		N	P	As	Sb
Éléments III	B	BN ≈7,5 eV	BP 2,0 eV	BAs	BSb
	Al	a= 3,110 Å c= 4,995 Å AlN 6,2 eV	AlP 2,4 eV	AlAs 2,2 eV	AlSb 1,6 eV
	Ga	a= 3,199 Å c= 5,227 Å GaN 3,4 eV	GaP 2,2 eV	GaAs 1,42 eV	GaSb 0,8 eV
	In	a= 3,585 Å c= 5,801 Å InN 1,9 eV	InP 1,36 eV	InAs 0,36 eV	InSb 0,18 eV

Gap direct    
  Gap indirect

FIGURE 1.8 : Présentation des semi-conducteurs III-V, leur énergie de bande interdite et de leurs paramètres de maille (AlN, GaN et InN dans leur forme hexagonale uniquement).

# Chapitre

# 2

## 2 Etat de l'art des contacts métalliques sur Nitrure de Gallium

<b>2.1</b>	<b>Contact métal/semi-conducteur</b>	<b>36</b>
2.1.1	Formation de la barrière métal/semi-conducteur	36
2.1.2	Différents modes de conduction électronique à travers la barrière Schottky	44
2.1.3	Contact ohmique	52
<b>2.2</b>	<b>Etat de l'art des contacts ohmiques sur n-GaN</b>	<b>54</b>
2.2.1	Evolution des schémas de métallisation	54
2.2.2	Influence des lacunes d'azotes sur les propriétés électriques du contact ohmique	61
<b>2.3</b>	<b>Etat de l'art des contacts Schottky sur GaN</b>	<b>64</b>
2.3.1	Cas d'une couche métallique composée d'un seul élément chimique	64
2.3.2	Cas des barrières à base de siliciures	70
2.3.3	Cas des barrières à base de nitrures métalliques	70

## Etat de l'art des contacts métalliques sur Nitrure de Gallium

## 2.1 Contact métal/semi-conducteur

### 2.1.1 Formation de la barrière métal/semi-conducteur

#### Modèle de Schottky-Mott [48, 49]

La figure 2.1 montre le diagramme d'énergie d'un métal et d'un semi-conducteur de type N avant contact. Le travail de sortie du métal, noté  $\Phi_M$ , est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à partir du niveau de Fermi du métal ( $E_{FM}$  par opposition à  $E_{FS}$ , le niveau de Fermi du semi-conducteur) et l'envoyer jusqu'au niveau du vide. Dans le cas d'un semi-conducteur, nous parlerons plutôt de son affinité électronique  $\chi_S$  qui est l'énergie nécessaire pour arracher un électron du bas de la bande conduction du semi-conducteur ( $E_C$ ) et l'envoyer jusqu'au niveau du vide. Dans le cas du nitrure de gallium, et pour une couche épitaxiale peu stressée, on considère généralement  $\chi_{GaN}$  à peu près égal à  $4.1eV$ [50].

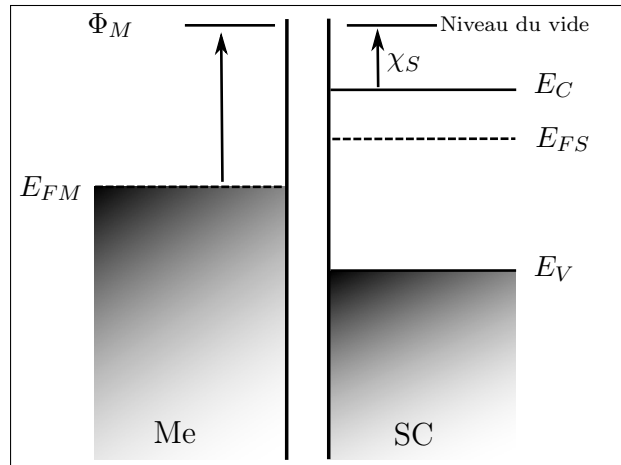


FIGURE 2.1 : Diagramme énergétique avant contact

Lorsqu'on établit le contact entre le métal et le semi-conducteur de type N, des électrons du semi-conducteur vont migrer vers le métal. Côté métal, les électrons excédentaires vont s'accumuler très près de l'Interface Métal / Semiconducteur (IMS), sur une couche dont l'épaisseur est de l'ordre d'une seule distance inter-atomique, soit quelques centaines de picomètres. Dans la zone de semi-conducteur proche de l'interface IMS, la densité électronique devient extrêmement faible alors que la densité de charges fixes positives est égale à la densité nette de donneurs ionisés  $N_d - N_a$ .

Il y a donc constitution d'un dipôle électrostatique qui agit sur les électrons comme une barrière de potentiel qui vient s'opposer à la migration des électrons suivants du semi-conducteur vers le métal. La hauteur de cette barrière augmente avec la charge électronique transférée jusqu'à ce que l'alignement des niveaux de Fermi (potentiel chimique des électrons) soit atteint entre le métal et le semi-conducteur, ce qui correspond à la

configuration d'équilibre. La présence d'une densité nette de charge non nulle dans le semi-conducteur, près de l'interface IMS entraîne une courbure des bandes de valence et de conduction ainsi que du niveau du vide comme le montre la figure 2.1.

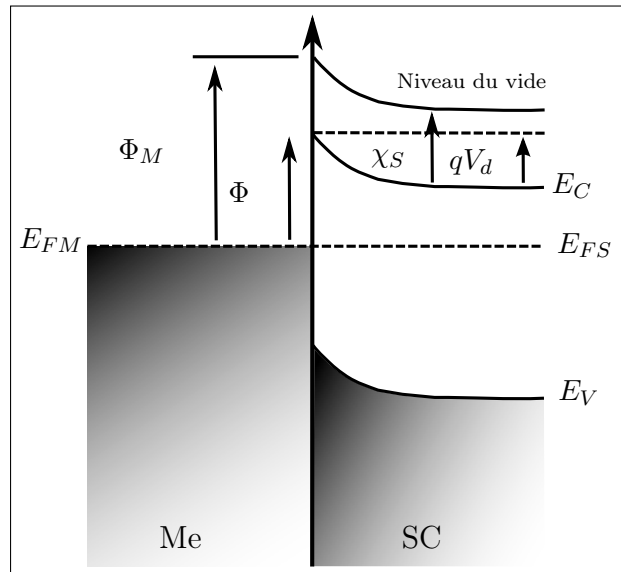


FIGURE 2.2 : Schéma de bande du contact métal / semi-conducteur selon Schottky

On définit habituellement l'énergie de barrière  $\Phi$  comme l'énergie entre le niveau de Fermi du métal et le haut de la bande de conduction dans le semi-conducteur. Cette énergie est aussi appelée « Hauteur de Barrière Schottky » (HBS). Dans le modèle le plus simple, lorsque l'on néglige tout transfert de charge entre orbitales moléculaires dans la zone IMS (modèle limite de Schottky), la valeur de  $\Phi$  serait simplement donnée par l'équation suivante :

$$\Phi = \Phi_M - \chi_S \quad (2.1)$$

La situation à l'interface d'une interface IMS réelle est extrêmement complexe. Relevons quelques éléments caractéristiques de cette complexité.

Tout d'abord, dans les cas les plus fréquents, le semi-conducteur est monocristallin. La structure cristalline de la phase métallique que l'on dépose sur le semi-conducteur est presque toujours très différente de celle du semi-conducteur. Les deux systèmes cristallins sont très souvent différents, ainsi que les distances inter-atomiques d'équilibre, leurs coefficients de dilatation thermique. Les orientations angulaires d'équilibre des orbitales électroniques par rapport au plan de l'interface sont le plus souvent incompatibles. Même au cours d'une croissance optimale de la première couche atomique de phase métallique, on voit apparaître une densité extrêmement élevée de défauts structuraux ponctuels ou unidimensionnels. Presque toujours, le dépôt de la phase métallique est réalisé dans des conditions très éloignées des conditions optimales d'épitaxie, ce qui a pour effet de renforcer la densité de défauts.



L'épaisseur critique caractéristique de la phase métallique sur le semi-conducteur est presque toujours extrêmement faible, en général inférieure à une monocouche atomique, parfois de quelques couches atomiques. Pour la réalisation de composants redresseurs ou de transistors à grille métallique, l'épaisseur de la première phase métallique, celle qui détermine les propriétés électriques du contact Schottky, est d'au moins quelques dizaines de nanomètres, parfois quelques centaines. Cette épaisseur se situe donc très au-dessus de l'épaisseur critique et l'on s'attend à voir de développer les défauts typiques des croissances désadaptées qui sont, en particulier, des dislocations et des fautes d'empilement.

Vers 10 nm au-dessus de l'interface IMS les densités attendues en défauts de ce type sont d'au moins  $1.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Un état de contrainte intense précède la création de ces défauts et il n'est pas complètement relaxé lorsque les défauts ont été créés.

Les effets possibles des défauts structuraux dans la phase métallique sont le plus souvent totalement ignorés, et presque toujours généralement considéré comme négligeables. Ils semblent n'avoir jamais été étudiés en détail. Ils conduisent très certainement à une baisse locale de la mobilité électronique dans cette phase et peut être aussi à une inhomogénéité des propriétés de l'interface IMS aux échelles spatiales qui s'étendent de 1 à 100 nm. La plupart du temps ces inhomogénéités ont été traitées de façon statistique [51, 52, 53, 54, 55, 56].

Les effets des défauts dans le semi-conducteur sont avérés. Ils ont fait l'objet d'études et de modèles. Certains de ces défauts dans le semi-conducteur présentent ce que l'on appelle parfois une « activité électrique », ce qui signifie qu'ils se comportent comme des donneurs et/ou des accepteurs et introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur, niveaux discrets ou bandes, ainsi que des charges localisées au niveau des cœurs des défauts.

Dans certains cas, les contraintes interviennent dans un semi-conducteur piézo-électrique. Notons en particulier que le semi-conducteur GaN est piézo-électrique et qu'il présente une polarisation piézo-électrique spontanée (Cf. Chapitre 1 section 1.4) selon la direction cristallographique  $\langle 000 \rangle$  qui est la direction perpendiculaire au plan de croissance. L'interface IMS va donc être le lieu d'un plan de charges virtuelles (mais effectives vis à vis de la construction du champ électrique) d'origine piézo-électrique. Ces effets sont aussi attendus dans les autres semi-conducteurs dont les liaisons présentent un caractère polaire : SiC, III-V, II-VI et I-VII.

Enfin, soit lors de la croissance de la phase métallique, soit lors du recuit habituel de stabilisation de l'interface, il peut se produire une réaction chimique d'interface entre cette phase métallique et le semi-conducteur et/ou des diffusions chimiques invasives d'atomes d'une phase vers l'intérieur de l'autre phase. L'effet principal des réactions d'interface va être de changer la composition de la phase métallique en contact avec le semi-conducteur, donc les propriétés électriques de l'interface IMS. La présence, dans le semi-conducteur,

d'éléments métalliques résultant de diffusions en provenance de la phase métallique peut générer des niveaux supplémentaires dans la bande interdite du semi-conducteur.

Dans ce contexte de complexité extrême, on peut presque s'étonner qu'il soit possible d'obtenir une description utilisable du comportement électrique des structures métal/semi-conducteur par des modèles analytiques assez simples. De tels modèles sont pourtant disponibles et ils décrivent avec une précision suffisante les structures réelles « de bonne qualité » pour que l'on puisse les mettre en œuvre lors de la conception et de l'optimisation des composants à contacts métal / semi-conducteur.

Les principaux modèles existants de ce type font intervenir ce que l'on appelle des « états d'interface », donneurs ou accepteurs, localisés sur une épaisseur nanométrique autour de l'interface IMS.

Le plus simple et le plus connu de ces modèles est celui que Bardeen a publié en 1947 et qui porte son nom. Il s'agit d'un modèle phénoménologique suffisamment souple pour pouvoir prendre en compte la plupart des configurations expérimentales connues. En particulier, il a permis de fournir un commencement d'explication au fait que, dans certains semi-conducteurs, comme - par exemple - GaAs, la valeur de  $\Phi$  est quasiment indépendante de  $\Phi_M$ .

### Modèle de Bardeen [57]

Ce modèle résume tout d'abord l'activité électrique de la structure atomique dans le semi-conducteur au voisinage de l'interface IMS comme génératrice d'un quasi-continuum de niveaux donneurs et accepteurs dans la bande interdite du semi-conducteur. Dans ce modèle, ces états sont supposés localisés exactement à l'interface et ils sont dénommés « états d'interface ». Leur répartition spatiale dans la région interface est décrite, dans un second temps, par l'introduction d'une zone isolante « effective » entre la phase métallique et le semi-conducteur. Les états d'interface sont supposés situés entre cette couche isolante et le semi-conducteur. Le comportement global de l'interface IMS est donc décrit par un modèle de structure MIS (Métal Isolant Semiconducteur) avec états d'interface. En ajustant les paramètres de cette structure MIS fictive, on peut simuler une très grande variété de configurations électriques.

Ces états d'interface peuvent être soit occupés, soit vides, suivant leur positionnement énergétique par rapport au niveau de Fermi local. Chaque état d'interface est soit donneur, c'est à dire neutre lorsqu'il est occupé et positivement chargé s'il est vide, soit accepteur, c'est à dire neutre lorsqu'il est vide et négativement chargé lorsqu'il est occupé. Les densités et distributions énergétiques des états donneurs et accepteurs respectivement  $\dot{N}_d^*(E)$  et  $\dot{N}_a^*(E)$  ( $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) dépendent de la composition chimique de l'interface.

On définit le niveau neutre  $\Phi_0$ , comme le niveau d'énergie le plus haut des états

d'interface occupés, dans le cas où la « surface », c'est à dire l'environnement immédiat de l'interface IMS (une fraction de nanomètre en épaisseur), est neutre.

Au-dessous de  $\Phi_0$ , tous les états donneurs sont occupés donc neutres et tous les états accepteurs sont occupés, donc négativement chargés.

Au-dessus de  $\Phi_0$ , tous les états donneurs sont vides, donc positivement chargés, et tous les états accepteurs sont vides, donc neutres.

$\Phi_0$  correspond donc à la valeur d'énergie pour laquelle la densité intégrée surfacique d'états accepteurs situés au-dessous de  $\Phi_0$  équilibre la densité intégrée surfacique d'états donneurs situés au-dessus de  $\Phi_0$ .

Dans le cas limite où l'interface ne comprendrait que des états accepteurs,  $\Phi_0$  correspondrait au minimum de la bande valence. Dans le cas limite opposé où l'interface ne comprendrait que des états donneurs,  $\Phi_0$  correspondrait au minimum de la bande de conduction.

La valeur de  $\Phi_0$  dépend donc de la structure chimique et physique de la zone interfaciale. La connaissance de cette valeur permet de déterminer la nature des états d'interface majoritaires. En effet, si les états sont remplis jusqu'à une énergie plus grande que  $\Phi_0$ , alors la surface est chargée négativement et les états *accepteurs* sont dominants :

$$\dot{N}_a^* + e^- \Rightarrow \dot{N}_a^- \quad (2.2)$$

Si, au contraire, les états sont remplis jusqu'à une énergie inférieure à  $\Phi_0$ , alors la surface est chargée positivement et les états *donneurs* sont dominants :

$$\dot{N}_d \rightarrow \dot{N}_d^+ + e^- \quad (2.3)$$

La zone isolante « effective », dont l'épaisseur est traditionnellement notée ( $\delta$ )[57], est supposée suffisamment fine pour autoriser un passage des électrons d'énergie suffisante par effet tunnel. Sa signification physique exacte a fait l'objet de nombreux travaux et de nombreuses discussions et controverses qui ne sont toujours pas épuisées (Cf. Synthèse de Tung [56]).

Les interprétations les plus simples supposent la présence d'une couche d'oxyde ou d'un autre isolant à large bande interdite avant métallisation du semi-conducteur. Avec les procédés de réalisation (procédures de nettoyage) et d'analyse modernes (Microscopie Electronique en Transmission, ...), dans de nombreux cas, la présence d'une telle couche d'oxyde est presque totalement à exclure et on s'interroge encore sur la nature physique possible d'une telle couche. Malgré tout, le modèle à base de structure MIS reste utilisable et permet souvent une bonne simulation des caractéristiques électriques courant-tension des structures.

On peut aussi supposer qu'une compensation locale donneurs / accepteurs - légers / profonds confère au semi-conducteur un caractère localement semi-isolant.

Si la densité d'états d'interfaces autour de  $\Phi_0$  est très forte, alors le flux d'électrons du semi-conducteur vers le métal en régime de polarisation directe ne va pas déplacer significativement la position du maximum des état occupés et le niveau  $E_{FS}$  va se positionner très près de  $\Phi_0$ . Alors que, dans le modèle de Schottky, la courbure de bande était directement liée à la différence entre  $\Phi_M$  et  $\chi_S$ , la présence d'une très forte densité d'états d'interface va installer une situation dans laquelle la hauteur de barrière « vue » par les électrons est proche de  $E_g - \Phi_0$  et donc quasiment indépendante du travail de sortie de la phase métallique. Le cas limite théorique dans lequel on aurait :

$$\Phi = E_g - \Phi_0 \quad (2.4)$$

est appelé « limite de Bardeen ». Dans un cas proche de cette limite, on dit que le niveau de Fermi à l'interface IMS est bloqué par les états d'interface à une énergie  $\Phi_0$  au dessus de la bande de valence. Les « bons » contacts Schottky sur GaAs de type N ont, le plus souvent, un comportement proche du cas limite de Bardeen.

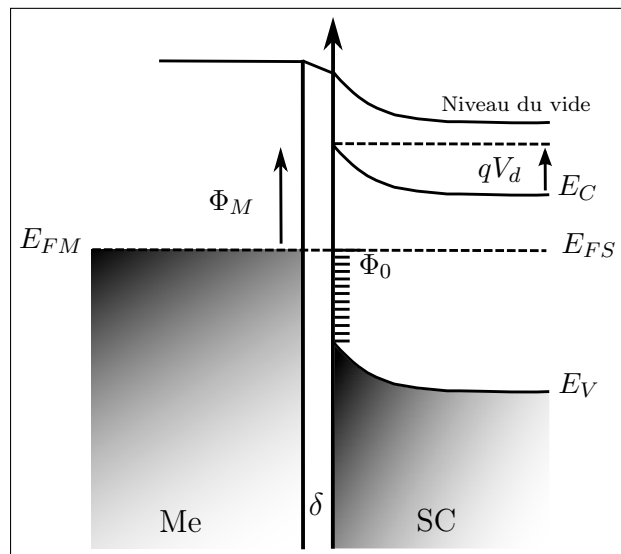


FIGURE 2.3 : Schéma de bande du contact métal / semi-conducteur selon Bardeen

### Cas général

Une analyse du comportement de la variation de la hauteur de barrière Schottky  $\Phi$  en fonction du travail de sortie du métal requiert un environnement expérimental de haute qualité. Il faut déjà disposer d'échantillons de semi-conducteur suffisamment dopés mais pas trop, sans densité notable de centres profonds dans le volume et munis de contacts ohmiques. Il faut également mettre en œuvre une préparation de surface du semi-conducteur

éliminant la quasi-totalité des impuretés mais n'induisant ni rugosité de surface significative, ni révélation autour des émergences des inévitables dislocations du cristal. Il faut ensuite pouvoir procéder à la métallisation de la surface dans des conditions de propreté chimique irréprochable. Il est enfin nécessaire de pouvoir réaliser des composants de test sans que le procédé de réalisation des composants dégrade l'interface IMS.

En général, les caractéristiques expérimentales  $\Phi(\Phi_M)$  pour divers types de phases métalliques s'alignent assez bien sur une droite de tendance qui se situe toujours entre la limite de Schottky et la limite de Bardeen. On a donc été naturellement conduits à décrire la caractéristique expérimentale  $\Phi_{fb}(\Phi_M)$  (Cf. figure 2.4 d'un semi-conducteur donné, considérée sans champ électrique dans le semi-conducteur (c'est à dire dans les conditions de bande plate), comme un mélange pondéré de celles des cas limites de Schottky et de Bardeen.

$$q\Phi_{fb} = \gamma(\Phi_M - \chi_S) + (1 - \gamma)(E_g - \Phi_0) \quad (2.5)$$

$\Phi_{fb}$  est définie comme étant la hauteur de barrière de bande plate. Par commodité, elle est souvent exprimée en volt.

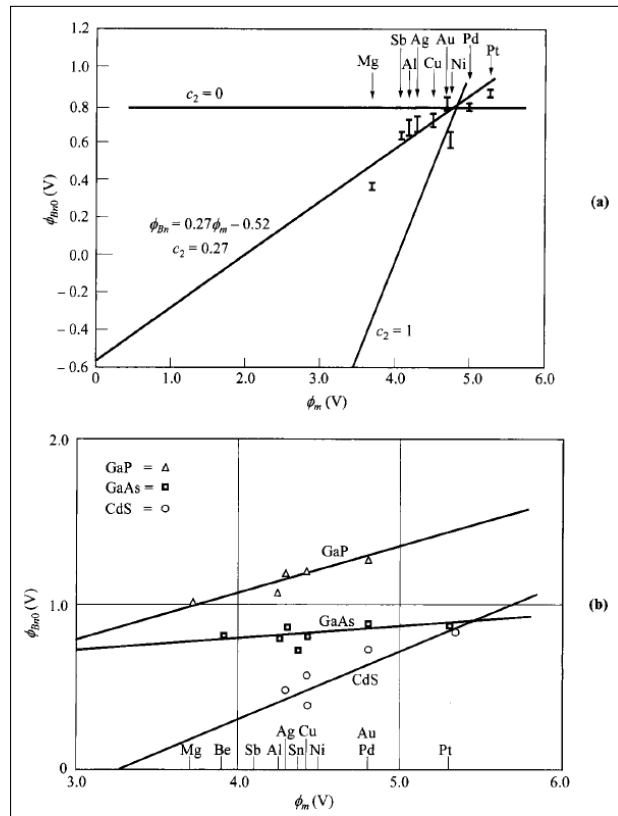


FIGURE 2.4 : Caractérisations  $\Phi_{fb}(\Phi_M)$  pour a) Si et b) GaP, GaAs, CdS [36]

Gamma est un coefficient empirique de pondération qui vaut 1 pour un comportement « Schottky pur » et 0 pour un comportement « Bardeen pur ».

Cowley et Sze[58] ont été les premiers à modéliser le cas général incluant des états d'interface tout en considérant le travail de sortie du métal. Ils ont pu relier en théorie la

## 2.1. CONTACT MÉTAL/SEMI-CONDUCTEUR

valeur du coefficient gamma avec la densité des états d'interface autour de  $\Phi_0$ , notée  $D_S$  ( $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et les caractéristiques supposées de la couche « effective » interfaciale.

$$\gamma = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + qD_S\delta} \quad (2.6)$$

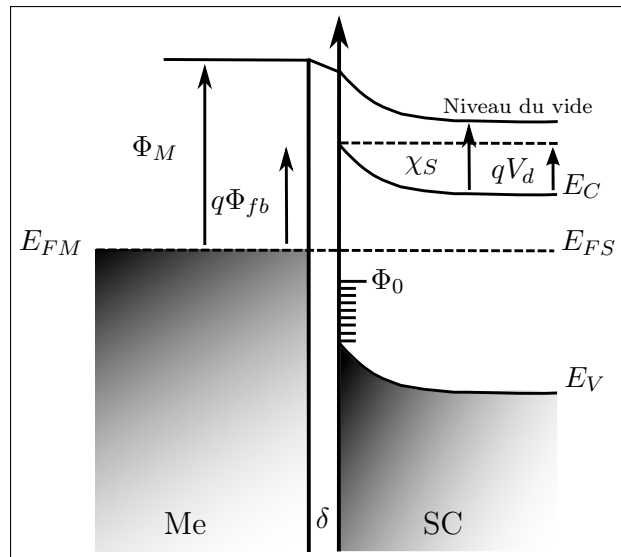
Dans les notations classiques,  $\delta$  et  $\epsilon_i$  sont, respectivement, l'épaisseur et la permittivité de cette couche isolante effective.

Si  $qD_S\delta \ll \epsilon_i$ , alors  $\gamma$  se rapproche de l'unité et l'équation se ramène à la limite de Schottky.

Si  $qD_S\delta \gg \epsilon_i$ , alors  $\gamma$  se rapproche de zéro et l'équation se ramène à la limite de Bardeen.

En considérant que  $\delta = 1 \text{ nm}$  et une valeur pour  $\epsilon_i$  typique de matériaux semi-conducteurs à bande interdite moyenne (permittivité relative environ égale à 10),  $D_S$  devrait être supérieur à environ  $3 \cdot 10^{13} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour presque bloquer le niveau de Fermi vers  $\Phi_0$ . Cette densité est assez forte mais tout à fait envisageable si on la compare avec les densités obtenues sur des structures MIS ordinaires ( par exemple sur GaAs, InP ou SiC ) [58, 59, 60, 61].

La figure 2.5 est une illustration du cas où les états d'interface ont un comportement « donneur ».



**FIGURE 2.5 :** Schéma de bande du contact métal / semi-conducteur dans le cas d'états d'interface donneurs

Bien que cette théorie, développée par Cowley et Sze, soit couramment utilisée, le modèle de Bardeen avec structure MIS et états d'interface ne suffit pas à rendre compte de toutes les surfaces étudiées.

L'expérience a montré que le facteur calculé  $D_S$  peut constituer un paramètre de suivi comparatif très intéressant lors de la mise au point de procédés de préparation de surface

avant métallisation.

Une autre approche, développée par Kurtin *et al*[31], considère que la présence d'états d'interface est relié au caractère *ionique ou covalent* du semi-conducteur. Bien entendu, les semi-conducteurs composés d'un seul élément chimique comme Si ou Ge sont considérés comme totalement covalents, alors que le caractère ionique devient de plus en plus affirmé dans les semi-conducteurs composés lorsque l'on passe, par exemple, de la famille III-V à la famille II-VI puis à la famille I-VII. La différence d'électro-négativité  $\Delta\chi$  entre les types d'atomes qui composent le matériau semi-conducteur est classiquement utilisée comme paramètre pour décrire son degré d'ionité.

Kurtin *et al* ont d'abord défini un facteur S reliant la variation de la hauteur de barrière Schottky ( $\Phi$ ) sur type N à celle du travail de sortie du métal ( $\Phi_M$ ) :  $S = d\Phi/d\Phi_M$ . Ils ont appelé ce facteur S : « Indice de Comportement Interfacial du Matériau Semi-conducteur ».  $S \approx 0$  correspond à la limite de Bardeen.  $S \approx 1$  correspond à une évolution conforme à la limite de Schottky avec un décalage possible.

$$\Phi = \Phi_M - \chi_S + \Phi_{\text{décalage}} \quad (2.7)$$

Ils ont ensuite dégagé une tendance reliant ce facteur S à l'ionité du semi-conducteur représentée par le paramètre  $\Delta\chi$ . Pour un grand nombre de semi-conducteurs, et en particulier ceux qui sont les plus utilisés actuellement, les points représentatifs s'alignent sur une même courbe présentée en figure 2.6.

On peut constater que, lorsque l'indice d'ionité  $\Delta\chi > 1$  ou  $= 1$ , le facteur S est presque égal à 1 lui aussi. C'est en particulier le cas pour le composé GaN, composé fortement ionique, pour lequel on s'attend donc à observer une évolution de la hauteur de barrière égale à celle du travail de sortie de la phase métallique.

### 2.1.2 Différents modes de conduction électronique à travers la barrière Schottky

Dans un redresseur Schottky sur semi-conducteur de type N, le mode de conduction « utile » est celui pour lequel les électrons transitent du semi-conducteur vers le métal. Le mode de conduction en sens inverse correspond à un courant parasite appelé « courant de fuite » que l'on cherche à minimiser. Le cas d'un contact Schottky sur semi-conducteur de type P est qualitativement similaire, bien que compliqué par l'existence des multiples bandes de valence. A cause de la faible mobilité des trous, très inférieure à celle des électrons, toutes les réalisations pratiques de redresseurs Schottky sur GaN ont porté, jusqu'à présent, sur du GaN de type N. C'est la raison pour laquelle notre analyse ne portera ici que sur le cas des contacts entre métal et semi-conducteur de type N.

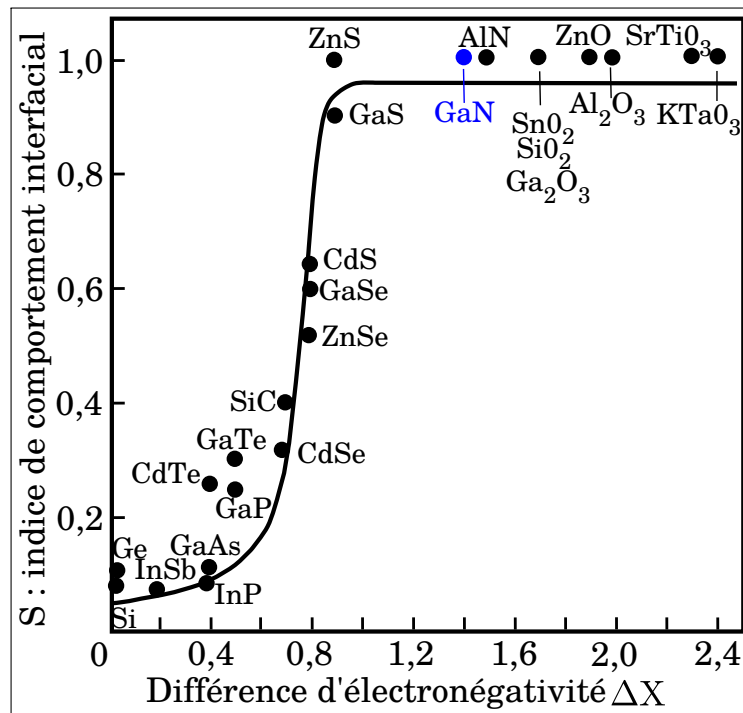


FIGURE 2.6 : Indice de comportement interfacial en fonction de la différence d'électronégativité du semi-conducteur[31]

On s'intéresse tout d'abord au franchissement de la barrière de potentiel vue par les électrons incidents issus de l'intérieur du semi-conducteur et aboutissant dans le métal. Il existe différents mécanismes physiques qui permettent de décrire le franchissement de cette barrière par un électron. Les principaux sont rappelés dans la figure 2.7. Pour un flux électronique incident donné, le courant transmis à travers la barrière comprend plusieurs composantes. Le courant « thermo-ionique » décrit le passage des électrons au-dessus de la barrière des électrons dont l'énergie cinétique est suffisante pour que l'énergie totale de chacun dépasse le niveau du haut de la barrière Schottky. Le courant tunnel décrit un passage des électrons au travers de la barrière Schottky par recouvrement de la partie évanescence des orbitales moléculaires du semi-conducteur avec celles de la phase métallique. Le courant de génération-recombinaison décrit l'effet d'un mécanisme un peu plus subtil dans lequel : (1) un électron de la bande de valence du semi-conducteur, localisé dans la zone de charge d'espace (ZCE) du semi-conducteur, passe dans le métal (il doit, pour ce faire, atteindre le niveau de Fermi du métal), (2) ce départ d'électron génère un trou dans la bande de valence, (3) ce trou est comblé soit par la descente d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence, soit par un électron du métal si le trou atteint l'interface IMS. Un courant circule dans le circuit de polarisation du contact Schottky pendant toute la durée du transit du trou dans la ZCE.



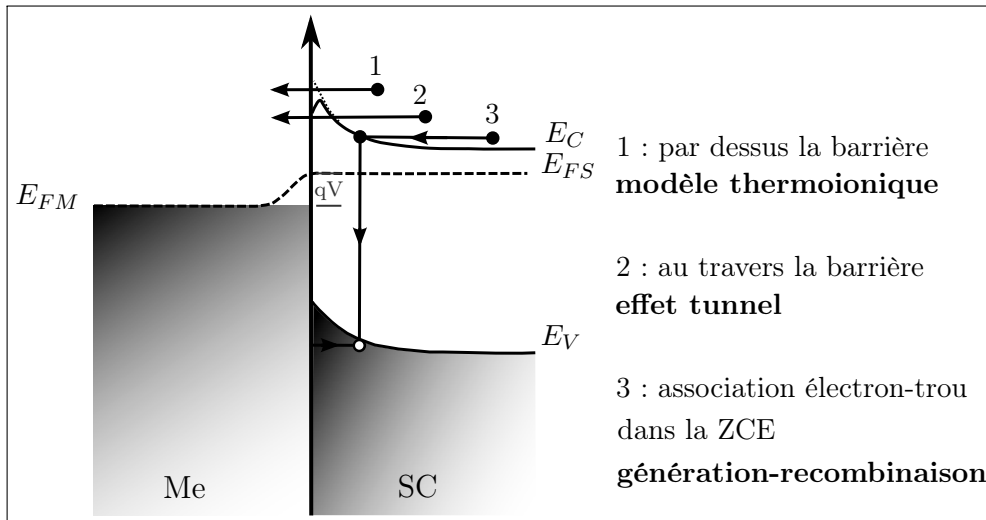


FIGURE 2.7 : Différents modes de conduction des électrons au passage d'une barrière Schottky

### Expression du courant thermo-ionique en polarisation directe

Le courant thermo-ionique est le principal mode de conduction pour une barrière Schottky en polarisation nulle ou directe. Le modèle thermo-ionique (équation 2.8 [36]), donne l'expression du courant  $I_{th}$  en fonction de la polarisation directe  $V_b$  effectivement appliquée aux bornes de la jonction métal / semi-conducteur :

$$I_{th}(V) = I_S \left[ \exp\left(\frac{qV_b}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.8)$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann,  $q$  la charge de l'électron,  $T$  la température et  $I_S$  le courant de saturation que nous décrirons dans l'équation 2.10 . En pratique, la tension de polarisation externe  $V$  n'est pas appliquée directement aux bornes de cette jonction mais par l'intermédiaire d'une résistance série d'accès  $R_s$ . L'expression qui relie le courant thermo-ionique à la tension appliquée est donc :

$$I_{th}(V) = I_S \left[ \exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.9)$$

Le facteur d'idéalité  $n$  est un facteur phénoménologique qui décrit l'écart entre le comportement observé et celui prédit par le modèle thermo-ionique théorique parfait, qui correspond à  $n = 1$ . Les principales causes d'écart seront analysées dans les chapitres suivants. Citons dès à présent parmi les causes principales les variations de hauteur de barrière  $\Phi_M$  d'un lieu à un autre sur l'interface IMS.

On peut retenir à ce stade que, plus le facteur  $n$  est proche de l'unité plus la conduction thermo-ionique est majoritaire.

**Expression du courant thermo-ionique en polarisation inverse**

Le courant de saturation en inverse à champ faible ou moyen est, lui aussi, de nature essentiellement thermo-ionique, mais il correspond à une situation assez différente. D'une part, dans le métal, la densité d'électrons mobiles est grande ( $> 1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), très supérieure à ce qui peut être rencontré dans un semi-conducteur peu ou moyennement dopé. D'autre part, contrairement au cas du semi-conducteur de type N, pour lequel les électrons mobiles ont des énergies très voisines de celle du minimum de la bande de conduction, les électrons incidents du métal sont répartis en énergie au-dessous du niveau de Fermi sur une plage large par rapport à l'énergie thermique  $kT$ . L'expression qui décrit le courant inverse  $I_r$  s'exprime alors selon une loi de type Richardson-Dushman. Pour s'adapter à l'ensemble des structures et tailles de diode différents, nous travaillerons désormais sur les densités de courant  $J = I/S$  et non sur les courants avec  $S$  la surface du contact Schottky [36].

$$J_r = \frac{I_S}{S} = A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (2.10)$$

où  $A^{**}$  est appelée « Constante de Richardson ».  $\Phi_b$  est la hauteur de barrière effective que doivent franchir les électrons pour passer du métal vers le semi-conducteur en polarisation inverse. Lorsque la barrière est supposée homogène sur la section du contact ( $n$  proche de 1), la hauteur de barrière  $\Phi_b$  est indépendante du facteur d'idéalité. En utilisant le modèle de l'expression (2.9), une valeur de cette barrière peut être calculée à partir de mesures expérimentales du courant inverse. La difficulté consiste à relier cette valeur à celle de  $\Phi_M$ . En effet, cette hauteur de barrière effective dépend du champ électrique présent dans le semi-conducteur près de l'interface IMS. En régime de faible polarisation inverse, lorsque ce champ électrique est faible, la hauteur de la barrière « vue » par les électrons est égale à  $\Phi$ . C'est ce que l'on appelle le régime « de bandes plates » avec  $\Phi = \Phi_{fb}$ . Deux mécanismes principaux contribuent à faire baisser la hauteur de barrière par rapport à la valeur en bandes plates. Le premier est dû à l'influence électrostatique de l'électron incident sur la distribution électronique dans le métal. Lorsque l'électron approche de la barrière, il se construit dans cette distribution électronique un « trou » de charge opposée. Ce trou attire l'électron, et cette attraction se traduit par une réduction de la hauteur de la barrière effective vue par l'électron. C'est ce mécanisme que l'on désigne généralement par « Abaissement dû à la Force Image ».

L'autre mécanisme significatif est observé en régime de forte polarisation inverse, lorsque le champ électrique dans le semi-conducteur est intense. Il est lié à un effet tunnel qui affecte les électrons dont l'énergie est proche de celle du sommet de la barrière et qui en facilite le franchissement. C'est ce mécanisme que l'on désigne généralement par « abaissement dû à l'effet de champ ». Dans le cadre du modèle de Cowley et Sze, on

décrit souvent cet abaissement comme une différence de potentiel au travers de la couche isolante fictive d'épaisseur ( $\delta$ ).

En première approximation, les deux mécanismes sont indépendants et chacun apporte une contribution à l'abaissement de barrière observé :

$$\Phi_b = \Phi_{fb} - \Delta\Phi_{fi}(V) - \Delta\Phi_{ec}(V) \quad (2.11)$$

avec  $\Phi_{fb}$  la hauteur de barrière de bande plate,  $\Delta\Phi_{fi}$  l'abaissement de la barrière dû à l'effet force image et  $\Delta\Phi_{ec}$  l'abaissement de la hauteur de barrière liée à un effet de champ. Dans le cadre du modèle de Cowley et Sze, l'abaissement de barrière par effet de champ s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta\Phi_{ec}(V) = \alpha E(V) \quad (2.12)$$

où  $E$  est le champ électrique construit à l'interface IMS par les donneurs ionisés de la ZCE du semi-conducteur.  $\alpha$  est le coefficient d'effet de champ, il est homogène à une longueur. Il est relié à l'épaisseur ( $\delta$ ) par la relation :

$$\alpha = \frac{\delta\epsilon_S}{\epsilon_i + q\delta D_S} \quad (2.13)$$

où  $\epsilon_S$  est la permittivité du semi-conducteur.

L'abaissement dû à la force image a été calculé par Landsberg [62]. Dans le cas où  $\Phi_b$  dépend peu du potentiel, l'expression obtenue est :

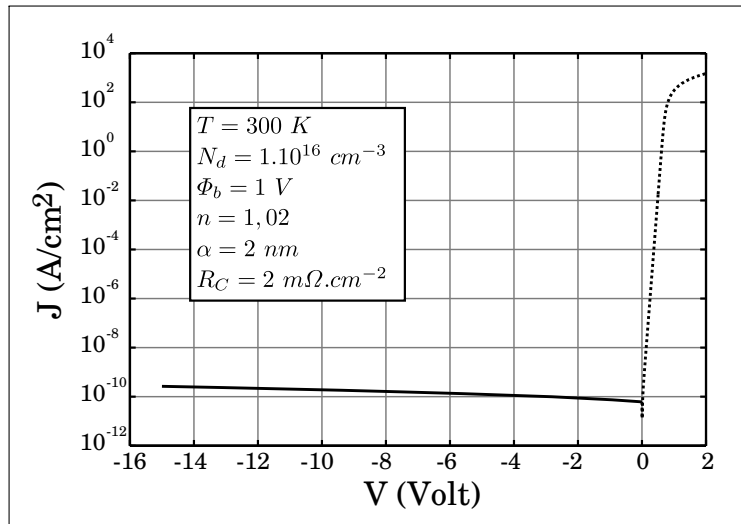
$$\Delta\Phi_{fi}(V) = \left[ \frac{q^3 N_d}{8\pi^2 \epsilon_S^3} \left( \Phi_b - V - \xi - \frac{kT}{q} \right) \right]^{1/4} \quad (2.14)$$

avec  $\xi$  la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de conduction.

La figure 2.8 donne les caractéristiques semi-logarithmiques  $\ln(J(V))$  à température ambiante, simulées en régime direct et en régime inverse, pour une diode à conduction thermo-ionique dominante. En direct, la caractéristique est linéaire sur plusieurs ordres de grandeur, jusqu'à ce qu'apparaisse l'effet de la résistance série.

### Effet tunnel

A polarisation inverse croissante, donc à fort champ électrique dans le semi-conducteur, la contribution « tunnel » au courant inverse devient significative puis prépondérante. Pour que ce courant tunnel devienne significatif par rapport au courant thermo-ionique il faut que plusieurs conditions soient réunies. En effet, l'effet tunnel est gouverné par la probabilité qu'a un électron de traverser la barrière par effet tunnel. Cette probabilité est



**FIGURE 2.8 :** Courbe simulée d'une caractéristique  $I(V)$  décrite par le modèle thermo-ionique

liée à l'épaisseur effective de la barrière et à sa hauteur énergétique effective.

Pour une même hauteur de barrière, un fort dopage local du semi-conducteur va conduire à une ZCE fine, donc une barrière de potentiel étroite qui va faciliter l'effet tunnel. A même niveau de dopage, une barrière basse va évidemment faciliter également le passage par effet tunnel. (Cf. figure 2.9).

Pour les contacts ohmiques, on cherche à obtenir un effet tunnel très efficace, même à polarisation externe nulle. On va donc privilégier les barrières basses et un fort niveau de dopage dans le semi-conducteur.

A l'inverse, pour un composant redresseur à haute tension ( $> 200 V$ ) on va devoir privilégier une valeur de  $\Phi_b$  pas trop faible (vers 1 eV) pour limiter le courant de fuite en inverse et pas trop forte pour limiter la chute de tension à l'état passant et les pertes d'énergie qui y sont associées. On va aussi optimiser le niveau de dopage, suffisamment bas pour obtenir la tenue en tension désirée, aussi fort que possible pour limiter la résistance série dans le semi-conducteur à l'état passant.

Le courant tunnel global depuis le métal vers le semi-conducteur  $J_{m \rightarrow S}$  est la somme des contributions liées à la transmission entre chaque niveau d'énergie dans le métal et chaque niveau non-occupé accessible dans le semi-conducteur.

Cette contribution est proportionnelle, d'une part, au coefficient de transmission quantique entre état initial et état final (probabilité « tunnel »), d'autre part, à la probabilité d'occupation de cet état dans le métal, et enfin à la probabilité de non-occupation de l'état final dans le semi-conducteur. La densité de courant tunnel s'écrit donc :

$$J_{S \rightarrow m} = \frac{A^{**}T}{k} \int_{E_{FM}}^{q\Phi_b} F_S T(E) (1 - F_M) dE \quad (2.15)$$

avec  $F_S$  et  $F_M$ , les fonctions de distribution de Fermi\_Dirac pour le semi-conducteur

et le métal respectivement,  $T(E)$  la probabilité tunnel dépendant principalement de la largeur de la barrière énergétique à une énergie particulière. Pour exprimer le courant tunnel depuis le métal vers le semi conducteur  $J_{m \rightarrow S}$ , il suffit d'interchanger  $F_M$  et  $F_S$  dans l'équation 2.15. La densité de courant totale est la somme algébrique de ces deux composantes.

Même dans les cas les plus simples, le calcul de cette densité de courant tunnel est compliqué et requiert une simulation numérique. Padonovi et Stratton[63] ont proposé de partager en seulement trois contributions le courant qui passe à travers un contact Schottky et fourni des expressions analytiques approchées pour ces trois contributions(Cf. figure 2.9) :

- TE : « Thermionic Emission » ou « Emission Thermo-ionique », mécanisme dans lequel l'électron passe par dessus la barrière,
- FE : « Field Emission » ou « Emission de Champ », qui consiste à faire traverser l'électron par la barrière à l'énergie du niveau de Fermi,
- TFE : « Thermoionic-Field Emission » ou « Emission Thermo-ionique assistée Tunnel » et qui consiste à faire traverser l'électron par les barrière à des énergies supérieures à l'énergie du niveau de Fermi.

Les poids des contributions de ces différentes composantes dépendent principalement du dopage et de la température.

Cette approche s'est révélée suffisante en pratique pour décrire le comportement qualitatif de la majorité des contacts métal / semi-conducteur étudiés jusqu'à présent. Nous reprenons brièvement ci-dessous les éléments principaux de cette approche.

FE est une émission tunnel pure alors que TFE est un courant tunnel de porteurs bénéficiant d'une énergie cinétique significative et qui « voient » une barrière plus fine que dans le cas de FE.

C'est le rapport entre l'énergie  $E_{00}$ , demi-quantum d'énergie plasmonique, et l'énergie thermique  $kT$  qui est le paramètre permettant de déterminer l'influence de chaque composante [63]. L'expression de  $E_{00}$  est classique :

$$E_{00} \equiv \frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N}{m^* \epsilon_S}} = \frac{\hbar}{2} \omega_p \quad (2.16)$$

avec  $\omega_p$  la pulsation plasma du gaz électronique,  $m^*$  la masse effective,  $N$  la densité de porteurs mobiles,  $\epsilon_S$  la permittivité du milieu.

Quand  $kT \gg E_{00}$ , TE domine et l'équation 2.8 prévaut pour la description de la densité de courant. Quand  $kT \ll E_{00}$  le courant tunnel ou FE domine. Et enfin quand  $kT \approx E_{00}$  TFE domine.

Les expressions analytiques approchées pour chacune des contributions sont les suivantes [63] :

– En polarisation directe

$$J_{FE} = \frac{A^{**}T\pi \exp[-q(\Phi_b - V_F)/E_{00}]}{c_1 k \cdot \sin(\pi c_1 kT)} [1 - \exp(-c_1 qV_F)] \quad (2.17)$$

avec

$$c_1 \equiv \frac{1}{2E_{00}} \log \left[ \frac{4(\Phi_b - V_F)}{-\Phi_n} \right] \quad (2.18)$$

Le courant lié à TFE s'exprime :

$$J_{TFE} = \frac{A^{**}T \sqrt{\pi E_{00} q (\Phi_b - \Phi_n - V_F)}}{k \cosh(E_{00}/kT)} \exp \left[ \frac{-q\Phi_n}{kT} - \frac{q(\Phi_b - \Phi_n)}{E_0} \right] \exp \left( \frac{qV_F}{E_0} \right) \quad (2.19)$$

avec

$$E_0 \equiv E_{00} \coth \left( \frac{E_{00}}{kT} \right) \quad (2.20)$$

L'énergie correspondant au maximum d'émission TFE se calcule de la manière suivante :

$$E_m = \frac{q(\Phi_b - \Phi_n - V_F)}{\cosh^2(E_{00}/kT)} \quad (2.21)$$

– En polarisation inverse

Dans le cas d'une polarisation inverse, le courant tunnel peut être plus important à cause de la possibilité d'appliquer une forte tension. Les courants de JTE et FE s'expriment alors :

$$J_{FE} = A^{**} \left( \frac{E_{00}}{k} \right)^2 \left( \frac{\Phi_b + V_R}{\Phi_b} \right) \exp \left( -\frac{2q\Phi_b^{3/2}}{3E_{00}\sqrt{\Phi_b + V_R}} \right) \quad (2.22)$$

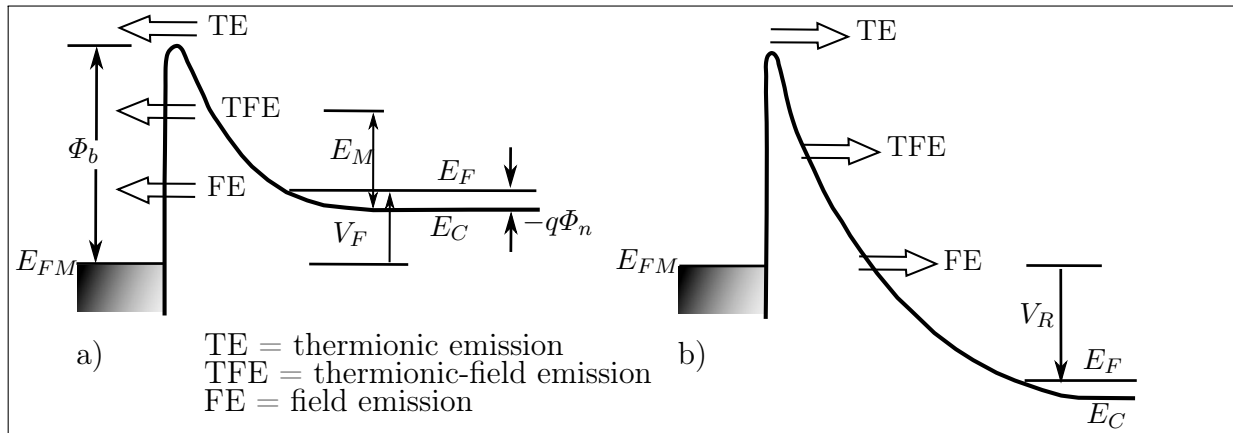
$$J_{TFE} = \frac{A^{**}T}{k} \sqrt{\pi E_{00} q \left[ V_R + \frac{\Phi_b}{\cosh^2(E_{00}/kT)} \right]} \exp \left( \frac{qV_R}{\epsilon'} \right) \quad (2.23)$$

avec

$$\epsilon' = \frac{E_{00}}{(E_{00}/kT) - \tanh(E_{00}/kT)} \quad (2.24)$$

### Génération-recombinaison

Ce mode de conduction ne représente pas usuellement une contribution significative dans le cas des contacts métal / semi-conducteur les plus étudiés à ce jour. En effet, dans la plupart des cas usuels, la hauteur de barrière Schottky sur type P est nettement supérieure à celle sur type N, donc l'énergie à apporter à un électron de la bande de valence pour qu'il passe dans le métal est bien supérieure à celle qu'il faut apporter à un électron de la bande de conduction pour qu'il franchisse la barrière Schottky, ce qui rend très peu efficace le processus de création de trous dans la ZCE. Dans le cas de GaN, pour tous les contacts Schottky connus,  $\Phi < E_g/2$ , ce qui assure que nous nous trouvons dans cette configuration usuelle. C'est pourquoi on ne détaillera pas ici de calcul relatif à ce



**FIGURE 2.9 :** Diagramme de bande énergétique montrant les différents modes de conduction dans une diode Schottky dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré de type n pour a) une polarisation directe - b) une polarisation inverse.

courant de génération-recombinaison.

Par contre, le mode de conduction par génération-recombinaison doit généralement être pris en compte dans le cas d'une barrière à hétérojonction.

### 2.1.3 Contact ohmique

Un contact ohmique est défini comme un contact métal / semi-conducteur qui présente une caractéristique courant-tension linéaire et symétrique. La maîtrise de contacts ohmiques (sur type N et / ou type P) est une condition préliminaire au développement de la plupart des composants électroniques sur semi-conducteur. Un contact ohmique idéal présenterait une résistance nulle. Tous les contacts réels présentent une résistance qu'il importe de minimiser par un choix judicieux des conditions de réalisation. C'est cette résistance qui caractérise la qualité du contact, ainsi que la tenue dans le temps des caractéristiques du contact dans les conditions dans lesquelles il est utilisé lors de la vie du composant dont il fait partie.

Un contact ohmique « satisfaisant » pour la réalisation d'un type de composant donné est, tout d'abord, un contact qui n'apporte qu'une résistance additionnelle négligeable par rapport aux autres termes résistifs présents dans le composant. Par exemple, dans le cas de redresseurs « verticaux »<sup>1</sup> fonctionnant dans des gammes de tension de 200 à 1000 V, on peut en général tolérer une résistance spécifique de contact d'environ  $10 \mu\Omega.cm^2$ , typiquement dix fois supérieure à celle de contacts destinés à des composants redresseurs à accès latéral.

D'un point de vue macroscopique, la résistance spécifique de contact  $\rho_C$  ( $\Omega.cm^2$ ) est définie par l'inverse de la dérivée de la densité de courant par rapport à la tension appliquée

1. Sens du courant perpendiculaire à l'interface Métal / Semi-conducteur

aux bornes de l'interface métal / semi-conducteur :

$$\rho_C \equiv \left( \frac{dJ}{dV} \right)_{V=0}^{-1} \quad (2.25)$$

Parmi les mécanismes de conduction présentés ci-dessus, seul l'effet tunnel est compatible avec un comportement ohmique qui doit être linéaire et symétrique. Les mécanismes thermo-ioniques, assistés ou non, ne sont pas symétriques vis à vis de la tension de polarisation externe appliquée au contact.

Un effet tunnel efficace suppose une barrière basse et fine. La finesse de la barrière est contrôlée par le niveau de dopage. Pour une hauteur de barrière, d'une fraction d'eV, il faut atteindre un niveau de dopage d'au moins  $1.10^{18}$  à  $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour que l'épaisseur de barrière descende dans la gamme des quelques nanomètres, assez basse pour autoriser un effet tunnel efficace.

D'un point de vue plus quantitatif, comme nous l'avons déjà évoqué, l'obtention d'un caractère tunnel dominant implique que l'énergie de demi-plasmon  $E_{00}$  soit nettement supérieure à l'énergie thermique  $kT$ . Pour un matériau semi-conducteur donné, le niveau de dopage est le seul paramètre ajustable qui permette de jouer sur  $E_{00}$ . Pour un semi-conducteur comme GaN de type N, la condition  $E_{00} \gg kT$  est remplie dès que le niveau de dopage dépasse quelques  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans le cas où l'effet tunnel est majoritaire, l'expression de  $\rho_c$  dans le modèle de Padonovi et Stratton est la suivante [63] :

$$\rho_C = \frac{k \sin(\pi c_1 kT)}{A^{**} \pi q T} \exp\left(\frac{q\Phi_b}{E_{00}}\right) \quad (2.26)$$

Nous pouvons observer que la résistance spécifique de contact est fonction de la hauteur de barrière, du niveau de dopage, et aussi de la température, mais que l'influence de la température apparaît sous la forme d'une fonction sinus cardinal, dont l'argument est  $\ll 1$  et dont la variation avec T est donc très faible dans la gamme de température de fonctionnement raisonnable pour les contacts ( $T \ll 1000 \text{ K}$ ). L'expérience confirme d'ailleurs que, pour la plupart des bons contacts ohmiques, la résistance spécifique  $\rho_C$  ne dépend que peu de la température.

Même si le mode de conduction TFE ne permet pas en théorie d'obtenir comportement ohmique linéaire et symétrique, la résistance spécifique de contact pour ce mode de conduction peut être exprimée de la manière suivante [63] :

$$\rho_C = \frac{k\sqrt{E_{00}} \cosh(E_{00}/kT) \coth(E_{00}/kT)}{A^{**} T q \sqrt{\pi q (\Phi_b - \Phi_n)}} \exp\left[ \frac{q(\Phi_b - \Phi_n)}{E_{00} \coth(E_{00}/kT)} + \frac{q\Phi_n}{kT} \right] \quad (2.27)$$



## 2.2 Etat de l'art des contacts ohmiques sur n-GaN

La littérature fournit un nombre important de publications qui présentent des études de contacts ohmiques sur GaN. Les premières études ont été réalisées il y a maintenant trente ans environs [64], soit à l'époque où l'on a commencé à pouvoir réaliser des premières couches de GaN par hétéro-épitaxie sur saphir. Néanmoins, les disparités extrêmes en termes de qualité des matériaux GaN et au niveau des procédés de réalisation des échantillons rendent l'exploitation des données bibliographiques relatives aux contacts métalliques sur GaN particulièrement difficile.

### 2.2.1 Evolution des schémas de métallisation

Au cours du temps, la structure des contacts a évolué vers un degré croissant de sophistication. A partir d'une configuration initiale comprenant un seul métal, on a abouti à des empilements composés de quatre à six métallisations différentes. Chaque empilement présente des avantages et des inconvénients répondant aux exigences de tel ou tel composant. Par exemple, les exigences en terme de résistance spécifique de contact ne seront pas les mêmes pour un redresseur Schottky de puissance ou pour un transistor hyperfréquence.

Même si une simple corrélation entre le travail de sortie du métal  $W_M$  et la hauteur de barrière Schottky mesurée  $\Phi_b$  du contact sur type N n'a pas pu être mise en évidence[65], nous pouvons quand même remarquer que les métaux caractérisés par une faible valeur de travail de sortie conduisent au final à une faible hauteur de barrière.

En plus des difficultés technologiques associées au développement d'un bon contact ohmique, on doit mentionner que, comme pour la plupart des autres semi-conducteurs III-V il n'existe pas jusqu'à présent de matériau GaN très fortement dopé volontairement de type N ( $N_D > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) qui nous soit accessible. En effet, la majorité (en fait, la quasi-totalité) des couches de GaN dopé de type N (n-GaN) le sont à partir du donneur silicium. Malheureusement, l'insertion d'atomes de silicium dans la structure cristalline du GaN a la fâcheuse tendance d'y introduire un état de forte contrainte dès que la concentration en Si dépasse environ  $10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ . De ce fait, l'apparition d'un courant purement tunnel sous la seule influence du niveau de dopage volontairement introduit lors de l'épitaxie est particulièrement difficile à obtenir. En première approche, il paraît évident que, pour obtenir un bon contact sur GaN, il faudra que la hauteur de barrière soit la plus faible possible. On peut aussi imaginer que, lors de la réalisation des contacts, et en particulier des traitements thermiques, l'on va chercher à introduire autant que possible un surdopage dans le semi-conducteur dans la zone qui jouxte immédiatement l'interface Métal / Semiconducteur (IMS).

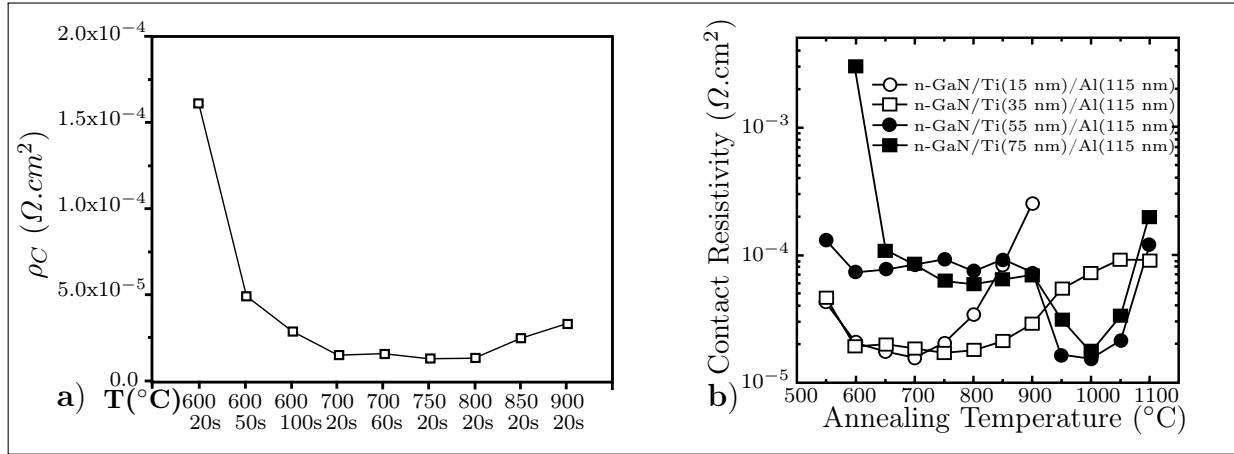
Le premier métal à avoir été étudié sur GaN de type N est l'aluminium[66, 67, 68, 69]. De façon inattendue, il semblerait que les contacts Al / GaN soient ohmique avant tout recuit. Les valeurs de  $\rho_C$  reportées se situent vers  $10^{-4} \Omega.cm^2$ [66, 67, 68, 69]. De manière générale, la résistance de ces contacts reste invariante depuis l'ambiante jusqu'à une température de 450 °C mais semble se dégrader aux plus hautes températures. Cette dégradation est probablement liée à la formation d'alumine à la surface des contacts[67] et / ou d'un nitrure ou oxynitrure d'aluminium entre la couche métallique et le semi-conducteur[68].

D'autres auteurs[67] ont obtenu des résultats plus concluants en effectuant les recuits dans une atmosphère réductrice Ar/H<sub>2</sub> (4 %). Ainsi, à 600 °C, le contact reste ohmique, même après 30 min de recuit, avec une résistance spécifique de contact de l'ordre de  $1.10^{-5} \Omega.cm^2$ . La dégradation des caractéristiques du contact devient marquée à partir de 40 min, principalement à cause de l'oxydation de la couche. L'oxydation de la couche d'aluminium n'étant pas homogène ni reproductible, les valeurs de résistance de contact sont relativement dispersées sur un même échantillon. Malgré tout, ce contact semble être utilisé dans la réalisation de certaines diodes électroluminescentes car cette configuration est facile à mettre en œuvre et que la fluctuation de la résistance de contact n'a que peu d'impact sur les performances du composant final.

Le titane est un métal avec une plus grande résistivité électrique que l'aluminium, et son affinité avec l'oxygène est encore supérieure à celle de l'aluminium. A priori, ce métal semble donc moins intéressant que l'aluminium pour la réalisation de contacts ohmiques sur GaN de type N. De fait, un recuit à haute température est nécessaire pour rendre le contact ohmique. Il le devient vers 600 °C, et seul un recuit à 900-950 °C permet d'obtenir des valeurs de résistance spécifique de contact proches de celle de l'aluminium[64] ( $2.10^{-4} \Omega.cm^2$  à  $7.10^{-6} \Omega.cm^2$ ). La diminution de la résistance spécifique après recuit, observée pour ce contact, a été attribuée à la formation de TiN à l'interface métal / semi-conducteur par réaction chimique entre l'azote du GaN et le titane. Certaines théories laissent penser que ce type de réaction entraîne l'apparition de lacunes d'azote dans le GaN et que ces lacunes agissent comme des donneurs [70]. Le surdopage ainsi généré serait responsable la diminution de la résistance spécifique de contact conformément à la théorie développée dans la section 2.1.2. Nos travaux n'ont pas confirmé ce modèle et nous aurons l'occasion de rediscuter un peu plus tard ce point spécifique.

La bicouche Al/Ti/GaN est apparue ensuite comme une alternative intéressante au contact Al/GaN [69, 67, 71, 72]. Les premières études ont montré des résultats électriques proches de ceux obtenus avec l'aluminium à partir de températures de recuit de 600 °C. Les valeurs de résistance spécifique de contact restent également du même ordre de grandeur jusqu'à une température de 900 °C (Cf. figure 2.10-a).

Les avantages de ce type de structure semblent liés à la formation du composé métal-

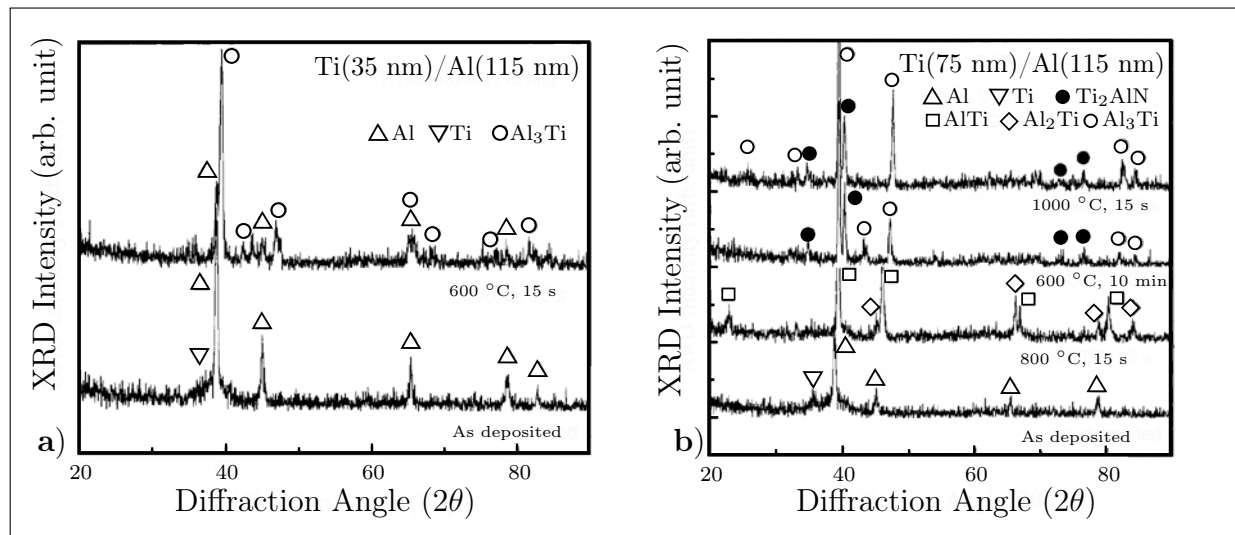


**FIGURE 2.10 :** a) Evolution de l'ohmicité de contacts Ti/Al sur n-GaN ( $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) en fonction du temps et de la température de recuit[64] - b) Evolution de la résistance spécifique de contact en fonction du ratio TiAl et de la température de recuit [73]

lique  $\text{Al}_3\text{Ti}$  pendant la phase de recuit[64]. Cette phase est bien plus résistante à l'oxydation que l'aluminium et elle est aussi beaucoup plus stable thermiquement. En effet, la température de fusion de l'aluminium est de  $660^{\circ}\text{C}$  tandis que la température de décomposition de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  approche les  $1400^{\circ}\text{C}$ . Le fait de pouvoir limiter la température de recuit à une température assez basse (vers  $600^{\circ}\text{C}$ ) est également un avantage supplémentaire. Ainsi, l'effet de l'oxygène est moindre à basse température qu'à haute température. Ce composé  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est, par ailleurs, très apprécié pour des applications en aéro-nautique où l'on exploite sa légèreté, sa dureté et ses propriétés thermiques.

Une autre étude a mis en évidence l'influence du ratio Ti / Al de l'empilement métallique initial sur les paramètres électriques du contact [73]. De toute évidence, à l'examen de ces résultats, la température de recuit n'est pas le seul paramètre qui détermine les caractéristiques du contact final. En fonction du ratio Ti / Al, la température optimale n'est pas la même. Nous observons sur la figure 2.10-b que, pour un rapport  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] > 3$ , le contact acquiert une bonne ohmicité à partir de  $600^{\circ}\text{C}$ . Il la conserve inchangée jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  pour un ratio proche de la valeur stoechiométrique  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 3$ , mais seulement jusque vers  $700^{\circ}\text{C}$  pour un ratio  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] \gg 3$ . Au delà de ces températures, le contact se dégrade.

Pour des ratios  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] < 3$ , le comportement du contact est complètement différent. Plus le système est riche en Ti, plus la température de recuit doit être importante pour rendre le contact ohmique. Dans tous les cas, les valeurs de résistance spécifique de contact restent supérieures d'environ un ordre de grandeur par rapport aux cas décrits précédemment. Une diminution spectaculaire de la résistance de contact apparaît à partir d'une température de recuit de  $950^{\circ}\text{C}$ . La résistance minimale est obtenue pour  $1000^{\circ}\text{C}$  puis le contact se dégrade brusquement vers  $1100^{\circ}\text{C}$ .



**FIGURE 2.11** : Résultats de mesures en diffraction des rayons-X pour différents temps et températures de recuits d'échantillons a) Ti(35 nm)Al(115 nm) - b) Ti(75 nm)Al(115 nm)[73]

De façon évidente, il semblerait qu'en fonction du ratio  $[Al]/[Ti]$ , de la température, et du temps de recuit, la nature de la phase en contact direct avec GaN évolue. Par exemple, la figure 2.11, issue de la publication [73], présente les résultats de diffraction X obtenus sur les échantillons présentés sur la figure 2.10. Dans cet exemple, pour un ratio  $[Al]/[Ti] \approx 3$  mais légèrement supérieur (Cf. figure 2.10-a), les phases détectées après recuit sont Al et Al<sub>3</sub>Ti, et il semblerait que ce soit le composé Al<sub>3</sub>Ti en contact avec GaN qui est responsable de la faible résistivité du contact. Cette hypothèse semble par ailleurs confirmée par des mesures de profils XPS<sup>2</sup> [67].

Les phases formées pendant le recuit pour  $[Al]/[Ti] \ll 3$  sont très différentes du cas précédent. Ainsi, à 800 °C, les phases AlTi et Al<sub>2</sub>Ti sont formées. A l'examen de ces deux cas, nous sommes assez naturellement conduits à construire un scénario selon lequel les phases détectées sont en accord avec le diagramme de phase binaire Al-Ti représenté sur la figure 2.12. Néanmoins, il convient de rester prudent et de garder en mémoire que, dès lors que le GaN réagirait avec la couche métallique, la simple réflexion à partir du diagramme binaire ne s'appliquerait plus. En effet, nous observons sur la figure 2.11-b qu'à 1000 °C la couche métallique a réagi pour former le composé ternaire Ti<sub>2</sub>AlN dont l'élément N provient vraisemblablement du composé GaN. L'excédent de couche métallique, se retrouvant plus riche en aluminium, peut alors former Al<sub>3</sub>Ti.

Le temps de recuit joue également un rôle dans la formation des phases métalliques. En effet, les composés métalliques formés lors d'un recuit à 600 °C pendant 10 min sont identiques à ceux obtenus lors d'un recuit à 1000 °C pendant 15 s, alors que pour un recuit à 800 °C pendant 15 s, les réactions se font uniquement entre Ti et Al. Il semblerait que,

2. X-ray photoelectron spectrometry ou spectrométrie photoélectronique X en français

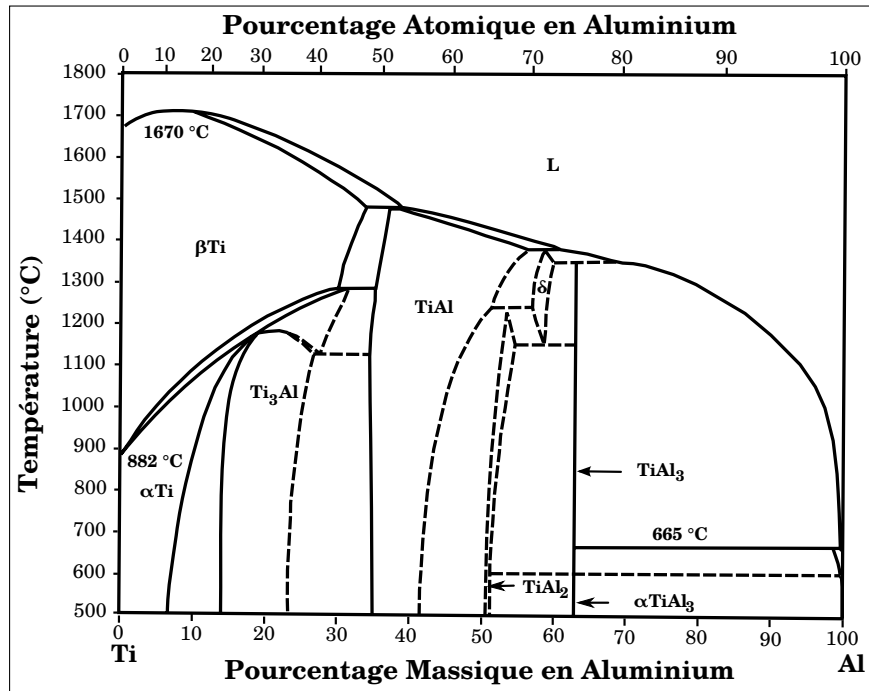


FIGURE 2.12 : Diagramme de phase binaire Ti-Al à pression atmosphérique [74]

pour que le GaN puisse réagir avec la couche métallique, il faut que la durée de recuit et / ou la température soit suffisantes.

Pour comprendre réellement ce qui gouverne l'ohmicité du contact, il faudrait donc identifier la phase métallique « cruciale » en contact avec le GaN dans chaque configuration d'empilement et de recuit. Dans le cas des bicouches Ti-Al, il subsiste des controverses. Les conclusions diffèrent d'une publication à l'autre. Les méthodes généralement utilisées pour identifier cette phase métallique « cruciale » sont l'XPS et l'observation en MET<sup>3</sup>. Néanmoins, même en présence de résultats issus de ces méthodes d'analyse approfondie, les conclusions sont à prendre avec précaution car il est rare de trouver des clichés de diffraction associés aux observations dans le cas des observations MET et la valeur des énergies de liaison dans le cas des mesures XPS, même lorsqu'il est indiqué que ces techniques complémentaires ont été utilisées.

Pour être plus exhaustif, nous avons rassemblé ici l'ensemble des configurations et hypothèses associées que nous avons pu trouver concernant la / les phase(s) en contact avec GaN dans le cas de couches Al-Ti/n-GaN. Ruminov *et al* détectent TiN à l'interface[71]. Pour eux, cette couche est déjà présente tout de suite après le dépôt métallique, et elle s'épaissit lors du recuit. Dans leur cas, l'échantillon de GaN a été nettoyé par RIE<sup>4</sup> avant métallisation. Ce traitement a pour conséquence de détériorer la surface et de la rendre très rugueuse. Les images en sont reportées sur la figure 2.13-a,b.

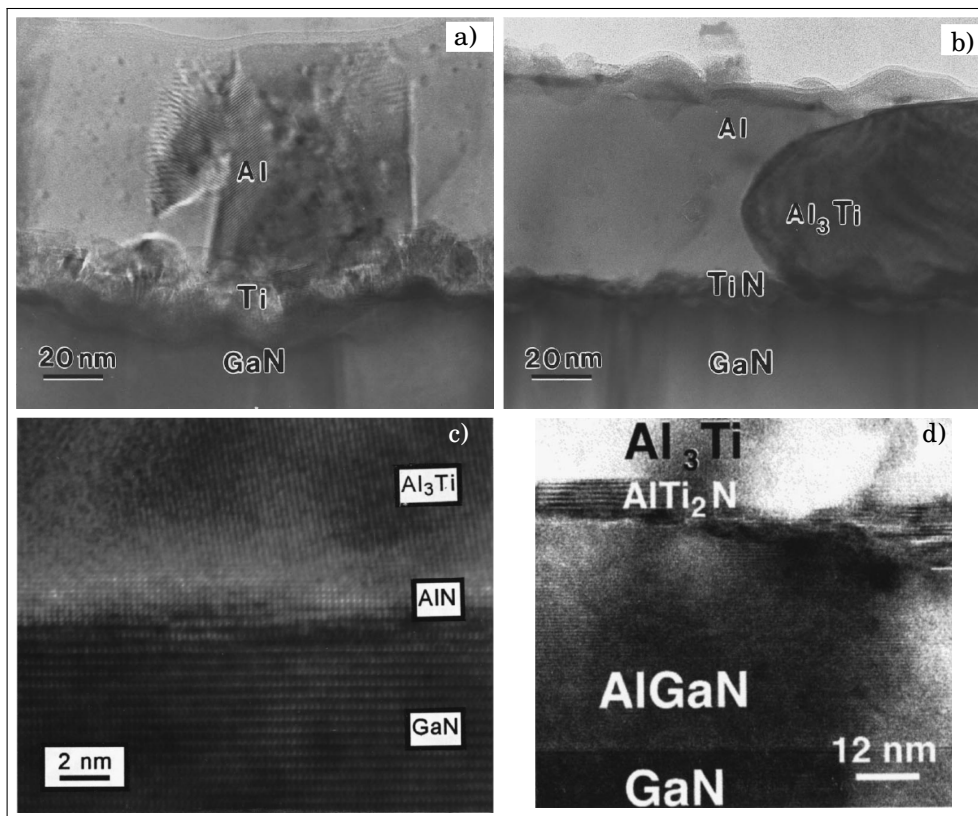
Pour Luther *et al*, la réduction de la résistance de contact se fait dans un premier

3. Microscopie Électronique en Transmission

4. Reactive Ion Etching

temps par la diffusion de Al, via les joints de grain du Ti, jusqu'au GaN. Cette diffusion est favorisée par l'augmentation de la température et / ou de la durée de recuit. Une couche d'AlN se forme au alentours de 600 °C. L'excédent métallique forme Al<sub>3</sub>Ti. L'observation MET est reportée sur la figure 2.13.

La figure 2.11-b montre que la phase Ti<sub>2</sub>AlN était détectée par diffraction X pour des systèmes riche en titane. Cette phase a également été détectée par Ruminov *et al* par observation en MET[75] sur n-AlGaN pour des phases métalliques riches en titane. L'image MET correspondante est reportée sur la figure 2.13-d.



**FIGURE 2.13 :** Observation M.E.T. a) Al(100 nm) Ti(20 nm)/n-GaN avant recuit[71] b) Al(100 nm)Ti(20 nm)/n-GaN après recuit R.T.A. 30 s à 900 °C sous N<sub>2</sub>[71] c) Al(115 nm)Ti(35 nm)/n-GaN après recuit R.T.A. 15 s à 600 °C sous Ar[72] d) Al(71nm)Ti(30 nm)/n-AlGaN recuit à 950 °C par R.T.A. sous N<sub>2</sub> [75]

Au travers de la littérature, il existe donc de grandes disparités concernant la phase en contact avec GaN dans le cas des structures obtenues à partir d'un empilement Al/Ti/n-GaN. Ces disparités sont fonction du ratio Ti/Al, de la température et du temps de recuit, et de l'état de surface du semi-conducteur avant métallisation, notamment des conditions de nettoyage avant métallisation. Malgré un nombre significatif d'études sur le sujet, aucune conclusion solide et définitive ne peut être dégagée. Il reste encore des zones d'ombre, à la fois sur les causes qui permettent d'obtenir une bonne ohmicité de contact et sur l'aspect micro-structurel des contacts après recuit.

En fait, les études sur les contacts Al/Ti/n-GaN n'ont pas été poursuivies longtemps

car, très vite, d'autres types de contacts sont venus supplanter les structures TiAl. Deux raisons à cette évolution. D'une part, même si la création du composé  $Al_3Ti$  pendant le recuit réduit l'oxydation des couches, celle-ci reste trop importante pour réaliser des contacts de composants hyperfréquences sans disposer d'un four de recuit onéreux à très faible teneur résiduelle en oxygène et en vapeur d'eau. D'autre part, la cible prioritaire des études sur les semi-conducteurs III-N s'est concentrée sur les transistors HEMT piézo-électriques à hétérojonction  $Al_XGa_{1-X}N/GaN$  (X entre 0,1 et 0,25), transistors qui promettaient d'apporter une révolution dans les amplificateurs hyperfréquence de 1 à plus de 10 GHz, à la fois au niveau des applications civiles et surtout dans les applications militaires. Dans ces transistors, les contacts ohmiques sont réalisés non pas sur GaN mais sur AlGaN, et les contacts à base d'empilements Al / Ti n'ont pas permis d'obtenir des contacts sur AlGaN avec les faibles résistances spécifiques requises.

Pour limiter l'oxydation, et pour améliorer les résultats sur AlGaN, l'utilisation de l'or à la surface du contact est apparue comme une bonne alternative. Néanmoins, il semble établi que l'or arrive en contact avec le GaN pendant le recuit. De plus, l'or est connu pour avoir une forte hauteur de barrière sur GaN<sup>5</sup> et sa présence risque donc d'augmenter la résistance spécifique de contact[76]. Pour profiter des propriétés protectrices de l'or, il a été introduit un métal censé jouer le rôle d'une « barrière de diffusion » entre la couche d'aluminium et d'or. Les couches métalliques de barrière étudiés ont été nombreuses et variées : Ni[77, 71, 78, 79, 76], Ti[80, 81], W[82, 81, 83], TiW[84, 85], Mo[86, 87], Re[88], Pt[89, 90], TiN[91], TaN[91], ZrN[91].

Le premier métal à avoir été étudié est le nickel[78]. Il a permis de réduire considérablement la résistance spécifique de contact, aux alentours de  $10^{-7} \Omega.cm^2$  (sur n-GaN) quand l'empilement est recuit vers 900 °C pendant 30 s sous  $N_2$ . Ce contact est utilisé dans bon nombre de dispositifs de composants hyperfréquences. Différentes analyses micro-structurelles montrent que TiN est formé à l'interface. Par contre, le nickel n'est pas une bonne barrière de diffusion. En effet à cette température le nickel réagit fortement avec l'aluminium et l'or. Il est d'ailleurs connu que l'aluminium réagit plus facilement avec le nickel qu'avec le titane.

Les autres métaux testés ne sont pas non plus révélés de bonnes barrières de diffusion et ont, au mieux, permis d'égaliser les propriétés électriques du contact Au/Ni/Al/Ti. Le point commun pour l'ensemble des cas étudiés est la formation de TiN à l'interface métal / semi-conducteur pour les meilleures valeurs de  $R_c$  obtenues. Le standard actuel pour la réalisation des transistors HEMT AlGaN / GaN est donc un contact Au/Ni/Al/Ti sur AlGaN, recuit vers 900 °C. Il est aussi utilisé actuellement par la majorité de ceux qui réalisent des contacts ohmiques sur GaN. Cependant, pour la réalisation de composants

5. Comme nous le verrons dans la section 2.3

pour l'électronique de puissance sur GaN, destinés à des marchés civils, pour lesquels le coût de réalisation et le bilan écologique doivent être minimisés finement, on préférerait tout naturellement utiliser un empilement bicouche composé de deux éléments chimiques abondants, peu toxiques et peu onéreux plutôt qu'un empilement à quatre composants chimiques dont l'un, l'or, est très rare et onéreux (tendance qui n'est pas près de s'inverser), et un autre, le nickel, est assez toxique. Il existe aussi une motivation à utiliser une configuration qui ne nécessite qu'une température de recuit modeste, plus basse que les quelques 900 °C nécessaires pour les contacts « standard » à base de Au/Ni/Al/Ti. C'est ce qui justifie le regain d'intérêt pour les contacts ohmiques à base d'empilements simples bicouches Al-Ti, et les recherches que nous avons menées dans le cadre de cette thèse sur les contacts ohmiques de ce type.

### 2.2.2 Influence des lacunes d'azotes sur les propriétés électriques du contact ohmique

L'hypothèse de l'influence des lacunes d'azote sur la conduction électrique dans le matériau GaN alimente la littérature depuis, maintenant, plus de 40 ans. Au départ, elles ont même considérées comme responsables du dopage résiduel des monocristaux de GaN [92]. La communauté scientifique s'est accrochée pendant plusieurs décades à cette hypothèse que, sur une période de plus d'une dizaine d'années, aucune étude complémentaire n'est venue ni confirmer ni contredire. Il est à noter que les mesures de densités de défauts sont très délicates et présentent toujours des marges d'incertitude très importantes, qui ont pu conduire à bon nombre d'interprétations différentes dans le cas qui nous intéresse. Perlin *et al*[93] , puis Wetzl *et al*[94] ont analysé la localisation des porteurs et ont observé la disparition des électrons libres pour des fortes pressions hydrostatiques. Avec les idées de l'époque, ces résultats ont été attribués à l'existence d'un niveau donneur introduit par la lacune d'azote et localisé à  $0,40 \pm 0,1$  eV sous la bande de conduction. L'idée que les lacunes d'azote contribuent au dopage résiduel de type N des échantillons de GaN est toujours répandue à l'heure actuelle dans une partie de la communauté scientifique internationale. Pourtant, il a été prouvé par Neugeber et Van de Walle [95, 96, 97] que les lacunes d'azote sont extrêmement peu stables dans une couche de n-GaN (comme dans tous les composés III-V « classiques » comme GaAs, InP, GaP, GaSb, InSb) et que leur concentration d'équilibre est extrêmement faible, largement inférieure à  $1.10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. Ils ont également prouvé que le dopage non intentionnel élevé observé dans la plupart des échantillons de GaN élaborés avant 1995 était principalement dû à la présence d'impuretés d'oxygène ou de silicium dans le matériau. Plus tard, l'élimination des porteurs libres à haute pression fut finalement attribué à l'oxygène qui est un donneur léger pour GaN à pression atmosphérique et subit une transition vers un état plus profond à



forte pression[98, 99]. De plus, plusieurs équipes d'épitaxie crédibles dont certaines en France, font état de niveaux résiduels reproductibles de type N dans GaN inférieurs à  $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui nous semble éliminer l'hypothèse initiale de lacunes d'azote présentes en forte concentration dans GaN dans des conditions normales de température et de contraintes et induisant des états donneurs légers dans GaN.

Ce bref historique peut également être appliqué au cas de l'influence des lacunes d'azote sur les propriétés des contacts ohmiques sur n-GaN. Le modèle actuel le plus répandu veut que, lors d'un recuit à haute température, et dans le cas de structures à base de TiAl, le titane réagit avec le GaN pour former TiN à l'interface métal semi-conducteur. La formation de TiN génèrerait alors des lacunes d'azote dans le GaN qui se comporteraient comme des donneurs. Il y aurait alors un surdopage local du GaN et donc une diminution de la résistance spécifique de contact, conformément à la caractéristique présentée figure ??.

Les auteurs à l'origine de ce modèle se réfèrent au travail de Jenkins et Dow[70], qui ont tenté de démontrer par calcul théorique l'influence des différents défauts ponctuels élémentaires, principalement sur le semi-conducteur InN mais également sur les composés ternaires  $\text{In}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$  et  $\text{In}_X\text{Al}_{1-X}\text{N}$ . Ils ont ainsi supposé que les lacunes d'azotes sont responsables du dopage non intentionnel de type  $n$  de l'InN et ont supposé qu'il en était de même pour le GaN, bien que l'insertion d'oxygène dans la structure puisse y contribuer. Ainsi la communauté scientifique s'est accaparée de cette théorie à défaut de disposer d'une autre. Depuis, les études sur InN ont montré le caractère ô combien particulier de ce composé et, en particulier l'extrême instabilité de l'azote en son sein. Lors de l'épitaxie de ce composé InN (vers  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), il n'est pas rare de devoir utiliser un rapport N / In de plusieurs dizaines de milliers dans la phase gazeuse pour stabiliser sa surface. La présence d'une forte densité de lacunes d'azote dans InN est donc plausible, alors qu'elle est presque exclue dans le cas de GaN.

Nous savons aujourd'hui que le fort dopage non intentionnel des échantillons anciens de GaN était principalement lié à la présence d'oxygène dans la structure. L'utilisation de filtres anti-oxygène appropriés dans les réacteurs d'épitaxie a réduit ce niveau de dopage résiduel de plusieurs ordres de grandeur (typiquement au moins 4). Nous savons également qu'une couche de GaN avec un nombre conséquent de lacunes d'azote n'est pas thermodynamiquement stable. Actuellement, nous pensons qu'il n'existe aucune preuve de la formation de telles lacunes d'azote lors de la formation du TiN. La seule information valide à l'heure actuelle est que la formation de TiN seule n'explique pas la diminution de la résistance spécifique de contact. En effet, il a été montré par Mohny *et al* que des couches de TiN déposées par pulvérisation réactive ne permettent pas d'obtenir des contacts ohmiques performants[100]. Il est donc certain que l'explication de l'abaissement de la résistance de contact est à rechercher au niveau de la réaction entre Ti et GaN.

Iucolano *et al* ont adopté une approche différente pour appréhender la formation des lacunes d'azote lors du recuit du contact[79]. Pour cela, ils ont réalisé des contacts Au(50 nm)Ni(50 nm)Al(200 nm)Ti(15 nm)/n-GaN ( $N_d=2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) et les ont recuits entre 600 °C et 850 °C sous Ar. A 600 °C, le contact n'est pas complètement ohmique (il est non-linéaire mais possède une relativement faible résistance de contact extrapolée à  $V = 0$  ( $\approx 3.10^{-4} \Omega.cm^2$ )). Ce contact devient ohmique à partir de 700 °C. A 800 °C, la résistance spécifique de contact descend vers  $1,7.10^{-5} \Omega.cm^2$ .

Les échantillons recuits à 600 °C et 800 °C ont ensuite été caractérisés électriquement a des températures variant de 25 à 175 °C. L'évolution de la résistance spécifique de contact en fonction de la température a permis à partir des équations 2.27 et 2.26 de connaître le type de conduction de courant (FE ou TFE), la hauteur de barrière Schottky ( $\Phi_b$ ) du contact et le dopage effectif ( $N_d$ ). En parallèle, des observations MET ont été effectuées sur ces mêmes échantillons. D'un point de vue électrique l'échantillon recuit à 600 °C présente une hauteur de barrière de  $\Phi_b = 1,21 \text{ eV}$  et un dopage effectif de  $N_d = 4,6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Dans ce cas la conduction est de type TFE. Pour l'échantillon recuit à 800 °C, la hauteur de barrière a été mesurée  $\Phi_b = 0,8 \text{ eV}$  et le dopage effectif à  $N_d = 5,6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Dans ce cas la conduction du courant est purement tunnel.

Les analyses microstructurelles montrent dans les deux cas la formation d'une couche de TiN à l'interface métal semi-conducteur. Néanmoins celle apparue à 800 °C est deux fois plus épaisse que celle formée à 600 °C, avec une meilleure, cohérence d'épitaxie sur le germe GaN.

Les auteurs ont ainsi conclu que la formation de la phase TiN augmente le dopage effectif de la couche semi-conductrice et que, plus l'épaisseur du TiN est importante, plus le dopage effectif local dans le GaN augmente. Ils attribuent également l'augmentation de ce dopage à la création de lacunes d'azote pendant la création de la phase TiN. Il est à noter malgré tout que la simple corrélation entre l'augmentation du dopage et la détermination de la densité de lacune d'azote ne devrait pas être utilisée ici. En effet, en plus des lacunes d'azotes, des double lacunes (Ga-N) peuvent aussi être générées pendant le recuit. Or il a été prédit que, dans le n-GaN, ces doubles lacunes présentent un niveau accepteur simple dans la bande interdite et peuvent ainsi compenser une partie des lacunes d'azote. Malgré son caractère approfondi, cette étude présente donc vraisemblablement des points faibles contestables. En particulier, les valeurs de hauteur de barrière extraites par calcul à partir des données expérimentales semblent trop importantes au regard de la faible valeur de travail de sortie connue pour le composé TiN. Nous pouvons alors nous poser la question de la réalité du fort niveau de dopage effectif, lui aussi calculé à partir des données expérimentales. Ce point a fait l'objet d'un étude spécifique dans cette thèse, présentée au chapitre 5.

## 2.3 Etat de l'art des contacts Schottky sur GaN

Pour la réalisation de composants destinés à l'électronique de puissance et basés sur des contacts Schottky sur Nitrure de Gallium (redresseur Schottky, transistor HEMT...) il faut que ces contacts soient stables thermiquement, que le courant de fuite soit le plus faible possible et que la hauteur de barrière soit égale ou légèrement supérieure à 1 eV. Cette valeur de hauteur de barrière correspond au meilleur compromis «tension de seuil» / «courant de fuite» pour les redresseurs de puissance à des tenues en tension allant jusqu'à 1200 V. Pour répondre à l'ensemble de ces critères, le matériau qui compose la phase métallique de barrière doit présenter certaines propriétés électriques et chimiques. Ainsi, il doit être bon conducteur électrique, avoir un haut point de fusion (en tout cas bien supérieur à la température maximale d'utilisation), et ne pas réagir chimiquement avec le GaN.

### 2.3.1 Cas d'une couche métallique composée d'un seul élément chimique

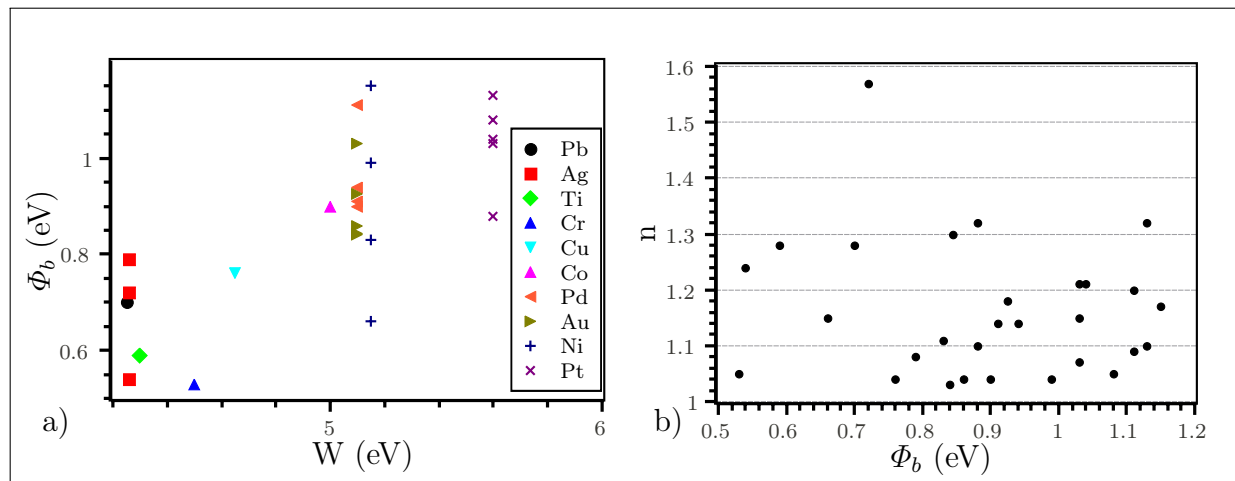
#### Avant traitement thermique (recuit)

Un grand nombre de métaux ont été étudiés comme barrière Schottky. En particulier : Ti, Pb, Cr, Ag, Au, Pd, Ni, Pt. Les hauteurs de barrière correspondantes sur GaN de type N varient d'environ 0,6 eV, pour Ti, à 1,1 eV pour Ni et Pt [101]. Les propriétés électriques des contacts obtenus par différentes équipes de recherche pour un même métal sont très différentes. Les différences observées peuvent provenir de plusieurs origines distinctes. D'une part, il n'y a pas encore de matériau GaN « standard ». On peut même affirmer sans grand risque d'erreur que chaque source de couches hétéro-épitaxiales produit des matériaux GaN différents, à cause du nombre extrême de paramètres qui viennent influencer les propriétés du matériau GaN : type, propriétés et préparation du substrat, composition et conditions de croissance de la structure « buffer », souvent très composite, localisée entre le substrat et la couche finale de GaN. D'autre part, les conditions de nettoyage du GaN avant process ne sont pas non plus normalisées. Quand on se représente qu'elles ne le sont pas encore complètement pour un matériau beaucoup plus simple et reproductible comme le silicium, on peut imaginer le degré de dispersion possible pour le GaN, même en supposant que les préparations sont effectuées dans des conditions optimales de propreté, ce qui n'est pas forcément vérifié pour tous les résultats publiés. Pour tous les semi-conducteurs usuels, l'expérience montre cependant qu'en règle générale, plus les conditions de process sont propres et contrôlées, plus les valeurs de hauteur de barrière obtenues sont hautes et les coefficients d'idéalités proches de 1.

Conséquence de l'état de maturité encore inachevé des contacts Schottky sur GaN,

les écarts entre les valeurs de hauteur de barrière extraites par calcul des mesures  $I-V$ , d'un côté, et des mesures  $C-V$ , de l'autre, sont très dispersés, ce qui est aussi un signe d'immaturation de la technologie des contacts, caractéristique d'une barrière Schottky inhomogène.

La première information importante que nous pouvons quand même extraire de la littérature existante est que la hauteur de barrière évolue avec le travail de sortie du métal, mais de façon non-proportionnelle. Nous pouvons ainsi remarquer que, pour des valeurs de travail de sortie proches (Ni, Pd, Au) les valeurs de hauteur de barrières peuvent différer de plusieurs dixièmes d'eV. Au contraire, les résultats entre Pd et Pt diffèrent peu alors que les valeurs des travaux de sortie de ces métaux sont assez éloignées. La figure 2.14-a présente une synthèse des données que nous avons pu recueillir sur l'évolution de la hauteur de barrière en fonction du travail de sortie du métal.



**FIGURE 2.14 :** a) Evolution de la hauteur de barrière Schottky sur  $n$ -GaN en fonction du travail de sortie du métal. Valeurs reportées depuis [102, 103, 104, 105, 106, 65, 107, 108, 109, 110, 111, 112] - b) Evolution du coefficient d'idéalité avec la hauteur de barrière

A la vue de ces premiers résultats, nous pouvons remarquer que, même avec une quantité de dislocations importante dans les matériaux GaN, ( $10^7$ -  $10^9$   $\text{cm}^{-2}$ ), les coefficients d'idéalités obtenus sont relativement faibles et, dans de nombreux cas inférieurs à 1,1 (Cf. figure 2.14-b). Pour la réalisation d'un redresseur Schottky de puissance la hauteur de barrière efficace visée est de l'ordre de  $\Phi_b = 1$  eV (Compromis entre la tension de seuil et le courant de fuite). Avant recuit, trois métaux semblent répondre à ce critère. Il s'agit de Ni, Pd, et Pt. Tous les trois peuvent être déposés par pulvérisation cathodique ou par évaporation sous vide.

### Influence des traitements thermiques sur la barrière Schottky

L'étude sur les traitements thermiques des barrières Schottky est très importante. En effet, la plupart des étapes de fabrication d'un composant électronique (dépôt passivation, gravure plasma, ...) s'effectuent à des températures comprises entre 30 et 450 - 500 °C. Pour s'assurer de la stabilité des contacts Schottky (1) au cours du processus de fabrication des composants, (2) à long terme, lors de l'utilisation du contact au sein d'un composant plongé dans un environnement opérationnel défini, il est le plus souvent indispensable de soumettre la structure métal / semi-conducteur à un traitement thermique dont le bilan physico-chimique au niveau de l'interface IMS soit largement supérieur à celui des contraintes thermiques qui seront appliquées ultérieurement au contact. Parmi les métaux prometteurs avant recuit, Ni présente un certain nombre d'avantages spécifiques. Tout d'abord, c'est un métal que l'on trouve couramment dans le monde de la microélectronique. Par ailleurs, son coût est bien inférieur à celui de ses rivaux Pt, Pd, et Au. C'est sans doute pour ces raisons que la communauté scientifique s'est principalement tournée vers ce métal.

L'influence des traitements thermiques sur les contacts Schottky Ni / GaN-n a fait l'objet de plusieurs études [108, 113]. Très rapidement, il a été proposé d'ajouter une couche d'Au sur celle de Ni. Premièrement, pour prévenir l'oxydation de la couche de Ni, et ensuite car Au est également un métal à fort travail de sortie. D'ailleurs, les résultats en terme de hauteur de barrière avant recuit de Au et Ni sont très proches. On ne s'attend donc pas à rencontrer des problèmes en cas de diffusion de Au dans Ni. En regardant le diagramme de phase binaire Au-Ni, on peut remarquer qu'il n'existe pas de composé défini (Cf. figure 2.15).

Une amélioration de la hauteur de barrière est systématiquement obtenue après recuit [108, 115, 116]. Les valeurs de coefficient d'idéalité varient peu avec la température de recuit. Dans certains cas, le coefficient d'idéalité est fortement amélioré après recuit, alors que dans d'autres cas, il reste constant [108]. La hauteur de barrière diminue progressivement avec la montée en température. Le contact perd son caractère redresseur dès 700 °C. Il est à noter que les valeurs obtenues dans la littérature sont relativement semblables. Cette information est intéressante, vu les procédés de réalisation technologique, de croissance et de nettoyage différents. Ainsi, pour une température de recuit de 500 °C, la hauteur de barrière ne varie que de 0,88 eV [108, 116, 115] à 0,93 eV [113] quelle que soit la méthode de recuit ce qui est tout à fait remarquable compte tenu des multiples causes de dispersion énumérées précédemment.

Les paramètres du contact Schottky restent assez stables jusqu'à 500 °C, avec une hauteur de barrière proche de 0,9 eV et un coefficient d'idéalité proche de 1,1. Ces caractéristiques font des contacts à base de Ni (ou Ni/Au) de bons candidats pour la réalisation

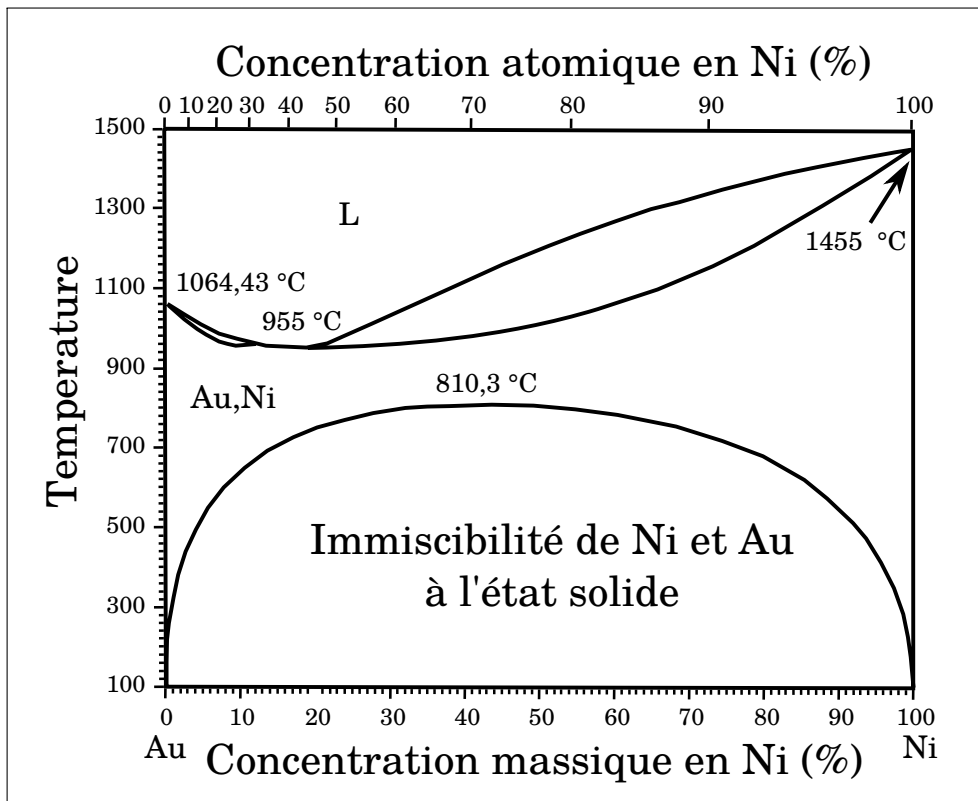


FIGURE 2.15 : Diagramme de phase Au-Ni à pression atmosphérique[114].

de composants de puissance à base de contact Schottky. Des analyses physiques ont été réalisées pour déterminer la nature des phases formées pendant les recuits. Venugoplan *et al*[117, 118] ne détectent aucune réaction entre Ni et GaN avant 600 °C (par DRX, Auger, AFM, SEM). En augmentant la température, la couche de Ni incorpore du Ga. A partir de 750 °C, nous voyons apparaître une phase de Ni<sub>3</sub>Ga[117, 118, 119]. A 900 °C se forme la phase NiGa. D'après ces études, il semblerait que la perte du caractère redresseur du contact à partir de 700 °C soit liée à la formation de la phase de Ni<sub>3</sub>Ga. Dans d'autres études, des phases de Ni<sub>3</sub>N[118] et Ni<sub>4</sub>N[118, 120, 121] sont détectées pour des températures de recuit inférieures à 500 °C. Ces nitrures de nickel se forment à partir de la décomposition du GaN. Ainsi N et Ga diffusent dans la couche métallique. Des observations M.E.T.<sup>6</sup> (Cf. figure 2.16) ont permis de montrer que :

1. La décomposition se fait principalement au niveau des défauts [121]. En effet, les images obtenues pour un recuit à 700 °C et 800 °C dans une zone sans défauts montrent qu'aucune réaction entre GaN et Ni/Au n'a eu lieu (Cf. figure 2.16-b et e). Par contre, une image obtenue autour d'une dislocation d'un échantillon recuit entre 550 °C et 600 °C montre la diffusion des éléments métalliques dans le matériau GaN (Cf. figure 2.16-a et d).
2. A plus haute température (800 °C) nous pouvons observer que des agrégats de

6. M.E.T. : Microscope électronique en transmission

composé  $\text{Ni}_4\text{N}$  sont répartis dans l'ensemble de la couche métallique [120] (Cf.figure 2.16-c).

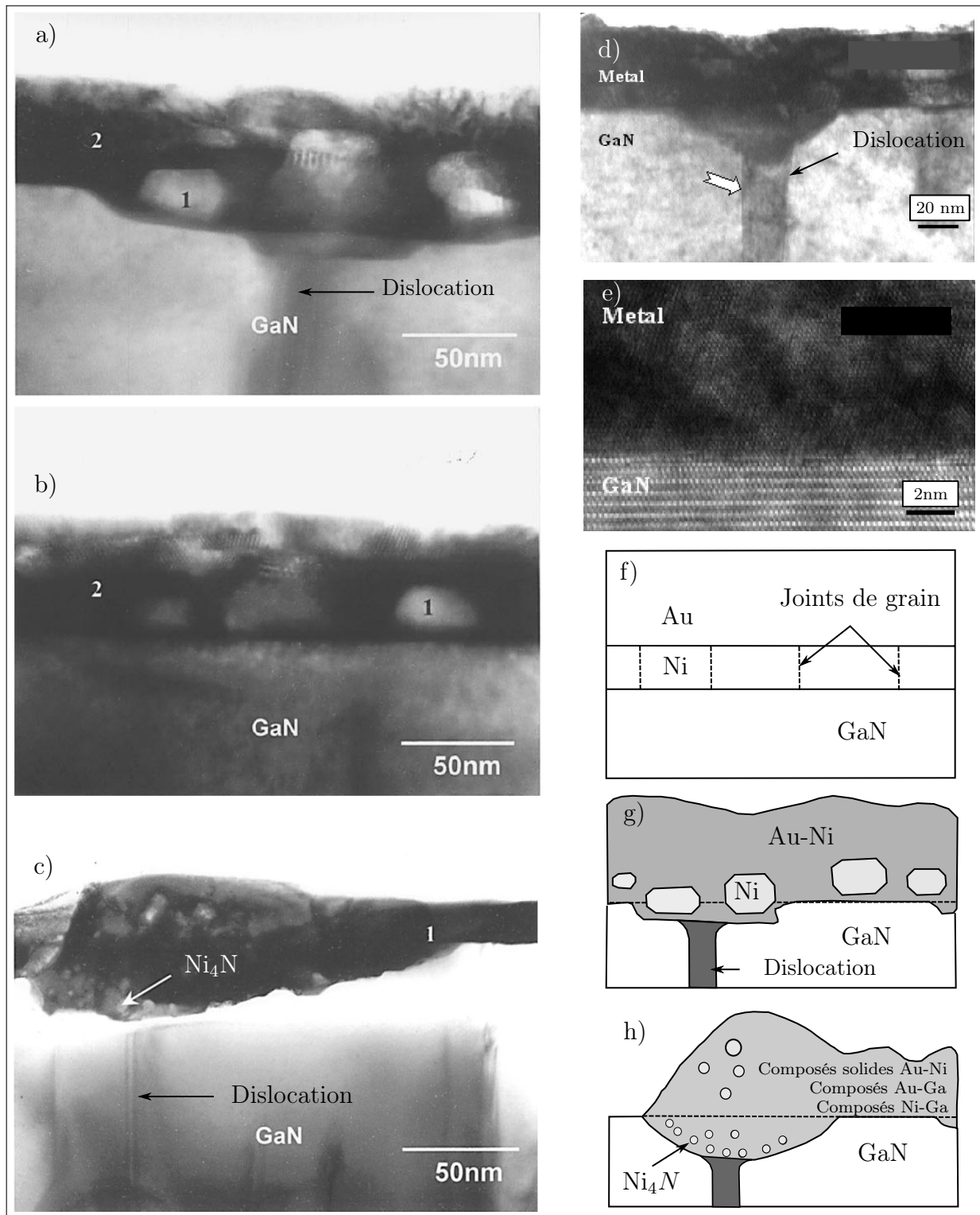
A partir de l'ensemble de ces informations, nous pouvons donc réunir une vue d'ensemble assez précise sur comment et à quelles températures se forment les différentes phases du système. A partir de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , Au semble diffuser dans Ni via les joints de grain pour former deux phases, une riche en Ni, l'autre riche en Au[121]. En montant en température, le GaN se dégrade au niveau de ses défauts et les phases métalliques diffusent dans le matériau par ces défauts. Les atomes de N et Ga sont intégrés dans la couche métallique. La nucléation de  $\text{Ni}_4\text{N}$  se produit vers  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . A cette température, Ga ne réagit pas encore pour former des composés définis. En montant encore en température, une fraction de plus en plus importante de la phase GaN proche du contact se désagrège, augmentant ainsi la proportion de Ga dans les phases Ni-Au, et les cristaux de  $\text{Ni}_4\text{N}$  se répartissent dans l'ensemble du contact. A partir de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  se forme puis, en montant encore la température, elle disparaît progressivement pour laisser la place à NiGa. Les figures 2.16-f à g présentent une représentation schématique de l'évolution de l'interface Métal / GaN avec la température de recuit.

L'évolution des propriétés de la barrière Au avec la température de recuit n'a été que très peu étudiée. Dans la seule référence que nous avons trouvée, les propriétés du contact se dégradent avec la température de recuit[122], passant d'une hauteur de barrière de 1,07 eV avant recuit à 0,56 eV pour un recuit à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , le contact perd son caractère redresseur.

Nous ne trouvons que très peu d'information sur l'influence du recuit sur la barrière Pt. Comme pour l'ensemble des autres métaux décrits ici, il semblerait que la montée en température dégrade les propriétés de la barrière Schottky[112]. Après un recuit à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pendant deux heures, le contact perd son caractère redresseur.

Quel que soit le métal de barrière étudié, il semblerait que la formation de phases métalliques soit responsable de la chute de la hauteur de barrière et finalement de la perte du caractère redresseur du contact. La diffusion de Gallium dans la couche métallique semble également jouer un rôle, moindre mais significatif, sur la hauteur de barrière effective.

Il est à noter que les procédés de nettoyage de surface GaN avant dépôt de la barrière Schottky évoluent beaucoup d'une publication à l'autre. Certains affirment se contenter d'un simple dégraissage à l'acétone / méthanol. D'autres alternent des bains basiques puis acides. Ces variations au niveau du traitement chimique peuvent expliquer que l'on observe, selon les cas, une amélioration ou une détérioration du contact Schottky après recuit de la barrière.



**FIGURE 2.16 :** Observation TEM vue en coupe d'un échantillon Au/Ni/GaN a) et b) recuit à 600 °C - c) recuit à 800 °C - d) recuit à 550 °C - e) recuit à 700 °C, (Ref(a-b-c)[120]; Ref(c-d)[121]). Schéma synthétique des phases formées f) avant recuit - g) correspondant aux conditions de a) - h) correspondant aux conditions de c)



### 2.3.2 Cas des barrières à base de siliciures

Il avait été démontré dans la thèse de *Dominique DEFIVES*[123] que les formes *Siliciures* de métaux étudiés (Ti, W) diminuaient la valeur de hauteur de barrière sur SiC. Quelques études de type similaire ont été effectuées sur GaN. Pour le platine[112], l'ajout de Silicium diminue la hauteur de barrière. Néanmoins, le siliciure présente, dans ce cas, un avantage sur le métal seul. La barrière reste stable jusqu'à 500 °C, contrairement à Pt seul qui peut perdre son pouvoir redresseur dès 400 °C. Ce contact à base de PtSi sur GaN reste redresseur même après un recuit à 600 °C pendant une heure.

Les mêmes auteurs ont effectué la même étude avec Ni[108]. Comme pour Pt, l'ajout de Silicium dans le schéma de métallisation rend le contact plus stable thermiquement. En effet, alors que Ni perd son aspect redresseur dès 600 °C, ce phénomène n'est observé qu'à partir de 700 °C quand on ajoute Si. Contrairement au cas de Pt, le siliciure de nickel a une barrière plus haute que Ni seul.

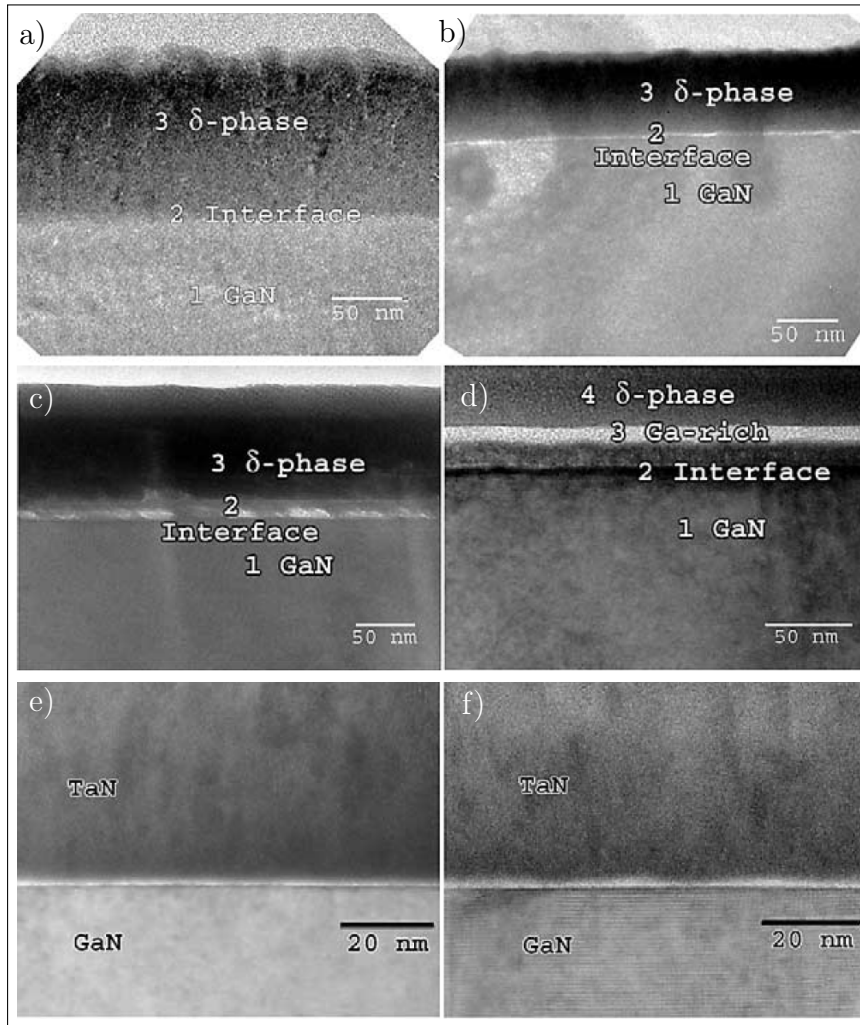
Le siliciure de tungstène a également été étudié[124, 125]. Comme pour Pt et Ni, la forme siliciure rend le contact thermiquement plus stable. Ainsi, la hauteur de barrière reste stable jusqu'à 950 °C. La hauteur de barrière est, par contre, trop faible dans ce cas ( $\approx 0,5$  eV) pour que l'on puisse envisager d'utiliser cette barrière dans des composants pour l'électronique de puissance.

Il semblerait que la stabilité thermique des siliciures sur GaN soit liée à la faible appétence chimique entre Si et GaN[112].

### 2.3.3 Cas des barrières à base de nitrures métalliques

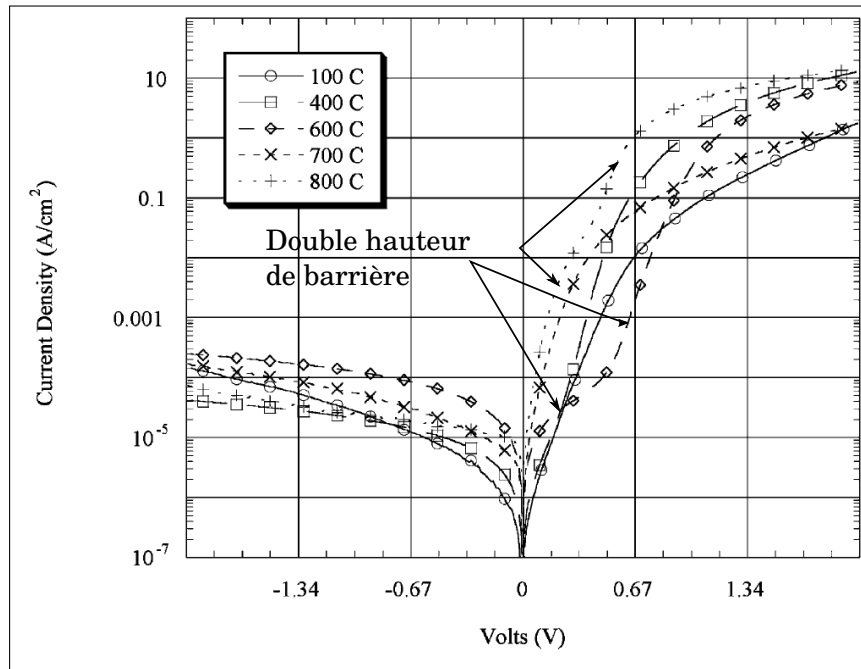
Les composés nitrures métalliques n'ont été que très peu étudiés comme barrière Schottky sur GaN. Les composés trouvés dans la littérature sont  $TiWN_x$ ,  $WN_x$ [126] et TaN[127]. Ces nitrures ont l'avantage d'avoir un haut point de fusion et une énergie de liaison importante, ainsi qu'une moindre tendance à l'oxydation en comparaison avec les métaux purs, et, d'une manière plus générale, ils sont connus pour leur inertie chimique. Nous pouvons donc espérer a priori que ces matériaux ne réagiront que peu avec GaN, ce qui laisse espérer une bonne stabilité thermique des contacts. Dans le cas de l'étude de TaN, deux stœchiométries ont été testées. La première est la phase  $\delta$ -TaN comprenant 40 % de N et 60 % de Ta. La seconde est la phase TaN qui comprend 50 % de N et 50 % de Ta. Ces échantillons ont été recuits dans une gamme de température comprise entre 400 et 800 °C. Des observations MET de ces échantillons montrent que la phase  $\delta$ -TaN réagit avec GaN dès 600 °C. Pour l'échantillon recuit à 800 °C, il a été observé une couche riche en Ga au dessus de couche interfaciale (Cf. figure 2.17). Cette réaction est attribuée à la décomposition du GaN. En effet, la phase  $\delta$ -TaN peut facilement présenter une déficience en azote. Par dissociation, le GaN est une source potentielle d'éléments azote susceptibles

d'être absorbés par la phase métallique pour évoluer vers un état plus stoechiométrique et plus stable thermodynamiquement. Ce phénomène commence à être observé dès 700 °C. Pour la phase de TaN ( 50%-50%), aucune différence n'est observée en MET au niveau de l'interface TaN / GaN sur des échantillons recuits entre 100 °C et 800 °C. Cette phase semble stable, et elle agit comme une couche « barrière de diffusion » ou « cap layer », empêchant la diffusion de GaN dans la couche métallique.



**FIGURE 2.17 :** Observation TEM vue en coupe d'un échantillon a)  $\delta$ -TaN/GaN recuit à 400 °C - b)  $\delta$ -TaN/GaN recuit à 600 °C - c)  $\delta$ -TaN/GaN recuit à 700 °C - d)  $\delta$ -TaN/GaN recuit à 800 °C - e) TaN/GaN recuit à 100 °C - f) TaN/GaN recuit à 800 °C .

Les résultats électriques sur les contacts Schottky concordent avec les observations MET. Ainsi, pour les diodes réalisées avec une barrière  $\delta$ -TaN avec une température de recuit de 800 °C, la hauteur de barrière diminue et le coefficient d'idéalité augmente d'un facteur supérieur à 2. Pour les échantillons recuit entre 400 et 700 °C, la hauteur de barrière et le coefficient d'idéalité sont relativement constants (0,51-0,55 eV ; 1,69-1,82). Au contraire, les valeurs de courant de fuite diffèrent de plusieurs ordres de grandeur en fonction des cas. Ainsi, à -2 V, les valeurs de courant de fuite s'étalent de 0,06 A.cm<sup>-2</sup> ,



**FIGURE 2.18** : Evolution de la densité de courant de diodes fabriquées à partir d'une barrière TaN en fonction de la température de recuit et mise en évidence de cas de double hauteur de barrière[127].

pour un recuit à 400 °C, à 45,5 A.cm<sup>-2</sup> pour un recuit à 800 °C.

Pour la barrière TaN(50-50), le courant de fuite évolue aussi sur plusieurs ordres de grandeur, de 4,2.10<sup>-5</sup> A.cm<sup>-2</sup> pour un recuit à 400 °C à 2,3.10<sup>-3</sup> A.cm<sup>-2</sup> pour un recuit à 700 °C. La hauteur de barrière varie également. Les valeurs reportées varient entre 0,669 eV pour un recuit à 800 °C à 0,807 eV pour un recuit à 400 °C. Néanmoins, ces valeurs doivent être considérées comme très peu précises. En effet, au regard des caractéristiques I-V présentées dans l'étude (Cf. figure 2.18), nous pouvons observer que les caractéristiques I-V présentent toutes des phénomènes de double hauteur de barrière. La présence de ces phénomènes fournit aussi une piste tout à fait plausible pour expliquer les écarts relevés en termes de courant de fuite. Pour les échantillons à métallisation  $\delta$ -TaN, les hauteurs de barrière étant relativement faibles, il serait difficile d'observer ce type de phénomène sur des mesures à température ambiante, même s'il était présent. Une étude à température de mesure variable serait nécessaire

L'information à retenir ici est que l'interface TaN / GaN est identique quelle que soit la température de recuit. Les inhomogénéités observées peuvent donc être induites par la qualité du matériau.

L'étude de la barrière WN<sub>x</sub> montre qu'elle est stable thermiquement. Ainsi, la hauteur de barrière, mesurée à partir de caractéristique I-V, varie très peu : de 0,83 eV pour une température de recuit de 650 °C à 0,80 eV pour une température de recuit de 850 °C. Le coefficient d'idéalité varie lui aussi très peu : de 1,1 à 1,09. Le courant de fuite à -1 V reste également constant et sa valeur est d'environ 2.10<sup>-7</sup> A.cm<sup>-2</sup>. TiWN<sub>x</sub> semble,

de son côté, beaucoup moins stable. Ainsi, l'augmentation de la température de recuit dégrade les paramètres électriques du contact. La hauteur de barrière varie de 0,76 eV, à 650 °, à 0,62 eV pour un recuit à 850 °C. Le coefficient d'idéalité augmente de la même manière de 1,14 à 1,54. Mais les plus gros écarts sont observés au niveau des courants de fuite. Par exemple, le courant de fuite après un recuit à 650 °C est de  $4.10^{-6}$  A.cm<sup>-2</sup> et augmente considérablement jusqu'à  $2.10^{-2}$  A.cm<sup>-2</sup> pour 850°C. Des analyses SIMS<sup>7</sup> montrent l'interdiffusion des atomes Ti, W, Ga et N pour une température de recuit de 850 °C. Cette interdiffusion n'est pas détectée pour la barrière WN<sub>x</sub>. Ici comme sur les exemples précédents, il semble bien que l'interdiffusion des atomes du contact métallique avec ceux du GaN dégrade les propriétés électriques du contact Schottky.

---

7. SIMS = Secondary Ion Mass Spectrometry





# **Descriptions des procédés expérimentaux**



# Chapitre

# 3

## 3 Réalisation des échantillons

<b>3.1</b>	<b>Présentation des substrats de GaN étudiés</b>	<b>78</b>
<b>3.2</b>	<b>Procédé de production des échantillons</b>	<b>80</b>
3.2.1	Procédés de dépôt	80
3.2.2	Nettoyage et gravure chimique	81
3.2.3	Gravure sèche	82
3.2.4	Photolithographie	83
3.2.5	Recuit des couches métalliques	83
<b>3.3</b>	<b>Présentation des structures des diodes et des motifs TLM</b>	<b>84</b>
3.3.1	Structures et géométries des diodes	84
3.3.2	Motifs « TLM »	87

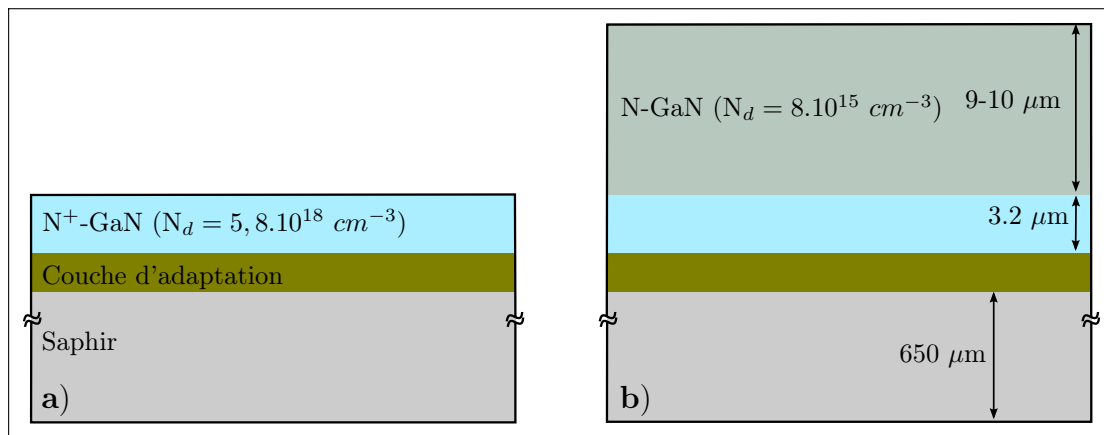
## Réalisation des échantillons



Pour une grande majorité, les échantillons étudiés au cours de ce travail de thèse ont été réalisés au sein de la plateforme CERTeM implantée sur le site de production de STMicroelectronics à Tours. Cette plateforme a l'avantage de profiter à la fois de la mise en place et de l'entretien assuré par l'équipe technique du site industriel et de la souplesse d'une salle blanche universitaire. Dans ce chapitre, nous allons décrire les conditions de réalisation de ces échantillons ainsi que des motifs de caractérisation électrique.

### 3.1 Présentation des substrats de GaN étudiés

Les plaquettes de GaN utilisées pour l'étude des contacts métalliques sur nitrure de gallium ont été fournies par la société VELOX Semiconductor localisée à Somerset dans le New Jersey aux Etats-Unis. Ces plaquettes sont des couches de GaN épitaxiées par MOCVD sur Saphir « plan-c ». La surface de l'échantillon est donc parallèle au plan (0001) du GaN et la polarité de la face est de type « Ga ».



**FIGURE 3.1 :** Représentation en coupe des plaquettes utilisées pendant la thèse : a) pour l'étude des contacts ohmiques - b) pour l'étude des contacts et diodes Schottky

Deux types de plaquettes ont été commandés et sont représentés sur la figure 3.1. Elles ont en commun le substrat de saphir de  $650 \mu\text{m}$ , la couche d'adaptation et la première couche de  $\text{N}^+$ -GaN fortement dopée au silicium. La couche d'adaptation est composée d'une couche d'AlN de quelques  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche de  $\text{N}^+$ -GaN varie de 3 à  $3,2 \mu\text{m}$  pour un dopage de  $N_d = 5 - 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et une résistance carrée de  $R_{\square} = 9 - 12 \Omega_{\square}$ . Cette couche, relativement épaisse, présente une quantité importante de défauts (boucles de dislocation) dans le premier  $\mu\text{m}$  au-dessus du substrat. Dans une partie des échantillons, cette couche  $\text{N}^+$  est surmontée d'une couche plus faiblement dopée, nommée N-GaN sur la figure 3.1-b, épaisse de  $9-10 \mu\text{m}$  avec un dopage visé de  $N_d = 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . La densité de dislocations annoncée pour ces échantillons est de l'ordre de  $10^6-10^7 \text{ cm}^{-2}$ .

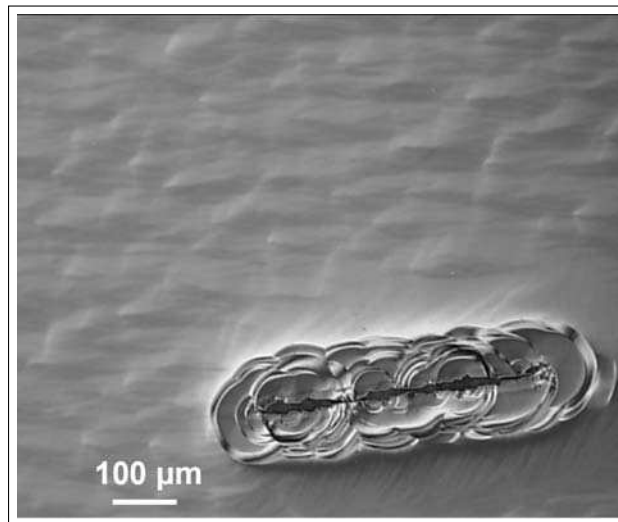
Sans traitement thermique, physique ou chimique, seuls quelques défauts sont détectables en microscopie optique. Ces défauts sont appelés « macle » et se situent principa-

### 3.1. PRÉSENTATION DES SUBSTRATS DE GAN ÉTUDIÉS

N° échantillon	Structure	Dopage
1	GaN(N <sup>-</sup> , 2 μm)/Saphir	NiD
2	GaN(N <sup>+</sup> , 1,5 μm)/GaN(N <sup>-</sup> , 2 μm)/Saphir	7.10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> (Si)/NiD
3	GaN(N <sup>+</sup> , 1,6 μm)/GaN(N <sup>-</sup> , 2 μm)/Saphir	1.10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> (Si)/NiD
4	GaN(N, 1,6 μm)/GaN(N <sup>-</sup> , 2 μm)/Saphir	2.10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> (Si)/NiD
5	GaN(P, 1 μm)/GaN(N <sup>-</sup> , 1,4 μm)/Saphir	1,5.10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> (Mg)/NiD
6	Al <sub>0,246</sub> Ga <sub>0,754</sub> N(N, 0,3 μm)/GaN(N <sup>-</sup> , 2 μm)/Saphir	NiD/NiD

**TABLEAU 3.1 :** *Présentation des échantillons fournis par Alcatel-Thales III-V Lab*

lement dans la moitié inférieure de la surface plaquette (grand méplat vers le bas). Un exemple de ce défaut est reporté sur la figure 3.2. L'apparition de ce type de défaut est expliquée par la présence de poussières dans le réacteur d'épitaxie. Il est également intéressant de noter que, contrairement à son principal rival le 4H-SiC, le GaN ne présente pas de défauts de type « cheminée » ou « micropipe » connus pour être des « tueurs de composants ». Nous traiterons plus en détail des défauts du GaN dans le chapitre 7.



**FIGURE 3.2 :** *Observation au microscope Nomarski d'une macle sur N-GaN*

Pour l'étude des propriétés thermiques du GaN (Cf. chapitre 7) le laboratoire Alcatel-Thales III-V lab nous a fourni plusieurs échantillons de GaN et AlGa<sub>0,246</sub>N épitaxiés sur substrat saphir 2' épais de 350 μm. L'ensemble des caractéristiques des empilements épitaxiés est reporté dans le tableau 3.1

## 3.2 Procédé de production des échantillons

### 3.2.1 Procédés de dépôt

#### Dépôts métalliques

Les dépôts métalliques ont été réalisés par pulvérisation cathodique en mode DC. Le modèle du bâti de pulvérisation est le MP 300 de *PLASSYS*. Ce bâti possède 4 supports de cible permettant des dépôts multi-couches sans casser le vide. Trois gaz peuvent être introduits simultanément dans la chambre (Ar, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>). Ainsi nous pouvions réaliser des dépôts par pulvérisation réactive. La puissance maximale applicable est de 1500 W. Le vide résiduel avant dépôt est de l'ordre de 10<sup>-7</sup> Torr.

Les dépôts non réactifs se font sous argon avec une pression visée de 5 mTorr. L'optimisation des conditions de dépôt a été effectuée par le personnel technique du LMP<sup>1</sup> et de STMicroelectronique. Les conditions de process sont reportés dans le tableau 3.2.

Métal	Conditions de dépôt					
	Pression (mTorr)	Puissance (W)	Débit de Ar (sccm)	Débit de N <sub>2</sub> (sccm)	Vitesse (nm/min)	Diamètre de la cible (pouce)
Al	5	500	-	-	123	6
Au	5	200	-	-	225	4
Ni	5	500	-	-	90	6
Si	5	500	-	-	40	6
Ti	5	500	-	-	55	6
Ti	5	250	-	-	26	6
TiN	2	1400	45	50	35	Celui de Ti

**TABLEAU 3.2 :** Conditions de dépôt par pulvérisation cathodique des couches métalliques ( réactive ou non ) utilisées dans le cadre de cette thèse.

#### Dépôt de passivation

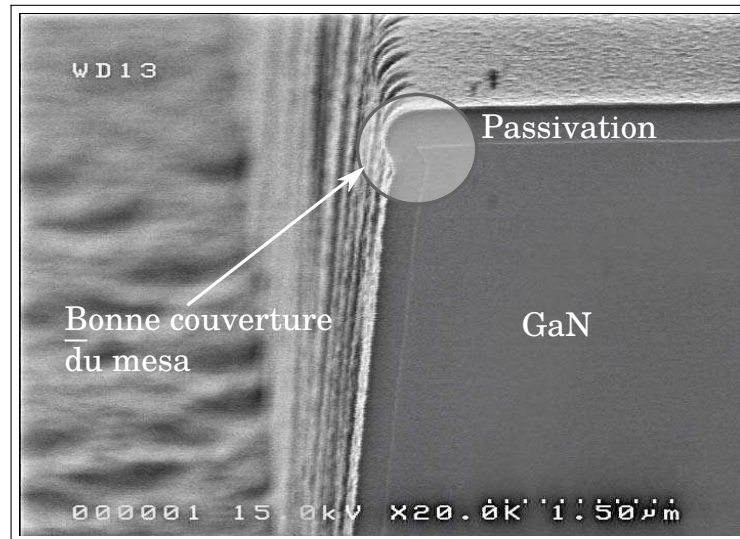
Dans le cadre du développement de structures « pseudo verticales », nous devons réaliser des structures « mesa » d'environ 10 μm de profondeur (Correspondant à l'épaisseur de la couche de GaN faiblement dopé de nos échantillons). Pour un bon fonctionnement du composant final, les flancs de ces mesas doivent être recouverts d'une couche d'isolant de passivation.

Ces couches de passivation doivent tout d'abord adhérer aux flancs de la structure « mesa ». Les passivations sont réalisées par « PECVD »<sup>2</sup> à l'aide d'un bâti **Plasmapro** de

1. LMP : Laboratoire de Microélectronique de Puissance. Laboratoire situé dans les locaux de STMicroelectronique et appartenant au consortium CERTeM

2. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

chez *Oxford*. Les couches de passivation sélectionnées pour nos études sont deux variétés de silice appelées « USG » (Undoped Silica Glass) low-stress et « TEOS » (Tetra Ethoxy Silicium). La composition de l'oxyde TEOS est proche de  $\text{SiO}_2$  tandis que l'USG est plus riche en silicium. Nous pouvons observer, sur la figure 3.3, la bonne couverture de la passivation aux angles du mesa. Il est à noter que, dans le cas de l'USG low-stress, la contrainte involontaire dans la couche déposée est inférieure à 10 MPa pour un dépôt sur une plaquette de 4 pouces.



**FIGURE 3.3 :** Image obtenue par Microscopie Electronique à Balayage d'un flanc de mesa après dépôt d'une passivation USG low-stress

### 3.2.2 Nettoyage et gravure chimique

#### Nettoyage

Nous avons à notre disposition deux hottes de chimie, une pour le nettoyage et une pour la gravure chimique. Cette configuration évite tout risque de contamination par des éléments métalliques pendant le nettoyage.

Un bon nombre de configurations ont été testées pour optimiser le nettoyage du GaN utilisé pour nos études. Ces expériences sont reportées par Ménard *et al*[128] et les configurations retenues sont rappelées dans le tableau 3.3. Lors du traitement de plaques entières, le nettoyage consiste à faire un traitement de type « SC1 », un rinçage à l'eau déionisée (5 cycles), un bain « d'acide fluorhydrique (« HF », puis rinçage à l'eau déionisée (5 cycles). L'étape « SC1 », de nature basique, retire les traces organiques en surface de la plaquette. L'étape « HF » grave la couche d'oxyde de surface. Lorsque nous traitons des échantillons, nous réalisons également un traitement de type *caro* pour éliminer les traces métalliques après la découpe du substrat.

Solution	Composition	Durée	Température
Acide caro's	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (97%) : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [1 :1]	5 min	110 °C
SC1	NH <sub>4</sub> OH (25%) : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O [1 :1 :20]	15 min	85 °C
HF	HF (50 %)	3 min	TA

**TABLEAU 3.3 :** Conditions des étapes de nettoyage avant métallisation. TA = Température Ambiante

### Gravure humide

La plupart des métaux et couches de passivation ont été gravés par voie humide. Même si la gravure sèche permet un meilleur contrôle de la qualité de gravure, nous avons été conduits à adopter la gravure humide pendant la plus grande partie de la thèse par manque de disponibilité d'un bâti de gravure plasma adapté. La difficulté de ce type de procédé de gravure en phase liquide provient du fait qu'il faille valider, pour chaque type de couche, une solution chimique apportant les sélectivités requises pour un accès à un degré suffisant de maîtrise du procédé de gravure. De manière générale, il faut que les solutions utilisées laissent intactes les passivations de nos dispositifs. Le tableau 3.4 présente les conditions de gravure humide utilisées pendant ce travail de thèse. Dans ce tableau FAF correspond à une solution de HF tamponné et ANPE est une solution composée d'acide acétique, d'acide nitrique et d'acide Phosphorique de proportion 5-5-85.

Métal	Solution	Température (°C)	Vitesse d'attaque (µm/min)
Al	ANPE	45	0,3
Ni	ANPE	50	0,08
Ti	HF (0,5 %)	20	0,15
TEOS	FAF	20	0,2
USG	FAF	20	0,15

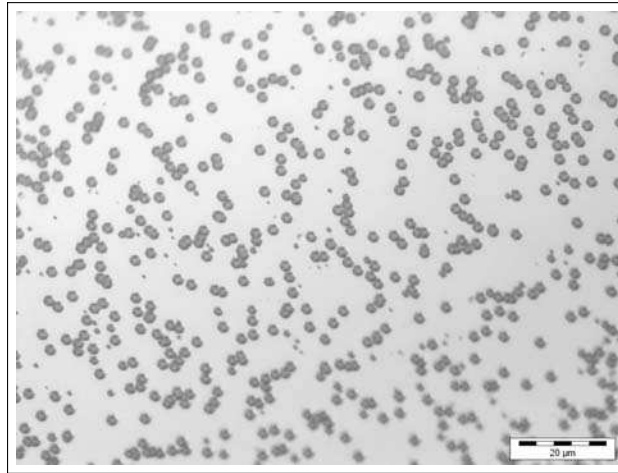
**TABLEAU 3.4 :** Conditions de gravure humide utilisées durant la thèse

### 3.2.3 Gravure sèche

Le bâti de gravure sèche que nous avons utilisé pour la gravure profonde du GaN est un ICP<sup>3</sup> de chez « CORIAL ». Le procédé de gravure du GaN avec ce bâti a été développé et optimisé à STMicroelectronics Tours par Ladroue *et al*[129, 130]. Un de nos procédés optimisé à partir d'un mélange de gaz Ar/Cl<sub>2</sub> permet d'obtenir une vitesse de gravure de l'ordre du µm/min. Il est à noter que la gravure plasma du GaN conduit très souvent à la révélation de défauts cristallins, comme nous pouvons le voir sur la figure

3. Inductively Coupled Plasma

3.4. Nous discuterons dans le chapitre 5 de l'influence de la révélation de ces défauts sur les propriétés des contacts ohmiques.



**FIGURE 3.4 :** *Etat de surface du GaN après une gravure plasma de 9 µm*

#### 3.2.4 Photolithographie

La totalité des étapes de photolithographie a été effectuée à partir de la résine positive AZ9260. Cette résine d'épaisseur moyenne ( $\approx 4 \mu m$ ) permet une bonne couverture des structures « mesa ». Les échantillons sont insolés avec un équipement MA1006 de chez « KARL SÜSS » en mode « proximité ». Le développeur utilisé est de type OPD et le retrait de la résine se fait à partir d'acétone et d'isopropanol.

#### 3.2.5 Recuit des couches métalliques

Les traitements thermiques sur couches métalliques ont été effectués dans un four RTA<sup>4</sup> de marque Jipelec. Bien que la régulation de la température puisse se faire par pyrométrie, celle-ci a été effectuée par régulation thermocouple dans nos expériences. Pour des températures de 600 °C et supérieures, un premier palier à 400 °C de quelques secondes est appliqué pour améliorer la réponse de l'asservissement.

Les lignes de gaz connectées à cet appareil sont N<sub>2</sub> et Ar. Néanmoins, il est à noter que, suite à des erreurs de manipulations bien indépendantes de notre volonté, certains recuits ont été effectués sous Air Comprimé au lieu de N<sub>2</sub>. Cette erreur, pénalisante en première approche, nous a apporté au final de nombreuses informations supplémentaires sur nos contacts, en particulier au niveau de leur tenue en conditions oxydantes. Nous discuterons de ces échantillons dans le chapitre 5.

---

4. Rapid Thermal Annealing

### 3.3 Présentation des structures des diodes et des motifs TLM

Deux jeux de masques ont été utilisés au cours de cette thèse pour la réalisation des composants de test. Nous noterons « Jeu 1 » et « Jeu 2 » ces jeux de masques. Ils ont été conçus dans le cadre de la thèse de O. Menard entre STMicroelectronics et le LMP. Les deux types de structures de diodes incluses dans ces jeux de masques, choisis en commun au début de cette thèse, présentent des différences notables.

#### 3.3.1 Structures et géométries des diodes

##### Jeu 1

Un système complet de diodes et de tests paramétriques avait été pensé lors de la réalisation de ce premier jeu de masque. Néanmoins, nous ne traiterons ici que des niveaux qui ont effectivement été utilisés. Les possibilités de dépôt de passivation étant très limitées en début de thèse, le séquençement du processus de fabrication ou « process-flow » lié à « Jeu 1 » a dû être modifié. La figure 3.5 présente les différentes étapes de fabrication pour la réalisation de diodes de test latérales.

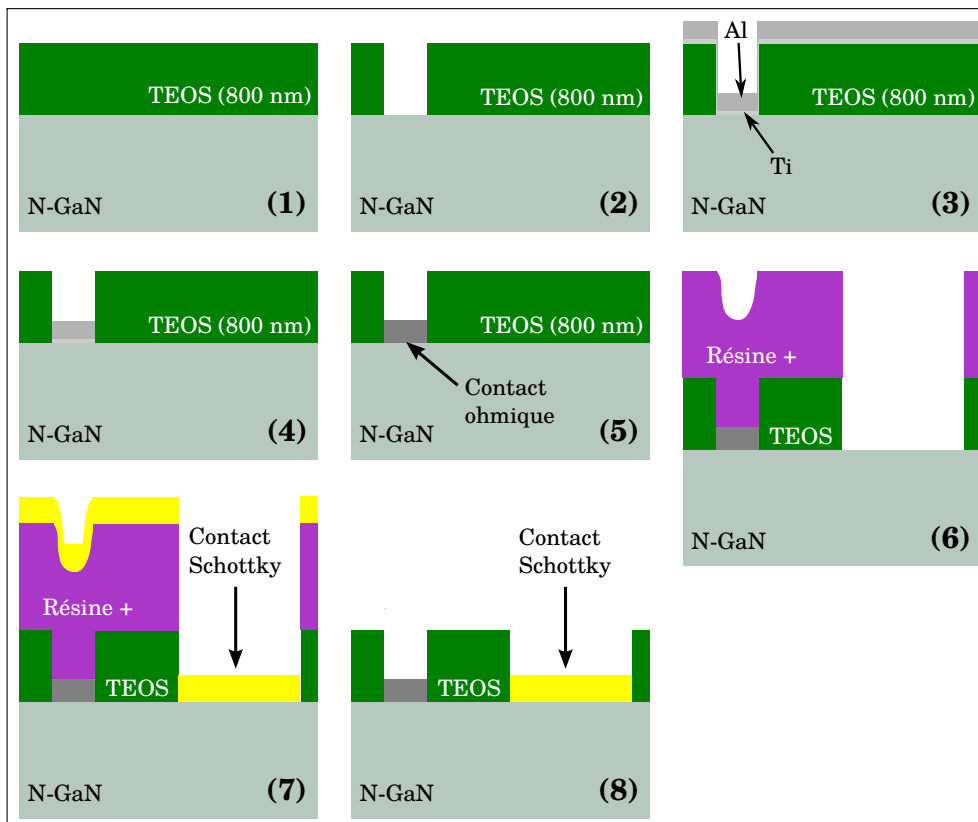


FIGURE 3.5 : Étapes de fabrication d'une diode latérale avec «Jeu 1»

Les étapes process sont organisées de la manière suivante et respectent les étapes de

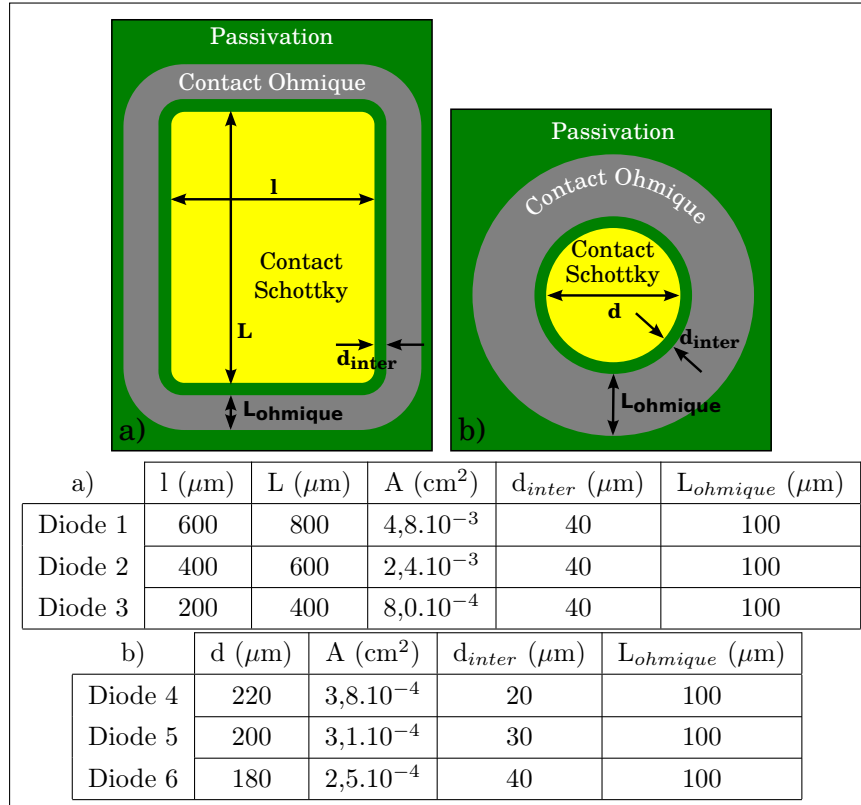
la figure 3.5 :

1. Dépôt d'un oxyde TEOS d'épaisseur 800 nm par PECVD,
2. Ouverture de la passivation par voie humide (FAF),
3. Dépôt par pulvérisation cathodique des métaux du contact ohmique. Dans notre cas Ti (50 nm) et Al (200 nm). Nous expliquerons, dans le chapitre 5 , les raisons qui ont conduit à choisir ces épaisseurs.
4. Gravure humide des couches métalliques (ANPE pour Al et HF 5 % pour Ti). Il est à noter que le masque utilisé est le négatif de l'étape 2. Le désalignement lié à l'utilisation de ce masque provoque un décalage de quelques micromètres entre l'ouverture du contact et le contact lui même.
5. Recuit RTA à 600 °C pendant 3 minutes sous Ar. Les choix qui ont conduit à adopter ces conditions de recuit seront discutés au chapitre 5.
6. Ouverture de la passivation pour la réalisation du contact Schottky par voie humide (FAF). Au démarrage de la thèse, il nous a été impossible d'accéder régulièrement à un bâti PECVD. Nous avons donc décidé de réaliser nos premières diodes à partir d'un procédé de type « lift-off », plus rapide mais plus vulnérable aux risques de pollution de la surface du GaN. C'est pour cela que nous n'avons pas retiré la résine après gravure de la passivation.
7. Dépôt de métallisations par pulvérisation cathodique en vue de la réalisation d'un contact Schottky. Les métallisations qui ont été sélectionnées et testées au cours de cette thèse ont été : Ni (300 nm), Au (300 nm), TiN (300 nm) et Ti(300 nm) / TiN(100 nm)
8. Retrait de la résine avec de l'acétone, suivi d'un nettoyage à l'alcool isopropylique puis à l'eau déionisée.

Cette structure primaire, profitant d'un process relativement simple, a permis d'étudier une première série de propriétés des contacts métal / GaN que nous présenterons dans le chapitre 6. Néanmoins, ces structures ne comprennent aucun dispositif de protection périphérique : ni « plaque de champ » ou « field plate », ni « anneau de garde ». En conséquence, les caractéristiques en polarisation inverse que nous avons obtenues avec ce type de structure, doivent être considérées comme des premiers résultats exploratoires, largement améliorables ultérieurement par l'usage de structures de protections appropriées.

Les différentes structures de diode, étudiées avec « Jeu 1 », sont représentées sur la figure 3.6 ainsi que leurs cotes. Nous observons deux types de géométries, rectangulaire (« diode 1 à diode 3 ») et circulaire (« diode 4 à diode 6 »). La dimension des champs est de 9 mm × 9 mm. Sur chaque champs nous comptons 2 « diodes 1 », 2 « diodes 2 », 3 « diodes 3 », 30 « diodes 4 », 28 « diodes 5 » et 28 « diodes 6 ».





**FIGURE 3.6 :** Présentation des géométries et cotes des diodes mesurées avec « Jeu 1 ». a) structure rectangulaire - b) structure circulaire

L'ensemble des contacts métalliques ont été réalisés sur GaN faiblement dopé. De ce fait, la résistance série des diodes mesurées est relativement importante. Dans les structures latérales, cette résistance série augmente avec la distance entre le contact ohmique et le contact Schottky. Ainsi, pour limiter l'influence de la résistance série sur l'allure des courbes  $I$ - $V$  en polarisation directe, la majorité des composants caractérisés sont ceux possédant la plus faible valeur de  $d_{inter}$ . Il s'agit des motifs de type « diode 4 ».

## Jeu 2

La réalisation de « Jeu 2 » a coïncidé avec l'arrivée de nouveaux équipements parmi lesquels un bâti de dépôt PECVD. Cette avancée majeure a permis l'étude de structures de diodes dites « pseudo-verticales ». Cette architecture consiste à réaliser un *mesa* jusqu'à la sous-couche de  $\text{N}^+$ -GaN. La conduction latérale des électrons se fait donc principalement dans la couche  $\text{N}^+$ -GaN, diminuant ainsi la résistance série de la diode Schottky. Malheureusement, des problèmes technologiques concernant les lots qui nous étaient destinés ne nous ont pas permis d'étudier ces structures. C'est pour cette raison que nous ne la détaillerons pas.

## 3.3.2 Motifs « TLM »

Nos études de contacts ohmiques ont été réalisées autour d'une optimisation de la résistance spécifique de contact  $\rho_c$ . Celle-ci a été mesurée en utilisant les modèles classiques de type « TLM » à partir de données expérimentales issues de mesures courant-tension sur des motifs de test spécifiques appelés « motifs TLM ». Nous décrirons dans le chapitre 4 les détails de ces méthodes de caractérisation. Ces motifs ont été fabriqués en utilisant un process composé d'un seul niveau de masquage : celui de la gravure de la métallisation. Un process simple de ce type est applicable facilement à des petits échantillons ou à des plaques entières. Deux types de motifs ont été étudiés, le premier pour l'application de la méthode TLM « linéaire »<sup>5</sup> et l'autre, pour l'application de la méthode TLM « circulaire » ou C-TLM<sup>6</sup>.

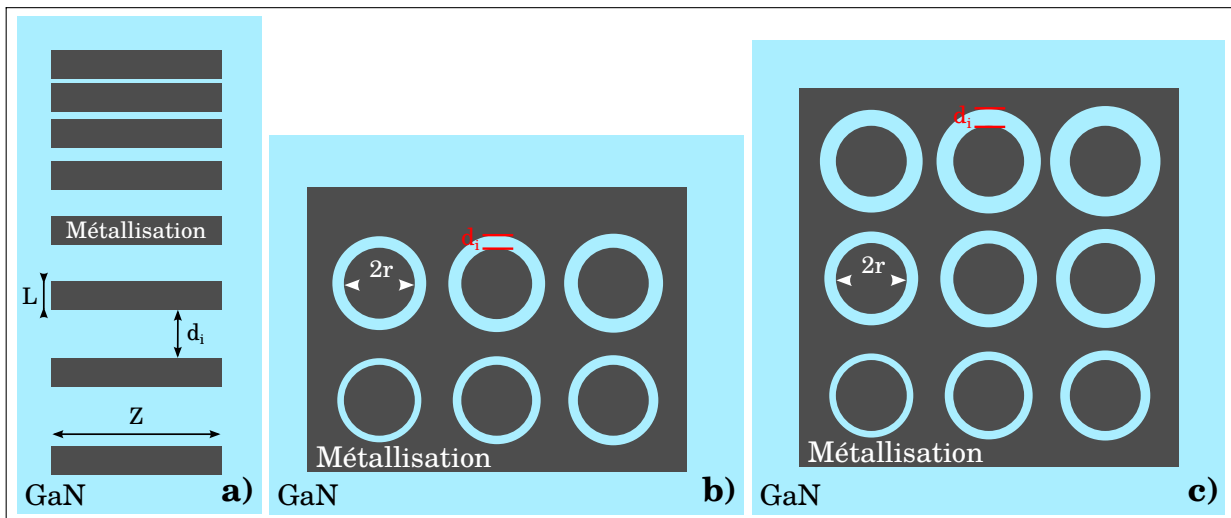


FIGURE 3.7 : Présentation de la géométrie des motifs a) TLM - b) et c) C-TLM

La figure 3.7 présente les structures étudiées au cours de la thèse intégrées dans les jeux de masques « Jeu 1 » et « Jeu 2 ». Même si les géométries de base sont identiques dans les deux séries de masques, les cotes diffèrent (Cf. tableau 3.5). Nous notons que, dans le cas de « Jeu 1 », le diamètre ( $2r$ ) des motifs C-TLM est faible en comparaison de celui des pointes de mesure utilisées couramment. C'est pour cela que les diamètres ont été augmenté sur le jeu de masques « Jeu 2 ».

5. Transfer Length Method

6. Circular-Transfer Length Method

	Jeu 1			Jeu 2		
TLM	L ( $\mu\text{m}$ )	Z ( $\mu\text{m}$ )	$d_i$ ( $\mu\text{m}$ )	L ( $\mu\text{m}$ )	Z ( $\mu\text{m}$ )	$d_i$ ( $\mu\text{m}$ )
	100	300	[10 20 40 80 120 160 200]	100	600	[10 20 40 80 120 160 200]
C-TLM	2r ( $\mu\text{m}$ )		$d_i$ ( $\mu\text{m}$ )	2r ( $\mu\text{m}$ )		$d_i$ ( $\mu\text{m}$ )
(b)	NA		NA	220		[4 8 12 16 20 28]
(c)	150		[12 16 20 24 28 32 36 40 48]	200		[12 16 20 24 28 32 36 40 48]

**TABLEAU 3.5 :** Cotes des motifs TLM et C-TLM dans « Jeu 1 » et « Jeu 2 »

# Chapitre

# 4

## 4 Méthode de caractérisation

<b>4.1</b>	<b>Caractérisations Electriques</b>	<b>90</b>
4.1.1	Appareillage de caractérisation électrique	90
4.1.2	Caractérisation électrique des contacts ohmiques	91
4.1.3	Caractérisations électriques des diodes	95
<b>4.2</b>	<b>Caractérisations physico-chimiques des couches et interfaces</b>	<b>102</b>
4.2.1	Techniques d'imagerie	102
4.2.2	Caractérisations physico-chimiques	106
4.2.3	Caractérisations Thermiques	111

## Méthode de caractérisation

## 4.1 Caractérisations Electriques

La caractérisation électrique représente un mode d'investigation privilégié lors de l'étude d'un contact métallique sur semi-conducteur. D'une part, elle apporte des informations directement reliées aux applications visées pour les dispositifs qui vont intégrer les contacts étudiés, par exemple au niveau du courant de fuite d'un contact redresseur ou de la résistance spécifique d'un contact ohmique. Au niveau de la structure physico-chimique du contact, elle nous permet d'accéder à la fois à des informations macroscopiques sur le contact (telles que le caractère ohmique ou redresseur), et aussi, moyennant l'utilisation de modèles appropriés, à des propriétés physiques à l'échelle microscopique telles que la hauteur de barrière du contact ou le niveau de dopage local dans le semi-conducteur près de l'interface métal / semi-conducteur. Elle peut aussi parfois donner accès à des propriétés statistiques de l'interface telles que la dispersion spatiale de la hauteur de barrière ou les densités de défauts abaisseurs de barrière et / ou générateurs de courants de fuite.

Nous distinguerons dans cette section les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des contacts ohmiques de celles utilisées pour les contacts Schottky.

### 4.1.1 Appareillage de caractérisation électrique

Ce travail de thèse a été l'objet d'une collaboration entre STMicroelectronics et le laboratoire LMI à l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL). De ce fait, le matériel de caractérisation électrique dont nous avons pu disposer a été assez varié. Ainsi, ce ne sont pas moins de six stations sous pointes différentes qui ont été utilisées, réparties entre le site de STMicroelectronics Tours et le laboratoire AMPERE de l'INSA de Lyon. Nous proposons, dans cette section, une brève description des systèmes de mesures utilisés.

#### Keithley 4200 SCS

Ce système de mesures est l'un des plus complets employé au cours de nos études. Il s'agit, à la base, d'un système de mesure courant-tension (I-V) sur dipôle électrique permettant d'imposer et / ou de mesurer des courants dans la plage : 100 fA jusqu'à 100 mA et des tensions de -200 V à + 200 V. Plusieurs instruments complémentaires peuvent être associés à la configuration de base pour en étendre les fonctionnalités. Il s'agit, en particulier, d'ensembles d'acquisition capacité-tension (C-V) , en modes standard ou quasi-statique, ou de modules courant-tension avec des plages de tension et de courant plus étendues. Leur pilotage peut être pris en charge par l'ordinateur de contrôle qui peut communiquer avec eux par bus standard GPIB. L'ensemble se comporte alors comme un banc unique plus performant. Les logiciels installés sur cet équipement permettent aussi de piloter une station de mesures sous pointes et sur plaque, avec positionnement spatial automatique

à des emplacements pré-définis sur la plaque de composants. Ils rendent possible une grande variété de modes de caractérisations pré-configurés, aussi bien en régime continu (DC) qu'en régime pulsé. Nous avons pu avoir accès à un banc de ce type sur le site de STMicroelectronics Tours et nous l'avons utilisé jusque vers le milieu de la thèse pour la caractérisation de contacts ohmiques et de diodes Schottky.

### Keithley 2410 et 2636

Ces appareils de mesure sont d'autres systèmes de caractérisation I-V de dipôles électriques. Ils permettent d'imposer un courant ou une tension et de mesurer : courant, tension et résistance. Leur plage de tension est aussi de -200 V à 200 V mais la gamme de courant est plus étendue : de -1 A à 1 A. La résolution minimale en tension est de  $5 \mu\text{V}$  et, en courant, de 50 pA. La principale différence entre ces deux équipements est qu'un logiciel de caractérisation est directement installé dans le « 2636 » et pilotable en réseau à partir d'un navigateur internet. Le « 2410 » est présent à la fois sur le site de STMicroelectronics et au laboratoire AMPERE à Lyon, alors que le « 2636 » est uniquement disponible à AMPERE. Nous avons principalement utilisé ces systèmes lors de la caractérisation de contacts ohmiques. Nous les avons également employés pour caractériser des contacts et diodes Schottky aux basses températures.

### 4.1.2 Caractérisation électrique des contacts ohmiques

#### Méthode T.L.M

Les méthodes T.L.M. (pour « *Transfert Length Method* ») sont les principales méthodes utilisées pour la caractérisation des paramètres principaux de contacts ohmiques (donc métalliques) réalisés sur des couches conductrices minces déposées sur substrat isolant ou peu conducteur. Elles consistent à effectuer des mesures de résistances entre paires de motifs métalliques voisins séparés par une distance variable ( $d_i$ ), puis à extraire des paramètres physiques caractéristiques du contact à partir de la caractéristique  $R_i = f(d_i)$  à l'aide d'un modèle. Il y a une certaine similarité entre la configuration d'un contact entre une électrode plane et une couche sous-jacente, et celle d'une ligne résistive série-parallèle distribuée, ce qui conduit à trouver souvent dans la littérature l'expression « Transmission Line Method » comme interprétation de l'acronyme « TLM ».

Dans la méthode TLM « linéaire », les motifs sont des rectangles allongés de dimensions égales mais séparés par des distances croissantes. Le terme « linéaire » fait ici référence à l'alignement géométrique des motifs sur une droite par opposition au terme « concentrique » qui désigne des motifs coaxiaux ainsi que les modèles et méthodes associées.

Dans la méthode TLM « concentrique », les motifs sont des anneaux coaxiaux.

Lorsque les échantillons satisfont un certain nombre de critères, ces méthodes permettent de calculer essentiellement : (1) la conductance de contact par unité de longueur de « front » inter-électrodes (en  $S/m$ ). C'est le plus souvent son inverse, la « résistance linéique de contact »  $R_C$  ( en  $\Omega.m$ ) qui est donnée dans la littérature, (2) la conductance spécifique de contact ( en  $S/m^2$  ) qui est la conductance du contact par unité de surface de contact. A nouveau, pour des raisons d'habitude historique, c'est souvent son inverse, la « résistance spécifique de contact »  $\rho_C$  (en  $\Omega.m^2$ ) qui est donnée dans la littérature, (3) la « longueur de transfert »  $L_T$  qui représente la distance caractéristique sur laquelle s'effectue le transfert du courant depuis l'électrode très conductrice jusque dans la couche plus faiblement conductrice.

La méthode la plus rigoureuse de caractérisation de ces échantillons consiste à appliquer un balayage en tension entre deux motifs pour vérifier l'ohmicité du contact. Si la courbe obtenue est une droite, c'est à dire que le système répond à la loi d'Ohm  $U = R.I$ , le contact est considéré comme ohmique.

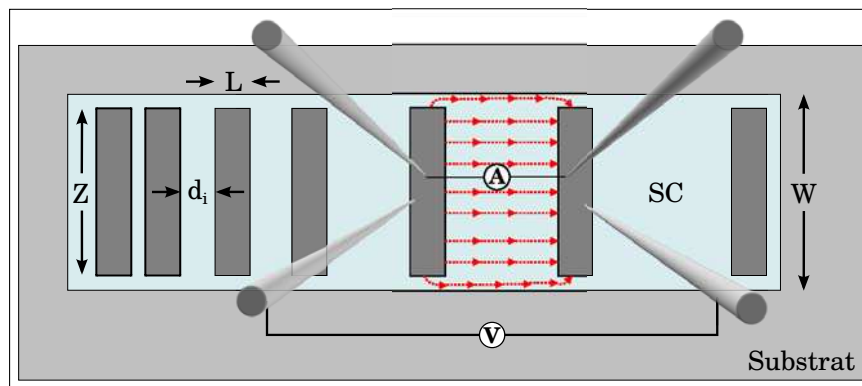
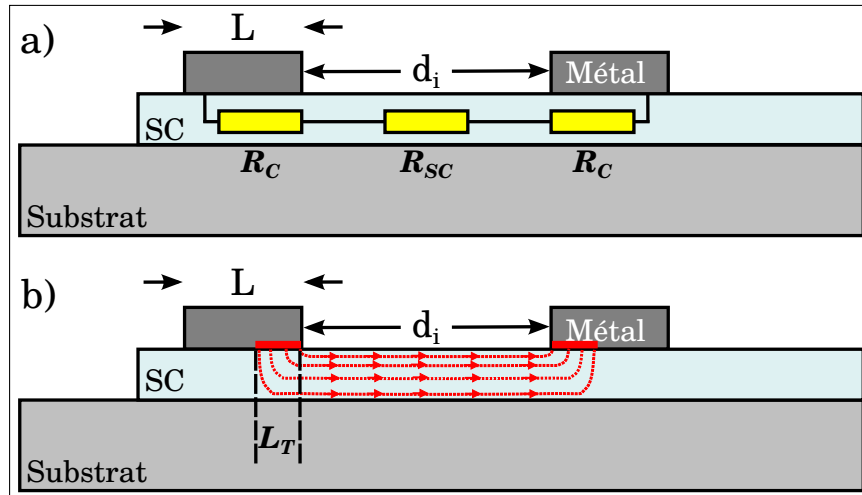


FIGURE 4.1 : Matrice de motifs type pour l'application de la méthode T.L.M.

La Figure 4.1 montre une structure de motif type pour l'application de cette méthode. La figure 4.2 montre le modèle  $1D$  utilisé pour extraire les paramètres physiques du contact. Il est facile de comprendre que, pour que ce modèle soit le plus exact possible, les lignes de courant doivent être parallèles à l'axe de la largeur du motif. En réalité, les lignes de courant circulent dans l'ensemble de la matière (Cf. figure 4.1). Pour ces raisons, il est préférable de graver la couche de GaN autour de la matrice. En regardant la figure 4.1, nous pouvons remarquer que, pour minimiser l'erreur de la mesure de résistance entre 2 motifs, il faut de préférence  $W - Z \approx 0$  et  $Z \gg L$ . En effet, plus le bord du motif est proche de la zone gravée, plus les lignes de courants non prises en compte par le modèle  $1D$  diminuent. De la même manière, plus  $Z/W$  est proche de l'unité, plus l'erreur relative liée à la conduction du courant en dehors du modèle diminue. Nous pouvons voir, sur la figure 4.2-a, que la résistance équivalente du système est composée d'une résistance liée au contact lui même,  $(R_c/Z)$ , et d'une résistance appelée  $R_{SC}$  liée au semi-conducteur, proportionnelle à la distance  $d_i$ . Si nous notons  $R$  la résistance totale, alors :

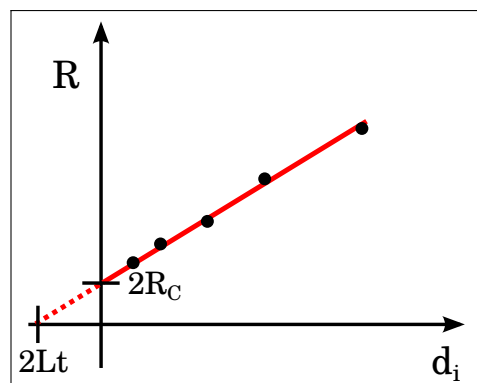
#### 4.1. CARACTÉRISATIONS ELECTRIQUES

$R = 2.(R_C/Z) + R_{SC}$ . La résistance  $R_{SC}$  est fonction : de la distance entre les motifs  $d_i$ , de la largeur du motif  $Z$ , et de la résistance carrée  $R_S$  de la couche de semi-conducteur ( en ohms ), selon la relation :  $R_{SC} = R_S.d_i/Z$ .



**FIGURE 4.2 :** a) Résistances équivalentes entre deux motifs d'une matrice T.L.M. b) Représentation des lignes de courant pendant une polarisation

La figure 4.3 est une représentation de la caractéristique  $R(d_i) = 2.(R_C/Z) + R_S.d_i/Z$ . En regardant l'équation précédente, nous pouvons noter : (a) que le coefficient directeur de la droite est égal à  $R_S/Z$ , donc proportionnel à la résistance carrée  $R_S$ , (b) que l'ordonnée à l'origine est  $2R_C/Z$  et nous permet donc de calculer simplement la résistance linéique de contact  $R_C$ . L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses est un point de résistance nulle et d'une « longueur virtuelle » égale à  $-2.L_T$ . Les grandeurs :  $R_S$ ,  $R_C$  et  $L_T$  peuvent donc être directement déduites du graphe expérimental  $R(d_i)$ . La théorie « TLM » permet de calculer la « résistance spécifique de contact »  $\rho_C$  (en  $\Omega.m^2$ ) à partir de  $R_C$ , et  $L_T$  par la relation :  $\rho_C = R_C \times L_T = L_T^2 \times R_S$ .



**FIGURE 4.3 :** Représentation de la caractéristique  $R = f(d_i)$



### Méthode C.T.L.M

La méthode C.T.L.M. pour « Circular Transfert Line Method » est une variante de la méthode T.L.M qui a pour avantage de reposer sur des mesures réalisées à partir de motifs dont la fabrication ne nécessite pas la gravure de la couche de semi-conducteur, ce qui représente une économie certaine de travail et de temps de fabrication. La figure 4.4 montre un exemple de jeu de motifs, utilisable pour l'application de cette méthode C.T.L.M. La structure des motifs élémentaires que nous avons utilisés est constituée d'un disque métallique central, disposé à l'intérieur d'une clairière évidée dans un plan de masse de même métal. Pour tous les motifs, le diamètre du disque central est identique et égal à  $2.r_0$ , alors que  $d_i$ , la distance entre le disque et le plan de masse, est variable d'un motif à un autre de la série de motifs.

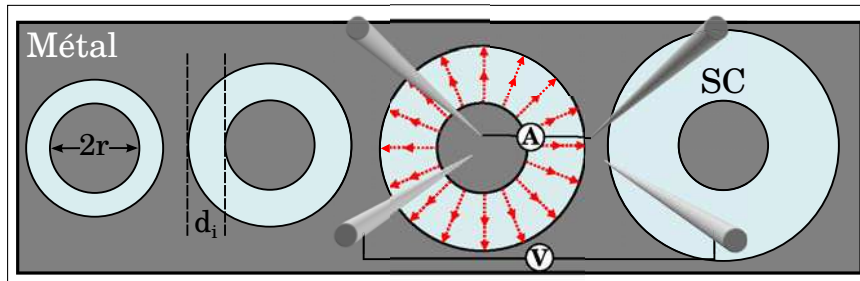


FIGURE 4.4 : Matrice de motifs type pour l'application de la méthode C.T.L.M.

Nous notons, à partir des figures 4.4 et 4.5, que les lignes de courants sont strictement incluses dans le motif. Ainsi, dans cette configuration coaxiale, la résistance mesurée est bien la somme de la résistance du semi-conducteur et des résistances de contact. L'inconvénient de cette méthode est qu'un modèle  $1D$  n'est plus applicable. Les équations pour remonter à la Résistance Spécifique de Contact  $\rho_C$  (en  $\Omega.m^2$ ) et à la Résistance Linéique de contact  $R_C$  (en  $\Omega.m$ ) sont détaillées dans l'ouvrage de D.K Schröder[131]. La résistance mesurée (en  $\Omega$ ) comprend 3 termes :

- (a) la résistance du contact interne ( $r = r_0$ ), égale à  $(R_C/2\pi r_0)$  ou :

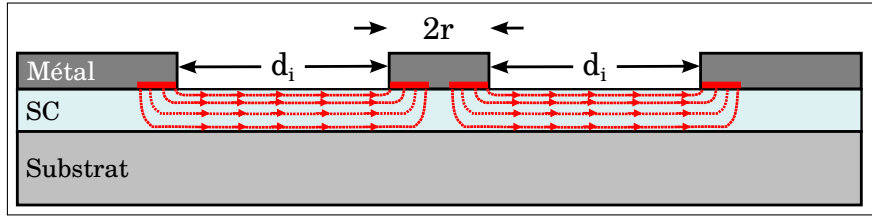
$$\frac{\rho_C}{2\pi r_0 L_T} \quad (4.1)$$

- (b) la résistance du contact externe ( $r = r_0 + d_i$ ), égale à  $(R_C/2\pi(r_0 + d_i))$  ou :

$$\frac{\rho_C}{2\pi(r_0 + d_i) L_T} \quad (4.2)$$

- (c) la résistance de l'anneau de couche de semi-conducteur entre ( $r = r_0$ ) et ( $r = r_0 + d_i$ ), égale à  $(RS/2\pi)Ln((r_0 + d_i)/r_0)$  ou encore :

$$\frac{\rho_C}{2\pi L_T^2} \left[ \ln \left( 1 + \frac{d_i}{r_0} \right) \right] \quad (4.3)$$



**FIGURE 4.5 :** Répartition des lignes de courant lors de la polarisation électrique d'un motif C.T.L.M.

La résistance totale entre l'électrode centrale et l'électrode externe est donc :

$$R(d_i) = \frac{\rho_C}{2\pi L_T^2} \left[ \frac{L_T}{r_0} + \frac{L_T}{r_0 + d_i} + \ln \left( 1 + \frac{d_i}{r_0} \right) \right] \quad (4.4)$$

Avec  $r_0$  le rayon du disque central,  $\rho_C$  la résistance spécifique de contact,  $L_T$  la longueur de transfert, et  $d_i$  la distance entre la circonférence du disque central et la limite intérieure du plan de masse. Cette équation ne fonctionne que pour  $L_T < r$ . Nous nous retrouvons ici avec une équation à deux inconnues :  $L_T$  et  $\rho_C$ . Pour la résoudre, la méthode la moins complexe consiste à effectuer une régression non-linéaire par la méthode des moindres carrés.

L'équation 4.4 peut être simplifiée dans le cas où  $d_i/r_0 \ll 1$  (anneau « fin »). En effet, si cette condition est respectée, alors l'équation 4.4 peut se réécrire :

$$R(d_i) \sim \frac{\rho_C}{2\pi L_T^2} \left[ \frac{2L_T}{r_0} + \frac{d_i}{r_0} \right] \quad (4.5)$$

$$R(d_i) \sim \frac{R_S}{2\pi r_0} (2L_T + d_i) = \frac{1}{2\pi r_0} (2R_C + R_S \cdot d_i) \quad (4.6)$$

Nous retrouvons alors dans une configuration très proche de celle du TLM linéaire présentée ci-dessus, le terme  $2\pi r_0$  jouant le rôle de la largeur  $Z$  du contact linéaire.

### 4.1.3 Caractérisations électriques des diodes

#### Mesures I-V en polarisation directe : cas des diodes dites « normales »

Nous avons vu que la caractérisation électrique courant-tension (I - V) en polarisation directe sur une diode Schottky donne accès à de nombreuses informations qualitatives et quantitatives sur la hauteur et l'uniformité latérale de la barrière. Par régression, nous pouvons en effet remonter jusqu'aux valeurs de la hauteur de barrière, du coefficient d'idéalité et de la résistance série. Lorsque la tension de polarisation excède  $3kT/q$ , soit environ 0,08 V à 300 K, le terme exponentiel de l'équation 2.8 devient très supérieure à l'unité et l'expression du courant thermoionique devient alors :

$$I(V) = SA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{q(V - R_S I)}{nkT}\right) \quad (4.7)$$

La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer les valeurs effectives de  $\Phi_b$  et  $n$  consiste à traiter la partie linéaire de la caractéristique  $\ln[I/(SA^{**}T^2)]$ , c'est à dire la région où l'influence de  $R_S$  peut être négligée. Dans ce cas, l'équation 4.7 est de type  $y = ax + b$  et se réécrit :

$$\ln\left(\frac{I}{SA^{**}T^2}\right) = \frac{qV}{nkT} - \frac{q\Phi_b}{kT} \quad (4.8)$$

Après une régression linéaire par la méthode des moindres carrés, les valeurs de hauteur de barrière et de coefficient d'idéalité sont données respectivement par  $\Phi_b = -b \times kT/q$  et  $n = q \times (a \times kT)^{-1}$ . Bien que très facile à appliquer, cette méthode peut entraîner des erreurs sur la détermination de  $\Phi_b$  et  $n$ . En effet, la limite entre la zone dominée par la résistance série et la partie quasi-linéaire de la caractéristique  $\ln(I)$  est souvent très difficile à déterminer quand la barrière n'est pas parfaitement uniforme. Une extension abusive de la linéarisation jusque dans la zone influencée par la résistance série de la barrière provoque une diminution de la hauteur de barrière apparente et une augmentation du coefficient d'idéalité apparent. C'est pour cette raison qu'il vaut mieux simuler la caractéristique  $I(V)$  dans son ensemble.

En observant l'équation 4.7, nous pouvons nous rendre compte immédiatement que l'effet de la résistance série est de diminuer la valeur du potentiel d'une valeur équivalente au produit de la résistance série par le courant. Si nous souhaitons tenir compte de la résistance série lors de l'extraction des paramètres  $\Phi_b$  et  $n$ , il est nécessaire de modifier l'équation 4.7 car, dans le formalisme  $I(V)$  le courant intervient des deux côtés du signe égal. Pour pouvoir extraire plus simplement l'ensemble des paramètres significatifs, nous réécrivons cette équation dans le formalisme  $V(I)$ , ce qui nous donne simplement :

$$V(I) = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I}{SA^{**}T^2}\right) + \Phi_b \times n + R_S \times I \quad (4.9)$$

Sur la figure 4.6 nous avons superposé la courbe expérimentale en polarisation directe d'une diode Schottky et la courbe recalculée à partir des paramètres  $\Phi_b$ ,  $n$ ,  $R_S$  obtenus par régression de cette même courbe expérimentale  $I-V$ . Nous observons une bonne superposition des deux courbes, ce qui est une simple illustration de la précision de notre méthode de régression.

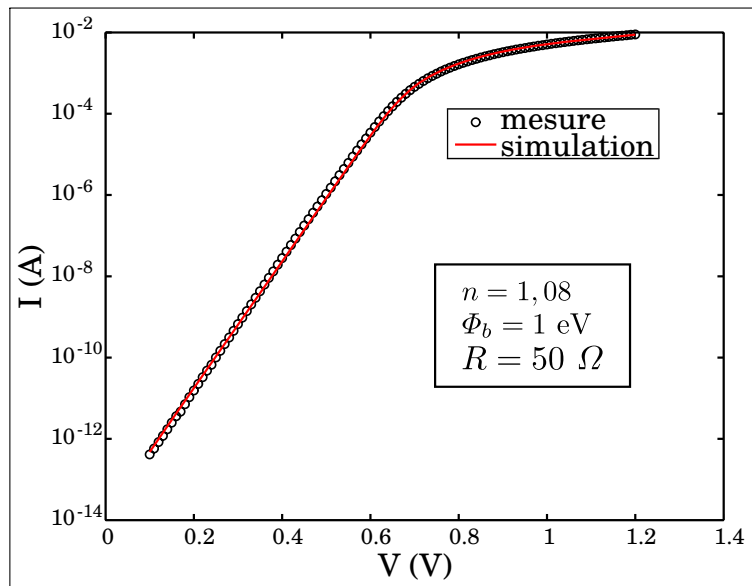


FIGURE 4.6 : Comparaison entre la courbe mesurée et la courbe simulée à partir de la régression de l'équation 4.9

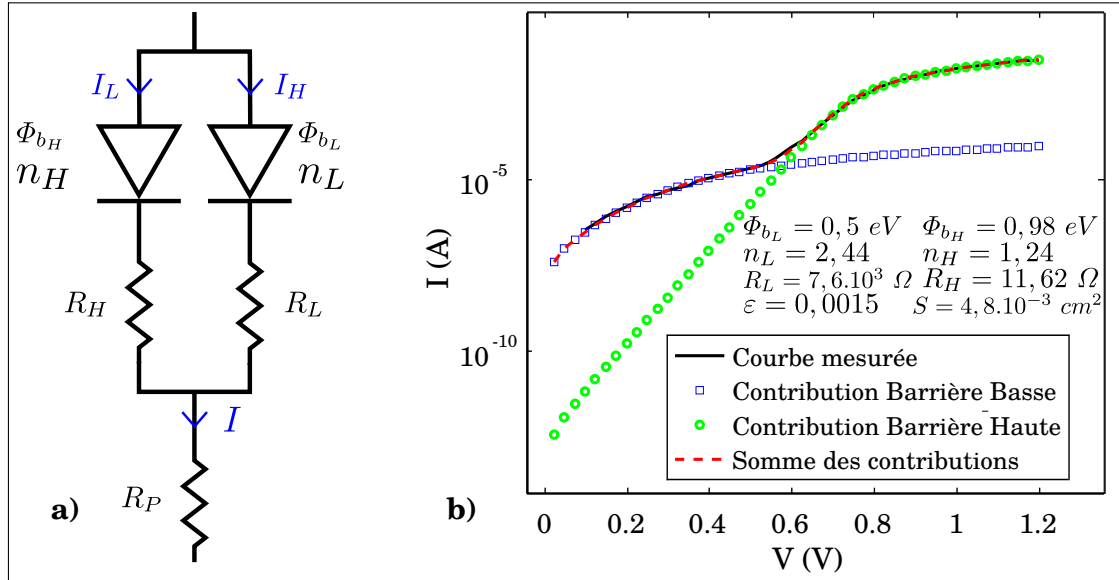
### Mesures I-V en polarisation directe : cas des diodes dites « à double hauteur de barrière »

Il arrive parfois que les conditions de dépôt métallique, les défauts dans le matériau semi-conducteur, ou encore les transformations physico-chimiques de la zone interfaciale au cours du recuit du contact Schottky génèrent des inhomogénéités latérales des caractéristiques de la barrière, notamment en ce qui concerne la hauteur de barrière locale. Un cas assez fréquent et facilement interprétable est celui de la « double hauteur de barrière ». Ce cas correspond à la présence de deux hauteurs de barrières majoritaires sur la surface du contact Schottky. On peut par exemple imaginer que la phase métallique M (par exemple un métal pur) se transforme en une phase M' (par exemple, un nitrure métallique) au voisinage de certaines émergences de défauts à la surface du semi-conducteur. Il est très peu probable alors que les deux contacts Schottky entre M ou M' et le semi-conducteur présentent la même hauteur de barrière.

La figure 4.7-a présente le schéma électrique équivalent à une telle configuration. Nous sommes amenés à considérer deux diodes indépendantes en parallèle présentant chacune une hauteur de barrière, un coefficient d'idéalité, une surface de contact, une résistance qui leur sont propres. On indexe habituellement les deux jeux de valeurs par l'ordre des hauteurs de barrière. Nous avons ainsi une diode à faible hauteur de barrière (indexée « L » comme « Low ») avec ses paramètres  $\Phi_{b_L}$ ,  $n_L$ ,  $S_L$  et  $R_L$  et une diode à barrière « Haute » (indexée « H » comme « High ») avec ses paramètres  $\Phi_{b_H}$ ,  $n_H$ ,  $S_H$  et  $R_H$ . Le courant émis par chacune de ces diodes est proportionnel à leur surface propre. Ainsi en notant  $S$  la surface totale de la diode et  $\varepsilon \approx S_L/S$ , alors la surface de la diode à barrière basse s'exprime évidemment :  $S_L = \varepsilon \times S$  et celle à barrière haute :  $S_H = (1 - \varepsilon) \times S$ .

En supposant que la surface de la diode à barrière basse est négligeable devant celle à barrière haute  $\varepsilon \ll 1$ , alors  $\varepsilon \approx S_L/S_H$ . Dans ce cas,  $R_L = \frac{R_A}{S\varepsilon}$  et  $R_H = \frac{R_A}{S(1-\varepsilon)}$  avec  $R_A$  ( $\Omega.m^2$ ) la résistance d'accès  $R_A$  dans le semi-conducteur.

Dans le cas d'une structure verticale ou pseudo-verticale, la valeur de  $R_A$  ne dépend que des paramètres intrinsèques au matériau et s'exprime par la relation simple :  $R_A = \frac{W^{epi}}{qN_d^{epi}\mu^{epi}}$  où nous prenons en compte la fait que la contribution de la couche  $N^+$  est faible devant celle de la couche  $N$ . Par contre, dans le cas d'une structure latérale, la résistance de contact est plus complexe à exprimer. La résistance  $R_P$  correspond à la résistance parasite du système. Du fait que nous mesurons avec une procédure à « 4 pointes » (procédure de Kelvin) et que nos structures sont latérales ou pseudo-verticales, les incertitudes sur la mesure de la résistance sont très faibles et nous considérerons que  $R_P$  est négligeable.



**FIGURE 4.7 :** a) Schéma électrique du modèle à double hauteur de barrière - b) Exemple de caractérisation électrique  $I(V)$  en direct et simulation correspondante

Sur le schéma équivalent de la figure 4.7-a, les deux diodes sont mises en parallèle et on a, bien entendu :  $I = I_L + I_H$ . Les courants dans les deux diodes sont couplés par la chute de tension dans la résistance d'accès  $R_A$ . La figure 4.7-b est un exemple de cas de double hauteur de barrière. Les paramètres déduits de chacune des diodes sont également inscrits sur cette même figure. En accord avec les équations 2.8 et 2.10, le courant de saturation  $I_S$  est plus important pour une faible hauteur de barrière. Ainsi, la partie de la caractéristique correspondant aux faibles tensions de polarisation est dominée par le courant dans la barrière basse, bien que la surface de cette barrière soit minoritaire ( $S_L / S_H \ll 1$ ). A l'inverse, la contribution de la barrière haute devient dominante à forte polarisation. Ainsi donc, à faible tension  $I \sim I_L$ , et à forte tension  $I \sim I_H$ .

A partir de ces données nous pouvons réécrire l'équation 4.9 pour chacune des deux contribution par :

$$V(I) = \frac{n_L k T}{q} \ln \left( \frac{I}{S \varepsilon A^{**} T^2} \right) + \Phi_{b_L} \times n_L + R_A \times I \quad (4.10)$$

et

$$V(I) = \frac{n_H k T}{q} \ln \left( \frac{I}{S(1 - \varepsilon) A^{**} T^2} \right) + \Phi_{b_H} \times n_H + R_A \times I \quad (4.11)$$

Dans le cas de double hauteur de barrière, la déduction de l'ensemble des paramètres des équations 4.10 et 4.11 est plus laborieuse que dans le cas d'une « diode normale ». Ainsi, il est nécessaire de réaliser plusieurs régressions pour minimiser l'erreur de déduction des paramètres du contact.

Les différentes étapes pour déterminer les paramètres de la diode sont :

- Nous effectuons une régression non-linéaire par les moindres carrés du bas de la caractéristique I-V à partir de l'équation 4.10. Nous déterminons de cette manière  $\Phi_{b_L}$ ,  $n_L$ , et  $\varepsilon$ .
- Nous effectuons une régression non linéaire des moindres carrés du haut de la caractéristique I-V à partir de l'équation 4.11 en introduisant la valeur de  $\varepsilon$  déterminée précédemment. Nous remontons ainsi aux valeurs de  $\Phi_{b_H}$ ,  $n_H$  et  $R$ .

Un exemple de superposition de la courbe mesurée, de la simulation de la contribution de la barrière basse, de la simulation de la contribution de la barrière haute et de la simulation de la somme des contributions est reportée sur la figure 4.7-a. Nous remarquons ainsi l'adéquation de la méthode utilisée pour déterminer l'ensemble des paramètres dans le cas d'un phénomène de double hauteur de barrière par le recouvrement des deux courbes : celle mesurée et celle simulée.

Par souci de rigueur, il est important de noter que dans le cas où l'extension du domaine dominé par l'influence la barrière haute est relativement faible, des difficultés apparaissent lors de la simulation du courant total. On obtient alors un courant simulé supérieur à celui mesuré dans la région transitoire entre les deux zones dominées, l'une par la barrière haute, l'autre par la barrière basse.

#### Mesures I-V en inverse

La mesure en inverse nous permet d'analyser la densité de courant de fuite. De manière générale, ces mesures nous permettent de comparer les valeurs de densité de courant inverse mesurées aux valeurs théoriques. Il est à noter que la manière d'exprimer le courant inverse dans le cas des diodes Schottky sur GaN est controversée dans la littérature. Bien entendu, comme nous l'avons déjà signalé, de nombreuses causes au niveau du matériau semi-conducteur et / ou de la phase métallique et / ou de l'interface peuvent conduire à

une augmentation locale de la densité de courant de fuite. Par exemple, la présence de zones à plus faible hauteur de barrière, même minoritaires en surface, peut entraîner une augmentation importante du courant de fuite pour l'ensemble de la diode. Par ailleurs, pour de très faibles valeurs du courant, la conductance parallèle parasite interne du système de mesure peut influencer la mesure finale. Au stade où nous sommes parvenus à la fin de nos travaux de thèse, nous avons pu mesurer les valeurs de densité de courant inverse à différentes tensions sur de nombreuses diodes, mais nous ne disposons pas de modèle pour interpréter les tendances observées. Il semble d'ailleurs qu'il soit difficile d'imaginer un modèle qui puisse prendre en compte les nombreuses imperfections du comportement en inverse des contacts Schottky sur les matériaux GaN disponibles jusqu'à présent, sauf peut être pour des diodes de petite taille sur des substrats massifs de GaN, mais nous n'avons pas pu avoir accès à ce type d'échantillons.

### Mesures C-V en inverse

Les mesures capacité -tension (C-V) permettent de remonter à la fois à une valeur de hauteur de barrière effective  $\Phi_b$  et, si le courant de fuite n'est pas trop important, à une partie du profil de dopage de la couche active en fonction de son épaisseur, la partie en proximité directe de l'interface Métal / Semi-conducteur. Pour un contact entre un métal et un semi-conducteur à dopage homogène, l'expression de la variation de la capacité par unité de surface en fonction de la tension de polarisation inverse V est classiquement donnée par ( voir, par exemple, Rhoderick[132] ) :

$$C(V) = \left( \frac{q\varepsilon_s N_d}{2} \right)^{1/2} \left( V_{d0} + V - \frac{kT}{q} \right)^{-1/2} \quad (4.12)$$

La permittivité du GaN est de  $\varepsilon_s = 8,41 \cdot 10^{-11} \text{ F.m}^{-1}$  donnée par  $\varepsilon_s = \varepsilon_r \times \varepsilon_0$  en prenant  $\varepsilon_r = 9,5$  pour la permittivité diélectrique relative du GaN, et  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$  pour la permittivité du vide.  $V_{d0}$  est le « potentiel de diffusion », c'est à dire l'écart total de potentiel à l'intérieur du semi-conducteur.

L'extraction de l'ensemble des paramètres se fait à partir de la caractéristique  $\frac{1}{C^2}$  et l'équation 4.12 devient :

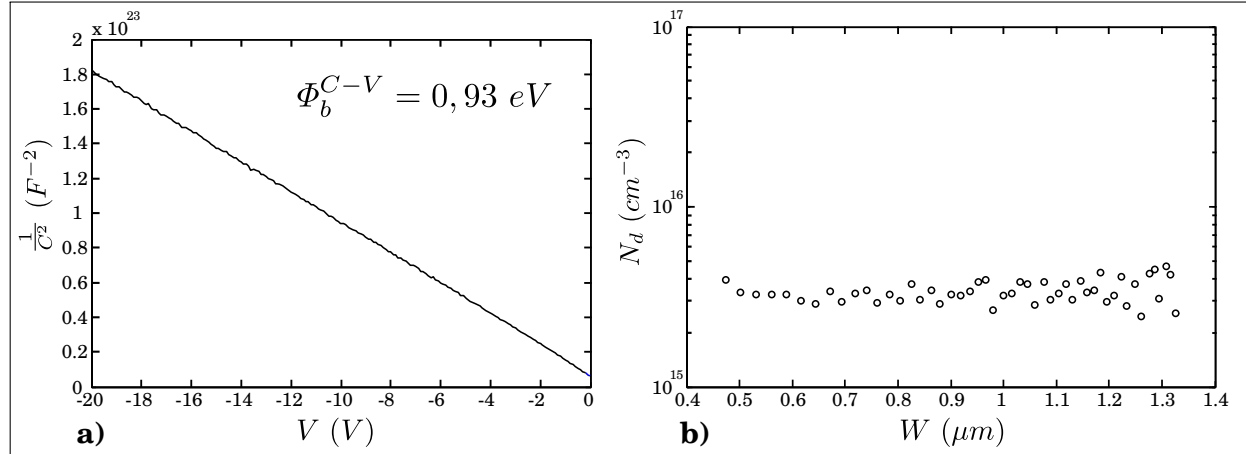
$$\frac{1}{C(V)^2} = \frac{2}{q\varepsilon_s N_d} \left( V_{d0} - \frac{kT}{q} \right) + \frac{2}{q\varepsilon_s N_d} \times V \quad (4.13)$$

En supposant le dopage constant, la dérivée de l'équation 4.13 en fonction de V est une constante :  $d(C(V)^{-2})/dV = \frac{2}{q\varepsilon_s N_d}$ . On peut démontrer que cette relation reste vraie même quand le niveau de dopage varie dans le semi-conducteur en fonction de la distance qui sépare le point de mesure de l'interface.

#### 4.1. CARACTÉRISATIONS ELECTRIQUES

En pratique, on peut évaluer le niveau de dopage dans le semi-conducteur à une profondeur  $W$  (la profondeur de la zone déplétée), donnée par  $W(V_0) = \varepsilon_s/C(V_0)$ , en estimant la valeur :

$$N_d(W(V_0)) = \frac{2}{q\varepsilon_s} / \left( \frac{dC^{-2}}{dV} \right) \text{ (au point } V_0) \quad (4.14)$$



**FIGURE 4.8 :** a) Exemple d'une caractéristique  $C^{-2}(V)$  sur une diode GaN - b) Exemple du profil de dopage extrait

Si la variation de dopage dans la couche active est relativement faible, suffisamment pour que la caractéristique  $C(V)^{-2}$  paraisse linéaire, alors l'abscisse à l'origine  $V_1$  nous permet de remonter jusqu'au potentiel de diffusion à partir de l'équation suivante :

$$V_1 = V_{d0} - \frac{kT}{q} \quad (4.15)$$



La hauteur de barrière effective  $\Phi_b^{C-V}$ , déduite de la mesure  $C(V)$ , est obtenue à partir du potentiel de diffusion par la relation  $\Phi_b^{C-V} = V_{d0} + \xi$  avec  $\xi$  la différence énergétique entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction.

La figure 4.8 est un exemple de caractéristique  $C^{-2}(V)$  avec le profil de dopage associé. Il est également indiqué sur cette même figure la hauteur de barrière  $\Phi_b^{C-V}$  déterminée à partir de cette caractéristique.



## 4.2 Caractérisations physico-chimiques des couches et interfaces

Le comportement électrique d'un contact métallique sur semi-conducteur est généralement fonction de la nature physico-chimique des premières couches atomiques en contact avec le semi-conducteur, ce qui nous a conduit à essayer d'obtenir le plus d'informations possible sur cette zone critique de la structure étudiée. Au cours de cette thèse, nous avons fait appel à plusieurs techniques d'imagerie et de caractérisations physico-chimiques, en particulier pour comprendre l'influence des traitements thermiques sur les propriétés des contacts métalliques sur GaN. D'autres techniques ont été employées pour caractériser spécifiquement le matériau semi-conducteur GaN.

Il est à noter que seule la combinaison de résultats issus de techniques différentes nous a permis, dans certains cas, de proposer et d'étayer des modèles afin de rendre compte de l'ensemble de nos observations sur un échantillon donné ou une famille d'échantillons. Nous proposons, dans cette section, de décrire l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse. Les avantages et inconvénients de chaque technique seront respectivement reportés après les pictogrammes  et .


### 4.2.1 Techniques d'imagerie

#### Microscope optique interférentiel en lumière polarisée « Nomarski »

Le microscope optique à polarisation ou microscope « Nomarski » a été l'outil d'imagerie de routine le plus sollicité pendant ce travail de thèse. Il a été utilisé à la fois pour vérifier les différentes étapes lors de la réalisation de composants de test et également pour observer la morphologie de surface des échantillons.

 Les avantages du microscope à polarisation sont :

- facilité de mise en œuvre,
- caractérisation non-destructive,
- permet la vérification rapide d'étapes de fabrication de composants,
- observation de la surface de l'échantillon.

 Ses inconvénients sont :

- résolution limitée, quelques dixièmes de  $\mu\text{m}$  au mieux,
- pas d'accès à la composition chimique des phases.

#### Microscope Électronique à Balayage

Pour la plupart, les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées au Centre Commun de Microscopie de l'Université Claude Bernard Lyon 1 avec un *HITACHI S 800*. La tension d'accélération variable de 5 à 25 kV, couplée à une sonde

chimique (Cf. section 4.2.2) permettent de faire une analyse de la morphologie de surface et une cartographie de la composition chimique.

**+** Les avantages du microscope électronique à balayage sont :

- facile à mettre en œuvre,
- permet d'atteindre une résolution de l'ordre de quelques dizaines de nm,
- caractérisation non-destructive,
- possibilité d'observation en contraste chimique,
- associé à une sonde chimique il est possible de déterminer la composition chimique de surface de l'échantillon.

**-** Ses inconvénients sont :

- résolution spatiale meilleure que dans le cas du microscope à polarisation, mais il est quasi-impossible de caractériser un échantillon en coupe.
- impossible de caractériser l'échantillon dans le volume.

4

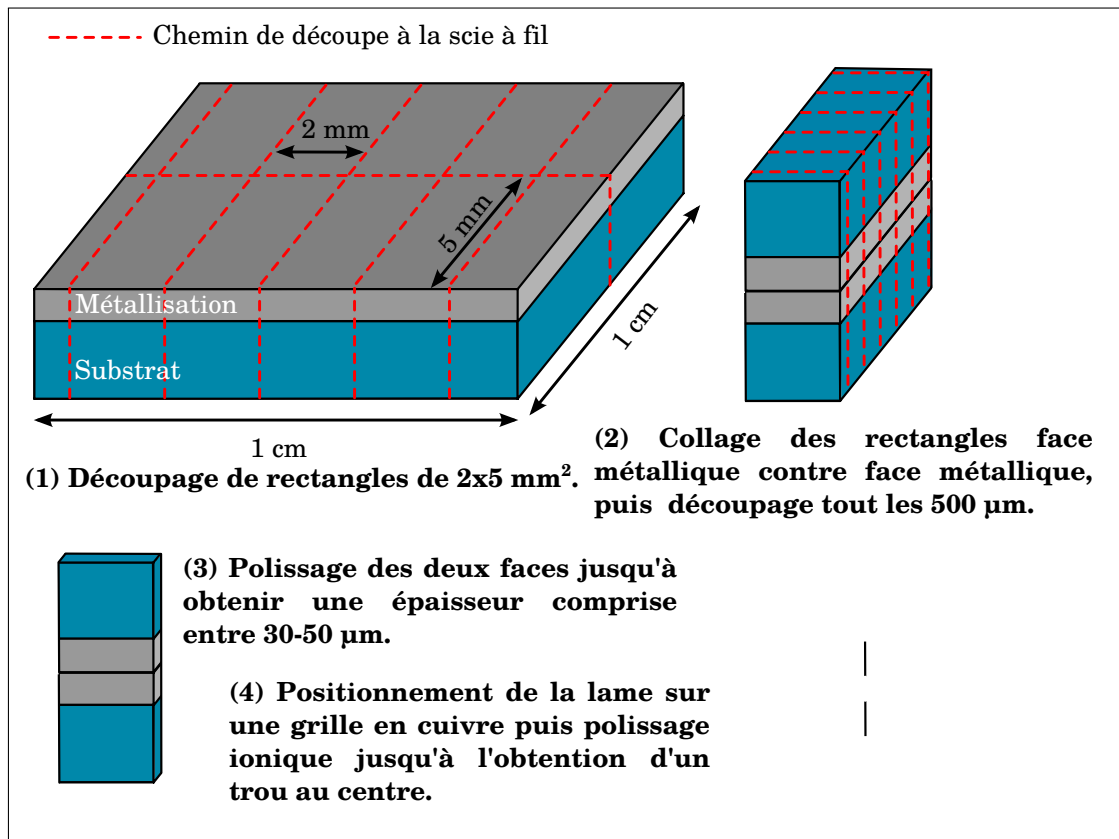
### Microscope Électronique en Transmission

Cet outil a été employé pour observer des échantillons « en coupe » afin de déterminer la répartition des phases dans le volume du contact, ainsi que la nature de la phase en contact avec le semi-conducteur. Des observations de défauts dans le matériau GaN ont également été réalisées.

Différentes techniques de préparation d'échantillons ont été utilisées. Les essais de préparation d'échantillons par ces différentes techniques ont représenté un travail difficile et plutôt fastidieux, assez décourageant au départ, mené sur un grand nombre d'échantillons qui n'ont abouti qu'à un nombre très limité d'échantillons réellement exploitables pour les observations et analyses.

La première technique explorée est assez classique, bien que toujours délicate. Elle consiste d'abord à découper des rectangles de  $2,5 \times 5 \text{ mm}^2$  à la scie à fil. Les échantillons sont ensuite collés, face métallique contre face métallique, avec une colle thermodurcissable. Puis l'échantillon est découpé dans le sens de la largeur pour faire des lames de  $500 \mu\text{m}$  d'épaisseur environ. A ce stade, les lames sont amincies par polissage mécanique des deux faces en diminuant successivement le grain de polissage jusqu'à obtenir une épaisseur comprise entre 30 et  $60 \mu\text{m}$ . L'échantillon est ensuite déposé sur une grille en cuivre. Pour que cet échantillon puisse être observable en microscopie électronique en transmission, il faut que l'épaisseur soit au maximum de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour ce faire, un polissage ionique est finalement réalisé jusqu'à l'obtention d'un trou au centre de l'échantillon. Le polissage ionique s'effectue d'abord à haute tension (environ  $4 \text{ kV}$ ) pour éliminer un maximum de matière le plus rapidement possible, puis la tension est réduite jusqu'à  $2,7 \text{ kV}$  pour éviter l'amorphisation de l'échantillon. La figure 4.9 schématise les étapes décrites précédemment.

L'autre technique utilisée pour la préparation de lames minces observables en micro-



**FIGURE 4.9 :** Présentation des étapes de préparation d'une lame mince pour observation en microscopie électronique en transmission

scopie électronique en transmission est le découpage par «*FIB*<sup>1</sup>». Cet outil permet de réaliser directement des lames minces par gravure ionique. La figure 4.10 schématise son principe de fonctionnement. Un système FIB est relativement identique à un microscope électronique à balayage auquel on aurait ajouté un canon à ions (généralement des ions de gallium) finement focalisé. La source de gallium est mise en contact avec une aiguille en tungstène que l'on chauffe. En appliquant un fort champ électrique ( $> 10^8 \text{ V.cm}^{-1}$ ) on génère une ionisation et une émission de champ des atomes de gallium. La source d'ion peut être accélérée entre 5 et 50 keV et focalisée sur l'échantillon pour former un faisceau de quelques nanomètres de diamètre. Quand les ions  $\text{Ga}^+$  percutent la surface de l'échantillon, une fraction de matière est extraite entraînant la génération d'ions secondaires ( $i^+$  ou  $i^-$ ) et des neutrons ( $n^0$ ). Le faisceau primaire génère également des électrons secondaires ( $e^-$ ). Le courant correspondant à l'ensemble des charges collectées permet d'obtenir une image. Les conditions de polarisation, d'observation et de manipulation des échantillons permettent de réaliser des lames d'une dizaine de micromètres de largeur et d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres.

Deux microscopes ont été utilisés au cours de cette thèse. Le premier, de modèle « TOPCON » est situé au laboratoire LPMCN à l'UCBL. Ce microscope est composé

1. FIB : Focused Ion Beam

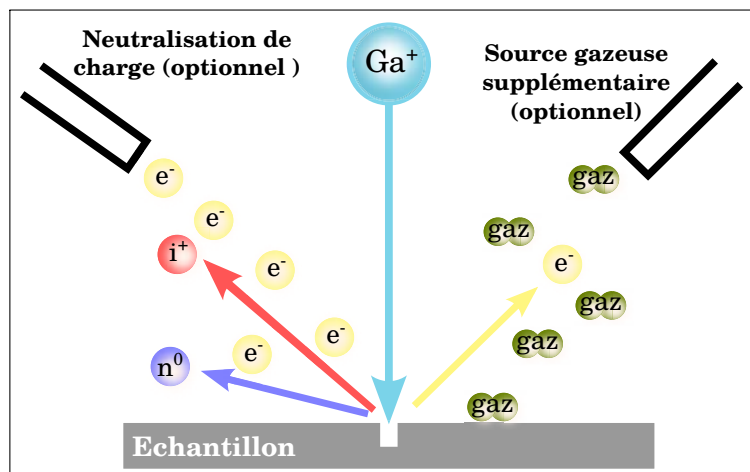


FIGURE 4.10 : Principe de fonctionnement de la préparation d'une lame mince pour observation en microscopie électronique en transmission par FIB

4

d'un porte-objet à simple « tilt ». La tension d'accélération peut être augmentée jusqu'à 200 kV autorisant ainsi des observations en haute résolution. Une sonde chimique est également disponible pour connaître la composition des matériaux observés. Les méthodes d'observation mises en œuvre avec cet appareil sont :

- observation en champ clair,
- observation en champ clair à haute résolution,
- observation en champ sombre « weak beam g(3g) ». Cette configuration est appréciée pour l'observation de dislocations ou de « nano-cheminées » dans un matériau mono-cristallin.

L'autre microscope est un JEOL 2010F situé au centre de microscopie à l'INSA de Lyon. La gamme de tension est identique à celle du TOPCON, permettant ainsi l'observation d'échantillons en haute résolution. Le porte objet utilisé est en configuration « double tilt », ce qui signifie que l'on dispose d'une marge pour aligner le faisceau électronique et l'échantillon observé. Ce microscope possède également une sonde d'analyse chimique ainsi qu'un détecteur à champ sombre annulaire. Dans ce mode d'observation, l'image obtenue présente un contraste en fonction du numéro atomique des éléments du matériau. On peut ainsi réaliser une forme d'imagerie spectroscopique de l'échantillon. C'est ce que nous avons pratiqué sur plusieurs de nos échantillons.

⊕ Les principaux avantages de la microscopie électronique en transmission sont les suivants :

- elle permet d'atteindre une résolution de l'ordre de quelques dixièmes de nm,
- elle offre la possibilité d'observer des échantillons en coupe,
- possibilité d'observation en contraste chimique (champs sombre annulaire),
- si une phase détectée est bien ordonnée, il est possible d'obtenir son cliché de diffraction, et donc, le plus souvent, de l'identifier et de remonter à ses paramètres cristallographiques caractéristiques,
- associé à une sonde chimique il est possible de déterminer la composition de surface

de l'échantillon.

- ⊖ Les inconvénients de la microscopie électronique en transmission sont les suivants :
  - la réalisation des échantillons est longue et fastidieuse,
  - la caractérisation est destructive,
  - les techniques d'observation nécessitent un savoir faire long à acquérir.

### Microscope à Force Atomique

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est un type de microscopie à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie la surface à étudier. Toutes nos caractérisations ont été effectuées en mode « contact » c'est à dire statique. En théorie, la résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètre tandis que la résolution verticale est de l'ordre de l'ångström. En pratique, l'environnement dans lequel est positionné le microscope influe beaucoup sur la résolution de l'image.

Pour nos études, nous avons utilisé un microscope «*Molecular Imaging*». Nos conditions d'observation sur cet équipement n'ont pas été optimales, du fait de travaux et du passage de lignes de transport en commun à proximité de notre bâtiment.

- ⊕ Les avantages du microscope électronique à force atomique sont les suivants :
  - il permet de remonter à la rugosité de surface,
  - il permet d'obtenir une topographie de la surface de l'échantillon,
  - on peut observer des émergences de défauts du matériau (dislocations, ...)
- ⊖ Les inconvénients du microscope électronique à force atomique sont :
  - il est impossible de caractériser l'échantillon dans le volume,
  - on ne peut pas obtenir d'informations sur la composition chimique des phases.

## 4.2.2 Caractérisations physico-chimiques

### Caractérisation Structurale par Diffraction des Rayons-X

Le matériel utilisé est un diffractomètre “*PANalytical MPD*”. Le rayonnement X provient d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{K_\alpha} = 1,54184 \text{ \AA}$ . Le détecteur est de type “*X'Ceerator*”, normalement conçu pour capter un maximum de signal dans le cas de l'analyse de poudres. C'est aussi un bon outil pour détecter les phases faiblement ordonnées dans le cas de couches minces. Le filtre du monochromateur élimine la fluorescence et diminue de 95 % l'intensité de la raie  $K_\beta$  du cuivre.

Seules les phases cristallines dont les plans cristallins sont à peu près parallèles aux plans (0001) du GaN peuvent être détectées dans notre configuration (Cf. figure 4.11-b). La principale méthode de caractérisation que nous avons utilisée est le balayage “ $\theta/2\theta$ ”, qui

## 4.2. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES ET INTERFACES

correspond à la configuration de Bragg-Brentano. Le générateur, le détecteur et l'échantillon sont situés dans un même plan vertical. L'échantillon est posé sur un plan horizontal. Si on appelle  $\omega$  l'angle entre l'axe vertical et le bras du générateur, et  $\theta$  l'angle entre l'axe vertical et le bras du détecteur, la méthode " $\theta/2\theta$ " consiste à faire tourner les deux bras simultanément de sorte à conserver l'égalité  $\omega = \theta$  (Cf. figure 4.11-a et b). On obtient une raie diffractée pour les angles  $\theta_{hkl}$  qui vérifient une condition de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (4.16)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans cristallins d'indices de Miller ( $hkl$ ).

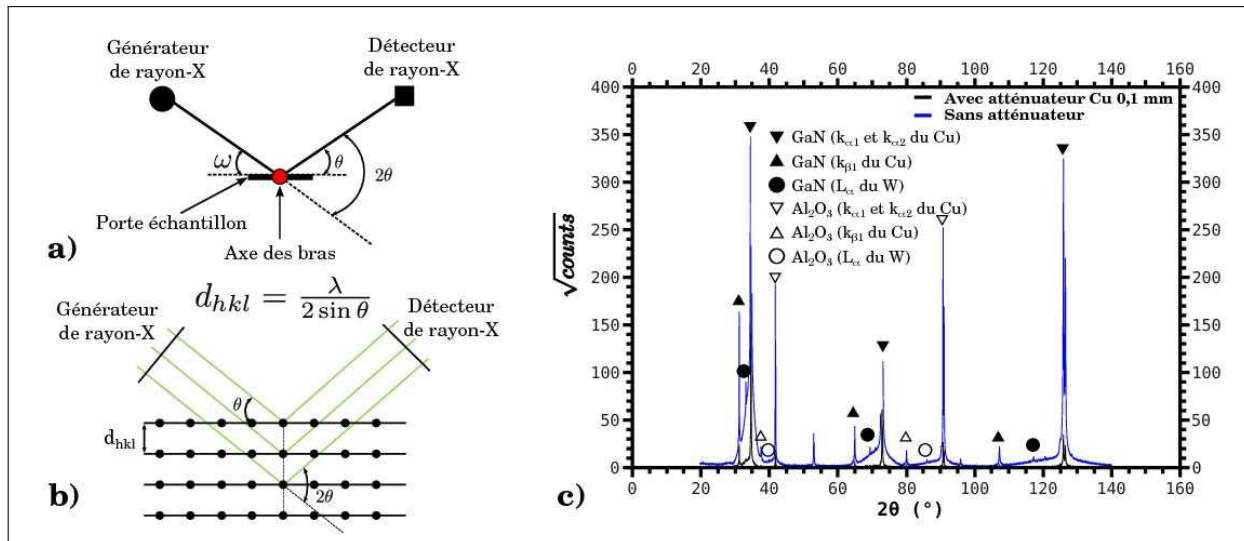


FIGURE 4.11 : a) Configuration du goniomètre - b) Schématisation d'un plan cristallin mis en condition de Bragg lors d'une caractérisation  $\theta/2\theta$  - c) Diffractogramme d'une couche de GaN épitaxiée sur Saphir

Pour toutes les caractérisations, le générateur a été réglé pour imposer les conditions suivantes : 45 kV et 30 mA . La plage d'angle explorable est comprise entre  $10 < 2\theta < 140$  °. La figure 4.11 montre le diffractogramme d'une couche de GaN épitaxiée sur Saphir. Nous pouvons voir qu'il existe un grand nombre de raies parasites liées à la forte intensité de la diffraction des couches monocristallines. En effet, d'une part, le filtre du monochromateur n'élimine que 95 % de la raie  $K_{\beta}$  du cuivre. D'autre part, au cours du vieillissement du tube de génération, un peu du tungstène du filament finit par se déposer sur l'anticathode et l'on voit apparaître, sur bon nombre de diffractogrammes, la diffraction liée à la raie  $L_{\alpha}$  du tungstène.

**+** Les avantages de la caractérisation par diffraction des rayons X sont :

- la possibilité de détecter les phases présentes dans un matériau,
- la facilité de mise en œuvre,
- le caractère non-destructif de la caractérisation .

**-** Les inconvénients de la caractérisation par diffraction des rayons X sont les suivants :

- on ne peut pas détecter les composés amorphes,
- dans la configuration de notre diffractomètre, on ne peut détecter que les phases dont certains plans cristallins sont parallèles à la surface de l'échantillon,
- on ne peut pas détecter les phases présentes en trop faible proportion dans l'échantillon.

### Caractérisation par Spectrométrie Photoélectronique X

La spectroscopie photo-électronique X (ou « X-Ray Photoelectron Spectroscopy » : XPS) est une méthode de spectroscopie quantitative très puissante qui permet d'accéder à la fois à la composition chimique et du matériau et à des informations sur l'environnement chimique de ses éléments constitutifs. Les spectres sont obtenus en irradiant la surface avec un faisceau de rayon X et en mesurant l'énergie cinétique des électrons s'échappant d'une couche très fine (typiquement 1-5 nm) située immédiatement sous la surface du matériau. Comme source de rayons X, on utilise souvent la raie  $k_\alpha$  de Al monochromatée.

L'énergie d'un photon X à une longueur d'onde précise est connue. Ainsi d'après les travaux de Rutherford en 1914[133], l'énergie de liaison d'un électron dans un élément constituant peut être écrite :

$$E_{liaison} = E_{photon} - (E_{cinétique} + \phi) \quad (4.17)$$

avec  $E_{liaison}$  l'énergie de liaison,  $E_{photon}$  l'énergie du photon X incident,  $E_{cinétique}$  l'énergie cinétique de l'électron mesuré par l'appareil et  $\phi$  est la « fonction de travail » liée à l'équipement.

Généralement, un spectre XPS est représenté sur une caractéristique qui représente le « nombre de coups détectés (NCD) » en fonction de l'énergie de liaison. La quantité NCD est directement proportionnelle à la quantité de matière irradiée, qui doit être suffisante pour que le signal correspondant soit détectable. Avec l'appareil utilisé, il faut typiquement analyser sur une surface de 100 x100  $\mu\text{m}^2$  pour obtenir un spectre exploitable dans de bonnes conditions. L'équipement comprend aussi un dispositif de gravure ionique, par des ions argon, ce qui rend possible de réaliser des profils de composition du matériau en fonction de la profondeur de gravure.

**+** Les avantages de la caractérisation par Spectrométrie Photoélectronique X avec érosion sont :

- la possibilité de caractériser chimiquement l'échantillon en surface et dans le volume,
- la possibilité de déterminer à la fois la composition d'un matériau et l'environnement chimique des atomes qui le constituent.

**-** Les inconvénients de la caractérisation par Spectrométrie Photoélectronique X sont les suivants :

- C'est une caractérisation destructive si l'érosion a été utilisée,

- On ne peut déterminer qu'une composition moyenne sur une surface typiquement de  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>. S'il existe plusieurs phases dans le matériau, il est difficile de les séparer et de les identifier,
- Il y a des interférences entre le spectre de photo-émission et celui lié à l'effet Auger. Ces interférences provoquent des ambiguïtés pour certains éléments.
- La mesure de la composition chimique n'est qu'approximative. Même avec un étalonnage sur des échantillons de référence de compositions connues, la marge d'erreur peut souvent aller jusqu'à 20 %.

### Caractérisation par Analyse Dispersive en Énergie

Ce type de caractérisation est généralement mis en œuvre comme un dispositif d'analyse intégré à un équipement de microscopie électronique. Le principe de l'analyse consiste à mesurer l'énergie de photons X de forte énergie émis par la matière soumise au bombardement électronique. Chaque énergie de photon correspond à une transition entre deux niveaux électroniques d'un élément chimique, et la valeur de cette énergie est une caractéristique propre à cet élément chimique. La mesure de l'énergie d'un photon repose sur la proportionnalité entre l'énergie  $E_p$  du photon absorbé par un semi-conducteur et le nombre  $N$  de paires électron-trou généré dans ce semi-conducteur. Pour un semi-conducteur donné, on a  $N = E_p/E_c$ , où  $E_c$  est une énergie caractéristique du matériau semi-conducteur, de l'ordre de quelques eV. En pratique, on réalise une diode en semi-conducteur, avec une zone d'absorption non dopée aussi volumineuse que possible. On compte les paires électron-trou générées par intégration du courant dans le circuit de polarisation de la diode polarisée à tension constante. Dans le système que nous avons employé, le semi-conducteur est du silicium compensé au lithium et refroidi à la température de l'azote liquide.

Ce système de caractérisation permet donc une analyse chimique du matériau bombardé par les électrons. Il permet aussi d'évaluer les concentrations des éléments chimiques détectés.

- +** Les avantages de la caractérisation par Analyse Dispersive en Énergie sont :
  - la possibilité de réaliser une analyse chimique locale avec une résolution latérale qui correspond à la largeur de la sonde électronique,
  - la possibilité de réaliser des cartographies de composition chimique élément par élément. Par exemple, c'est un outil précieux pour caractériser des diffusions
- Les inconvénients de la caractérisation par Analyse Dispersive en Énergie sont les suivants :
  - C'est généralement une caractérisation destructive. Le bombardement électronique modifie généralement la structure du matériau analysé.
  - L'extension de la sonde électronique dans le matériau n'est pas aussi restreinte que celle du faisceau incident. Le diamètre typique de la zone d'interaction électron-matériau ou ( « poire » de diffusion ) est de l'ordre du micromètre. Cet effet limite



la résolution spatiale de l'analyse en surface et en profondeur.

- La mesure est très imprécise pour ce qui concerne les photons de faible énergie émis par certains éléments légers.

### Caractérisation par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires, (ou « Secondary Ion Mass Spectrometry » : SIMS) est une analyse chimique qui permet de remonter à la composition élémentaire-isotopique, ou moléculaire d'un matériau. Un appareillage de SIMS est d'abord constitué d'au moins une source ionique qui produit un faisceau d'ions primaires. Généralement, les équipements comprennent au moins deux sources d'ions : une source d'ions d'un élément électronégatif, généralement l'oxygène, et une source d'ions d'un élément électropositif, souvent Césium ou le Gallium. Les ions d'éléments électropositifs sont mieux adaptés à l'analyse de constituants électronégatifs, et réciproquement. Lorsque l'échantillon est bombardé par un faisceau ionique primaire, une partie de la matière est convertie en ions secondaires. Ces ions secondaires sont alors entraînés par un champ électrique vers un spectromètre de masse à déflexion électro-magnétique qui va les trier. A la sortie de chaque canal issu du déflecteur est disposé un détecteur dont le signal est intégré pour réaliser un compteur. Cette technique est très puissante au niveau de la détection de traces ou de l'évaluation de niveaux de dopage. Selon les éléments analysés et la matrice dans laquelle ils sont insérés, les seuils de détection peuvent se situer typiquement entre  $10^{12}$  et  $10^{16} \text{ atm.cm}^{-3}$  pour un appareillage maintenu en conditions optimales. Un dispositif complémentaire (érosion par des ions argon) réalise une gravure du matériau dans un cratère plus large que le cratère d'analyse, ce qui permet de réaliser des analyses en profondeur dans le matériau et d'obtenir des profils de concentration pour chaque isotope. Toutes les caractérisations SIMS pour cette thèse ont été effectuées avec une source d'ions primaires  $O_2^+$ , sur le site de l'INSA de Lyon, par l'équipe de Christiane Dubois au sein de Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL).

**+** Les avantages de la caractérisation par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire sont :

- la possibilité de caractériser l'échantillon en surface et dans le volume,
- la possibilité d'évaluer des concentrations élémentaires très faibles avec des seuils typiquement de  $10^{12}$  à  $10^{16} \text{ atm.cm}^{-3}$ .

**-** Les inconvénients de la caractérisation par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire sont les suivants :

- C'est une caractérisation destructive,
- Il est impératif de disposer d'étalons de référence quand on souhaite quantifier précisément la concentration d'un élément donné dans une matrice donnée. L'échantillon de référence doit comporter le même élément dans la même matrice que les échantillons à caractériser. Le plus souvent, il est réalisé par implantation ionique (à dose

connue) de l'élément visé dans un échantillon de matrice aussi pur que possible.

- On détermine des concentrations chimiques moyennes sur une surface d'environ  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>. Si plusieurs phases coexistent dans l'échantillon, il faut des mesures complémentaires par d'autres techniques pour les discriminer,
- Il existe des possibilités d'interférences entre éléments. Dans certains cas, les ions secondaires se combinent en agrégats ioniques (  $\text{BO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , etc ...), que l'on ne peut pas séparer des éléments des masses équivalentes. Il faut alors étudier toutes les combinaisons isotopiques possibles pour séparer les diverses contributions.

### 4.2.3 Caractérisations Thermiques

#### Caractérisation par Analyse Thermo-Gravimétrique

Nous avons utilisé cette technique dans le cadre de l'étude de l'évolution du matériau semi-conducteur à haute température. Elle consiste à mesurer la masse d'un échantillon et à analyser ses variations lors d'une montée en température contrôlée de cet échantillon. Les mesures sur nos échantillons ont été effectuées au LMI par Rodica Chiriac avec un appareillage « Mettler ». Ce système peut fonctionner jusqu'à 1600 °C sous vide primaire ou N<sub>2</sub>. Les caractérisations de nos échantillons ont été effectuées sous atmosphère N<sub>2</sub> en utilisant un creuset en platine d'un diamètre 1/4 de pouce (environ 6,35 mm) .

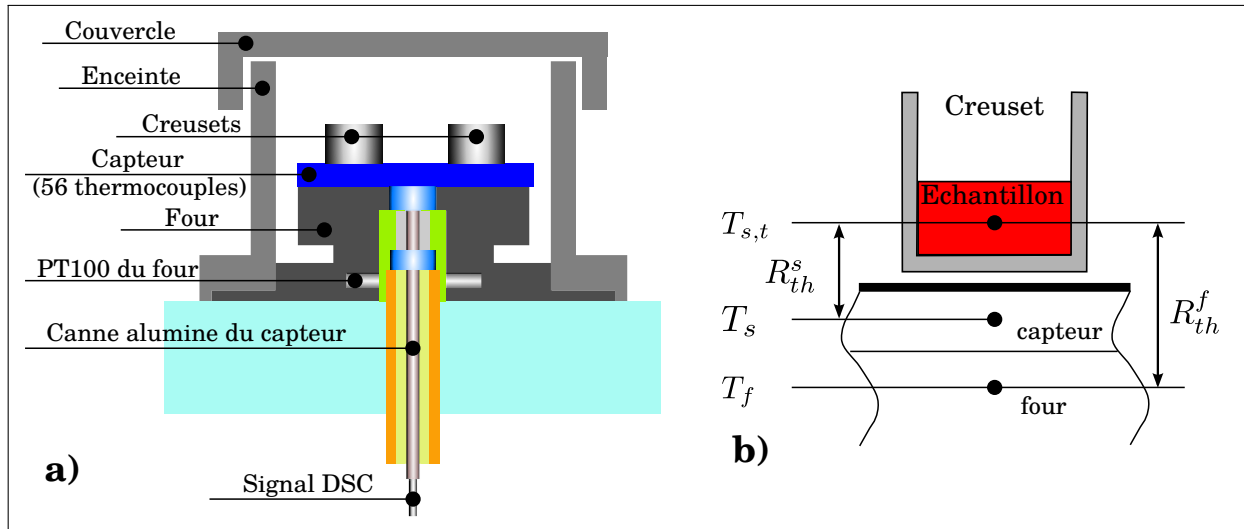
Deux modes de caractérisation ont été mis en oeuvre. Le premier correspond à une montée en température jusqu'à 1200 à raison de 10 °C/min. L'autre procède par paliers de 100°C. Nous montons en température à une vitesse de 20 °C/min jusqu'à avoir augmenté la température de 100 °C puis nous restons 20 min à cette température. Ce mode, bien que moins précis que le précédent, accentue les phénomènes de perte ou gain de masse.

- +** Les avantages de la caractérisation par Analyse Thermo-Gravimétrique sont :
  - la possibilité de caractériser la décomposition du matériau GaN par perte de masse,
  - une caractérisation possible à haute température (jusqu'à 1600 °C).
- Les inconvénients de la caractérisation par Analyse Thermo-Gravimétrique sont :
  - les limites intrinsèques de cette analyse macroscopique, a priori peu adaptée à l'observation de variations de faible ampleur correspondant au faible volume de matière dans nos échantillons,
  - le caractère généralement destructif de la montée à haute température de l'échantillon.

#### Caractérisation par Calorimétrie Différentielle à Balayage

La Calorimétrie Différentielle à Balayage ( ou « Differential Scanning Calorimetry » : DSC ) mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence lors de la montée en température à « vitesse » constante du système. Elle permet essentiellement de détecter et caractériser les transitions de phase dans le matériau. Il existe deux méthodes pour ce type de caractérisation. La première, que nous n'avons

pas utilisée, est dite « par compensation ». Dans ce cas, l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours indépendants possédant chacun son système de chauffage : le four « Analyse » et le four « Référence ». On pilote le chauffage du four de référence pour obtenir une montée en température régulière. En parallèle, on asservit le chauffage du four « Analyse » pour que sa température se maintienne aussi proche que possible de celle du four de référence. Le résultat brut de l'analyse est l'écart en énergie entre les deux dispositifs de chauffage. Il est paramétré en fonction de la température du four d'analyse.



**FIGURE 4.12 :** a) Schématisation d'un système de mesure DSC par flux de chaleur sans son système de refroidissement -b) Illustration des différentes températures et résistances thermiques dans un four DSC

L'autre méthode est dite « Méthode des flux de chaleur ». L'appareil utilisé pour notre travail est le « DSC1 » de « Mettler-Toledo ». Notre système de mesure est schématisé<sup>2</sup> sur la figure 4.12<sub>a</sub>. Contrairement à la méthode par compensation, le système ne comporte qu'un seul four et la température est régulée à partir de la mesure d'une sonde au platine de type « PT100 ». Les deux creusets (échantillon et référence) sont thermiquement isolés entre eux et disposés sur un capteur de température et on mesure la différence de température entre le creuset « Echantillon » et le creuset « Référence ».

Nous appellerons  $T_s$  la température mesurée sous l'échantillon,  $T_r$  la température sous la référence, et  $T_p$  la température mesurée dans le four. Supposons que nous appliquons une rampe de température  $T_p$  de la forme :

$$T_p(t) = T_0 + \beta.t \quad (4.18)$$

avec  $T_0$  la température initiale,  $\beta$  la vitesse de chauffe et  $t$  le temps écoulé depuis le démarrage du processus. A tout instant, les températures  $T_p$ ,  $T_r$  et  $T_s$  vont être différentes.

2. Recopié partiellement depuis la documentation technique de l'appareil

Conséquences de ces différences de température, des flux de chaleur vont circuler entre le four et les creusets et ces flux seront proportionnels aux différences des températures. Appelons  $\Phi_{OE}$  le flux de chaleur entre le four et l'échantillon et  $\Phi_{OR}$  celui entre le four et la référence. Appelons aussi ( $R_{th}^S$ ) la résistance thermique entre le four et l'échantillon et ( $R_{th}^r$ ) celle entre le four et la référence. Les flux sont reliés aux différences de température et aux résistances thermiques par les expressions :

$$\Phi_{OE} = \frac{T_s - T_p}{R_{th}^S} \quad (4.19)$$

$$\Phi_{OR} = \frac{T_r - T_p}{R_{th}^r} \quad (4.20)$$

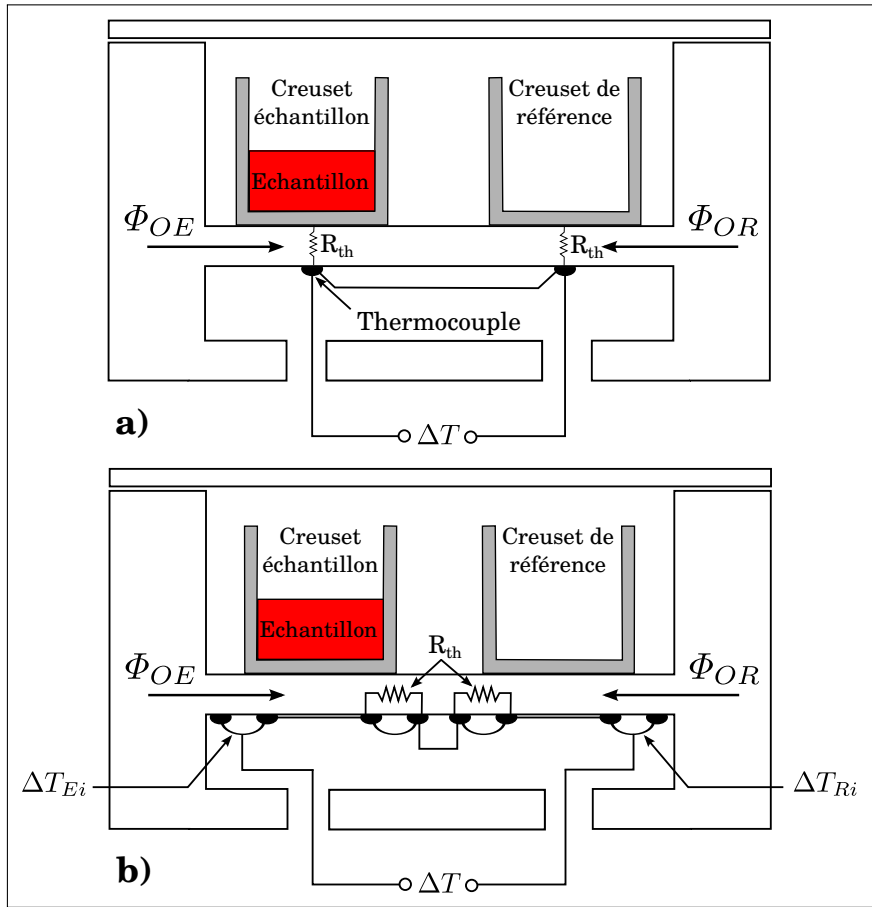
Les valeurs et températures correspondent à celles présentées sur la figure 4.12<sub>b</sub>. L'appareil est construit tout spécialement pour que les résistances thermiques ( $R_{th}^S$ ) et ( $R_{th}^r$ ) soient aussi proches que possible. Lorsqu'une transition de phase ou une réaction chimique se produit dans l'échantillon, une quantité de chaleur  $Q$  est générée ou absorbée par l'échantillon. Cette quantité de chaleur va être fournie ou absorbée par le four. Son transit vers le four va générer un flux de chaleur différentiel ( $\Delta\Phi_S$ ) positif ou négatif entre l'échantillon et le four. Ce flux va pouvoir être extrait à partir de la mesure de ( $T_s - T_p$ ). Si les deux résistances thermiques ( $R_{th}^S$ ) et ( $R_{th}^r$ ) sont bien identiques, alors le calcul du flux de chaleur est simple.

$$\Delta\Phi_S = \Phi_{OE} - \Phi_{OR} = \frac{T_s - T_r}{R_{th}^S} = \frac{\Delta T}{R_{th}^S} \quad (4.21)$$

La quantité de chaleur  $Q$  peut être calculée par intégration sur la durée du flux différentiel.

La figure 4.13 présente les différents types de capteur existant pour l'application de cette méthode de caractérisation. La figure 4.13<sub>a</sub> montre la configuration la plus simple possible comprenant deux thermocouples : un sous le creuset échantillon et un sous le creuset référence. Ces thermocouples sont généralement encapsulés dans une couche de céramique ou de verre pour éviter toute réaction avec les matériaux caractérisés. Les réalisations pratiques minimisent la résistance thermique entre échantillon et jonction du thermocouple. Cet arrangement simple de thermocouple présente néanmoins un inconvénient. Dans la pratique, il est difficile d'obtenir une symétrie thermique idéale de la cellule de mesure (tolérances de fabrication, appui du couvercle du four, position variable du creuset). Il n'est, par conséquent, pas possible d'éviter complètement les différences entre les résistances thermiques ( $R_{th}^S$ ) et ( $R_{th}^r$ ). La distance relativement importante entre l'échantillon et la référence au sein du four entraîne des différences de température gênantes entre les valeurs de  $T_p$ , qu'il est impossible de distinguer sans équivoque de celles

dues à la génération ou l'absorption de chaleur dans l'échantillon.



**FIGURE 4.13 :** a) *Système de mesure flux de chaleur classique* - b) *Système de mesure de flux de chaleur utilisé pour l'analyse de nos échantillons*

Notre équipement utilise des capteurs « FRS5 » beaucoup plus sophistiqués. Leur principe est schématisé sur la figure 4.13<sub>b</sub>. Les flux de chaleurs  $\Phi_{OE}$  et  $\Phi_{OR}$  sont mesurés localement au niveau de chaque creuset. Le capteur dispose de 14 paires de thermocouples par position de creuset branchés en série. Ces thermocouples sont disposés en étoile sous le creuset et en dehors du creuset. Chaque paire de thermocouple mesure une valeur  $\Delta T_{Ei}$  ou  $\Delta T_{Ri}$  correspondant à la différence entre la température sous le creuset et en dehors du creuset. Les thermocouples peuvent être considérés comme identiques étant donné que le capteur est fabriqué avec une méthode précise de lithographie. Dans ce cas, la différence de température entre le creuset échantillon et référence s'exprime de la manière suivante :

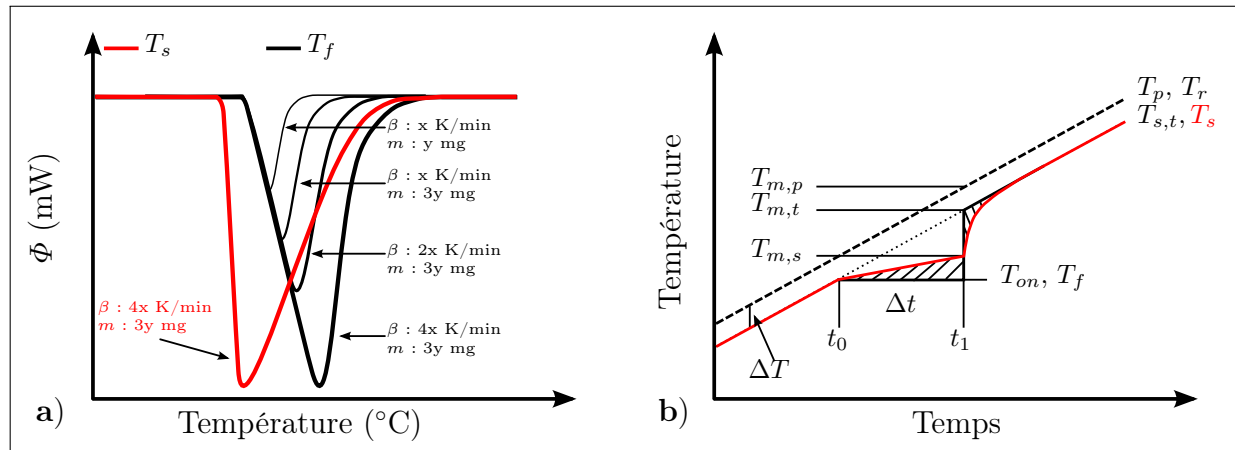
$$\Delta T = (1/14) \cdot \left( \sum_{i=1}^{14} \Delta T_{Ei} - \sum_{i=1}^{14} \Delta T_{Ri} \right) \quad (4.22)$$

et le flux de chaleur de l'échantillon vers le four s'écrit :

$$\Phi_S = \frac{1}{14 \cdot R_{th}} \left[ \sum_{i=1}^{14} \Delta T_{Ei} - \sum_{i=1}^{14} \Delta T_{Ri} \right] \quad (4.23)$$

## 4.2. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES ET INTERFACES

La précision de la mesure est grandement améliorée, tout d'abord car le moyennage sur plusieurs mesures réduit l'effet des fluctuations locales, et ensuite parce que la structure même du capteur et le choix de son procédé de fabrication diminuent les dispersions des valeurs de résistance thermique d'un capteur à un autre du même modèle.



**FIGURE 4.14 :** a) Exemple de pic lié à la fusion d'un métal pour différentes masses et vitesses de chauffe. Les pics sont représentés en fonction de la température du four ou de la température de l'échantillon - b) Représentation schématique des différentes températures pendant le processus de fusion.

Il existe plusieurs manières de représenter un thermogramme DSC. On peut présenter l'évolution du flux de chaleur issu de l'échantillon en fonction du temps, l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température du four, et enfin, l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température mesurée juste sous l'échantillon. Un exemple des deux dernières représentations est illustré sur la figure 4.14<sub>a</sub> pour différentes masses d'échantillon et vitesses de chauffe. Cet exemple montre l'obtention d'un pic endothermique lié à la fusion d'un métal. La figure 4.14<sub>b</sub> présente l'évolution des différentes températures du système lors de la fusion du matériau.

Si cet échantillon, de chaleur spécifique  $C_p$  et de masse  $m$  est chauffé dans des conditions idéales avec une rampe de température de four linéaire, conformément à l'équation 4.18, alors on atteint un régime stationnaire stable dans lequel la température de l'échantillon,  $T_s = T_{s,t}$ , suit la température du four avec un léger décalage, proportionnel à la fois à la capacité calorifique de l'échantillon et à  $\beta$ . Ce décalage est noté  $\Delta T$  sur la figure 4.14<sub>b</sub>. Si une transition de phase se produit alors que la température du four est égale à  $T_p$ , la température vraie de l'échantillon (notée  $T_{s,t}$ ) reste temporairement constante (courbe noire continue) alors que la température du four continue à augmenter linéairement (courbe noire discontinue). La différence entre les deux températures augmente donc continuellement tant que la transition de phase n'est pas complètement achevée.

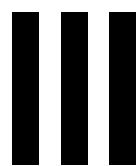
La température du pic,  $T_m$ , dépend des conditions de mesure (vitesse de chauffe, masse de l'échantillon, transfert de chaleur) et n'est pas une mesure directe des propriétés du

matériau. Afin de comparer cette valeur pour différents types de matériau, il est nécessaire de mesurer des échantillons de masses équivalentes, dans un même type de creuset et à la même vitesse de chauffe. La représentation du flux de chaleur de l'échantillon en fonction de la température mesurée de l'échantillon donnera des résultats plus proches de la réalité.

Un autre aspect à considérer est le volume du creuset. En effet, l'augmentation du volume du creuset entraîne par la même occasion l'augmentation de la résistance thermique. Le poids du creuset est également un élément important. Ainsi, si la masse du creuset devient moins négligeable devant la masse de l'échantillon alors la température du maximum du pic va augmenter. De meilleurs résultats seront observés pour des creusets en aluminium de 20  $\mu\text{L}$  car léger et de faible volume.

Toutes les caractérisations par DSC ont été effectuées sur une plage de température s'étendant entre 20 et 700 °C (limite supérieure de l'appareil), avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min. Ces caractérisations à hautes températures interdisent l'utilisation d'un creuset en aluminium dont la température de fusion serait inférieure à 700 °C. Nous avons donc utilisé un creuset en platine, a priori inerte vis à vis du GaN. Etant donné le très faible volume de matière dans lequel peuvent intervenir des réactions ou transitions de phase au sein de nos échantillons, nous avons opté pour le plus grand creuset possible : volume : 150  $\mu\text{L}$  , diamètre 1/4 de pouce. En effet, nos échantillons sont constitués en majorité de saphir a priori inerte et d'une faible quantité de matériaux « actifs » (quelques dizaines de nanomètres de métallisation sur quelques micromètres de GaN et de « buffer » III-N sur plusieurs centaines de micromètres de saphir). Tous nos échantillons ont donc été découpés en carrés de  $4,5 \times 4,5 \text{ mm}^2$  pour rentrer au plus juste dans le creuset. Pour éviter - ou en tous cas, pour limiter - une réaction possible entre nos échantillons et le dioxygène, l'encainte calorifique de l'appareil est balayée par un flux d'argon ou de diazote.

- +** Les avantages de la caractérisation par Calorimétrie Différentielle à Balayage sont :
  - possibilité de détecter les transitions de phase, jusqu'à 700 °C dans notre cas,
  - système plus sensible que l'analyse thermo-gravimétrique,
  - permet d'obtenir des signatures thermiques caractéristiques des transformations internes du matériau de l'échantillon.
- Les inconvénients de la caractérisation par Calorimétrie Différentielle à Balayage sont :
  - compte tenu de la très faible épaisseur des couches métal / semi-conducteur, les quantités de chaleur mises en jeu sont très faibles et certaines transitions de phase peuvent échapper à la détection,
  - la plage de température est limitée à 700 °C,
  - cette caractérisation est destructive.



## **Résultats et interprétations**





# Chapitre

# 5

## 5 Réalisation et caractérisation de contacts ohmiques à base d'empilements Ti/Al sur GaN

<b>5.1</b>	<b>Influence des paramètres de fabrication sur les propriétés électriques de contacts Al/Ti/n-GaN</b>	<b>121</b>
5.1.1	Influence du ratio Ti/Al et de la température de recuit sur les contacts réalisés sur n <sup>+</sup> -GaN	121
5.1.2	Recuit sous argon et à basses températures	127
5.1.3	Influence d'une gravure plasma du GaN avant métallisation	130
5.1.4	Conclusion	131
<b>5.2</b>	<b>Observations microscopiques et caractérisations physico-chimiques de structures AlTi/n-GaN</b>	<b>134</b>
5.2.1	Observation et microscopie en surface	134
5.2.2	Caractérisation des phases formées pendant le recuit par diffraction des rayons X	137
5.2.3	Etude par spectroscopie photoélectronique X de la composition des couches métalliques après recuit	145
5.2.4	Caractérisation de la cinétique de formation des phases d'aluminiure de titane par calorimétrie différentielle à balayage	148
5.2.5	Caractérisation de l'interface métal / semi-conducteur par Microscopie Electronique en Transmission	151
<b>5.3</b>	<b>Mise en évidence d'une augmentation du dopage effectif</b>	<b>159</b>
5.3.1	Evolution de la résistance spécifique de contact avec la température	159
5.3.2	Caractérisation de la diffusion du titane dans le nitrure de gallium par SIMS	165
	<b>Conclusion</b>	<b>169</b>

# Réalisation et caractérisation de contacts ohmiques à base d'empilements Ti/Al sur GaN



Comme nous l'avons déjà souligné, la première étape à maîtriser lors de la réalisation de composants électroniques est la réalisation de bons contacts ohmiques. Ceci est d'autant plus vrai pour des structures latérales ou pseudo-verticales dans lesquelles la surface des contacts est plus faible que pour des structures verticales. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la plupart des contacts ohmiques sur n-GaN sont fabriqués à partir de composés métalliques à base de Ti/Al déposés sur GaN mais que la nature des mécanismes conduisant au caractère ohmique des contacts est toujours l'objet de controverses.

Dans ce chapitre, nous analyserons dans un premier temps l'influence des paramètres de fabrication sur les propriétés électriques des contacts Al / Ti / n-GaN. Ensuite, nous tenterons d'établir des corrélations entre les résultats électriques obtenus et ceux issus de la batterie de caractérisations physico-chimiques réalisées au cours de notre travail. Enfin, nous nous intéresserons aux mécanismes possibles de conduction à travers le contact ohmique.

## 5.1 Influence des paramètres de fabrication sur les propriétés électriques de contacts Al/Ti/n-GaN

### 5.1.1 Influence du ratio Ti/Al et de la température de recuit sur les contacts réalisés sur n<sup>+</sup>-GaN

#### Recuit sous air

Ce titre peut paraître incongru compte tenu de l'extrême réactivité attendue du titane et de l'aluminium vis à vis de l'oxygène, qui plus est à haute température, mais il s'est effectivement avéré que nos premiers échantillons, les seuls dont nous disposions alors, ont été en fait recuits sous air comprimé à la suite d'une erreur de manipulation invraisemblable, indépendante de notre volonté, qui s'est déroulée en dehors de notre domaine d'intervention, et qui n'a été détectée que plusieurs mois après la réalisation des échantillons et après leur caractérisation électrique et physico-chimique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle erreur soit immédiatement détectable par l'oxydation totale de la phase métallique, or il n'en a rien été. On a bien observé une oxydation, mais limitée, que nous avons attribuée à une atmosphère très légèrement oxydante que l'on peut rencontrer dans de nombreux équipements de traitement thermique. Si l'oxydation est restée limitée c'est que le principal composé qui se forme lors de la montée en température a pour composition chimique approximative Al<sub>3</sub>Ti. Ce composé est très réfractaire et très résistant à l'oxydation, plus que nous ne l'aurions imaginé. Ainsi donc, une des originalités de nos travaux est d'avoir démontré, la faisabilité involontaire de contacts ohmiques sur GaN avec recuit sous air. Nous verrons que les résultats des

recuits sous air ne diffèrent pas significativement de ceux obtenus par recuit sous argon à la même température et sont, pour certains, en bon accord avec ceux publiés dans la littérature.

Une majorité des résultats présentés dans cette section sont issus d'une collaboration avec Olivier Ménard dans le cadre de son travail de thèse entre le LMP et STMicroelectronics Tours. Olivier a réalisé une partie des métallisations et des lithographies sur les échantillons. Les deux premiers paramètres que nous avons fait varier sont : le ratio Ti/Al et la température de recuit. Le tableau 5.1 présente les empilements métalliques étudiés. Nous notons que, pour faire évoluer le ratio Ti/Al, nous avons fixé l'épaisseur de Al à 200 nm et fait seulement varier l'épaisseur de la couche de Ti en contact avec GaN entre 20 à 150 nm. Ainsi, la teneur atomique des couches en Al varie de 60 à 95 %. Initialement, nous souhaitions recuire nos échantillons sous N<sub>2</sub> pendant une minute aux températures : 650, 750 et 850 °C.

Schéma de métallisation	Concentration en Al (%)
Al(200 nm)Ti(20 nm)/GaN	95
Al(200 nm)Ti(50 nm)/GaN	82
Al(200 nm)Ti(100 nm)/GaN	71
Al(200 nm)Ti(150 nm)/GaN	60

**TABLEAU 5.1 :** *Présentation des empilements métalliques étudiés pour l'élaboration de contacts ohmiques*

Les motifs de caractérisation électrique ont été réalisés à partir du jeu de masques « JEU 1 » déjà présenté (Cf. chapitre 3). Le faible diamètre des structures C-TLM (150 μm) a compliqué à la fois les mesures, à cause de la difficulté du positionnement des 4 pointes, et l'extraction des résultats, à cause de la non-linéarité de la caractéristique  $R = f(d_i)$ . Pour extraire les valeurs de résistance de contact et de résistance spécifique de contact, nous avons dû, nous baser sur des mesures effectuées sur les structures TLM linéaires. Ces motifs n'étant pas isolés, les valeurs de résistance et de résistance spécifique de contact sont systématiquement entachées d'erreurs liées à la perte du modèle de conduction  $1D$  à cause du passage du courant au delà de la hauteur ( $Z$ ) des motifs TLM.

Les figures 5.1<sub>a-e</sub> reportent les caractéristiques  $R = f(d_i)$  de l'ensemble des configurations étudiées. Les courbes continues correspondent aux droites obtenues après régression linéaire à partir des points expérimentaux de résistance totale en fonction de l'espacement entre les plots de mesure. Les valeurs de résistance mesurées sont représentées avec leurs barres d'erreurs à  $1\sigma$ . La figure 5.1<sub>f</sub> reporte les I-V entre deux plots distant de 24 μm de plusieurs empilements métalliques recuits à différentes températures.

Un contact est considéré ohmique quand la résistance entre deux plots de mesures est constante quel que soit le courant ou la tension de polarisation. Cette propriété se traduit

par le comportement linéaire de la caractéristique I-V. En premier lieu, nous observons, de façon tout à fait logique que, moins la caractéristique I-V est linéaire, plus les barres d'erreur sur les valeurs de résistance correspondantes sont importantes.

Tous les contacts avant recuit sont systématiquement non-ohmiques et non-redresseurs. Seul le cas de l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm)/n<sup>+</sup>-GaN, représentatif de l'ensemble des contacts avant recuit, est reporté sur les figures 5.1<sub>a,f</sub>. Un recuit à 650 °C entraîne une diminution importante de la résistance de contact pour l'ensemble des ratios Ti/Al étudiés. Le caractère ohmique de ces contacts est conservé pour toutes les températures de recuit.

L'empilement Al(200 nm)Ti(150 nm) ne devient ohmique qu'après un recuit à 850 °C. Pour des températures inférieures, le contact est non-ohmique et non-redresseur. La figure 5.1<sub>e</sub>, reporte 4 caractéristiques  $R = f(d_i)$  d'un même échantillon (Al(200 nm)Ti(150 nm) recuit à 850 °C). Nous observons une disparité, en termes de résistance d'un motif TLM à l'autre. En réalité, ces écarts n'entraînent qu'une variation relativement modérée de la valeur extraite pour la résistance spécifique de contact ( $1,1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $1,8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), minime devant l'incertitude liée à la technique de régression.

La figure 5.2 présente l'évolution de la résistance spécifique de contact en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur de titane, reliée de manière bijective au ratio Ti/Al. Nous observons, dans un premier temps, que les deux paramètres : température de recuit et ratio Ti/Al, influencent la valeur de résistance spécifique de contact. Prenons dans un premier temps la variable « température ». Dans le cas d'une épaisseur de titane de 20 nm, la plus faible valeur de résistance spécifique de contact est obtenue pour une température de recuit de 650 °C. Elle augmente ensuite à 750 °C et reste constante jusqu'à 850 °C. Pour 50 nm de titane, la résistance spécifique est constante entre 650 °C et 750 °C puis diminue à 850 °C. La résistance spécifique de contact est également constante de 650 °C à 750 °C pour une épaisseur de titane de 100 nm puis augmente pour 850 °C. Le cas de l'épaisseur de 150 nm de titane est décrit dans le paragraphe précédent.

En regardant la figure 5.2<sub>b</sub>, nous remarquons que la variation du ratio Ti/Al influence de manière significative la résistance spécifique de contact, bien plus que la température. Hormis le cas où l'épaisseur de titane est de 150 nm, pour une épaisseur de Ti donnée, les valeurs de résistance spécifique de contact restent du même ordre de grandeur (dans un rapport maximum de 1 à 3), quelle que soit la température de recuit. Ainsi, pour une épaisseur de 20 nm de Ti les valeurs de résistance spécifique évoluent de  $4,3 \cdot 10^{-4}$  à  $1,1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Pour l'épaisseur 50 nm, les valeurs varient entre  $7,1 \cdot 10^{-6}$  et  $2,1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Enfin, pour 100 nm de titane la résistance spécifique évolue entre  $2,9 \cdot 10^{-5}$  et  $5,1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Pour la réalisation d'un composant pour l'électronique de puissance, nous avons vu (Cf. Chapitre 2) que l'on peut considérer que la résistance spécifique de contact doit être inférieure à  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . En observant la figure 5.2<sub>b</sub>, nous remarquons que ce critère est

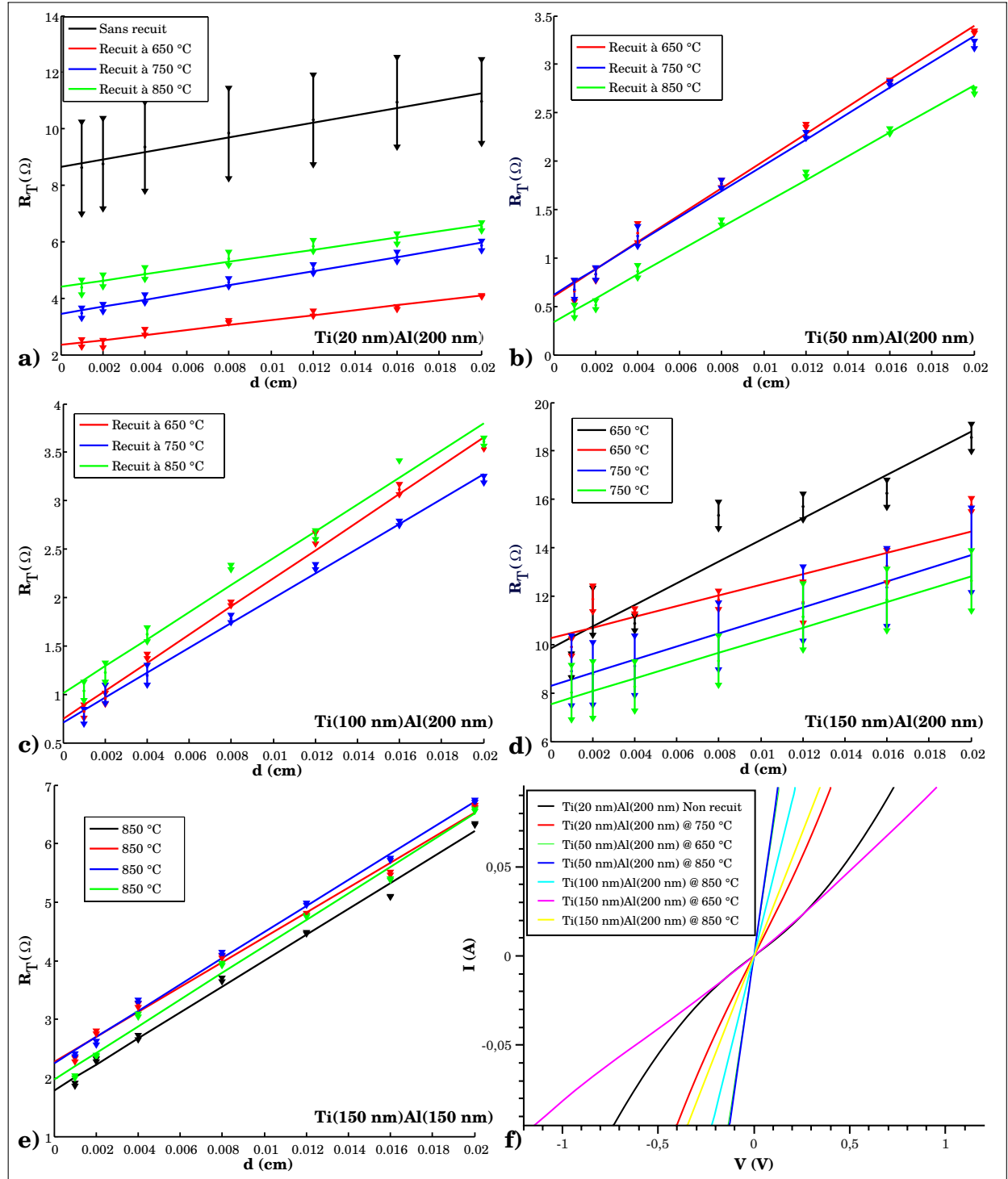


FIGURE 5.1 : Caractéristiques  $R = f(d_i)$ , à différentes températures de recuit, des empilements a) Ti(20 nm)Al(200 nm) - b) Ti(50 nm)Al(200 nm) - c) Ti(100 nm)Al(200 nm) - d) et e) Ti(150 nm)Al(200 nm). Les courbes continues correspondent à la régressions linéaires des caractéristiques  $R = f(d_i)$  mesurées. Les valeurs de résistance totale mesurées sont représentées avec leurs barres d'erreur à  $1\sigma$ . f) I-V à  $d_i = 24 \mu\text{m}$  de plusieurs empilements recuits à différentes températures

respecté pour les empilements Al(200 nm)Ti(50 nm) et Al(200 nm)Ti(100 nm), et ce pour l'ensemble des températures de recuit étudiées. De même, la résistance spécifique n'évolue que très peu, à la fois avec la température, de 650 °C à 750 °C, et en fonction du

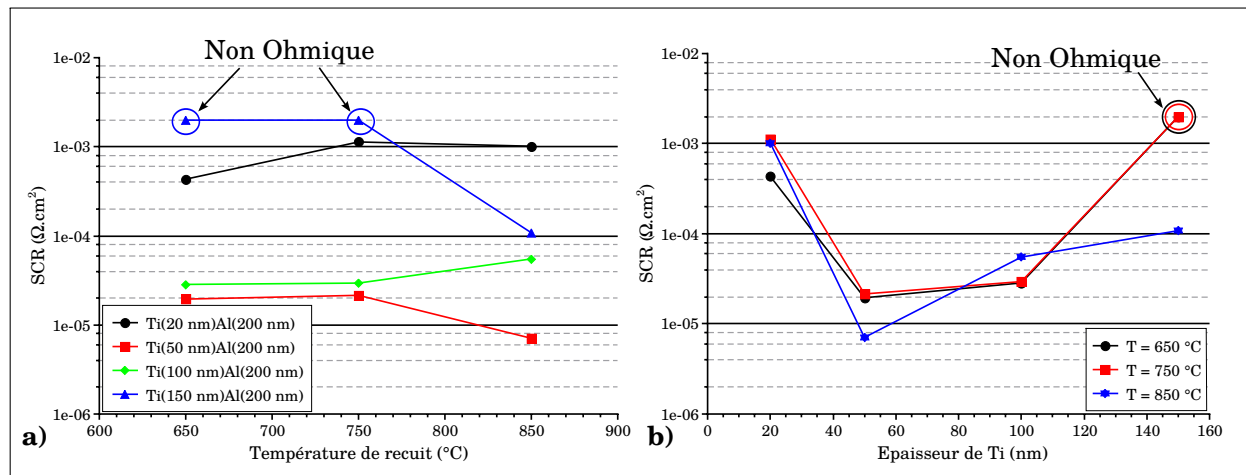


FIGURE 5.2 : Evolution de la résistance spécifique de contact a) en fonction de la température de recuit - b) en fonction de l'épaisseur de Ti pour une épaisseur d'aluminium de 200 nm

ratio Ti/Al, de 50 à 100 nm de titane, toujours pour 200 nm d'aluminium. Nous mettons donc en évidence l'existence d'une fenêtre de température et de ratio assez importante dans laquelle la résistance spécifique de contact est quasi-constante. Les valeurs que nous avons obtenues sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature, notamment par Kwak *et al*[73].

Par souci de transparence, il est important de noter que les échantillons recuits à 850 °C ont dû être « grattés » avec les pointes de mesures avant de pouvoir être caractérisés. Il a fallu éliminer localement la couche isolante liée à l'oxydation de surface.

Avant même de commencer toute caractérisation physico-chimique, nous pouvons d'ores et déjà émettre l'hypothèse d'une très forte réactivité entre le titane et l'aluminium, et ce, avant la température de fusion de l'aluminium. Du point de vue de l'analyse métallurgique, la température de 650 °C retenue pour ces premiers échantillons a été mal choisie. Elle est, en effet, en dessous mais trop proche de la température de fusion de l'aluminium. La fusion de l'aluminium peut masquer l'existence d'une réaction entre le titane et l'aluminium dans cette plage de température.

### Recuit sous N<sub>2</sub>

Afin de comparer les résultats précédents avec des résultats issus d'échantillons ayant subi un recuit « normal » sous azote, nous avons réalisé des copies aussi fidèles que possible de certains des échantillons et leur avons appliqué le même processus de réalisation des motifs de test, à l'exception de l'atmosphère de recuit. Les épaisseurs 20 et 100 nm de titane ont été conservées mais l'épaisseur de 50 nm de titane a été remplacée par 70 nm. Le fait d'augmenter cette épaisseur nous permet à la fois de vérifier l'existence d'un domaine de résistance spécifique de contact quasi-constante entre 50 et 100 nm de Ti,



mais également d'obtenir un point respectant le rapport de concentration  $[Al] = 3 \times [Ti]$ . En effet, nous avons vu dans la section 2.2 que la phase  $Al_3Ti$  est considérée comme responsable des propriétés réfractaires du contact et peut être aussi de ses propriétés électriques. Le domaine de température a également été élargi de 400 à 1000 °C par pas de 200 °C. Les échantillons ont été réalisés avec le jeu de masques « JEU 2 » et les caractéristiques I-V ont été relevées sur les motifs C-TLM(c) (Cf. tableau 3.5).

La figure 5.3 présente l'évolution de la résistance spécifique de contact en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur de titane des échantillons recuits sous  $N_2$ . Les valeurs de résistance spécifique de contact ont été saturées à  $1.10^{-2} \Omega.cm^2$  quand le contact est non-ohmique. La première information qui ressort est que tous les contacts recuits à 400 °C sous  $N_2$  pendant 1 min sont non-ohmiques. Ceci tend à laisser supposer que la phase en contact avec GaN est probablement toujours le titane, même si on ne peut écarter, à partir de mesures électriques, que le titane et l'aluminium aient pu commencer à réagir.

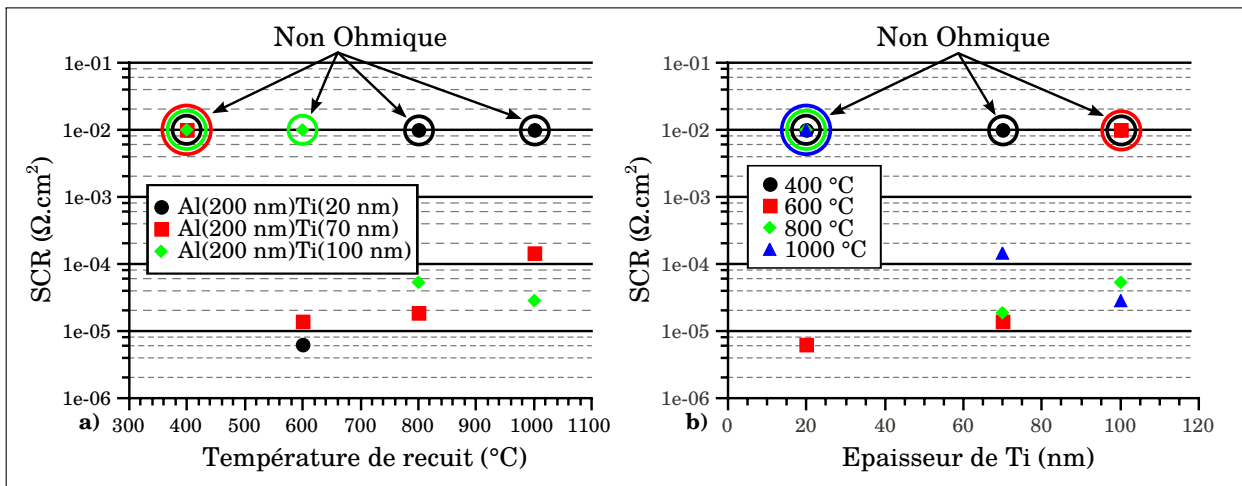


FIGURE 5.3 : Evolution de la résistance spécifique de contact a) en fonction de la température de recuit - b) en fonction de l'épaisseur de Ti pour des empilements  $Al(200 nm)Ti(x nm)/n^+-GaN$  recuits sous  $N_2$

Pour les échantillons recuits à 600 °C et 800 °C, nous observons quelques différences par rapport à ceux recuits sous air. Premièrement, pour une épaisseur de titane de 20 nm et une température de recuit de 600 °C, la résistance spécifique de contact est de  $6,4.10^{-6} \Omega.cm^2$  ce qui représente le meilleur cas reporté jusqu'à maintenant. Si nous comparons cette valeur à celle obtenue pour un recuit sous air à 650 °C, nous observons une diminution de deux ordres de grandeur environ. De plus, à partir de 800 °C, le contact perd son caractère ohmique ainsi qu'à 1000 °C. De toute évidence, l'atmosphère de recuit joue un rôle important dans cette configuration. De plus, la valeur de résistance spécifique de contact correspond à celles reportées dans la littérature pour un métal de barrière en aluminium non recuit[67].

Les valeurs reportées pour l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) concordent avec celles obtenues pour l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit sous air et sont de l'ordre de  $1-2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  quand recuit entre 600 et 800 °C. A 1000 °C nous observons une augmentation de la résistance spécifique de contact à  $2,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , soit d'environ un ordre de grandeur.

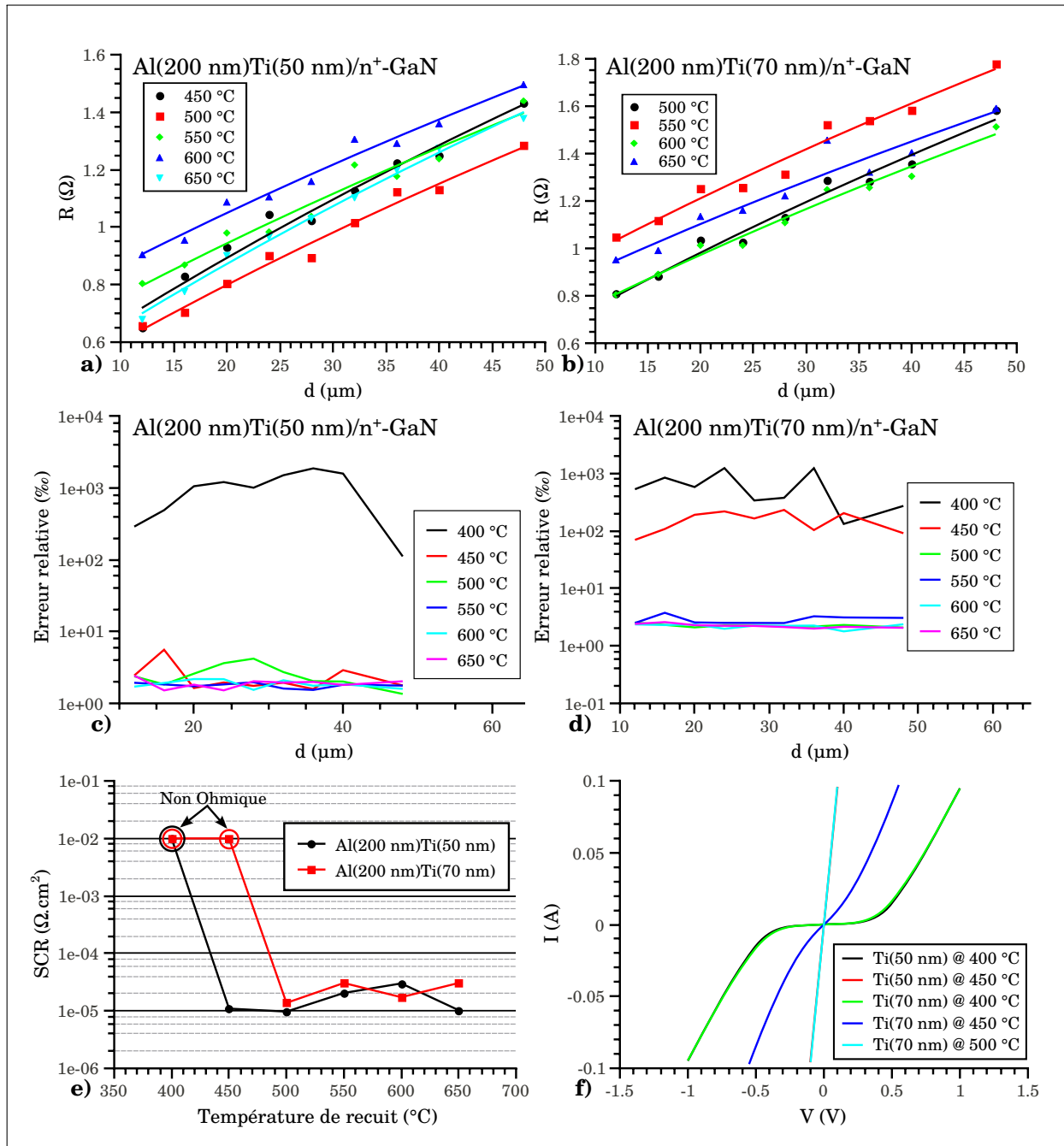
Dans le cas d'une épaisseur de titane de 100 nm, le contact n'est pas ohmique quand recuit à 600 °C. Nous observons ainsi une différence importante par rapport au même empilement recuit sous air à 650 °C. Malgré tout, nous ne pouvons pas discriminer entre l'influence de la composition de l'atmosphère et celle de la température de recuit. Le contact devient ohmique pour une température de recuit de 800 °C avec une résistance spécifique de contact de  $5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  et diminue à une valeur de  $3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour 1000°C. Compte tenu des incertitudes liées à la méthode de régression et de la technique elle-même ( $1 - 2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  nous pouvons considérer que l'évolution de la résistance spécifique de contact est assez faible entre 800 et 1000 °C.

### 5.1.2 Recuit sous argon et à basses températures

A partir des résultats obtenus dans la section 5.1.1, nous avons décidé d'étudier dans un second temps l'influence du recuit à basse température sur les propriétés électriques des empilements Al(200 nm)Ti(50 nm)/n<sup>+</sup>-GaN et Al(200 nm)Ti(70 nm)/n<sup>+</sup>-GaN. La gamme de température était de 400 à 650 °C par pas de 50 °C et les échantillons ont été recuits sous atmosphère inerte (Ar) pendant 3 minutes.

Les motifs de test ont été réalisés avec le jeu de masques « JEU 2 » et les caractérisations I-V ont été effectués sur les motifs C-TLM(c) (Cf. tableau 3.5). Les figures 5.4<sub>a,b</sub> représentent les caractéristiques  $R = f(d_i)$  des empilements Al(200 nm)Ti(50 nm)/n<sup>+</sup>-GaN et Al(200 nm)Ti(70 nm)/n<sup>+</sup>-GaN recuits à différentes températures. Seule les caractéristiques des contacts considérés comme ohmiques ont été reportées sur ces figures. Les figures 5.4<sub>c,d</sub> représentent l'évolution de l'écart entre la valeur de résistivité spécifique extraite pour cette distance et la moyenne des valeurs de la résistance de contact, pour les deux empilements étudiés à chaque température de recuit, en fonction de la distance entre le plot central et le plan de masse. Cet écart ou cette « erreur » relative correspond aussi au rapport entre l'écart type des valeurs mesurées pour la résistance et la valeur moyenne de cette résistance. Pour l'épaisseur de titane de 50 nm, l'erreur relative est de l'ordre du ‰ pour la totalité des cas sauf pour la température de recuit de 400 °C où l'erreur atteint 2000 ‰. Dans le cas où l'épaisseur de titane est de 70 nm, nous observons les mêmes comportements sauf pour l'échantillon recuit à 450 °C. Dans cette configuration l'erreur maximum est de 400 ‰.

La figure 5.4<sub>f</sub>, présente les caractéristiques I-V du motif coaxial avec séparation an-



**FIGURE 5.4 :** Caractéristiques  $R = f(d_i)$  à différentes températures de recuit des empilements a)  $Al(200\text{ nm})Ti(50\text{ nm})$  - b)  $Al(200\text{ nm})Ti(70\text{ nm})$ . Les courbes continues correspondent à la simulation des caractéristiques  $R = f(d_i)$ . Evolution de l'erreur relative à la moyenne de la valeur de la résistance en fonction de la distance entre le plot circulaire et le plan de masse c)  $Al(200\text{ nm})Ti(50\text{ nm})$  - d)  $Al(200\text{ nm})Ti(70\text{ nm})$ . e) Evolution de la résistance spécifique de contact en fonction de la température de recuit - f) caractéristique I-V pour  $d_i = 24\ \mu\text{m}$  de plusieurs empilements recuits à différentes températures

nulaire de  $24\ \mu\text{m}$  ou « Motif  $24\ \mu\text{m}$  », pour plusieurs échantillons représentatifs. Nous pouvons constater que les caractéristiques des deux échantillons recuits à  $400\ \text{°C}$  ne présentent pas une allure linéaire et se superposent. L'aspect de cette caractéristique est celui qui correspond à 2 diodes Schottky tête-bêche réalisées sur un semi-conducteur très dopé.

A cette température assez basse, nous pouvons supposer soit que le titane est toujours en contact le nitrure de gallium, soit qu'il s'est formé une nouvelle phase métallique à barrière assez haute sur GaN de type N. L'allure des caractéristiques I-V à cette température est en bonne cohérence avec les dispersions importantes mentionnées précédemment.

L'allure de la caractéristique I-V correspondant à l'échantillon Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 450 °C n'est toujours pas linéaire, bien que le courant à travers le contact soit plus élevé pour une tension donnée. Ceci indique un changement au niveau du contact Schottky, attribuable à un abaissement de la barrière effective, donc à une modification de la phase métallique et / ou à une augmentation du niveau de dopage dans le semi-conducteur à proximité de cette phase. A priori, une modification de la phase métallique pourrait provenir soit d'une réaction entre le titane et le nitrure de gallium soit d'une réaction entre le titane et l'aluminium. On peut aussi imaginer une diffusion de titane dans le GaN. Si le titane joue un rôle de donneur dans GaN, alors, on peut s'attendre à une augmentation locale du niveau de dopage effectif de type N. La caractéristique courant-tension commence à devenir linéaire pour un recuit à 500 °C sur Al(200 nm)Ti(70 nm) et dès 450 °C pour l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm). Par ailleurs, nous notons que les I-V de ces deux échantillons se superposent. Nous pouvons alors supposer que la phase en contact avec le GaN doit être la même dans les deux cas. Il serait étonnant que la diffusion du titane, éventuellement jouant le rôle d'un donneur dans GaN, conduise à un comportement I-V exactement similaire pour les deux échantillons différents recuits différemment, alors qu'il est tout à fait concevable que l'on obtienne la même nouvelle phase métallique en contact avec le GaN avec la même hauteur de barrière sur GaN.

La figure 5.4<sub>e</sub> représente l'évolution de la résistance spécifique de contact en fonction de la température de recuit. Les points correspondant aux contacts non ohmiques ont été à nouveau arbitrairement saturés à 0,01  $\Omega.cm^2$ . Nous pouvons voir qu'à partir du moment où le contact est ohmique, la résistance spécifique de contact se situe dans la plage entre  $1.10^{-5}$  et  $3.10^{-5}$   $\Omega.cm^2$  quelque soit l'empilement métallique considéré. La fluctuation de la résistance spécifique calculée de contact reste dans le domaine d'incertitude lié à la technique de régression. Nous sommes en mesure de conclure que, dans les plages de température et de ratio Ti/Al étudiées dans cette partie, la résistance spécifique de contact est approximativement constante. De ce fait, il est fort probable que la phase en contact avec le nitrure de gallium soit la même pour l'ensemble des conditions expérimentales étudiées. Nous tenterons, dans la section suivante, de corrélérer l'ensemble de ces résultats électriques avec des caractérisations physico-chimiques.

### 5.1.3 Influence d'une gravure plasma du GaN avant métallisation

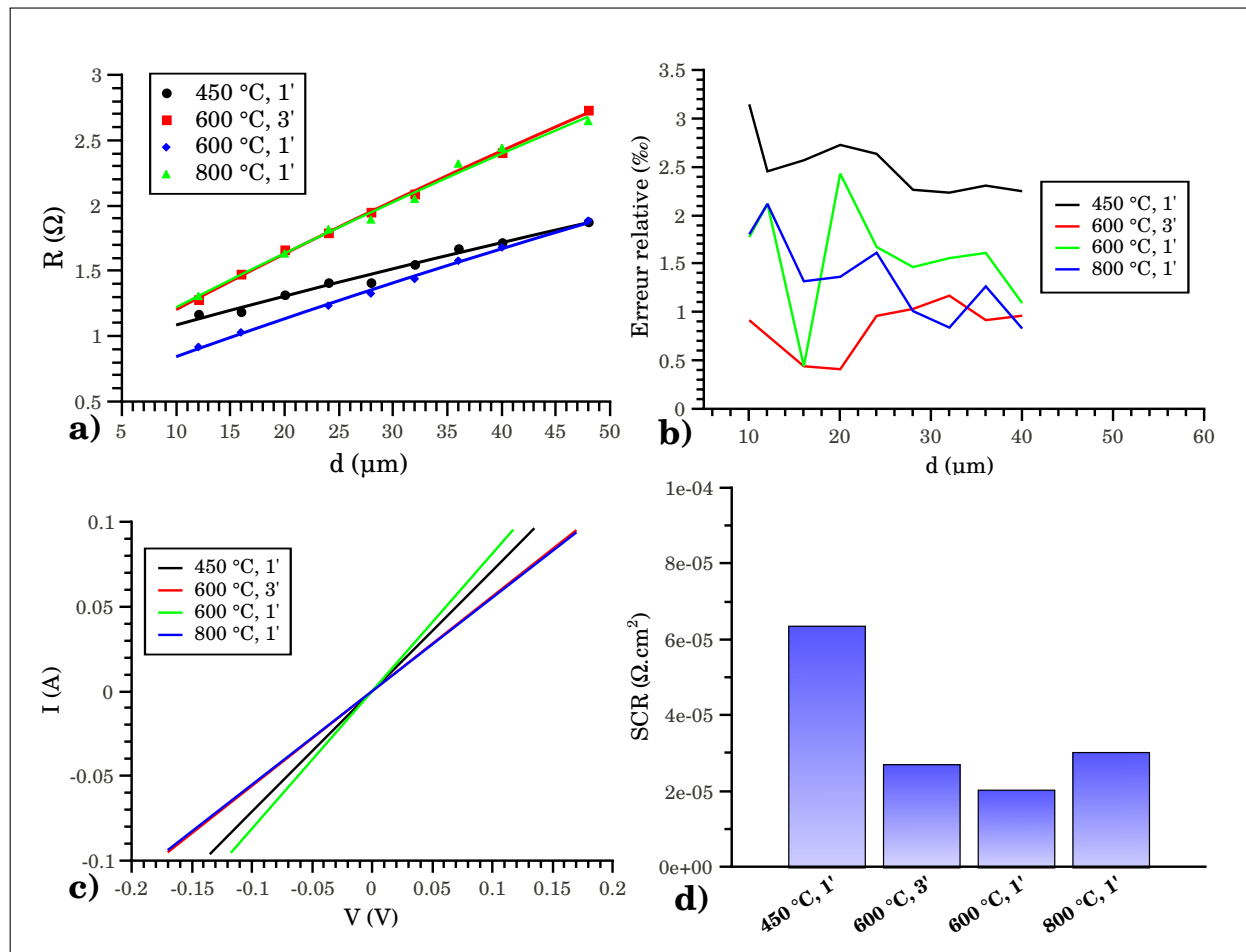
Jusqu'ici, nos études ont été réalisées sur des plaquettes  $n^+$ -GaN non gravées. Nous avons décrit, dans la section 3.2.3, l'état de surface du nitrure de gallium après gravure plasma et observé qu'une densité importante d'émergences de défauts est révélée suite à la gravure. Dans cette partie, nous nous proposons d'évaluer l'influence de ces défauts sur les propriétés électriques du contact ohmique. L'état de surface avant dépôt des couches métalliques est celui illustré sur la figure 3.4 et l'empilement étudié est Al(200 nm)Ti(70 nm), configuration avec laquelle ont été obtenus certains des meilleurs résultats électriques sur surface non-gravée. Les échantillons ont été recuits sous argon dans un four RTA aux températures et durées inscrites dans le tableau 5.2. Les échantillons ont été produits à partir des masques « JEU 1 » et les motifs caractérisés sont les C-TLM(c) (Cf. tableau 3.5).

Température de recuit	Temps de recuit
450°C	1 min
600°C	1 min
600°C	3 min
800°C	1 min

**TABLEAU 5.2 :** Conditions de recuit de l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm)/ $n^+$ -GaN pour l'étude de l'influence des défauts révélés par la gravure plasma sur les propriétés électriques du contact

La figure 5.5<sub>c</sub> montre les caractéristiques I-V du motif « 24  $\mu m$  » pour l'ensemble des configurations analysées dans cette partie de l'étude. Nous notons que toutes les caractéristiques sont linéaires, et observons à partir de la figure 5.5<sub>b</sub> que la dispersion relative sur la résistance est faible (de l'ordre du ‰) comme dans les cas développés dans la section 5.1.2. Les caractéristiques  $R = f(d_i)$  sont représentées sur la figure 5.5<sub>a</sub>. En comparant cette figure avec la 5.4<sub>a</sub>, nous observons que les valeurs absolues de résistance peuvent passer du simple au double. Néanmoins, les valeurs de résistance spécifique de contact (Cf. figure 5.5) sont du même ordre de grandeur ( $2 \cdot 10^{-5}$  à  $3 \cdot 10^{-5}$ ) que les échantillons réalisés sur  $n^+$ -GaN non gravé. Ces variations de résistance totale peuvent être expliquées par une gravure inhomogène de la couche de GaN. En effet, une variation de l'épaisseur de la couche  $N^+$  génère des fluctuations de sa résistance carrée.

Nous notons malgré tout une différence majeure entre le contact réalisé sur GaN gravé et non gravé. En effet, l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 450 °C pendant une minute est ohmique sur un échantillon gravé tandis qu'il ne l'est pas quand il est recuit pendant trois minutes à la même température sur substrat non gravé. Nous pouvons donc conclure que, d'un point de vue électrique, la révélation de défauts par la gravure plasma



**FIGURE 5.5 :** a) Caractéristiques  $R = f(d_i)$  pour les différentes conditions de recuit de l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm). Les courbes continues correspondent à la simulation des caractéristiques  $R = f(d_i)$ . b) Evolution de l'écart relatif à la moyenne de la valeur de la résistance, en fonction de la distance entre le plot circulaire et le plan de masse. c) Caractéristique I-V à  $d_i = 24 \mu\text{m}$  pour les cas étudiés. d) Evolution de la résistance spécifique de contact en fonction des conditions de recuit

du matériau n-GaN ne dégrade pas les propriétés électriques du contact, voire même les améliore quand il s'agit d'un recuit à basse température.

Il se peut que l'amélioration observée de certains contacts puisse être attribuée à des zones de contact entre la phase métallique et des faces d'orientations cristallographiques différentes du GaN, rendues accessibles sur les flancs des cratères des zones révélées, autour des émergences de défauts.

### 5.1.4 Conclusion

Les mesures électriques sur nos échantillons ont montré que des contacts ohmiques à propriétés électriques intéressantes sont obtenus pour de nombreuses combinaisons de conditions de réalisation des contacts. Néanmoins, pour la réalisation de structure de type « diode Schottky complète », avec contact ohmique et contact Schottky, nous avons

décidé d'utiliser les empilements Al(200 nm)Ti(50 nm) et Al(200 nm)Ti(70 nm) recuits entre 600 et 650 °C. En effet, les meilleurs résultats ont été obtenus dans ces configurations pour lesquelles les températures de recuit peuvent être modérées. De plus, d'éventuelles fluctuations du ratio Ti/Al et/ou de la température de recuit autour de ces valeurs cibles ne semblent pas devoir entraîner de changements significatifs au niveau des propriétés électriques des contacts.

Nos mesures ont également mis en évidence la très forte affinité chimique entre titane et aluminium pour former des phases très réfractaires. En effet, même sous atmosphère très oxydante, nous avons pu constater qu'il est possible de réaliser des contacts ohmiques dont les propriétés électriques s'approchent de celles obtenues pour des échantillons recuits sous atmosphère Ar ou N<sub>2</sub>.

Enfin, les résultats obtenus semblent transposables sur une surface dégradée par une gravure ICP par plasma chloré. Les valeurs de résistance spécifique de contact sont comparables à celles obtenues sur une surface épitaxiale non gravée.

L'ensemble des résultats électriques sont reportés dans les tableaux 5.3 et 5.4

Configurations métalliques	Conditions de recuit	$\rho_C$ ( $\Omega.cm^2$ )
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Ar - 400°C - 3 min	Non ohmique
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Ar - 450°C - 3 min	$1, 1.10^{-5}$
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Ar - 500°C - 3 min	$9, 7.10^{-6}$
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Ar - 550°C - 3 min	$2, 1.10^{-5}$
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Ar - 600°C - 3 min	$3.10^{-5}$
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Ar - 650°C - 3 min	$1.10^{-5}$
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 400°C - 3 min	Non ohmique
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 450°C - 3 min	Non ohmique
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 500°C - 3 min	$1, 3.10^{-5}$
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 550°C - 3 min	$3.10^{-5}$
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 600°C - 3 min	$1, 7.10^{-5}$
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 650°C - 3 min	$3, 1.10^{-5}$
Ti(Ti(70 nm)Al(200 nm))	Ar - 450°C - 1 min	$6, 5.10^{-5}$
TTi(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 600°C - 3 min	$2, 7^{-5}$
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 600°C - 1 min	$2.10^{-5}$
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Ar - 800°C - 3 min	$3.10^{-5}$

**TABLEAU 5.3 :** *Tableau reprenant les valeurs de résistance spécifique de contact des échantillons recuits sous Ar*

5.1. INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE FABRICATION SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE CONTACTS AL/TI/N-GAN

Configurations métalliques	Conditions de recuit	$\rho_C (\Omega.cm^2)$
Ti(20 nm)Al(200 nm)	Non recuit	Non ohmique
Ti(20 nm)Al(200 nm)	Air - 650 °C - 1 min	4, $3.10^{-4}$
Ti(20 nm)Al(200 nm)	Air - 750 °C - 1 min	1, $3.10^{-3}$
Ti(20 nm)Al(200 nm)	Air - 850 °C - 1 min	$1.10^{-3}$
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Non recuit	Non ohmique
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Air - 650 °C - 1 min	$2.10^{-5}$
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Air - 750 °C - 1 min	2, $2.10^{-5}$
Ti(50 nm)Al(200 nm)	Air - 850 °C - 1 min	7, $1.10^{-6}$
Ti(100 nm)Al(200 nm)	Non recuit	Non ohmique
Ti(100 nm)Al(200 nm)	Air - 650 °C - 1 min	2, $9.10^{-5}$
Ti(100 nm)Al(200 nm)	Air - 750 °C - 1 min	$3.10^{-5}$
Ti(100 nm)Al(200 nm)	Air - 850 °C - 1 min	5, $5.10^{-5}$
Ti(150 nm)Al(200 nm)	Non recuit	Non ohmique
Ti(150 nm)Al(200 nm)	Air - 650 °C - 1 min	Non ohmique
Ti(150 nm)Al(200 nm)	Air - 750 °C - 1 min	Non ohmique
Ti(150 nm)Al(200 nm)	Air - 850 °C - 1 min	1, $1.10^{-4}$
Ti(20 nm)Al(200 nm)	Non recuit	Non ohmique
Ti(20 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 400 °C - 1 min	Non ohmique
Ti(20 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 600 °C - 1 min	6, $4.10^{-6}$
Ti(20 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 800 °C - 1 min	Non ohmique
Ti(20 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 1000 °C - 1 min	Non ohmique
Ti(70 nm)Al(200 nm)	Non recuit	Non ohmique
Ti(70 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 400 °C - 1 min	Non ohmique
Ti(70 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 600 °C - 1 min	1, $3.10^{-5}$
Ti(70 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 800 °C - 1 min	1, $8.10^{-5}$
Ti(70 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 1000 °C - 1 min	1, $4.10^{-4}$
Ti(100 nm)Al(200 nm)	Non recuit	Non ohmique
Ti(100 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 400 °C - 1 min	Non ohmique
Ti(100 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 600 °C - 1 min	Non ohmique
Ti(100 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 800 °C - 1 min	5, $3.10^{-5}$
Ti(100 nm)Al(200 nm)	N <sub>2</sub> - 1000 °C - 1 min	2, $8.10^{-5}$

TABLEAU 5.4 : Tableau reprenant les valeurs de résistance spécifique de contact des échantillons recuits sous air ou sous N<sub>2</sub>



## 5.2 Observations microscopiques et caractérisations physico-chimiques de structures AlTi/n-GaN

Nous avons vu dans la section précédente que le ratio Ti/Al est l'un des paramètres les plus influents pour l'élaboration d'un bon contact ohmique. D'un point de vue métallurgique, il va sans dire que les phases en contact avec le GaN et composant la couche métallique diffèrent en fonction des conditions et paramètres de fabrication. Dans ce qui suit, nous proposons d'analyser physiquement et chimiquement les échantillons réalisés en utilisant différents jeux de conditions de process, et de corrélérer les résultats de ces observations et analyses avec les caractéristiques électriques.

### 5.2.1 Observation et microscopie en surface

Dans un premier temps, nous avons observé la surface de nos échantillons par microscopie optique. La figure 5.6 et la figure 5.7 montrent les images de contacts avec différentes valeurs du ratio Ti/Al recuits sous air et sous N<sub>2</sub>. Pour l'empilement Al(200 nm)Ti(100 nm), nous notons que la morphologie de surface n'évolue pas entre 600 °C et 850 °C. Par contre, à 1000 °C, l'aspect de la surface change et on voit apparaître différentes phases. Pour cet empilement, l'atmosphère de recuit ne change pas la morphologie de surface.

L'aspect de l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm), recuit sous air, ne semble pas évoluer jusqu'à 750 °C mais il change à 850 °C. Ce changement de morphologie est compatible avec une oxydation de la couche. En effet, nous avons reporté dans la section 5.1.1 que, pour caractériser cet échantillon, nous avons dû le « gratter » avec les pointes de mesures.

Ce changement de morphologie n'est pas observé pour l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 800 °C sous N<sub>2</sub>. Seul le recuit à 1000 °C sous N<sub>2</sub> fait varier l'apparence de la surface qui est identique à celle obtenue avec l'empilement Al(200 nm)Ti(100 nm) traité à la même température.

Par contre, l'évolution de la morphologie de l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm) est beaucoup plus spectaculaire. Dès 650 °C, l'apparence change laissant apparaître 2 types de phases bien distinctes. Que ce soit sous air ou sous N<sub>2</sub>, nous observons l'apparition de grains puis l'augmentation de leur taille (gris sur la figure 5.6 et roses sur la figure 5.7) lorsque la température est accrue. Tout conduit à penser que nous nous trouvons alors dans le cas d'une réaction de type « Mûrissement d'Ostwald » ou « Ostwald ripening » au cours de laquelle les petits grains coalescent pour en former de plus gros, processus qui conduit à une minimisation de l'énergie de surface. A plus haute température, la taille des grains cesse d'augmenter vers 850 °C et diminue quand l'échantillon est recuit à 1000 °C. A cette température, la surface est encore plus dégradée. Elle est oxydée, ce qui semble être le résultat d'un certain caractère oxydant de l'atmosphère du four, lié à une étanchéité

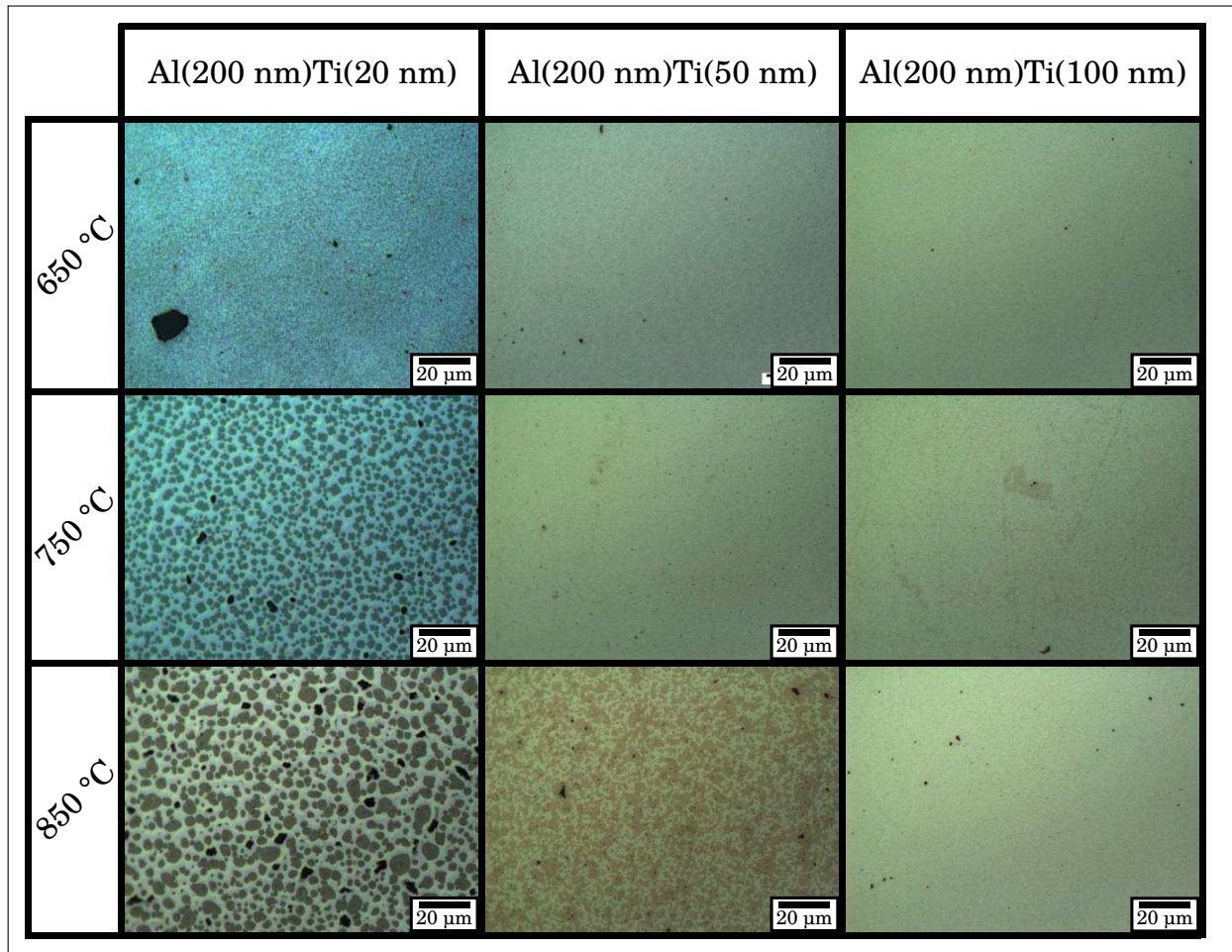


FIGURE 5.6 : Observation au microscope optique d'échantillons Al/Ti/GaN après recuit sous air

imparfaite. Les phases formées paraissent différentes de celles obtenues pour des recuits à plus basse température.

La principale différence entre les échantillons recuits sous air et ceux recuits sous  $N_2$  est qu'il semble rester des gouttelettes d'Aluminium en surface pour un recuit sous  $N_2$ , ce qui indique que la totalité de l'Aluminium n'a pas réagi. Pour le cas des échantillons recuits sous air, nous observons également des points noirs, probablement des trous, que nous ne remarquons pas sur les échantillons recuits sous  $N_2$ .

La figure 5.8 montre la topographie de la surface, obtenue par AFM, sur des empilements Al(200 nm)Ti(20 nm) et Al(200 nm)Ti(50 nm) recuits sous air. La rugosité<sup>1</sup> de l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm) est beaucoup plus importante que pour l'autre empilement. Dans les deux cas, cette rugosité augmente de manière considérable avec la température de recuit. Pour l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm), elle augmente de 25,37 nm pour 650 °C à 53,74 nm pour 850 °C, tandis que, dans le cas Al(200 nm)Ti(50 nm), elle varie de 8,37 nm pour 650 °C à 22,20 nm pour 850 °C. En comparaison, la rugosité

1. La mesure de rugosité a été effectuée à partir de «scan» de  $90 \mu m \times 90 \mu m$

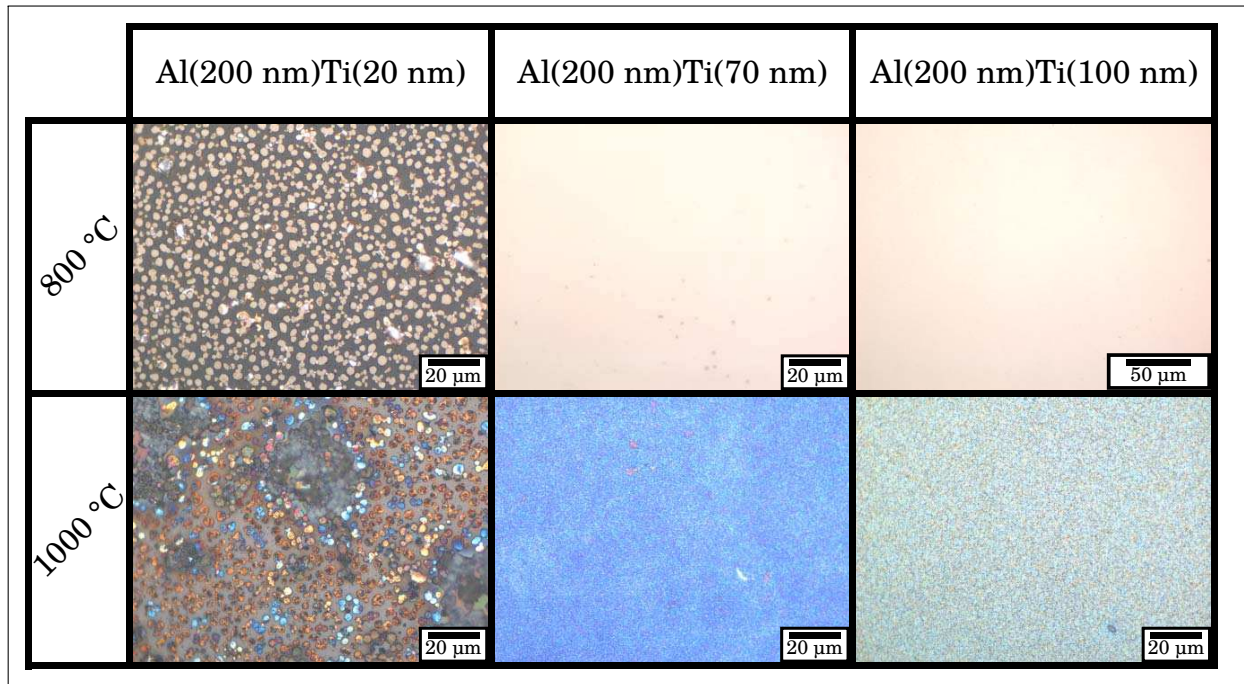


FIGURE 5.7 : Observation au microscope optique des échantillons Al/Ti/GaN après recuit sous  $N_2$

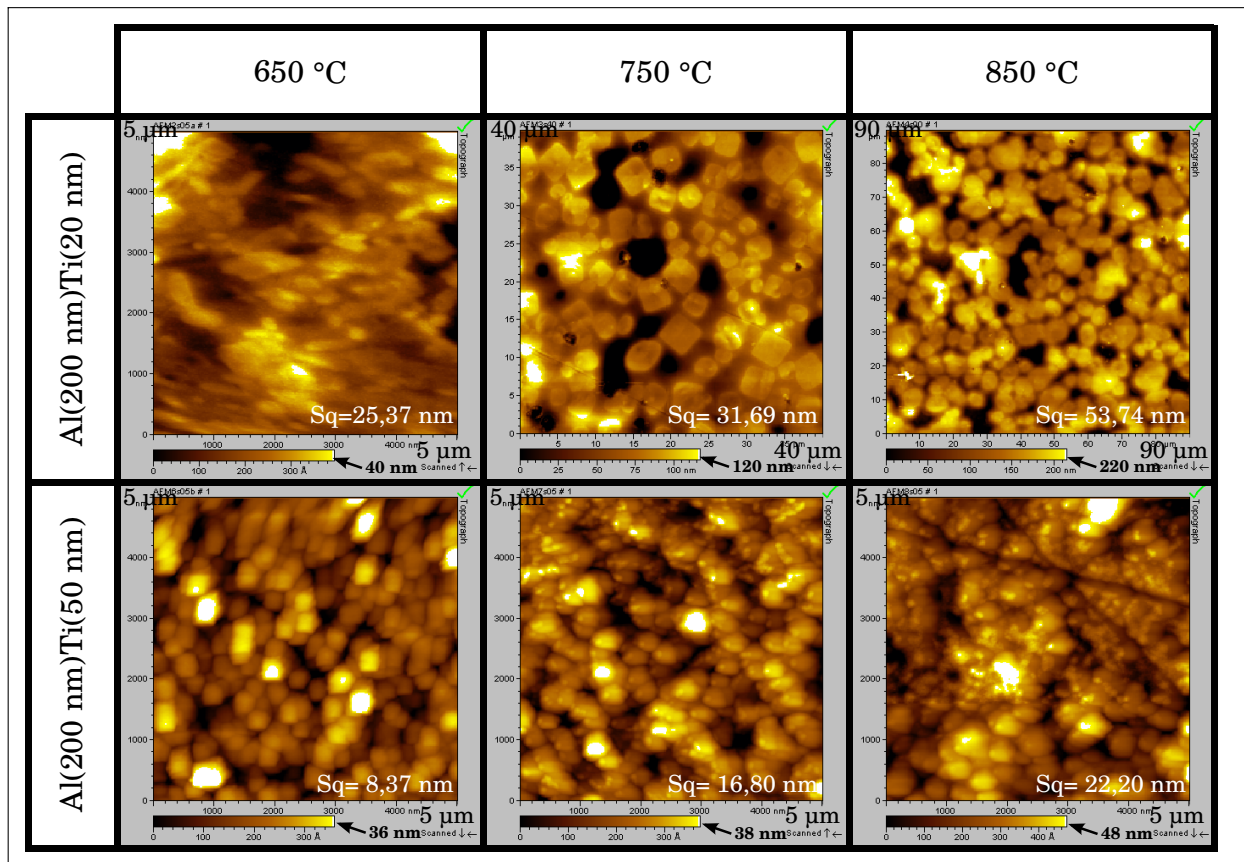


FIGURE 5.8 : Observation au microscope à force atomique des échantillons Al/Ti/GaN après recuit sous air

avant recuit pour les deux empilements est de l'ordre de 3-5 nm. Ces mesures concordent

avec les observations au microscope optique.

Pour l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm), nous retrouvons en AFM les grains observés en microscopie optique et leur agrandissement avec l'élévation de la température de recuit. Nous observons également qu'en plus de l'élargissement, la hauteur de ces grains augmente également. En comparant les images AFM et de microscopie optique, nous confirmons que les points noirs correspondent bien à des trous, compte tenu de la différence d'altitude entre l'intérieur des zones noires et leurs zones périphériques. En microscopie optique, les grains obtenus à 650 °C étaient difficiles à observer. En AFM, nous notons qu'à cette température la forme des grains correspond à un rapport longueur / largeur beaucoup plus important que pour les échantillons recuits à plus haute température.

D'un point de vue général, nous pouvons à nouveau insister sur la très forte réactivité entre Ti et Al. En effet, la formation d'une phase très stable entre Ti et Al est la seule explication que nous pouvons mettre en avant pour expliquer la faible différence de morphologie de surface entre des échantillons recuits sous air comprimé ou sous N<sub>2</sub>. L'étape suivante de notre étude a consisté à tenter de déterminer la nature des phases formées pendant le recuit et à essayer d'identifier les mécanismes réactionnels en jeu.

### 5.2.2 Caractérisation des phases formées pendant le recuit par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes en mode  $\theta/2\theta$  des empilements Al(200 nm)Ti(x nm) recuits sous air et N<sub>2</sub> sont respectivement reportés sur les figures 5.9 et 5.10. Sur chacun d'eux, la totalité du spectre ainsi que la plus grande partie des familles de plans détectées sont représentées. L'ordonnée du spectre total correspond à représentation en échelle « racine »<sup>2</sup>. Sur le spectre réduit, l'ordonnée est en échelle logarithmique pour mieux mettre en évidence les faibles intensités. Seules les phases formées durant le recuit sont reportées sur ces figures. Les autres pics sont tous liés au substrat et correspondent au GaN et au saphir, comme on peut le voir sur l'exemple de diffractogramme complet présenté en figure 4.11. Les empilements caractérisés sont reportés dans le tableau 5.5. Le tableau 5.6 est une synthèse des phases détectées par diffraction des rayons X et de leurs propriétés structurales.

Commençons par l'étude des échantillons recuits sous air et l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm). Avant recuit, nous détectons bien les deux phases Ti et Al. Les orientations sont toutes données dans le formalisme des indices de Miller quadratiques (hkl). Nous détectons les orientations parallèles aux plans (001) du titane et (111) de l'aluminium. Après recuit à 650 °C, nous relevons deux orientations de la phase Al<sub>3</sub>Ti : (103) et (001). La présence des deux familles de raies diffractées, correspondant aux raies  $k\alpha_1$  et

---

2. l'ordonnée est la racine carrée du nombre de coups détecté

Recuit sous air		Recuit sous N <sub>2</sub>	
N°	Configuration	N°	Configuration
1	Al(200 nm)Ti(20 nm)	4	Al(200 nm)Ti(20 nm)
2	Al(200 nm)Ti(50 nm)	5	Al(200 nm)Ti(70 nm)
3	Al(200 nm)Ti(100 nm)	6	Al(200 nm)Ti(100 nm)

TABLEAU 5.5 : Présentation des échantillons analysés par diffraction de rayons X

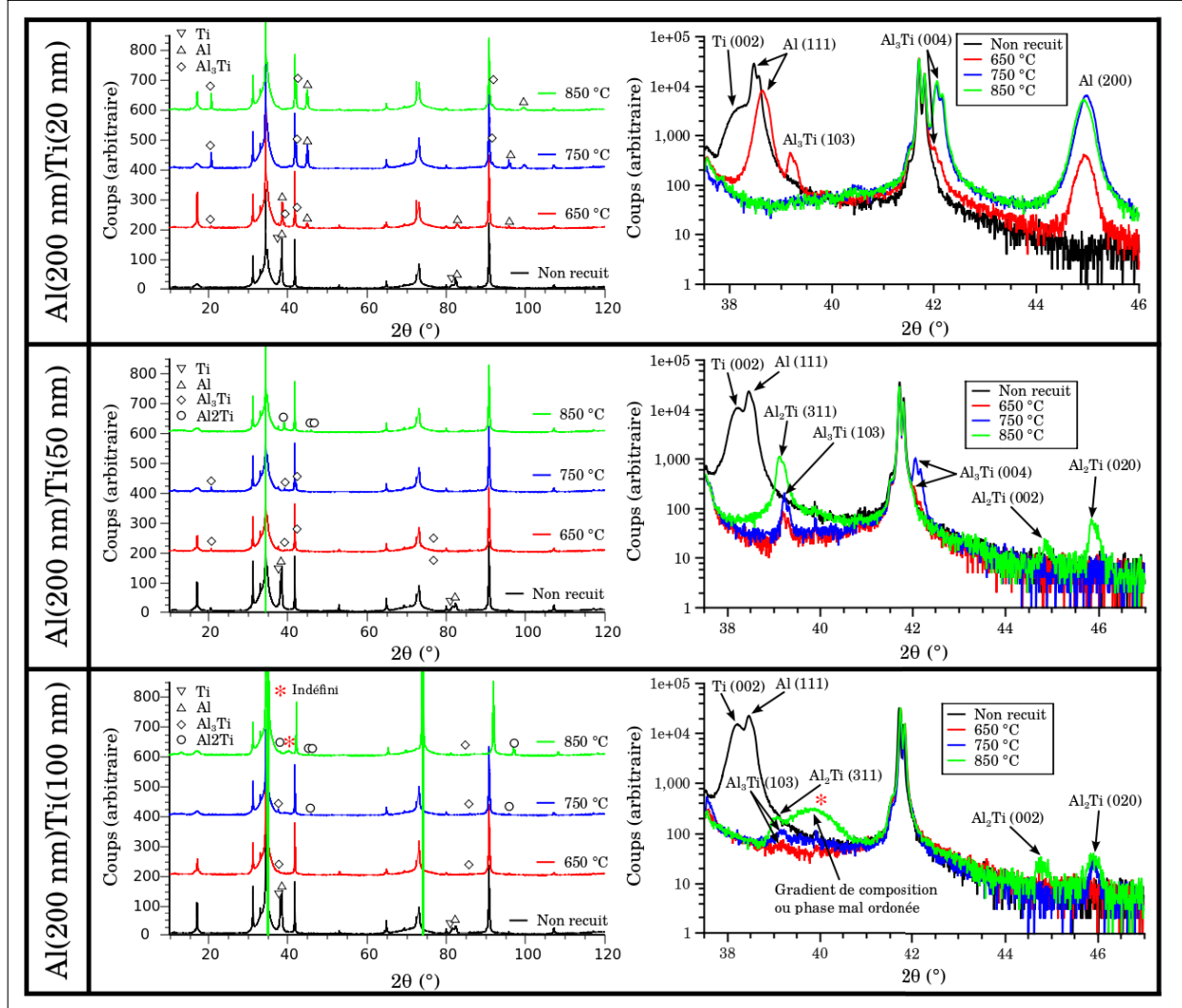


FIGURE 5.9 : Diffractogrammes des empilements AlTi/n<sup>+</sup>-GaN recuits sous air

$k\alpha_2$  du cuivre, montre que les phases diffractantes Al<sub>3</sub>Ti sont bien ordonnées. Nous détectons deux orientations de la phase d'aluminium : une nouvelle orientation qui est parallèle au plan (100), et celle détectée avant recuit (111) mais décalée vers les hauts angles. Le fait que le pic soit assez large et que nous ne détectons pas la raie issue de la raie  $k\alpha_2$  du cuivre montre que les phases Al sont moins ordonnées que les phases Al<sub>3</sub>Ti. A 750 °C, pour la phase Al, le pic (111) disparaît mais un pic (100) apparaît. Pour la phase Al<sub>3</sub>Ti, c'est le pic (103) qui disparaît au profit d'un pic (001). Les phases détectées pour une température de recuit de 850 °C sont identiques à celles déterminées à 750 °C et les inten-

sités des pics sont également comparables. Essayons d'interpréter ces premiers résultats. Vraisemblablement, pour ce ratio Ti/Al, le titane et l'aluminium réagissent pour former la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  dès 650 °C alors qu'une recristallisation affecte une partie de l'excédent d'aluminium dont l'orientation cristallographique se modifie. En comparant les intensités des pics de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  aux différentes températures, nous pouvons supposer que l'ensemble du titane a déjà réagi à 650 °C, premièrement car nous ne détectons plus le pic associé au titane non combiné, et aussi parce que la diminution de l'intensité d'un pic relatif à une orientation de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est compensée par l'augmentation de l'intensité du pic associé à une autre orientation. La phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  semble plutôt se ré-orienter que croître.

En augmentant l'épaisseur de titane à 50 nm, l'intensité du pic Ti (002) est logiquement plus importante que dans le cas précédent (20 nm). En augmentant la température de recuit, nous formons également la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  selon les deux orientations reportées dans le cas Ti (20 nm). Néanmoins, nous notons que l'orientation (113) est plus présente dans cette nouvelle configuration. L'intensité des pics correspondant aux orientations (103) et (004) de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  augmente avec la température entre 650 et 750 °C. A 850 °C, les deux pics de la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  disparaissent et différentes orientations de la phase  $\text{Al}_2\text{Ti}$  ((311), (002) et (020)) apparaissent. Globalement, nous sommes dans une configuration riche en aluminium où, d'après le diagramme de phase binaire Ti-Al à pression atmosphérique (Cf. Figure 2.12), nous ne devrions retrouver de manière ultime que les phases Al et  $\text{Al}_3\text{Ti}$  lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la formation de la phase  $\text{Al}_2\text{Ti}$  à 850 °C. En premier lieu, l'aluminium est assez volatil à haute température. Une partie de l'aluminium peut donc s'évaporer, enrichissant le système en titane. L'autre hypothèse est que la réaction de l'aluminium avec le dioxygène génère  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ce qui diminue la quantité d'aluminium disponible pour réagir avec le titane. La teneur en titane effective dans le système Ti/Al susceptible de réagir augmente. Nous avons reporté dans la section 5.1.1 que ce type d'échantillon avait dû être « gratté » avec les pointes de mesure pour pouvoir être caractérisé électriquement, ce qui montre bien la formation d'un oxyde isolant en surface de la phase métallique. Bien que ces deux hypothèses soit tout à fait plausibles, il semblerait que la deuxième explique mieux l'ensemble des phénomènes observés.

Les diffractogrammes de l'empilement Al(200 nm)Ti(100 nm) recuit sous air mettent en évidence les mêmes phases que dans le cas précédent, à savoir  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_2\text{Ti}$ . A 650 et 750 °C, l'orientation (103) de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est détectée, mais pas l'orientation (004).  $\text{Al}_2\text{Ti}$  commence à apparaître sous l'orientation (020) à 750 °C. Ainsi, à cette température et pour ce rapport Ti/Al, nous respectons l'évolution prévisible à partir du diagramme de phase Ti-Al, selon laquelle les deux phases  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_2\text{Ti}$  devraient coexister à l'exception de toute autre. Lorsque nous augmentons la température de recuit à 850 °C, la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  disparaît complètement et les 3 orientations de la phase  $\text{Al}_2\text{Ti}$  apparaissent. Nous

observons également un pic très large :  $39 < 2\theta < 41^\circ$ . Cette forte largeur de pic peut être expliquée par un gradient de composition et/ou la présence de phase(s) mal ordonnée(s). L'ensemble des éléments disponibles sur le système complexe (Ga-N-Ti-Al) ne fait apparaître comme phases stables diffractant dans ce domaine angulaire que des composés de la famille  $Ti_xAl_yN_z$ . Ainsi, les positions des pics (103) de  $Ti_2AlN$ , (105) de  $Ti_3Al_2N_2$ , et (042) de  $Ti_3AlN$  sont prédites respectivement à des angles  $2\theta$  de  $40,022^\circ$ ,  $39,918^\circ$  et  $39,737^\circ$ . Aucune réaction entre le matériau GaN et les couches métalliques Ti-Al n'a été publiée à ce jour et nous n'avons rencontré aucun élément qui nous obligerait à supposer l'existence de telles réactions pour expliquer nos résultats expérimentaux. Bien entendu, à ce stade nous ne pouvons pas exclure l'existence possible d'une couche très mince ( $< 10$  nm) de quelques nanomètres d'une nouvelle phase, résultant d'une réaction de ce type, non-délectable par notre diffractomètre.

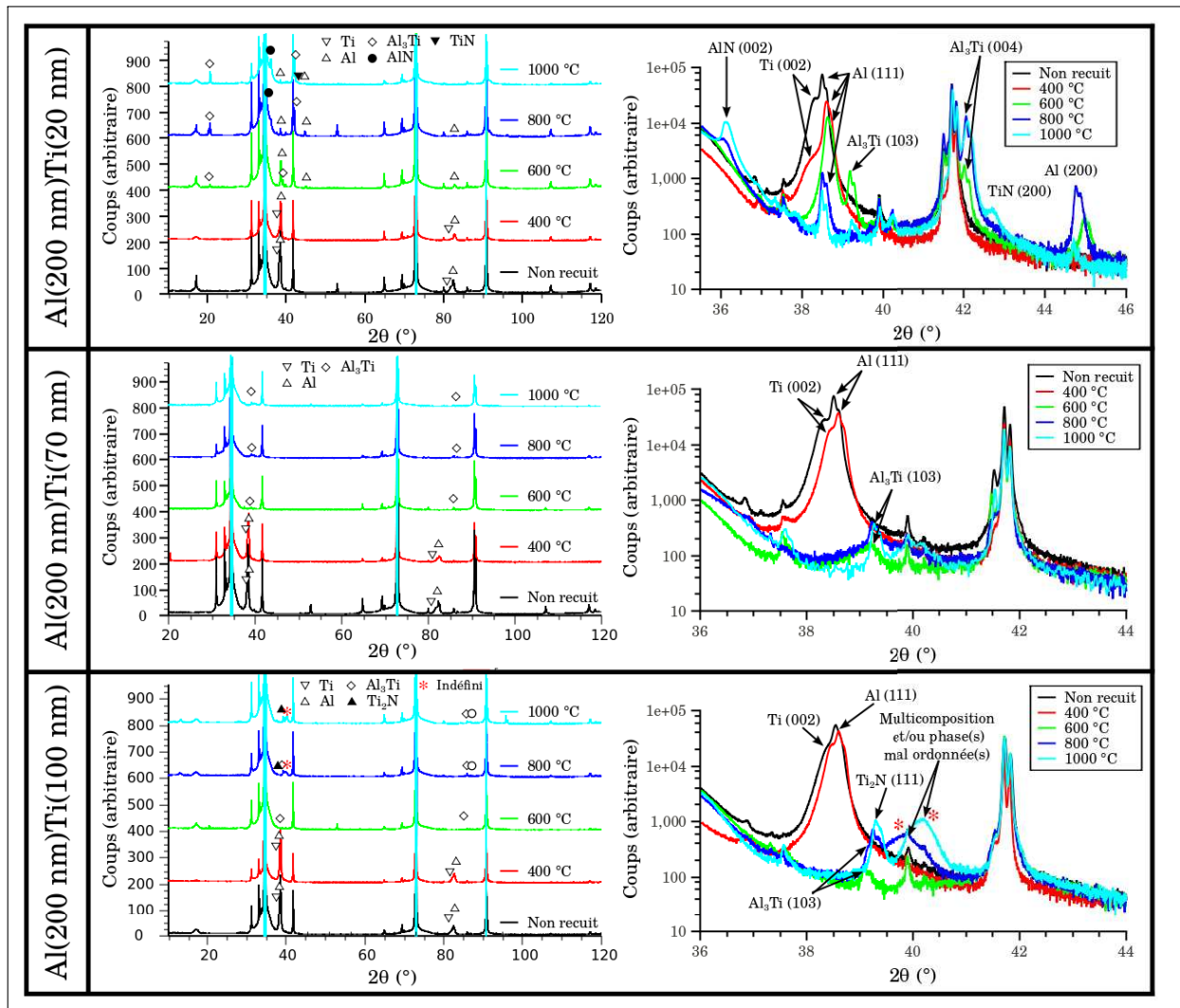


FIGURE 5.10 : Diffractogrammes des empilements  $AlTi/n^+$ -GaN recuits sous  $N_2$

La figure 5.10 reporte les diffractogrammes des échantillons recuits sous  $N_2$ . Ils correspondent à plusieurs valeurs du rapport Ti/Al. La plage de température explorée pour

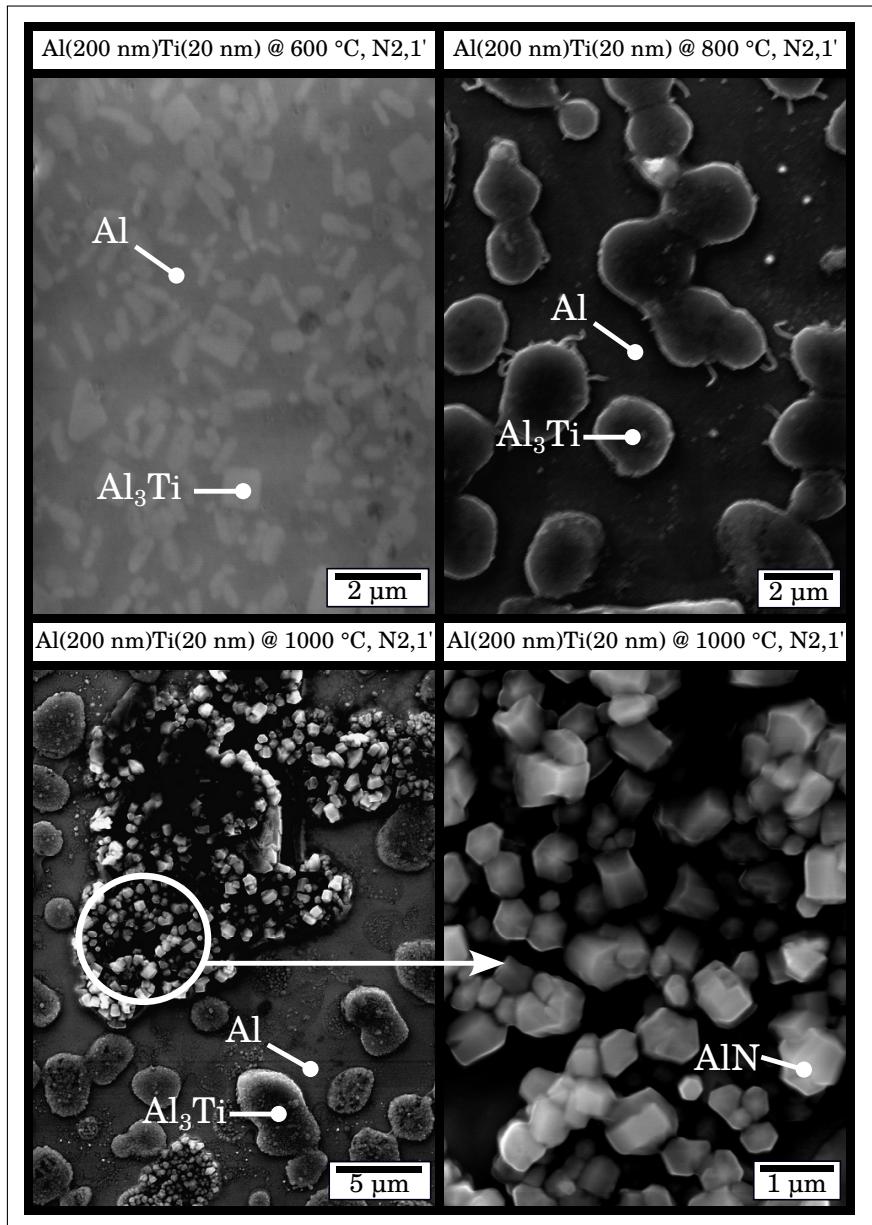
ces échantillons est plus importante :  $400 < T < 1000$  °C. Les diffractogrammes de l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm) mettent en évidence les mêmes phases que pour les échantillons recuits sous air. Ainsi, à 600 °C, nous observons la présence des orientations (103) et (004) de Al<sub>3</sub>Ti. L'orientation (103) disparaît au profit de (004) en augmentant la température de recuit. Les intensités des pics de l'orientation (004) du composé Al<sub>3</sub>Ti des échantillons recuit à 800 et 1000 °C sont comparables, ce qui semble indiquer une stabilisation de cette phase dans cette gamme de températures.

La phase de titane est toujours détectée après un recuit de 400 °C, mais le rapport d'intensité du pic (002) du titane sur l'intensité du pic (111) de l'aluminium est plus faible qu'avant recuit. Nous pouvons alors affirmer que le titane et l'aluminium ont commencé à réagir. Néanmoins, rien ne laisse supposer qu'un composé défini ait été formé à ce stade.

Comme pour les échantillons recuits sous air, le pic relatif au plan (111) de l'aluminium est décalé vers les grands angles pour les échantillons recuits à 400 et 600 °C et l'orientation (200) apparaît. Contrairement aux échantillons recuit sous air, l'orientation (111) de l'aluminium est toujours détectée pour les températures de recuit 800 et 1000 °C, ce qui est à corrélérer avec les observations en microscopie optique déjà présentées. En effet, sur le même type d'échantillons, les figures 5.6 et 5.7 montrent les différences de morphologie de surface observées en microscopie optique sur les échantillons recuits sous air et sous N<sub>2</sub>. Dans le dernier cas, nous relevons la présence de gouttelettes d'aluminium en surface des échantillons recuits à une température supérieure à celle de la fusion de l'aluminium. Sur ces mêmes images, et pour les mêmes conditions de température et de ratio Ti/Al, nous observons des grains répartis sur la surface des échantillons. Nous avons déjà exprimé l'idée qu'il est fort probable que les grains soient de composition Al<sub>3</sub>Ti et que la phase continue entourant ces grains soit de l'aluminium. Les images de la figure 5.11 confirment ces hypothèses. Elles résultent des observations en microscopie électronique à balayage de l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm)/n-GaN recuit sous N<sub>2</sub> entre 600 et 1000 °C. Une sonde chimique d'analyse dispersive en énergie nous a permis de confirmer que les grains sont bien de composition Al<sub>3</sub>Ti et que le reste de la couche métallique est bien de l'aluminium. A partir des différences observées de manière convergente par diffraction des rayons X et par microscopie, nous pouvons émettre, avec un bon degré de confiance, l'hypothèse selon laquelle, quand l'aluminium est en contact avec le GaN, alors le plan Al (200) est parallèle au plan (0001) du GaN, tandis que quand Al est à la surface de l'échantillon, c'est le plan (111) qui est parallèle à l'orientation (0001) du GaN.

Pour ce ratio Ti/Al, les différences entre les échantillons recuits sous air et ceux recuits sous N<sub>2</sub> peuvent être attribuées soit à une réactivité différente entre le GaN et la couche métallique soit à une réactivité différente entre la couche métallique et la phase gazeuse. En effet, pour un recuit sous N<sub>2</sub>, l'orientation (002) de l'AlN est détectée à partir d'une température de recuit de 800 °C et l'intensité du pic correspondant aug-





**FIGURE 5.11** : Observation au microscope électronique à balayage d'échantillons comprenant l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm)/GaN recuit sous N<sub>2</sub>. Les phases inscrites ont été détectées par sonde chimique

mente fortement à 1000 °C au dépend de ceux de l'Aluminium. La figure 5.11 reporte également des images obtenues par microscopie électronique à balayage de l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm)/n-GaN recuit à 1000 °C. Nous observons la formation de cristaux hexagonaux relativement bien facettés en surface de l'échantillon. L'analyse dispersive en énergie montre qu'il s'agit de cristaux d'AlN. Le positionnement de ces cristallites en surface de la phase métallique nous conduit à privilégier l'hypothèse que la formation ces cristallites AlN résulte d'une réaction entre l'aluminium avec l'azote de la phase gazeuse. Même si on peut considérer comme probable l'existence de réactions interfaciales entre l'aluminium et le nitrure de gallium, nous n'avons à ce stade, aucune preuve de leur

existence.

Plusieurs mécanismes pourraient expliquer la formation du composé AlN. Le premier est la rupture des liaisons  $N - N$  du diazote pendant le recuit par la partie « haute énergie » des photons du rayonnement des lampes du four RTA. Une fois dissociés, les atomes d'azote peuvent réagir avec l'aluminium pour former AlN. Si tel était le cas, on s'attendrait à ce que ces cristaux soient répartis sur une large fraction de la surface de l'échantillon or il se trouve que ces groupements de cristaux sont distribués de façon inhomogène sur la surface de l'échantillon. Un autre mécanisme plus probable est la décomposition du GaN autour de ses défauts. Le phénomène a été rapporté. Le GaN semble de dissocier de manière préférentielle en azote et gallium le long des dislocations et des nano-pipes. On soupçonne même que le gallium libéré puisse jouer le rôle d'un catalyseur pour la dissociation de la molécule  $N_2$ , ce qui rendrait le processus de dissociation auto-catalytique. Si ce processus a bien lieu, l'azote libéré peut réagir avec l'aluminium pour former AlN. Une configuration assez similaire a déjà été rencontrée dans le cas de contacts Ni/GaN reportés dans la section 2.3 et illustrés sur la figure 2.16

		Propriétés		Cas détectés par DRX
Phase	Réseau	Paramètres [a b c](Å)	Groupe d'espace	[N° Empilement ; Température de recuit (°C)]
Al	Cubique	a=4,049	Fm-3m	Echantillons non recuits, [1 ;650],[1 ;750],[1 ;850], [4 ;400],[4 ;600],[4 ;800], [4 ;1000],[5 ;400],[6 ;400]
Ti	Hexagonal	a=2,95 c=4,686	P63/mmc	Echantillons non recuits, [4 ;400],[5 ;400],[6 ;400]
Al <sub>3</sub> Ti	Tétragonal	a=3,8490 c=8,61	I4/mmm	[1 ;650],[1 ;750],[1 ;850], [2 ;650],[2 ;750],[3 ;650], [3 ;750],[4 ;600],[4 ;800], [4 ;1000],[5 ;600],[5 ;800], [5 ;1000],[6 ;600],[6 ;800]
Al <sub>2</sub> Ti	Orthorhombique	a=12,094 b=3,9591 c=4,031	Cmmm	[2 ;850],[3 ;750],[3 ;850]
TiN	Cubique	a=4,238	Fm-3m	[4,1000]
Ti <sub>2</sub> N	Tétragonal	a=4,945 c=3,034	P42/mmm	[6 ;800],[6 ;1000]
AlN	Hexagonal	a=3,082 c=,945	P63mc	[4 ;800],[4 ;1000]
Ti <sub>2</sub> AlN	Hexagonal	a=2,985 c=13,567	P63/mmc	[3 ;850]*,[6 ;800]*
Ti <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Hexagonal	a=2,988 c=23,35	P63mc	[3 ;850]*,[6 ;800]*,[6 ;800]*
Ti <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub>	Hexagonal	a=7,801 c=5,452	P36/mcm	[6 ;800]*

**TABLEAU 5.6 :** Caractéristiques des phases détectées par diffraction des rayons X et synthèse des configurations de rapport Ti/Al et de température de recuit pour lesquelles elles ont été détectées. La présence d'un astérisque\* indique qu'il n'est pas certain que la phase ait été présente dans ce cas

Toujours pour un empilement Al(200 nm)Ti(20 nm) recuit sous N<sub>2</sub>, l'orientation (200) du TiN est également détectée pour une température de recuit de 1000 °C. Etant donné que la couche de titane est positionnée entre le substrat de GaN et la couche d'aluminium, la formation de ce composé est issu soit de la réaction du titane, avec GaN soit de la réaction de la phase Al<sub>3</sub>Ti avec GaN.

En regardant les diffractogrammes pour l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit sous N<sub>2</sub>, nous observons que seule la phase Al<sub>3</sub>Ti sous l'orientation (103) est détectée. Nous constatons dans ce cas l'importance de l'atmosphère de recuit sur la formation des phases d'aluminium de titane. Pour un système moins riche en titane (épaisseur de 50 nm comparée à 70 nm), nous avons détecté, pour une température de recuit 850 °C sous air, plusieurs orientations de la phase Al<sub>2</sub>Ti. Nous n'en détectons plus qu'une seule. Il semblerait donc que l'oxydation de la couche d'aluminium pendant le recuit influence fortement la composition des phases à hautes températures. Contrairement à ce qui est observé pour les recuits sous air, à 400 °C, pour les recuits sous N<sub>2</sub>, les deux phases Ti et Al sont toujours trouvées et nous observons le même décalage vers les grands angles que pour l'empilement précédent.

Ce décalage est également observé pour l'empilement Al(200 nm)Ti(100 nm)/n-GaN recuit à 400 °C. A 600 °C, seul Al<sub>3</sub>Ti selon l'orientation (103) est détecté. Pour des températures de recuit encore supérieures, la phase Al<sub>3</sub>Ti disparaît, mais, contrairement au cas des recuits sous air, nous ne repérons pas Al<sub>2</sub>Ti. Ce que nous observons semble indicatif d'une forte interaction entre le nitrure de gallium et les couches métalliques. Ainsi, à 800 °C et 1000 °C, nous détectons l'orientation (111) du composé Ti<sub>2</sub>N. Des indices complémentaires nous conduisent à penser que l'azote de ce composé provient du GaN qui a réagi avec la phase métallique. En effet, nous observons, comme dans le cas du recuit sous air, un pic supplémentaire très large, mais son centre est décalé selon que l'échantillon ait été recuit à 800 ou 1000 °C. Il est à noter que, quand un pic est très large, cela veut dire que le matériau associé est stressé et/ou désorienté, ou encore que sa composition chimique est inhomogène. Même si l'attribution de ces pics comporte un certain degré d'incertitude, la position de leur centre correspond bien à l'orientation (105) du composé Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, pour l'échantillon recuit à 800 °C, et à l'orientation (112) du composé Ti<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub> pour l'échantillon recuit à 1000 °C.

Finalement, une tendance générale semble se dégager. Les phases détectées par diffraction des rayons X sont identiques pour des recuits sous air ou sous N<sub>2</sub> pour des températures inférieures à la température de fusion de l'aluminium. Au delà, sous air, on peut considérer que le dioxygène réagit avec l'aluminium, ce qui semble diminuer la réactivité des couches métalliques vis à vis du nitrure de gallium.

Une première tentative de corrélation entre les résultats électriques et les phases détectées par diffraction des rayons X nous conduit à émettre l'hypothèse que la présence

des composés  $\text{Al}_2\text{Ti}$  et  $\text{Al}_3\text{Ti}$  favorise la bonne ohmicité du contact et donc que ces phases aluminures de titane sont responsables de la bonne ohmicité des contacts quand les concentrations en aluminium et titane respectent  $[\text{Al}] \leq 3[\text{Ti}]$ . Si cette hypothèse est vérifiée, on s'attend à trouver une bonne résistance spécifique pour tous les échantillons pour lesquels au moins une phase de composé aluminium-titane est en contact avec le nitrure de gallium. Pour asseoir cette hypothèse, il nous faut disposer d'observations et / ou analyses complémentaires pour déterminer, pour chaque type d'échantillon, si oui ou non une phase  $\text{Al}_X\text{Ti}_Y$  est en contact avec GaN. Pour rendre compte de l'ensemble de nos observations et en supposant que le niveau de dopage local est resté inchangé après recuit, il faut aussi accepter l'hypothèse non triviale que les deux phases  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_2\text{Ti}$  présentent une faible hauteur de barrière conduisant à une faible valeur de la résistance spécifique de contact.

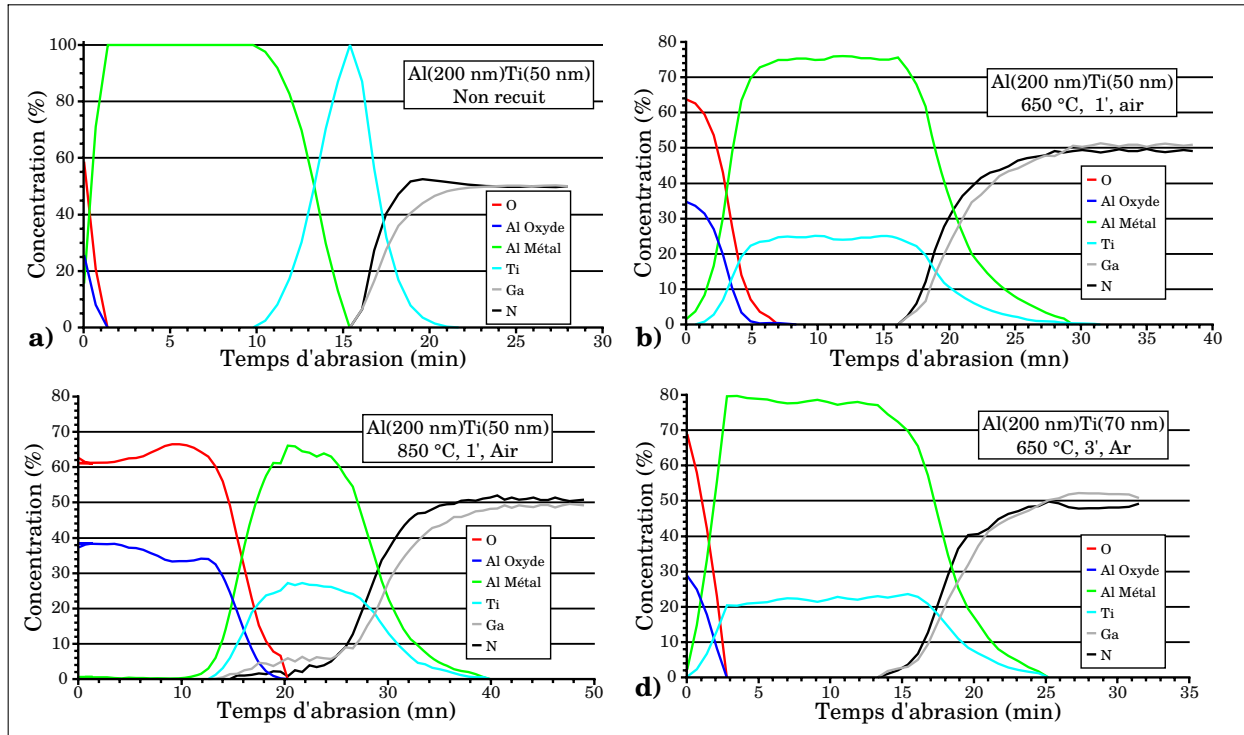
Pour les systèmes les plus riches en titane et recuits sous  $\text{N}_2$  à  $600^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est présente mais le contact n'est pas ohmique. A ce stade, et pour que notre hypothèse reste valide, nous devons supposer que  $\text{Al}_3\text{Ti}$  n'est pas en contact avec GaN pour ces contacts, et que l'abaissement de la résistance spécifique de contact à partir de  $800^\circ\text{C}$  est dû à la présence de la phase  $\text{Ti}_2\text{N}$  en contact avec le GaN. Il existerait donc de réelles différences qualitatives entre les contacts obtenus à partir de métallisations riches en titane et ceux obtenus à partir de métallisations riches aluminium.

### 5.2.3 Etude par spectroscopie photoélectronique X de la composition des couches métalliques après recuit

La caractérisation par diffraction des rayons X nous a permis de détecter une partie des phases formées pendant le recuit. Néanmoins, nous ne connaissons pas comment elles sont réparties dans l'épaisseur du contact. Pour cela, nous avons analysé certains de nos échantillons par une analyse profilométrique en spectroscopie photoélectronique X, associée à une gravure ionique. Cette technique de caractérisation est particulièrement onéreuse et nous avons donc dû sélectionner les échantillons. La figure 5.12 est le résultat d'une analyse comparative de la composition de la couche métallique de l'empilement  $\text{Al}(200\text{ nm})\text{Ti}(50\text{ nm})$  non recuit et recuit sous air à  $650$  et  $850^\circ\text{C}$  et de l'empilement  $\text{Al}(200\text{ nm})\text{Ti}(70\text{ nm})$  recuit à  $650^\circ\text{C}$  sous Ar. Nous avons choisi ces échantillons car il s'agit des configurations qui ont donné les meilleurs résultats électriques.

Nous avons reporté sur cette figure les profils de concentration correspondant aux éléments O, Ti, Ga, N, « Al sous forme oxydée », et « Al sous forme métallique ». Ces éléments ont été détectés à partir des configurations électroniques  $2p_{3/2}$  pour le titane,  $2p$  pour l'aluminium,  $1s$  pour l'azote et  $2p_{3/2}$  pour le gallium. Sur l'ensemble de nos caractérisations, le pic Al  $2p$  comporte deux composantes. Une, centrée vers  $72,8$

eV, correspondant à la forme métallique de l'aluminium et une, centrée vers 75,7 eV, correspondant à sa forme oxydée. Une seule composante sera détectée pour Ti 2p3/2 avec un pic centré à 453,8 eV correspondant à la forme métallique. Le pic N 1s interfère avec le pic Auger du gallium. Une déconvolution a été réalisée avec 4 composantes pour le pic Auger et une autre pour l'azote, centrée vers 396,6 eV, correspondant à la forme nitrure GaN. Deux composantes ont été relevées pour le gallium, une vers 1116,8 eV pour sa forme nitrure et une vers 1116 eV, correspondant à sa forme métallique.



**FIGURE 5.12 :** Compositions en Al, Ti, Ga, et N des contacts métalliques obtenus par XPS. a) Al(200 nm)Ti(50 nm) non recuit- b) Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit à 650 °C sous air - c) Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit à 850 °C sous air - d) Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 600 °C pendant 3 minutes sous Ar

La figure 5.12<sub>a</sub> reporte le profil en concentration des éléments précédemment cités de l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm) avant recuit. Ce profil nous sert principalement de référence pour suivre l'évolution de la couche d'alumine en surface. Etant donné que la vitesse de gravure ionique est fonction du matériau, nous ne pouvons pas reporter le profil de concentration en fonction de la profondeur sous la surface initiale, mais seulement en fonction du temps d'érosion. Avant recuit, nous observons une couche d'alumine correspondant à 1,5 minutes d'érosion. Pour le reste, nous ne relevons pas de réaction entre les couches métalliques qui apparaissent bien distinctes et les concentrations en éléments azote et gallium dans le matériau GaN sont égales à 50 % chacune.

Les figures 5.12<sub>b</sub> et 5.12<sub>c</sub> reportent respectivement les profils de concentration de l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit sous air à 650 °C et 850 °C. L'évolution de l'épais-

seur de la couche d'alumine en fonction de la température est assez impressionnante. En effet, la forme oxyde de l'aluminium devient indétectable au bout de 5 min d'érosion pour l'échantillon recuit à 650 °C mais seulement au bout de 20 minutes pour l'échantillon recuit à 850 °C. Ces durées d'érosion correspondent respectivement à une multiplication par 3,3 et 13,3 de l'épaisseur de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à l'épaisseur de l'échantillon de référence non recuit. Après un recuit à 650 °C, le profil de concentration montre la formation d'une couche mixte Ti/Al de composition moyenne constante dans tout le reste de l'épaisseur du contact. Le rapport de concentration  $[\text{Al}] / [\text{Ti}] = 75\% / 25\% = 3$  est en accord avec la stœchiométrie du composé  $\text{Al}_3\text{Ti}$  détecté par diffraction des rayons X. Le titane et l'aluminium sont toujours détectés sous leur forme métallique et le gallium sous sa forme nitrure. Nous pouvons donc conclure que, dans la limite de résolution de la technique, la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  semble bien être en contact avec GaN. Malgré tout, nous devons rester prudents sur cette affirmation. En effet cette limite de détection de l'appareil est de l'ordre de 5 nm. S'il se formait une couche interfaciale entre  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et GaN, d'une épaisseur inférieure à 5 nm, alors elle ne serait détectée ni par diffraction des rayons X ni par spectroscopie photoélectronique X.

Le profil de concentration de l'échantillon recuit à 850 °C sous air montre également la présence d'un composé métallique entre la couche d'alumine et le substrat de nitrure de gallium. Comme pour l'échantillon recuit à 650 °C sous air, nous observons une forte mixité des composés métalliques et la concentration en titane et en aluminium est relativement constante. Le rapport de concentration  $[\text{Al}] / [\text{Ti}]$  est égal à 2,6. Ainsi nous sommes en présence d'un système plus riche en titane. Le rapport de concentration entre 2 et 3 est compatible avec une coexistence des composés  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_2\text{Ti}$ . En plus des éléments Ti et Al, la couche métallique contient du gallium sous forme métallique, mettant en évidence pour la première fois de manière non ambiguë une réaction entre la phase métallique et GaN. Nous remarquons également que la couche semble également contenir de l'azote. Néanmoins, il faut noter que le pic Auger du gallium interfère avec le pic X de l'azote. De ce fait, nous ne pouvons pas conclure sur la présence ou non d'azote dans la couche métallique, surtout avec une si faible concentration ( $< 2\%$ ). La phase comprise entre la couche d'alumine et le substrat GaN est donc composée de titane, d'aluminium et de gallium, tous sous des formes métalliques. Nous venons donc de mettre en évidence une exo-diffusion de gallium depuis le nitrure de gallium vers la couche métallique. Néanmoins cette technique de caractérisation ne nous permet pas de déterminer si ce gallium fait partie d'un composé défini ou s'il est localisé sous la forme d'agrégats métalliques Ga dans le volume.

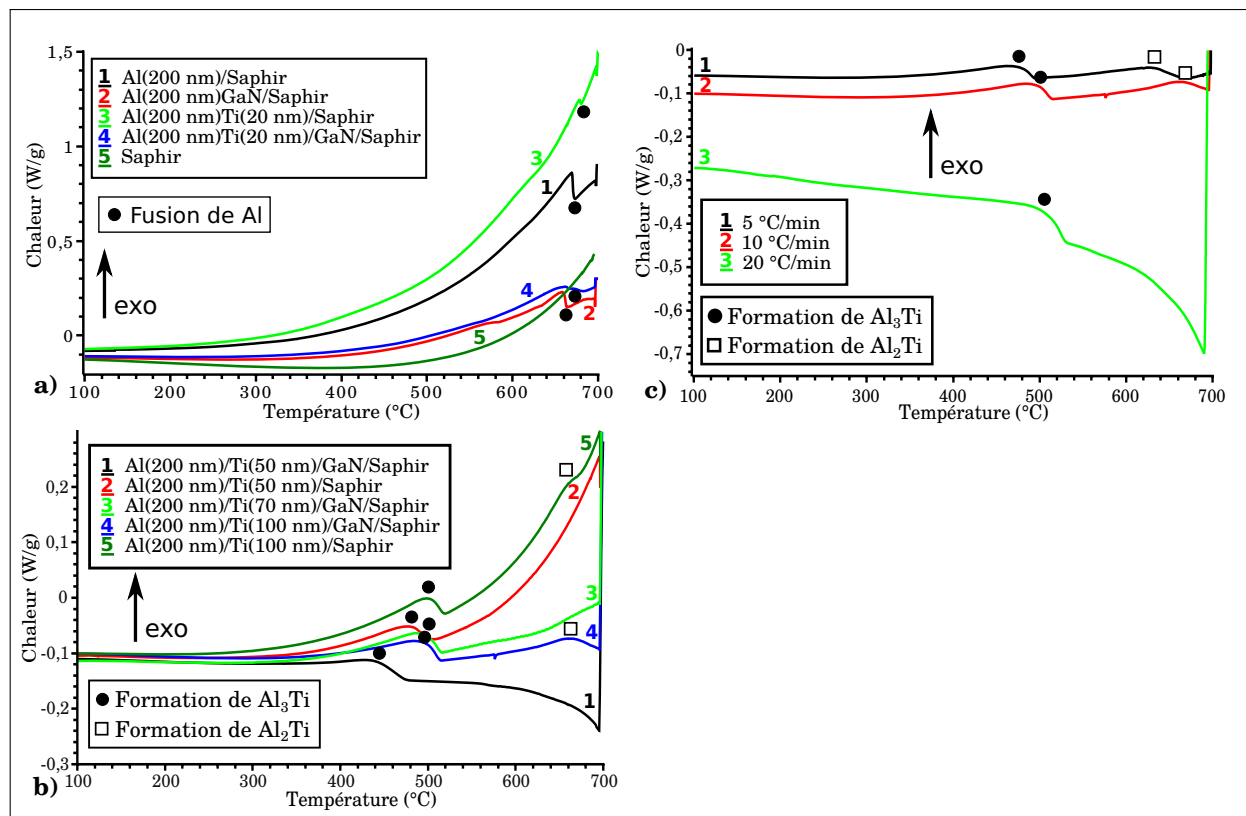
Le profil de concentration de l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 650 °C sous Ar est comparable à celui de l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit à 650 °C sous air. Néanmoins, nous observons une diminution de l'épaisseur de la couche d'alumine

en surface. En effet, elle n'est que deux fois plus épaisse comparée à celle avant recuit alors que le rapport était de 3,3 pour l'échantillon recuit sous air. L'allure des profils de concentration de Ti et Al est également légèrement différente. En effet, la concentration en aluminium diminue de 80 à 76 % au niveau du GaN alors que la concentration en Ti augmente de 20 à 26 %. Le rapport de concentration  $[Al] / [Ti]$  évolue donc de 4 en sommet de phase métallique à 3,2 au contact de GaN, valeur proche de la stoechiométrie de  $Al_3Ti$ . Cette évolution laisse présager que la réaction entre le titane et l'aluminium est de type solide-solide. Comme nous avons déjà pu le remarquer lors de la caractérisation par diffraction de rayons X, il est assez surprenant de constater que la totalité des atomes de titane et d'aluminium ont déjà réagi bien en dessous de la température de fusion de l'aluminium. Dans ce cas de figure, et en accord avec le diagramme de phase Ti-Al à pression atmosphérique, les seules phases stables à l'équilibre thermodynamique sont  $Al_3Ti$  et Al. Il y a donc une forte probabilité que la phase majoritaire en contact avec GaN soit  $Al_3Ti$  et que le reste de la couche soit composé de grains d' $Al_3Ti$  entre lesquels se trouverait de l'aluminium.

#### 5.2.4 Caractérisation de la cinétique de formation des phases d'aluminium de titane par calorimétrie différentielle à balayage

Les techniques de caractérisation précédentes nous ont permis de mettre en évidence la forte réactivité entre le titane et l'aluminium à basse température. Les caractérisations électriques des empilements  $Al(200\text{ nm})Ti(50\text{ nm})$  nm et  $Al(200\text{ nm})Ti(70\text{ nm})$  ont montré l'existence de larges domaines de température de recuit, respectivement  $[450 - 650]$  °C et  $[500 - 650]$  °C, dans lesquels la résistance spécifique de contact est à peu près constante. Nous avons supposé alors que la phase en contact avec le GaN devait rester la même. Sur ce domaine de température, aucune réaction entre les métaux et le GaN n'a été détectée ni par diffraction de rayons X, ni par XPS. Compte tenu des résultats obtenus par ces deux techniques, nous supposons que la phase qui assure la conduction à travers le contact est le composé  $Al_3Ti$ . Néanmoins, nous n'avons obtenu à ce stade aucune information sur les mécanismes et la cinétique de formation de cette phase à partir des phases métalliques initiales Al et Ti. Pour répondre à ces problématiques, nous avons réalisé des caractérisations, par calorimétrie différentielle à balayage de 25 à 700 °C, des empilements  $Al(200\text{ nm})$ ,  $Al(200\text{ nm})Ti(20\text{ nm})$ ,  $Al(200\text{ nm})Ti(50\text{ nm})$ ,  $Al(200\text{ nm})Ti(70\text{ nm})$  et  $Al(200\text{ nm})Ti(100\text{ nm})$ [134]. Même si aucune réaction n'a été remarquée entre les couches métalliques et le nitrure de gallium par les caractérisations précédentes dans ce domaine de température, nous avons décidé d'analyser en parallèle ces mêmes empilements déposés sur GaN et sur saphir. Ainsi, nous pouvons séparer les réactions entre le titane

et l'aluminium de celles entre les couches métalliques et le nitrure de gallium.



**FIGURE 5.13 :** Thermogrammes DSC des empilements a) Al(200 nm) et Al(200 nm)/Ti(20 nm) - b) Al(200 nm)/Ti(50 nm), Al(200 nm)/Ti(70 nm) et Al(200 nm)/Ti(100 nm) déposés sur GaN et Saphir. c) Thermogrammes DSC de l'empilement Al(200 nm)/Ti(100 nm)/n-GaN pour différentes vitesses de montée en température comprises entre 5 et 20 °C/min

Les figures 5.13<sub>a,b</sub> reportent les thermogrammes des empilements décrits précédemment. La courbe relative à la couche d'aluminium seul fait apparaître clairement un unique pic endothermique à 660 °C pour les deux types de substrat. Sans surprise nous l'attribuons à la fusion de l'aluminium.

En ajoutant une épaisseur de titane de 20 nm, nous observons toujours ce pic endothermique, mais son intensité est plus faible. Ce phénomène peut être expliqué par la réaction de l'aluminium avec le titane mais le signal issu de cette réaction est probablement trop faible pour être détecté par l'équipement. Il s'agit sans doute d'une première manifestation des limites de ce type de caractérisation.

Avec l'augmentation de l'épaisseur de titane à 50 nm, nous relevons un pic supplémentaire exothermique pour lequel le maximum de chaleur est obtenu vers 440 °C sur substrat GaN et vers 470 °C sur substrat saphir. Le pic lié à la fusion de l'aluminium a totalement disparu. Compte tenu des phases détectées par diffraction de rayons X, nous pouvons assurément attribuer le nouveau pic à la formation du composé Al<sub>3</sub>Ti. L'écart en température entre les deux maxima peut être attribué au fait que le nitrure de gallium se



décompose dans cet intervalle de température (Cf. chapitre 7). En effet, en superposant les deux signaux : celui issu de la réaction endothermique de décomposition du GaN et celui de la réaction exothermique de la formation de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , nous pouvons expliquer un décalage du maximum du pic lié à  $\text{Al}_3\text{Ti}$  vers les basses températures.

En plus du pic exothermique lié à la formation de la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , nous voyons apparaître un autre pic exothermique vers  $660\text{ }^\circ\text{C}$  pour l'empilement  $\text{Al}(200\text{ nm})\text{Ti}(100\text{ nm})$  déposé sur les deux types de substrat. La température de  $660\text{ }^\circ\text{C}$  peut prêter à confusion sur l'interprétation de la réaction. En effet, il s'agit de la température de fusion de l'aluminium. Néanmoins la fusion d'un élément est une réaction endothermique. Le pic détecté peut donc être corrélé à la formation d'un autre type d'aluminiure de titane, sans doute  $\text{Al}_2\text{Ti}$  d'après les caractérisations en diffraction des rayons X.

Toujours pour l'empilement  $\text{Al}(200\text{ nm})\text{Ti}(100\text{ nm})$ , le maximum du pic attribué à  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est obtenu pour une température de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  pour les deux types de substrats. Cette valeur est de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  supérieure à celle qui correspond à l'empilement  $\text{Al}(200\text{ nm})\text{Ti}(50\text{ nm})$  déposé sur saphir. Deux hypothèses peuvent expliquer ces écarts. La première est que nous n'ayons pas formé les mêmes composés. La deuxième est que la réaction entre le titane et l'aluminium est de type solide-solide et commence à plus basse température. Dans cette seconde hypothèse, avec une rampe en température identique, le temps pour consommer l'ensemble du titane sera plus long dans le cas d'une épaisseur de  $100\text{ nm}$  que dans le cas d'une épaisseur de  $50\text{ nm}$ . La largeur des pics est déjà une première information. Ainsi, en comparant le pic endothermique lié à la fusion de l'aluminium (considérée comme très rapide) avec n'importe quel pic exothermique attribué à la formation de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , nous nous apercevons que le pic de fusion est beaucoup moins large. La réaction entre Ti et Al est donc beaucoup plus lente.

En regardant le thermogramme de l'empilement  $\text{Al}(200\text{ nm})\text{Ti}(70\text{ nm})/\text{GaN}$ , seul un pic exothermique dont le maximum est à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  est observé. En supposant que le but est de réaliser une couche métallique après recuit où les concentrations en titane et aluminium respectent  $[\text{Al}] = 3[\text{Ti}]$  alors l'épaisseur de Ti de  $50\text{ nm}$  correspond à un système plus riche en aluminium, le cas «  $70\text{ nm}$  » correspond au respect de cette condition de stœchiométrie, et la condition «  $100\text{ nm}$  » génère un système plus riche en titane. Le fait que le maximum du pic attribué à  $\text{Al}_3\text{Ti}$  soit positionné à une même température dans le cas des épaisseurs  $70$  et  $100\text{ nm}$  de titane est un argument en faveur de la consommation complète de l'aluminium dans les deux cas. Si l'ensemble de la couche titane est consommé alors qu'il reste un excédent d'aluminium, alors la réaction se termine plus tôt et donc à une température inférieure. Ce sont les différences que nous observons entre les échantillons avec une épaisseur de titane de  $50$  et  $70\text{ nm}$ . S'il reste un excédent de titane dans le système, alors, le diagramme de phase nous indique que cet élément Ti tend à réagir avec  $\text{Al}_3\text{Ti}$  pour former  $\text{Al}_2\text{Ti}$ . L'ensemble des phénomènes observés jusqu'à présent milite donc

en faveur d'une formation d'aluminiure de titane par réaction solide-solide.

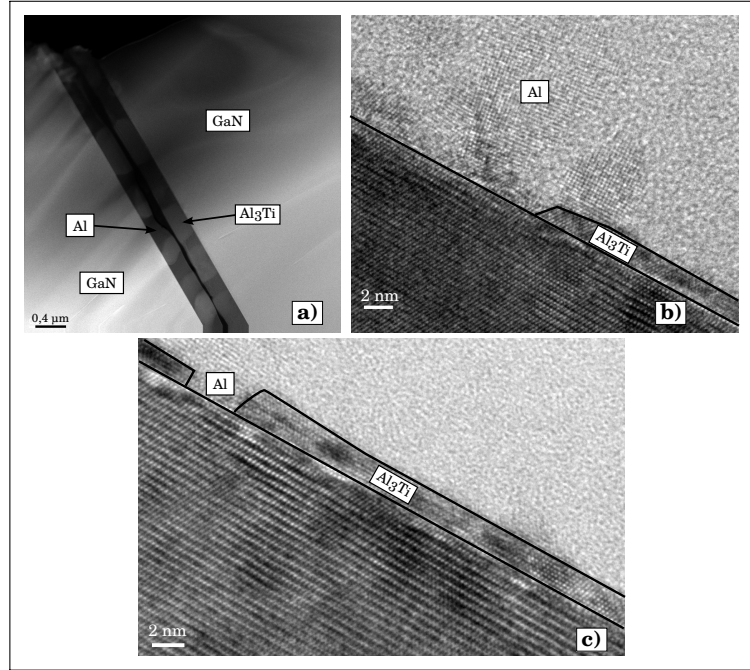
La figure 5.13<sub>c</sub> reporte les thermogrammes de l'empilement Al(200 nm)/Ti(100 nm)/GaN pour des valeurs de rampe de température comprise entre 5 et 20 °C/min. Cette figure montre également l'évolution du maximum des pics attribués à Al<sub>3</sub>Ti et Al<sub>2</sub>Ti. A 5 °C/min le maximum est donné à 470 °C contre 500 °C dans les deux autres cas pour le premier pic. Ceci montre qu'il existe une vitesse de montée en température comprise entre 5 et 10 °C/min pour laquelle la température maximum du pic correspondant à la formation de la phase Al<sub>3</sub>Ti n'évolue plus et reste fixée à 500 °C. L'évolution de la position du maximum du pic attribué à la formation de Al<sub>2</sub>Ti est identique pour les rampes de 5 et 10 °C/min avec des températures respectives de 620 et 660 °C. Néanmoins, ce pic attribué à Al<sub>2</sub>Ti disparaît pour une rampe de 20 °C par minute. Cette disparition peut être expliquée de deux manières. La première est que le composé peut se former au delà de la limite de température de l'appareil, qui est à 700 °C. L'autre hypothèse est que le pic est caché par le phénomène endothermique qui affecte l'ensemble de la plage de température. Nous observons que l'allure du thermogramme à 20 °C/min est relativement différente de celle des deux autres diagrammes obtenus à 5 et 10 °C/min. Comparativement, quand l'évolution du signal de chaleur n'est que de l'ordre de quelques centièmes de W/g pour les rampes de 5 et 10 °C/min elle est de plusieurs dixièmes de W/g pour une rampe de 20 °C/min.

Finalement, il convient de remarquer que les positions des pics attribués à Al<sub>3</sub>Ti correspondent assez exactement aux valeurs de température à partir desquelles nos contacts deviennent ohmiques. Ainsi, l'empilement Al(200 nm)/Ti(50 nm) devient ohmique à une température de 450 °C quand le maximum du pic exothermique est observé à 440 °C et l'empilement Al(200 nm)/Ti(70 nm) devient ohmique à une température de 500 °C identique à la position du maximum du pic exothermique de cette configuration. Tous les éléments connus nous portent donc à croire que le composé en contact avec GaN et responsable du caractère ohmique du contact est Al<sub>3</sub>Ti. Néanmoins, la seule technique qui nous a été accessible et qui pouvait confirmer cette théorie consistait en une observation par Microscopie Electronique en Transmission.

### 5.2.5 Caractérisation de l'interface métal / semi-conducteur par Microscopie Electronique en Transmission

Pour tenter de mieux appréhender la nature des phases en contact avec le nitrure de gallium, nous avons observé nos contacts par Microscopie Electronique en Transmission. La figure 5.14 reporte les observations effectuées sur l'empilement Al(200 nm)/Ti(20 nm) recuit à 600 °C sous N<sub>2</sub>, à la fois en champ sombre annulaire et en champ clair haute résolution. L'analyse en champ sombre indique qu'il existe deux types de phase en contact

avec le nitrure de gallium. L'analyse dispersive en énergie montre qu'il s'agit de grains d'aluminium et d'un aluminure de titane dont les concentrations en aluminium et titane correspondent au composé  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Ces informations concordent avec celles obtenues par diffraction des rayons X et avec les observations de surface réalisées en microscopie électronique à balayage.

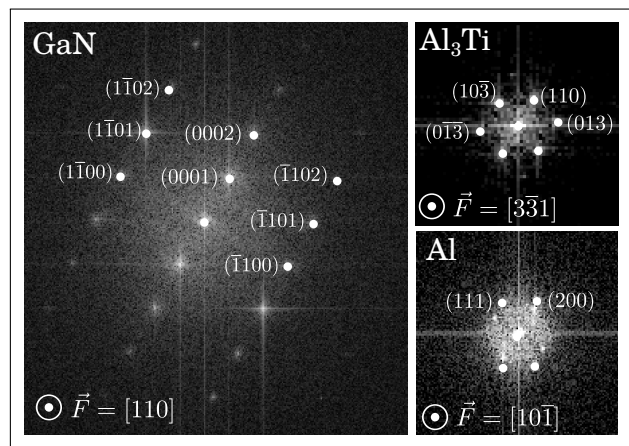


**FIGURE 5.14 :** Observation en microscopie électronique en transmission de l'empilement  $\text{Al}(200 \text{ nm})\text{Ti}(20 \text{ nm})$  recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 1 minute sous  $\text{N}_2$  a) en champ sombre annulaire - b) et c) en champ clair à haute résolution

Les images en haute résolution indiquent également la présence de deux phases bien distinctes en contact avec le nitrure de gallium. Les clichés de diffraction obtenus par transformée de Fourier dans les zones les plus ordonnées sont reportés sur la figure 5.15. Ils montrent que le GaN est à la fois en contact avec Al et  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Le cliché de diffraction du GaN montre que nous sommes en axe de zone  $\vec{F} = [110]_{\text{GaN}}$  au format  $[u \ v \ w]$  et  $\vec{F} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]_{\text{GaN}}$  en formalisme hexagonal  $[u \ v \ t \ w]$ . Le cliché associé à l'aluminium est typique d'une structure cubique à faces centrées. Les distances et les angles mesurés entre les points diffractés concordent bien avec les plans identifiés. Nous nous situons en axe de zone  $\vec{F} = [10\bar{1}]_{\text{Al}}$  avec les directions  $[110]_{\text{GaN}}//[10\bar{1}]_{\text{Al}}$  et  $[0001]_{\text{GaN}}//[200]_{\text{Al}}$ . Ces orientations concordent avec celles détectées par diffraction des rayons X et confortent l'hypothèse de la réorientation de l'aluminium dès lors qu'il est en contact avec le nitrure de gallium.

Le cliché de diffraction attribué à  $\text{Al}_3\text{Ti}$  montre un axe de zone à  $\vec{F} = [3\bar{3}1]_{\text{Al}_3\text{Ti}}$ . A nouveau, les distances et angles entre les plans répertoriés concordent avec la structure théorique de ce composé. On peut noter l'alignement des directions cristallographiques :

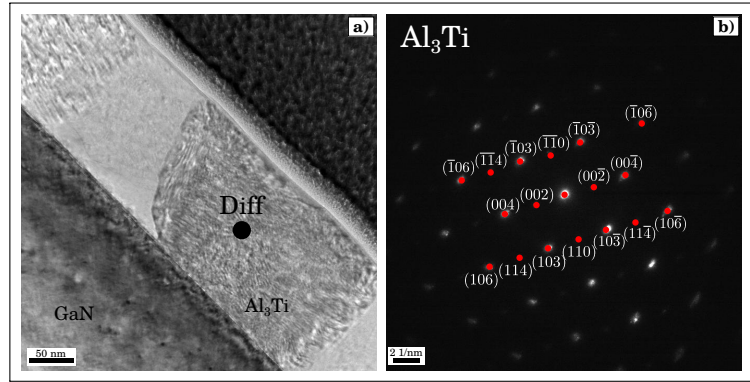
$[110]_{\text{GaN}}//[\bar{3}\bar{3}1]_{\text{Al}_3\text{Ti}}$  et  $[0001]_{\text{GaN}}//[110]_{\text{Al}_3\text{Ti}}$ . Le plan (110) n'a jamais été détecté par diffraction des rayons X. Ceci peut être expliqué à la fois par la faible intensité de ce pic (on n'attend que 20 % de l'intensité maximale obtenue pour les orientations (103) et (004)) et par sa position angulaire  $2\theta$  ( $32,87^\circ$ ), qui le positionne donc précisément très près du pic très intense (0002) du GaN monocristallin et des raies parasites qui le composent. Il semblerait donc que les orientations majoritaires des grains de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , avec les plans ((103) et (004)) parallèles au plan (0001) du GaN, ne correspondent pas à l'orientation du  $\text{Al}_3\text{Ti}$  en contact avec GaN. Il semble qu'une fois qu'elle a été formée, la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  se réoriente quand elle est en contact avec GaN. Il est important de noter également que l'épaisseur de la couche interfaciale de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est d'environ 2 nm.



**FIGURE 5.15** : Cliché de diffraction X obtenue par transformée de Fourier obtenue à partir d'images en champ clair de microscopie électronique en transmission haute résolution

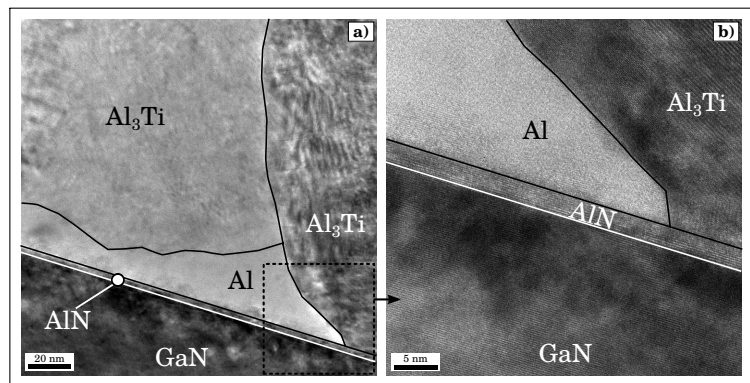
Le fait que les deux phases  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et Al soient en contact avec GaN ne nous permet pas de définir la responsabilité de chacune sur la résistance spécifique de contact. Dans cette configuration, les valeurs de résistance spécifique mesurées sont comparables à celles de l'aluminium et rien ne permet de dire si  $\text{Al}_3\text{Ti}$  a une plus forte ou plus faible hauteur de barrière que Al.

Les figures 5.16 et 5.17 reportent les observations faites en microscopie électronique en transmission de l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit à  $650^\circ\text{C}$  sous argon. Cet échantillon a été préparé par découpe ionique de type « FIB » (Focussed Ion Beam) et observé par Frédéric Cayrel du LMP dans le cadre du travail de thèse d'Olivier Menard. La structure du contact a peu évolué par rapport à l'empilement précédent. A nouveau, nous observons des grains et une couche interfaciale. La principale différence est que cette couche interfaciale semble être continue. Un cliché de diffraction sur un grain de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est donné sur la figure 5.16b. Des mesures par analyse dispersive en énergie montrent que la couche métallique est constituée majoritairement de la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Néanmoins, et contrairement à ce que l'on pourrait penser, l'excédent d'aluminium n'est pas localisé à



**FIGURE 5.16 :** a) Observation en microscopie électronique en transmission en champ clair de l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit à 650 °C sous Ar - b) cliché de diffraction électronique d'un grain d'Al<sub>3</sub>Ti

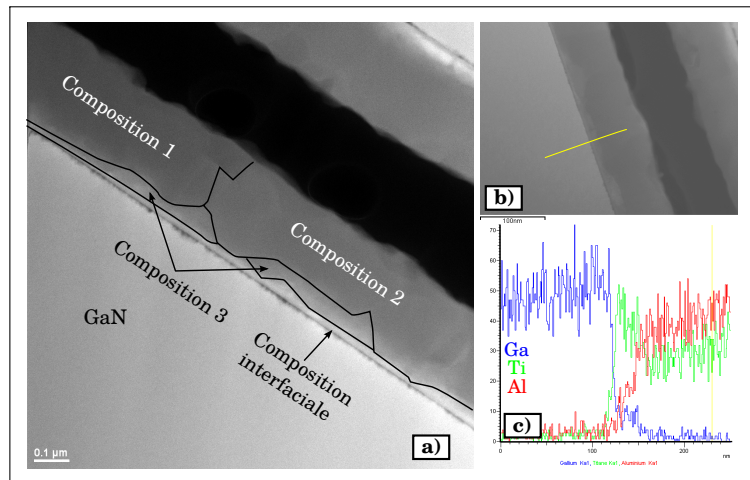
la surface de l'échantillon mais proche de l'interface métal / semi-conducteur (Cf. figure 5.17). Il est alors fort probable que l'aluminium diffuse via les joints de grain du titane, avant même la formation de Al<sub>3</sub>Ti. Le cliché de diffraction de Al<sub>3</sub>Ti est tel que nous observons que sa structure est polycristalline.



**FIGURE 5.17 :** Observation en microscopie électronique en transmission en champ clair de l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit à 650 °C sous Ar

L'échantillon étant un peu épais, il est impossible d'obtenir un cliché de diffraction à partir de la transformée de fourrier de l'image au niveau de la couche interfaciale. L'analyse chimique tend à montrer une couche riche en aluminium et en azote. La composition de la couche la plus probable est donc AlN. Cette couche interfaciale n'a pas été observée pour l'empilement Al(200 nm)Ti(20 nm) recuit à 600 °C. Pourtant, et de la même manière, l'aluminium est en contact avec le nitrure de gallium. Il existe alors peut être une température à partir de laquelle l'aluminium réagit avec le nitrure de gallium. Elle serait comprise entre 600 et 650 °C. AlN est connu pour être un semi-conducteur III-V à très grand gap (6,2 eV) et presque toujours semi-isolant. Pour qu'il puisse devenir conducteur, il faudrait supposer qu'il soit très fortement dopé, ce qui paraît peu vraisemblable compte tenu des éléments chimiques présents lors de sa formation. Il est alors surprenant que ce type de barrière puisse donner un bon contact ohmique. En toute vraisemblance, malgré

les apparences, cette couche d'AlN ne doit pas être continue et d'autres types de phases doivent être en contact avec le GaN.

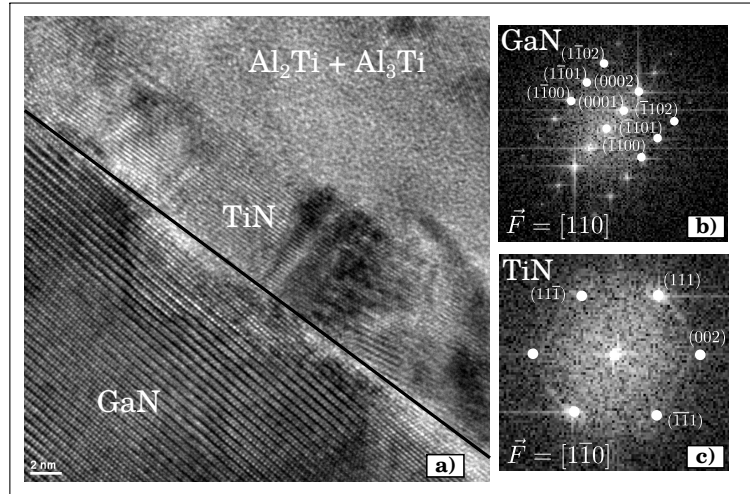


**FIGURE 5.18 :** a) Observation en microscopie électronique en transmission en champ sombre annulaire de l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 650 °C pendant 3 min sous Ar, b) définition du profil de composition par analyse avec dispersion en énergie c) profil de composition obtenu

La figure 5.18 reporte l'observation en champ sombre annulaire de l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit pendant 3 min sous Ar et le résultat de l'évolution de la composition en titane, aluminium et gallium du GaN jusque dans la couche métallique. Contrairement aux échantillons ayant une épaisseur de titane de 20 et 50 nm, nous observons au moins 4 types de compositions différentes. L'analyse en dispersion d'énergie montre que « composition 1 » et « composition 2 » sont des phases métalliques de la forme  $Al_xTi_y$ . La concentration en titane est plus faible dans le cas de « composition 1 » que dans « composition 2 » et les rapports des concentrations mesurées concordent avec les composés  $Al_3Ti$  et  $Al_2Ti$ .

Nous observons une forte concentration en titane dans « Composition 3 » ainsi que dans la zone interfaciale. Nous trouvons aussi des quantités non négligeables des autres éléments (Ga, Al) et, en l'état, il est impossible de statuer sur la composition exacte de ces phases. Le profil de composition de la figure 5.18<sub>c</sub> indique une très forte concentration de titane à l'interface métal / semi-conducteur. L'analyse dispersive en énergie ne permet pas de caractériser les éléments légers comme l'azote avec précision. Ainsi, il est difficile de savoir si, dans cette interface riche en titane, l'élément Ti est sous une forme métallique ou s'il fait partie d'un composé nitrure.

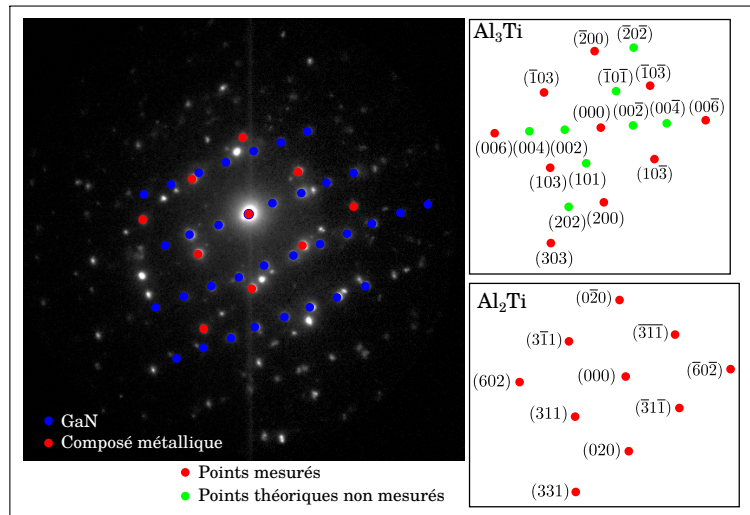
Sur la figure 5.19 est présentée une image en microscopie électronique en transmission à haute résolution de l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 650 °C sous argon, ainsi que les clichés de diffraction X obtenus par transformée de Fourier aux niveaux de la couche interfaciale et du nitrure de gallium. Sur la figure 5.19<sub>a</sub>, nous relevons trois zones distinctes : le GaN, une couche interfaciale bien ordonnée et une zone plus



**FIGURE 5.19 :** a) observation en microscopie électronique en transmission à haute résolution en champ clair d'un empilement  $Al(200\text{ nm})Ti(70\text{ nm})$  recuit à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 min sous Ar - b) cliché obtenu par transformée de Fourier à partir du spectre de diffraction X sur GaN c) cliché obtenu par transformée de Fourier à partir du spectre de diffraction X sur la phase TiN en contact avec le GaN

amorphe. La zone la plus amorphe correspond à un composé métallique de la forme  $Al_xTi_y$ . Le cliché de diffraction X de la couche interfaciale est typique d'un réseau cubique, et l'ensemble des mesures de distance par rapport au centre et des mesures d'angle entre les plans concordent avec la phase TiN. L'axe de zone de cette phase a été identifié :  $\vec{F} = [1\bar{1}0]_{TiN}$ . Nous observons un parallélisme des directions  $[1\bar{1}0]_{TiN} // [110]_{GaN}$  et  $[111]_{TiN} // [0001]_{GaN}$ . Cette interface est continue sur la totalité de l'échantillon. On est donc conduits à considérer que c'est très vraisemblablement la phase TiN qui est responsable de la bonne ohmicité du contact, contrairement au cas précédent où les phases en contact avec GaN étaient Al,  $Al_3Ti$  et AlN. Il est à noter également que le parallélisme des directions  $[111]_{TiN} // [0001]_{GaN}$  est observé sur la majorité de l'échantillon. Néanmoins nous pouvons voir apparaître à certains endroits une rupture de ce parallélisme avec une rotation de quelques  $^\circ$ . Lorsque la température de recuit est augmentée à 800 ou 1000  $^\circ\text{C}$ , nous observons la même couche de TiN en contact avec GaN mais son épaisseur a augmenté.

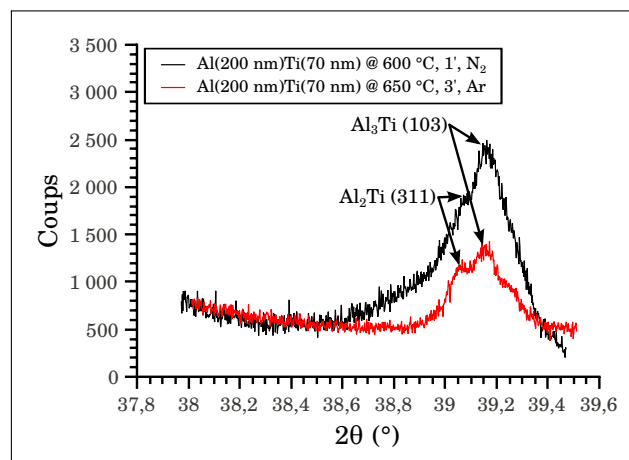
Le fait que nous détectons la phase  $Al_2Ti$  est surprenant. En effet, les quantités de titane et d'aluminium avaient été choisies pour respecter la proportion  $[Al] = 3[Ti]$  correspondant à  $Al_3Ti$ . Etant donné que l'analyse dispersive en énergie peut entraîner des erreurs de justesse, nous avons effectué une observation en diffraction électronique et analysé les réseaux obtenus. La figure 5.20 reporte l'image de cette observation ainsi que les réseaux cristallins repérés. Les points bleus correspondent au réseau du GaN. Les points rouges pourraient correspondre aux deux types de réseaux :  $Al_2Ti$  et  $Al_3Ti$ . Il est très difficile de distinguer ces deux phases car les différences entre distances des plans diffractés au point central et les différences d'angle entre les plans, comparées aux valeurs



**FIGURE 5.20** : Cliché de diffraction électronique obtenu à partir de l'observation en microscopie électronique en transmission de l'échantillon  $Al(200\text{ nm})Ti(70\text{ nm})$  recuit à  $650\text{ }^{\circ}C$  sous  $Ar$

5

connues pour ces deux composés sont du même ordre de grandeur que l'incertitude liée à la technique de mesure elle-même. Heureusement, les règles d'extinction des réseaux de Bravais ont permis de prouver qu'il s'agissait du cliché de diffraction de la phase  $Al_2Ti$ . Nous avons vu (Cf. tableau 5.6) que les groupes d'espaces de  $Al_2Ti$  et  $Al_3Ti$  sont respectivement «  $Cmmm$  » et «  $I4/mmm$  ». Pour un groupe d'espace de type «  $I$  » les extinctions des plans  $(hkl)$  sont observés quand la somme  $h + k + l$  est paire. Si cette règle s'appliquait, alors nous devrions obtenir la diffraction des plans  $(002)$ ,  $(004)$ ,  $(101)$  et  $(202)$  de  $Al_3Ti$ , ce qui n'est pas le cas. Par contre, pour des groupes de type «  $C$  », les extinctions des plans  $(hkl)$  sont observées quand la somme  $h + k$  est impaire. De fait, nous n'observons pas la diffraction des plans  $(301)$  et  $(010)$  de  $Al_2Ti$ .



**FIGURE 5.21** : Diffractogramme  $\theta/2\theta$  des échantillons  $Al(200\text{ nm})Ti(70\text{ nm})/n\text{-GaN}$  recuit à  $600\text{ }^{\circ}C$  pendant 1 min sous  $N_2$  et  $650\text{ }^{\circ}C$  pendant 3 min sous  $Ar$ . Ce diffractogramme est limité à la plage angulaire qui permet une discrimination entre les phases  $Al_2Ti$  et  $Al_3Ti$



Ainsi, il semblerait que notre système soit plus riche en titane que nous ne le pensions. Pourtant, le diffractogramme de l'échantillon Al(200 nm)Ti(70 nm)/n-GaN recuit à 600 °C pendant 1 min sous  $N_2$  (Cf. figure 5.10) ne montre pas la présence de la phase  $Al_2Ti$ . Nous sommes conduits à nous demander s'il existe des différences de composition finale après recuit pour le même empilement initial quand il est recuit pendant 3 min à 650 °C sous Ar ou sous azote.

La figure 5.21 reporte deux diffractogrammes  $\theta/2\theta$  de l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm), l'un obtenu pour un recuit à 600 °C pendant 1 min sous  $N_2$  et l'autre pour un recuit à 650 °C recuit sous Ar. Les vitesses d'analyses correspondant à  $2\theta$  étaient respectivement de 0,017 °/min et 0,083 °/min. La vitesse d'analyse de l'échantillon recuit à 600 °C sous  $N_2$  est plus basse car les phases détectées diffractent moins. Pour information, le nombre de coups de la figure 5.21 est arbitraire car les courbes ont été « normalisées » au niveau de l'intensité pour plus de visibilité. De façon assez surprenante, les plans (311) et (103) des deux composés  $Al_2Ti$  et  $Al_3Ti$  sont détectés pour les deux échantillons. Néanmoins, la phase  $Al_2Ti$  est très peu présente pour l'échantillon recuit à 600 °C tandis que les intensités de diffraction des deux composés sont comparables quand l'échantillon est recuit à 650 °C. Ces informations s'accordent avec les résultats obtenus par DSC pour lesquels le maximum du pic attribué à  $Al_2Ti$  était obtenu pour une température de 660°C (Cf. figure 5.13). Comme la formation de cette phase est issue d'une réaction solide-solide et que le système est moins riche en titane que l'empilement Al(200 nm)Ti(100 nm), il est fort probable que la réaction soit achevée avant 660 °C.

En conclusion, nous remarquons que contrairement à l'hypothèse formulée dans les précédentes sections, la phase en contact avec le nitrure de gallium diffère en fonction des configurations. Deux hypothèses peuvent alors être formulées pour expliquer la grande stabilité des valeurs de la résistance spécifique de contact pour une épaisseur de titane variant de 50 à 70 nm et des températures de recuit comprises entre 450 et 750 °C. Première idée, l'ensemble des phases en contact avec le GaN pourraient présenter des hauteurs de barrière très proches. Cette hypothèse est peu probable quand on se réfère aux différences d'affinités électroniques et de travaux de sortie des phases considérées. L'autre hypothèse est qu'il existe un mécanisme pendant la phase de recuit qui augmente le niveau de dopage local. En augmentant le dopage, l'effet tunnel est privilégié et la fluctuation de hauteur de barrière agit moins sur la résistance spécifique. C'est cette hypothèse que nous tenterons de conforter dans la section suivante.

## 5.3 Mise en évidence d'une augmentation du dopage effectif

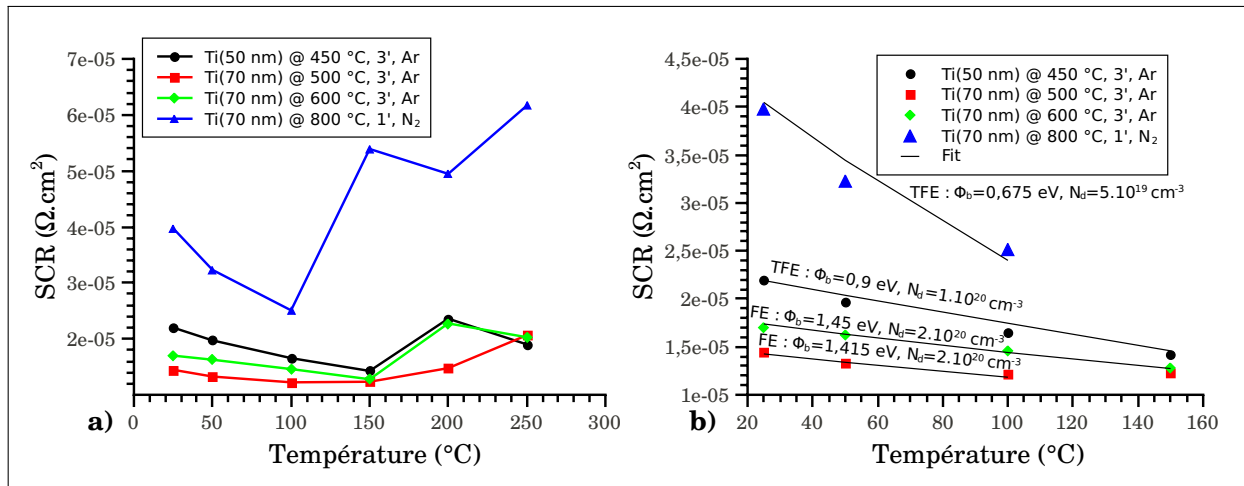
Lors des observations en microscopie électronique en transmission, nous avons relevé la réaction entre le Ti et le GaN pour former TiN. Les images TEM nous donnent toutes les raisons d'associer la faible résistance spécifique de contact à la présence de ce composé. Dans la littérature, l'abaissement de la résistance spécifique lors du recuit est généralement expliquée par la création de lacunes d'azote dans le nitrure de gallium pendant la formation du nitrure de titane. En effet, il a été prédit que les lacunes d'azote seraient à l'origine d'un état donneur proche de la bande de conduction et que, par conséquent, le dopage local effectif de la couche de GaN augmente lors de la formation de TiN pendant le recuit. Il est bien connu qu'une augmentation du niveau de dopage de la couche de semi-conducteur conduit à une réduction de la résistance spécifique de contact, conformément à la théorie discutée dans le chapitre 2. Néanmoins, il a été également publié que les lacunes d'azote sont thermodynamiquement très peu stables dans n-GaN [96, 97]. Bien que la théorie du dopage par les lacunes d'azote soit celle qui est la plus en vogue au sein de la communauté internationale en 2011, elle n'est assise à ce jour que sur des résultats de calculs théoriques et il n'existe aucun résultat expérimental qui ait permis de l'étayer.

### 5.3.1 Evolution de la résistance spécifique de contact avec la température

Pour évaluer la hauteur de barrière et le dopage effectif lors de la réalisation du contact ohmique, nous avons effectué des mesures de résistance spécifique de contact aux températures 25, 50, 100, 150, 200 et 250 °C sur 4 types d'échantillons : (1) des empilements Al(200 nm)Ti(50 nm)/n<sup>+</sup>-GaN recuits à 450 °C pendant 3 min sous Ar , (2, 3 et 4) des empilements Al(200 nm)Ti(70 nm)/n<sup>+</sup>-GaN recuits pendant 3 min sous Ar à 500 et 600 °C et pendant 1 min à 800 °C sous N<sub>2</sub>. Pour modéliser les comportements électrothermiques, nous avons utilisé les équations 2.27 et 2.26 qui expriment l'évolution de la résistance spécifique de contact en fonction de la température, de la hauteur de barrière et du dopage effectif pour les modes de conduction « tunnel » et « assisté tunnel ». Logiquement, pour une hauteur de barrière et un niveau de dopage effectif donnés, et pour tous les modes de conduction considérés jusqu'à présent, la résistance spécifique de contact devrait normalement diminuer lorsque la température de mesure est plus élevée

La figure 5.22<sub>a</sub> présente l'évolution de la résistance spécifique de contact mesurée avec la température de mesure des échantillons décrit précédemment. Pour l'ensemble des échantillons, la résistance spécifique de contact diminue dans un premier temps avec l'augmentation de la température de mesure, puis elle réaugmente pour atteindre des

valeurs souvent supérieures à celles obtenues à 25 °C. Nous nous situons entre deux types d'évolutions décrits dans la littérature. Sur un empilement Au-Ni-Al-Ti/n<sup>+</sup>-GaN recuit à haute température, Lucolano *et al*[79] ont observé une diminution de la résistance spécifique de contact sur l'ensemble de la plage de température de mesure considérée. A contrario, pour un empilement Au-Pd-Au-Ti/n<sup>+</sup>-GaN recuit à haute température, Lu *et al*[135] ont observé une augmentation systématique de la résistance spécifique de contact avec la température de mesure. Cette évolution avait été interprétée comme due à une augmentation de la hauteur de barrière liée à une détérioration du contact.



**FIGURE 5.22 :** a) Evolution de la résistance spécifique de contact en fonction de la température de mesure des empilements : (1) Al(200 nm)Ti(50 nm)/n<sup>+</sup>-GaN recuit à 450 °C pendant 3 min sous Ar, (2 à 4) Al(200 nm)Ti(70 nm)/n<sup>+</sup>-GaN recuit pendant 3 min sous Ar à 500 et 600 °C et pendant 1 min à 800 °C sous N<sub>2</sub> - b) idem a) mais représenté sur la partie descendante de l'évolution de la résistance spécifique de contact avec la température

Le fait que nous retrouvions exactement la même valeur de résistance spécifique de contact à température ambiante avant et après la montée de la température d'analyse à 250 °C rend plausible que le contact n'ait pas été détérioré pendant l'analyse. Dans notre cas, nous sommes amenés à supposer qu'il existe un mécanisme qui conduit à une augmentation de la résistance spécifique de contact au-delà d'une certaine température.

Werner et Güttler [51, 52] ont développé un modèle dans lequel les dépendances de la hauteur de barrière  $\Phi_{b,eff}$  et du facteur d'idéalité  $n_{eff}$  avec la température peuvent s'expliquer par des variations locales de la hauteur de barrière. Cette hauteur de barrière « apparente » ou « effective » est celle qui est extraite à partir des mesures de résistance spécifique par le modèle « homogène » classique que nous avons utilisé jusqu'à présent. Nous reprenons ci-dessous rapidement les grandes lignes de ce modèle et nous renvoyons le lecteur vers la publication citée pour plus de détails sur ce modèle, initialement développé pour des contacts Schottky PtSi/Si. Afin d'expliquer les variations observées de la hauteur de barrière effective et du facteur d'idéalité avec la température, ils considèrent

qu'elles résultent d'une distribution continue de la hauteur de barrière  $\Phi_b(x, y)$  à l'interface, mathématiquement représentée par une distribution gaussienne autour d'une valeur moyenne  $\bar{\Phi}_b$  avec une déviation standard, ou écart type  $\sigma$ . Cette distribution s'exprime de la manière suivante :

$$P(\Phi_b) = \frac{1}{A\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\bar{\Phi}_b - \Phi_b)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (5.1)$$

$\frac{1}{A\sigma\sqrt{2\pi}}$  est une constante de normalisation. Le courant total qui traverse la barrière inhomogène est alors donné par l'équation suivante où  $i(V, \Phi_b)$  est le courant correspondant à un potentiel externe appliqué  $V$  pour une hauteur de barrière effective  $\Phi_b$ .

$$I(V) = \int j(V, \Phi_b) S(\Phi_b) d\Phi_b \quad (5.2)$$

où  $j$  est la densité de courant associée à la barrière de hauteur  $\Phi_b$  et  $S$  la surface correspondant à la zone interfaciale dont la hauteur de barrière est égale à  $\Phi_b$ . L'intégration de l'expression du courant total conduit, au premier ordre, à une relation assez simple entre la barrière apparente  $\Phi_b$  et la température, relation faisant intervenir la déviation standard de la distribution gaussienne ainsi que la valeur moyenne  $\bar{\Phi}_b$ , qui s'écrit :

$$\Phi_{b_{eff}}(T) = \bar{\Phi}_b - \frac{q\sigma^2}{2kT} \quad (5.3)$$

Ainsi, dans ce modèle, la caractéristique  $\Phi_b(1/T)$  prédite se rapproche effectivement d'une droite de pente négative, proportionnelle au carré de l'écart type de la distribution spatiale en hauteur de barrière. Il existe donc au moins un modèle compatible avec une augmentation de la hauteur de barrière apparente avec la température. Dans notre cas, nous pouvons tout à fait imaginer que la phase en contact avec le GaN qui assure la partie dominante de la conduction à travers le contact présente des fluctuations spatiales de composition chimique qui pourraient être à l'origine d'une dispersion spatiale continue de la hauteur de barrière qui conditionne le passage des électrons.

Pour expliquer la très faible évolution de la résistance spécifique de contact sur la totalité de la gamme de température de mesure, nous pouvons donc supposer que, dans la plupart de nos échantillons, la hauteur de barrière effective augmente avec la température. Les tendances non-monotones de l'évolution de la résistance de contact résulteraient alors d'une compensation entre deux phénomènes : d'un côté, le franchissement thermo-ionique accru à haute température, et de l'autre, l'élévation de la barrière à franchir. A basse température, la compensation conduirait à une baisse très lente puis à une quasi-stabilité de la résistance spécifique avec la température, alors qu'à haute température l'effet d'augmentation de hauteur de barrière effective prendrait le dessus.

La figure 5.22<sub>b</sub> est identique à la figure 5.22<sub>a</sub>, mais seuls les points à basse température, correspondant à une diminution de la résistance spécifique de contact avec l'augmentation de la température ont été reportés. Les valeurs simulées et les valeurs expérimentales obtenues par régression ont été également superposées à cette caractéristique. L'évolution de la résistance spécifique du contact avec la température a été simulée pour les deux types de conduction : « Tunnel » et « Assisté Tunnel ». Le type de conduction reporté sur la figure 5.22 correspond à celui qui permet d'obtenir le meilleur coefficient de corrélation.

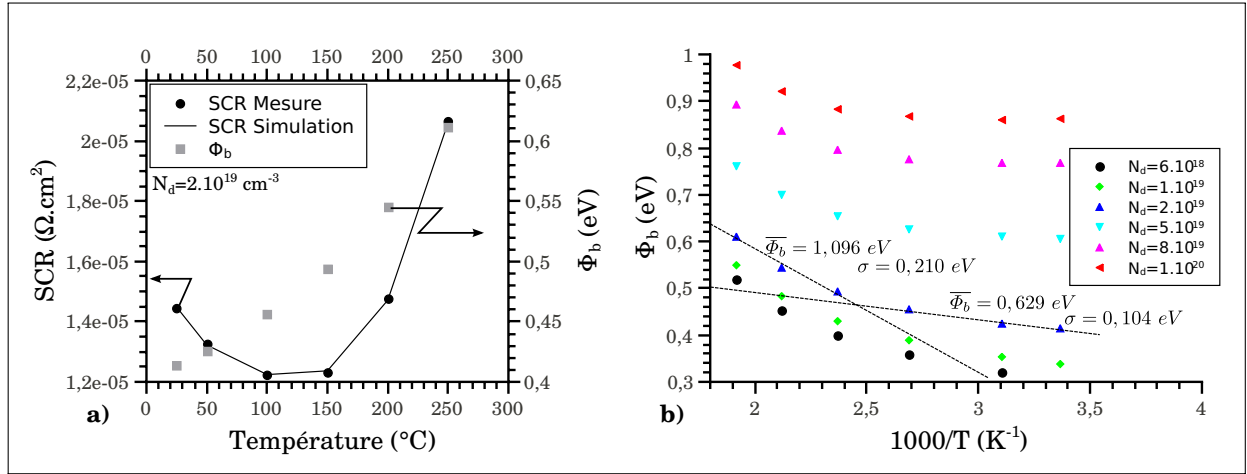
Le mode « Tunnel » décrit mieux l'évolution de la résistance spécifique des échantillons Al(200 nm)Ti(70 nm) recuits à 500 °C et 600 °C, tandis que le mode « Assisté Tunnel » semble mieux s'accorder avec l'évolution de la résistance spécifique des échantillons : Al(200)Ti(50 nm) recuits à 450 °C et Al(200)Ti(70 nm) recuits à 800 °C.

Pour l'empilement Al(200 nm)Ti(50 nm) recuit à 450 °C, les valeurs optimales qui minimisent l'écart entre modèle et expérience sont respectivement, pour la hauteur de barrière et le niveau de dopage effectif :  $\Phi_b = 0,9 \text{ eV}$  et  $N_d = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Elles sont respectivement de  $\Phi_b = 1,415 \text{ eV}$ ,  $N_d = 2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $\Phi_b = 1,45 \text{ eV}$  et  $N_d = 2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour les échantillons Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 500 et 600 °C, et enfin de  $\Phi_b = 0,675 \text{ eV}$  et  $N_d = 5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 800 °C.

Ces valeurs sont étonnamment hautes, à la fois pour la hauteur de barrière et pour le niveau de dopage effectif. En effet, il est fort improbable que les phases en contact avec GaN puisse conduire à une barrière aussi haute que 1,4 eV, valeur qui ne semble même pas avoir été obtenue jusqu'à présent de manière reproductible pour un contact Schottky. L'importante valeur du niveau de dopage calculé est à relier à la faible évolution de la résistance spécifique de contact. En effet, moins le niveau de dopage est élevé, plus l'évolution de la résistance spécifique de contact attendue est importante. Le cas d'un niveau effectif relativement faible est celui que nous observons pour l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 800 °C. Les valeurs de cet exemple se rapprochent d'ailleurs de celles publiées par Lucolano *et al*[79] pour un empilement Au(50 nm)Ni(50 nm)Al(200 nm)Ti(15 nm)/n<sup>+</sup>-GaN recuit à 800 °C.

La figure 5.23 présente l'évolution, avec la température de mesure, de la hauteur de barrière apparente de l'empilement Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 500 °C pendant 3 min sous Ar, pour différentes valeurs de dopage effectif. Les valeurs de hauteur de barrière ont été calculées à partir de l'équation 2.27 du mode « assisté tunnel » et des valeurs de résistance spécifique de contact mesurées. La figure 5.23<sub>a</sub> montre l'évolution de la hauteur de barrière pour la valeur de dopage effectif  $N_d = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  que nous avons posée arbitrairement pour visualiser l'évolution de  $\Phi_b$  avec la température de mesure. Avec le modèle utilisé, nous observons que  $\Phi_b$  croît presque linéairement avec la température.

La figure 5.23<sub>b</sub> montre l'évolution de la hauteur de barrière effective calculée pour différentes valeurs de dopage effectif comprises dans l'intervalle :  $6.10^{18} \text{ cm}^{-3} \leq N_d \leq$

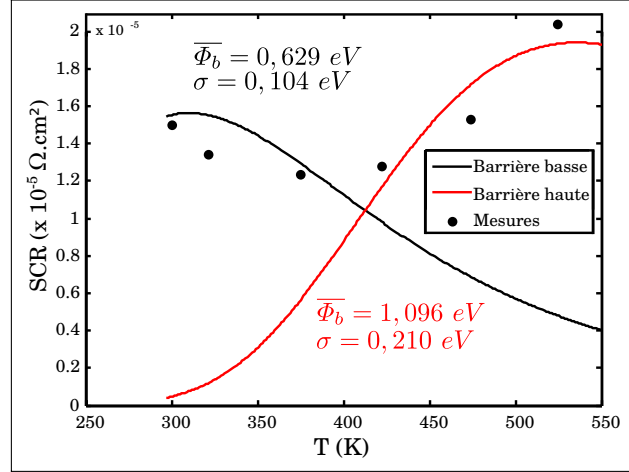


**FIGURE 5.23 :** a) Evolution de la résistance spécifique de contact avec la température de mesure de l'échantillon Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 500 °C superposée aux valeurs simulées à partir du mode de conduction «assisté tunnel». Le meilleur ajustement a été obtenu en fixant le niveau de dopage effectif à  $N_d = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et en déterminant la hauteur de barrière effective  $\Phi_b$  à chaque température de mesure - b) Evolution de la hauteur de barrière effective  $\Phi_b$  pour le contact : Al(200 nm)Ti(70 nm) recuit à 500 °C, calculée en fonction de  $(1/T)$  pour plusieurs niveaux de dopage dans la gamme  $6.10^{18} \text{ cm}^{-3} \leq N_d \leq 1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La valeur retenue pour  $\Phi_b$  est celle qui permet de se rapprocher le plus des valeurs expérimentales de résistance spécifique.

$1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , en fonction de l'inverse de la température de mesure. Toutes les courbes présentent le même type d'évolution correspondant à deux types de population. En effet, en suivant le modèle de Werner, il semblerait qu'il existe une population à forte hauteur de barrière dont l'effet est dominant pour  $1000/T < 2,5 \text{ K}^{-1}$  et une population avec une faible hauteur de barrière qui gouverne le comportement du contact pour  $1000/T > 2,5 \text{ K}^{-1}$ . Pour le niveau de dopage de  $N_d = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  qui permet d'obtenir le meilleur ajustement calcul / expérience, on obtient les deux couples de valeurs suivants pour la barrière basse et la barrière haute :  $\overline{\Phi}_b = 0,629 \text{ eV}$ ,  $\sigma = 0,104 \text{ eV}$  et  $\overline{\Phi}_b = 1,096 \text{ eV}$ ,  $\sigma = 0,210 \text{ eV}$ . En effectuant une simple régression linéaire de l'évolution de la résistance spécifique de contact avec la température, dans le domaine des basses températures correspondant à une conduction dominante par la barrière basse, et en supposant  $\Phi_b$  fixe, les valeurs déduites sont :  $\Phi_b = 0,87 \text{ eV}$  et  $N_d = 1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , valeurs très éloignées de celles que donne le modèle plus élaboré.

La figure 5.24 présente l'évolution de la résistance spécifique de contact simulée pour ces deux paramètres de barrière à partir du mode de conduction « assisté tunnel ». L'accord obtenu semble satisfaisant. Dans le cadre du modèle que nous avons choisi, nous pouvons donc à la fois expliquer qualitativement l'évolution de la résistance spécifique de contact avec la température, et aussi extraire, à partir des données expérimentales, des valeurs pour les paramètres physiques significatifs du phénomène qui pourrait être à l'ori-

gine des comportements observés : la moyenne et l'écart type de la distribution spatiale de hauteur de barrière au niveau de l'interface métal / semi-conducteur.



**FIGURE 5.24 :** Evolution de la résistance spécifique de contact en fonction de types de barrière pour  $N_d = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  en mode de conduction « assisté tunnel »

Les estimations que nous avons calculées sur cet exemple précis de contact en utilisant un modèle plus élaboré tendent à montrer que tenter de déterminer les valeurs de hauteur de barrière et de dopage effectif en considérant la hauteur de barrière effective comme constante sur la plage de température de mesure peut entraîner des erreurs très importantes de régression et surestime à la fois la valeur de la hauteur de barrière effective et celle du niveau de dopage effectif. Ces erreurs sont régulièrement commises, sans arrière pensée et de manière systématique, dans la littérature. Peu d'auteurs semblent se poser la question des mécanismes à l'origine des résultats obtenus. Nous verrons dans le chapitre 6 que le même type de légèreté est également fréquemment rencontré lors de la détermination de la constante de Richardson à partir de mesures I-V réalisées à différentes températures sur des diodes Schottky .

En conclusion, les mesures de résistance spécifique de contacts ohmiques à différentes température ne permettent pas de remonter à des valeurs précises de hauteur de barrière et de dopage effectif, mais seulement à des évaluations à prendre avec précaution, surtout dans le cas de barrières très inhomogènes. En ce sens, les contacts sur les matériaux GaN actuels, qui présentent de grandes densités d'émergences de défauts au niveau de l'interface métal / semi-conducteur, représentent probablement des configurations beaucoup plus inhomogènes que celles obtenues avec la plupart des semi-conducteurs classiques (groupe IV, III-V, II-VI ) qui sont mieux cristallisés.

### 5.3.2 Caractérisation de la diffusion du titane dans le nitrure de gallium par SIMS

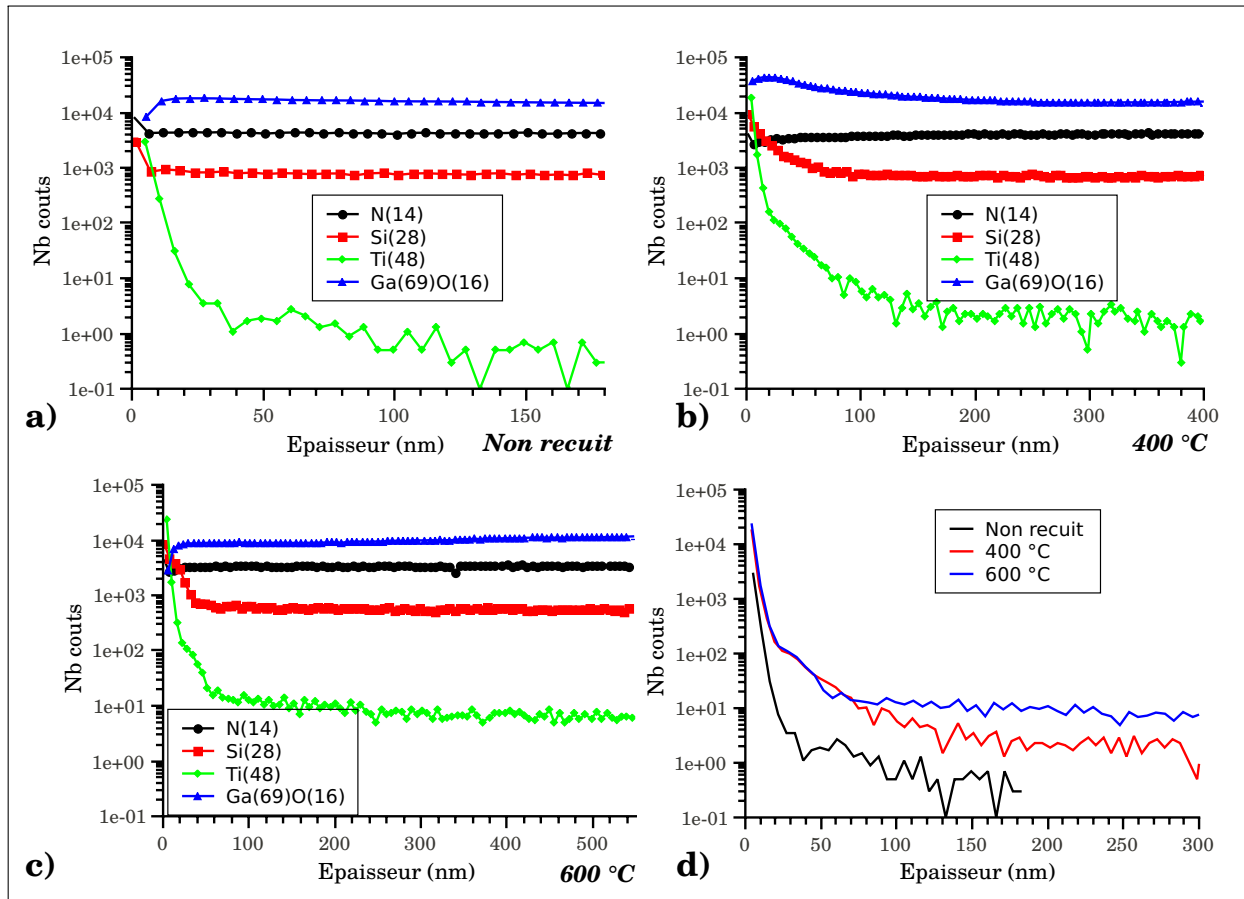
Nous avons vu que, pour la plupart de nos contacts ohmiques, la faiblesse de l'évolution de la résistance spécifique avec la température nous conduit à supposer que le niveau de dopage près de l'interface métal / semi-conducteur est très élevé de l'ordre, de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , bien supérieur à celui de la couche épitaxiale initiale. Un des mécanismes qui pourrait expliquer une augmentation de ce niveau de dopage consisterait à supposer qu'il se produit une diffusion d'un élément chimique donneur dans le GaN lors du recuit. Dans la mesure où c'est une couche de titane qui est initialement au contact du GaN avant recuit, il nous a paru important de tester l'hypothèse d'une diffusion du titane dans GaN.

La caractérisation de la diffusion du titane dans le nitrure de gallium a été étudiée par des analyses SIMS. Des échantillons spécifiques de test TiN / Ti / GaN ont été réalisés. Sur une épitaxie de GaN, nous avons déposé successivement, par pulvérisation cathodique et sans casser le vide, une couche de Ti et TiN de 100 nm chacune. Le rôle de la couche de TiN de surface est de protéger celle de Ti d'une possible oxydation pendant le recuit. Certains de ces échantillons ont été recuits pendant 1 minute sous argon à 400 °C et 600 °C. Enfin, les deux couches métalliques ont été gravées à partir d'une solution  $HF + HNO_3$ .

La figure 5.25 présente les profils des isotopes  $N^{14}$ ,  $Si^{28}$ ,  $Ti^{48}$  et  $Ga^{69}O^{16}$ . De façon assez surprenante, nous observons que le titane a diffusé dans les 20-40 nm du nitrure de gallium avant recuit de l'échantillon. Pour les températures de recuit de 400 °C et 600 °C, la diffusion du titane est encore plus importante. La figure 5.25<sub>d</sub> compare le profil du titane pour les trois historiques thermiques. Avant recuit, le titane diffuse dans les 40 premiers nanomètres du GaN puis la ligne de base stagne vers une valeur médiane de 0,5 coup. Cette valeur peut être considéré comme caractéristique du bruit de l'analyseur. Pour des recuits à 400 °C et 600 °C, une stabilisation du niveau est respectivement observée à partir des profondeurs : 100 nm et 50 nm, mais le niveau de stabilisation est nettement plus élevé, particulièrement dans le cas d'un recuit à 600°C : 7,5 coup contre 2,3 coups pour un recuit à 400 °C.

Pour les trois profils du  $Ti^{48}$  le nombre de coups détecté près de l'interface est très différent. Le nombre maximum de coup détecté avant recuit est de 3000 contre environ 20000 pour les échantillons recuits. L'hypothèse la plus simple pour expliquer la forte concentration observée en surface de l'échantillon est qu'elle résulte d'une diffusion de Ti dans GaN. Si la diffusion était régie par les lois de Fick linéaires, alors la concentration interfaciale devrait rester à peu près constante de l'interface Ti/GaN pour toutes les durées et températures de diffusion, ce qui n'est pas le cas. Cependant, on sait que, pour de nombreux semi-conducteurs III-V, les processus de diffusion des éléments donneurs et





**FIGURE 5.25 :** Caractérisation SIMS après gravure métallique des échantillons  $TiN/Ti/GaN$  a) non recuit - b) recuit à  $400\text{ }^{\circ}C$  - c) recuit à  $600\text{ }^{\circ}C$  des éléments  $N^{14}$ ,  $Si^{28}$ ,  $Ti^{48}$  et  $Ga^{69}O^{16}$  - d) Comparaison des profils de l'élément  $Ti^{48}$

accepteurs sont complexes et notablement non-linéaires, avec, par exemple, un pilotage du coefficient de diffusion par le niveau de Fermi local dans le semi-conducteur (voir, par exemple, K. Kazmierski et al [136]). On peut donc tout à fait imaginer que la variation observée pour la concentration de surface soit une signature d'un possible caractère non-linéaire du processus de diffusion de Ti dans GaN. Ce n'est pas la seule possibilité. On pourrait aussi imaginer que la forte concentration observée en surface de l'échantillon est la manifestation de la permanence d'une couche d'une phase interfaciale riche en titane résultant de réaction entre Ti et GaN qui aurait en partie résisté à l'attaque par la solution  $HF + HNO_3$ . Cette phase pourrait être plus épaisse lorsque le recuit est effectué à plus haute température. Si on essaye de conjoncturer quelle pourrait être la nature de cette phase et que l'on se réfère aux observations faites par microscopie électronique en transmission sur les structures Al-Ti/GaN, c'est la phase TiN qui s'impose comme l'hypothèse la plus probable mais on ne s'attend pas à ce que l'épaisseur de l'éventuelle couche formée dépasse 10 nm. Dans tous les cas, le profil SIMS ne devrait pas être décalé de plus d'une dizaine de nanomètres, et l'on est conduit à retenir la première impression qui se dégage à la vue des profils obtenus, celle qui met en cause l'effet d'une diffusion du

titane dans le matériau GaN, diffusion activée par la température.

On peut imaginer essentiellement deux grandes familles de mécanismes de diffusion possibles pour le titane dans GaN, avec une coexistence possible des deux familles. La première met en jeu une diffusion en volume dans le cristal de GaN. Cette hypothèse se heurte à la faiblesse des valeurs publiées pour les coefficients de diffusion d'éléments donneurs ou accepteurs dans un matériau aussi réfractaire que GaN, pour des températures aussi modérées que 600°C. A ces températures, il est fort improbable qu'une diffusion de surface massive de titane à des épaisseurs supérieures à 50 nm puisse se produire. On peut aussi penser à une diffusion préférentielle le long de certains défauts étendus, à partir de l'émergence à l'interface vers l'intérieur du semi-conducteur. Sachant que la densité des défauts étendus est très importante dans GaN, ce mécanisme pourrait tout à fait être dominant dans nos échantillons. Compte tenu de la surface typique de  $10^{-4}\text{cm}^2$  nécessaire pour l'analyse SIMS, si la densité des défauts concernés dépasse la densité de  $10^5\text{cm}^2$ , alors il se produira un moyennage qui rendra indétectable par SIMS le caractère localisé du processus de diffusion. Quand on se rappelle que la densité des dislocations dépasse largement  $10^6\text{cm}^{-2}$  dans les couches de GaN que nous avons étudiées, une diffusion localisée au niveau des dislocations doit être considérée comme un mécanisme plausible. Nous n'avons pas eu le temps d'approfondir plus avant l'étude des mécanismes de diffusion du titane dans GaN, étude qui mériterait probablement une thèse à elle toute seule. Il faudrait en particulier mener des observations et analyses spécifiques sur les structures TiN/Ti/GaN car il n'est pas certain que la transposition à partir du cas des structures Al/Ti/GaN soit valable, étant donnée la forte affinité chimique entre Ti et Al.

Kowalik *et al* ont étudié l'interaction entre le titane et la surface d'un nitrure de gallium à faible densité de dislocations par photoémission résonante [137]. L'épaisseur de titane déposée sur une face (0001) gallium variait entre 1 et 2,6 mono-couches et la température variait de 25 à 150 °C. Les échantillons étudiés étaient des monocristaux de GaN de quelques millimètres de diamètre pour 200 micromètres d'épaisseur. Ces cristaux avaient été obtenus par réaction de gallium liquide avec du diazote à haute pression ( $\approx 10\text{-}15\text{ kbar}$ ) et haute température ( $\approx 1500\text{ °C}$ ).

Cette étude a montré qu'avant recuit, le simple fait de déposer du titane à la surface du GaN formait une couche de TiN par le remplacement d'atome de gallium selon le mécanisme suivant : lorsqu'une monocouche de titane est déposée à la surface du GaN, la couche supérieure de Gallium du GaN se désolidarise de la structure et diffuse vers la surface du titane. En ajoutant du titane, une partie de celui-ci va réagir de la même manière avec le GaN, se lier avec des atomes d'azotes pour épaissir la couche de TiN. L'autre partie du titane va se déposer en surface. En augmentant la température de recuit, l'épaisseur de TiN augmente. La croissance de la phase TiN est toujours liée au remplacement substitutionnel d'atomes de gallium par des atomes de titane.

Ce mécanisme de formation de la phase du nitrure de titane par substitution Ti / Ga est en total antagonisme avec la possibilité de formation d'une densité significative de lacunes d'azote. Au contraire, si une partie des atomes de titane ne réagit pas avec les atomes d'azote, alors il se forme des lacunes de gallium connues pour générer des niveaux accepteurs profonds. Le fait que le titane se substitue au gallium est également en accord avec le profil de concentration obtenu par XPS de l'échantillon Al(200 nm)/Ti(50 nm) recuit à 800 °C, pour lequel nous avons observé l'exo-diffusion du gallium dans la couche métallique.

A ce stade, pour expliquer le caractère ohmique de nos contacts Al-Ti/GaN nous privilégions donc l'existence d'un fort niveau de dopage dans le GaN et nous disposons d'éléments tout à fait en défaveur de l'hypothèse d'un surdopage local par des donneurs induits par des lacunes d'azote mais plutôt en faveur d'un possible dopage par des centres donneurs qui seraient liés au titane ou au silicium. L'activité électrique du titane dans GaN n'a pas encore fait l'objet d'études systématiques. Nous allons passer en revue ci-dessous les arguments disponibles qui plaident en faveur d'un possible caractère donneur de l'élément Ti substitué à GaN dans le cristal GaN.

Premier élément : Il est connu que le niveau du titane ionisé dans 4H-SiC génère un état accepteur  $Ti^{3+}(3d^1)/Ti^{4+}(3d^0) \equiv A^-/A^0$  à deux niveaux dans la bande interdite à  $E_C - 117 \text{ meV}$  et  $E_C - 160 \text{ meV}$  [138, 139]. Ces niveaux ne sont pas détectés pour les polytypes 6H et 3C du carbure de silicium dont les énergies de bande interdite sont plus faibles (Respectivement 3,05 et 2,42 eV). La communauté internationale admet par ailleurs que les sommets des bandes de valence de tous les polytypes de SiC sont quasiment alignés [138, 139]. Il est donc admis que les niveaux, accepteurs de Ti dans les polytypes 6H et 3C de SiC sont situés au dessus de la bande de conduction, donc indétectables par les techniques classiques de caractérisation électrique ou optique.

D'autres études tendent à montrer que les niveaux engendrés par les métaux de transition dans la bande interdite des semi-conducteurs sont alignés, non seulement pour les semi-conducteurs isovalents d'un même groupe, IV-IV, de type III-V ou II-VI[140, 141, 142] mais que ces niveaux sont en fait alignés par rapport au niveau du vide[143]. Les valeurs d'énergie de bande interdite 4H-SiC et GaN sont proches l'une de l'autre (respectivement 3,29 et 3,42 eV) et leur affinité électronique sont respectivement  $\chi_{S_{4H-SiC}} = 4,05 \text{ eV}$  et  $\chi_{S_{GaN}} = 3,4 \sim 4,1 \text{ eV}$  selon les publications. Il est fort probable qu'il puisse exister un niveau Ti proche de la bande de conduction du GaN. Si ce niveau donneur était aligné avec le niveau accepteur dans 4H-SiC par rapport au niveau du vide, alors, et pour le niveau le plus proche de conduction, il se trouverait à une énergie :  $0,117 + (\chi_{S_{4H-SiC}} - \chi_{S_{GaN}}) = 0,06 \sim 0,767 \text{ eV}$  sous la bande de conduction du GaN et agirait donc comme un niveau donneur léger ou profond selon la valeur de l'affinité électronique du GaN.

L'ion titane existe sous deux formes  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  et nous avons vu qu'il se substitue

à un atome de gallium quand il diffuse dans GaN. Il est également intéressant de noter que le composé TiN est un semi-conducteur III-V dégénéré par sa forte concentration en élément  $Ti^{4+}$  lui conférant son caractère pseudo-métallique [144].

Autre candidat possible : le silicium, possédant 4 électrons libres sur sa bande de valence, qui est couramment utilisé pour le dopage de type N du nitrure de gallium en substitution exclusive au gallium quand il est introduit dans le GaN. En observant les profils de l'isotope  $Si^{28}$  sur les figures 5.25<sub>a-c</sub>, nous remarquons que la concentration en silicium augmente à la surface quand l'échantillon est recuit. Si ce silicium est électriquement actif, alors le dopage effectif de la couche en surface par le silicium augmente. Ce que nous observons est une exo-diffusion du silicium avec accumulation à l'interface métal/semi-conducteur. Le niveau après recuit est nettement supérieur à celui avant recuit, mais ce niveau ne varie pas significativement pour des recuits à 400 et 600°C. La résistivité spécifique ne varie pas non plus significativement.

En conclusion, il est fort probable que l'évolution de la concentration en silicium et titane dans le GaN puisse augmenter le dopage effectif et que le caractère ohmique du contact soit principalement lié à l'augmentation de la densité de donneurs (Si et/ou Ti) près de l'interface métal / semi-conducteur.

## Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les mécanismes de formation d'un contact ohmique sur nitrure de gallium de type n à partir d'un empilement de couches métalliques à base de titane et d'aluminium. Nous avons mis en évidence un large domaine de stabilité, à la fois pour le ratio Ti/Al et pour la température de recuit, à l'intérieur duquel la résistance spécifique de contact est comprise entre  $1.10^{-5}$  et  $5.10^{-5} \Omega.cm^2$ . Ces résultats sont suffisants pour la réalisation de contacts ohmiques de composants pour l'électronique de puissance. Les conditions retenues correspondent à une épaisseur de titane de 50 à 70 nm pour une épaisseur d'aluminium de 200 nm, soit une concentration en aluminium variant de 75 à 82 % pour un domaine de température de recuit compris entre 500 et 700 °C.

L'atmosphère de recuit ne joue qu'un rôle minime pour ces températures étant donnée la très forte réactivité entre Ti et Al. Ainsi, même en atmosphère oxydante, les valeurs de résistance spécifique de contact obtenues sont comparables à celles des échantillons recuits sous gaz neutre. De même, la réalisation de contacts ohmiques sur une surface dégradée par une gravure par plasma donne des résultats similaires à celle sur une surface épitaxiale non gravée.

De façon générale, les processus de formation des phases d'aluminium de titane pendant le recuit ( $Al_2Ti$  et  $Al_3Ti$ ) semblent respecter les tendances prédictibles à partir du

digramme de phase binaire Ti-Al à pression atmosphérique. Comme nous avons pu le caractériser par diffraction des rayons X et calorimétrie différentielle à balayage, ces composés sont formés suite à une réaction solide-solide. Dans certains cas, nous considérons ces composés comme en partie responsables du caractère ohmique des contacts.

Les images obtenues en microscopie électronique en transmission indiquent une réactivité entre le GaN et la couche métallique. Nous avons détecté à la fois AlN et TiN. Ces données sont compatibles avec celles de la littérature, et la formation préférentielle de l'un ou de l'autre de ces composés dépend principalement de la concentration en titane du système. Ainsi, un système riche en titane donnera plus facilement TiN tandis qu'un système plus riche en aluminium donnera AlN. Il est à noter que AlN est un semi-conducteur semi-isolant de très haut gap (vers 6,2 eV). Pour envisager qu'il puisse jouer un rôle dans la conduction électrique ohmique du contact, il faudrait supposer qu'il puisse être dopé de type n à très forte concentration, ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) ce qui n'a malheureusement pas encore été démontré.

Vraisemblablement, la couche d'AlN n'est pas continue et il est fort probable qu'une phase de plus faible hauteur de barrière soit en contact avec le GaN. Le fait que nous retrouvions Al et Al<sub>3</sub>Ti en contact avec GaN pour un empilement Al(200 nm)/Ti(20 nm) recuit à 600 °C va dans ce sens.

De toute manière, l'hypothèse qui supposait que la stagnation de la résistance spécifique de contact est due au fait qu'il n'y a en contact avec le GaN qu'un seul type de phase quelles que soient les conditions de réalisation décrites précédemment n'est finalement pas tenable. Les mesures de résistance spécifique de contacts à différentes températures ont montré qu'il existait sans-doute plusieurs barrières en contact avec le GaN et que ces barrières sont très inhomogènes.

Finalement, nous attribuons l'abaissement de la hauteur de barrière, conduisant au caractère ohmique du contact, principalement à l'augmentation du dopage effectif près de l'interface par l'exodiffusion de silicium vers l'interface et/ou la diffusion du titane qui peut être potentiellement un donneur profond ou léger pour GaN (en fonction de la valeur réelle de l'affinité électronique du GaN) et non par la création de lacune d'azote dans semi-conducteur. A cause des différences d'électronégativité entre les éléments Ti et N, on s'attend à ce que les éléments Ti ne puissent se fixer de manière substitutionnelle que sur les sites Ga du réseau et pas sur les sites N.

# Chapitre **6**

## 6 Réalisation et caractérisation de diodes Schottky sur GaN

<b>6.1 Etude de contacts Schottky sur GaN pour plusieurs phases métalliques : Ni, Au, Ti et TiN</b>	<b>172</b>
6.1.1 Etude avant recuit	174
6.1.2 Influence du recuit sur les propriétés du contact Schottky	178
Conclusion	184
<b>6.2 Caractérisation électrique et modélisation des inhomogénéités de barrière</b>	<b>185</b>
6.2.1 Le modèle de Werner	185
6.2.2 Le modèle de Tung	190
Conclusion	197

## Réalisation et caractérisation de diodes Schottky sur GaN

Nous avons traité dans le chapitre précédent du développement de contacts ohmiques sur n-GaN. Dans celui-ci, nous étudions des contacts Schottky et nous traitons principalement de caractérisations électriques de diodes Schottky. Dans un premier temps, nous présentons les résultats comparatifs des essais que nous avons menés avec différents métaux de barrière Schottky comme : Ni, Au, Ti et TiN sur des diodes de structure « latérale ». Nous avons étudié ces contacts avant et après recuit. Dans une deuxième partie, nous tenterons d'appliquer différents modèles proposés dans la littérature pour décrire les probables inhomogénéités de barrière dans le cas du meilleur échantillon que nous ayons pu obtenir au cours de l'étude préliminaire décrite dans la première partie du chapitre.

## 6.1 Etude de contacts Schottky sur GaN pour plusieurs phases métalliques : Ni, Au, Ti et TiN

Notre étude a été liée à un plan de développement de « briques » technologiques pour l'obtention d'un redresseur Schottky 600 V sur semi-conducteur GaN. L'objectif global, extrapolé à partir de l'expérience existante sur les redresseurs Schottky en 4H-SiC, était d'obtenir un contact ayant une hauteur de barrière proche de 1 eV pour un coefficient d'idéalité proche de l'unité. Dans cette optique, nous avons lancé l'étude comparative de contacts réalisés à partir de différents métaux qui présentent des travaux de sortie très différents les uns des autres. Les métaux, ou composés métalliques, sélectionnés sont Ni, Au, Ti et TiN. Les valeurs publiées dans la littérature pour le travail de sortie de ces métaux ou composés métalliques sont reportées dans le tableau 6.1.

Métal	W (eV)
Ni	5,15 [145]
Au	5,1 [145]
Ti	4,3 [145]
TiN	3,74 [146]

**TABLEAU 6.1** : Présentation des travaux de sortie de Ni, Au, Ti et TiN

A première vue, ce travail préliminaire peut sembler ne présenter qu'une originalité limitée car on peut trouver une grande quantité d'informations publiées dans la littérature sur une grande diversité de contacts Schottky Métal / GaN. (Cf. chapitre 2 section 2.3). Ce point de vue doit être immédiatement modéré par la prise en compte de plusieurs faits spécifiques au semi-conducteur GaN : (1) il n'existe pas actuellement de qualité « standard » pour le GaN hétéro-épitaxial comme il en existe pour les homo-épitaxies de silicium, de semi-conducteurs III-V comme GaAs et InP, ou même de 4H-SiC. Chaque source d'hétéro-épitaxie garde jalousement le secret sur sa recette de structure « buffer »

et ses conditions de croissance de la couche de GaN. Les propriétés d'un matériau GaN hétéro-épitaxié sur des substrats différents : SiC ou saphir, sont parfois très différentes aussi. Les contacts obtenus avec le même métal sur des matériaux d'origines différentes peuvent donc présenter des propriétés électriques très différentes. (2) Pour la plupart des résultats publiés, le dépôt de la phase métallique est réalisé par évaporation sous vide, technique qui facilite une localisation par procédé « lift-off ». Pour les nôtres, la métallisation a été réalisée par pulvérisation cathodique. Les caractéristiques des contacts Schottky se jouent sur une à quelques couches atomiques à l'interface. Les effets, sur la surface du semi-conducteur et l'interface métal / semi-conducteur, des conditions environnementales de vide plus ou moins parfait dans une chambre d'évaporation sont très différents de ceux que l'on peut attendre d'une exposition de cette surface au plasma dans une enceinte de pulvérisation. De fait, pour les autres semi-conducteurs connus tels que Si, GaAs, ou 4H-SiC, les caractéristiques des meilleurs contacts Schottky réalisés par pulvérisation cathodique sont, le plus souvent, assez différentes et très souvent meilleures que celles des meilleurs contacts obtenus par évaporation. L'espoir d'un gain sur la qualité, la reproductibilité des contacts, ainsi que sur la productivité des procédés de métallisation sont les motivations qui nous ont poussés à adopter la pulvérisation cathodique comme mode de métallisation pour tous nos contacts.

Cette étude a été menée à partir d'une plaque hétéro-épitaxiale de GaN sur saphir avec buffer AlN, de diamètre 100 mm, découpée en quatre échantillons. La découpe de la plaque a été effectuée après réalisation des ouvertures au-dessus du contact Schottky, et sans retrait de la résine. Un descriptif de la séquence de fabrication des échantillons de diodes (process flow) est discuté dans le chapitre 3. La figure 6.1 indique la répartition des différents métaux sur la plaque.

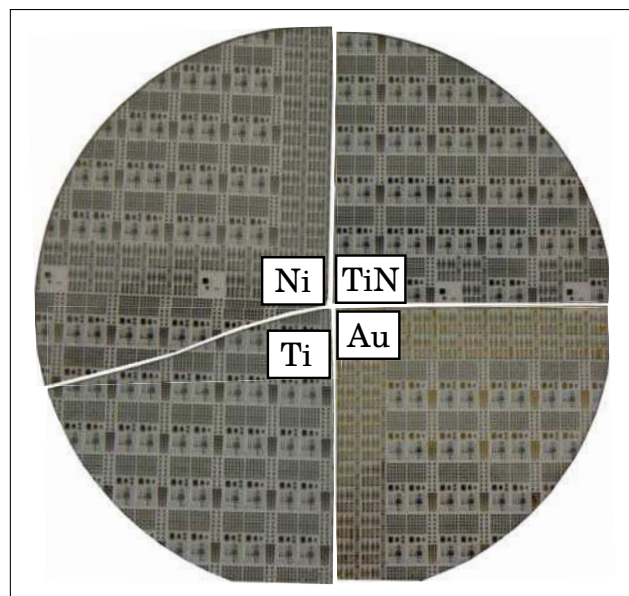
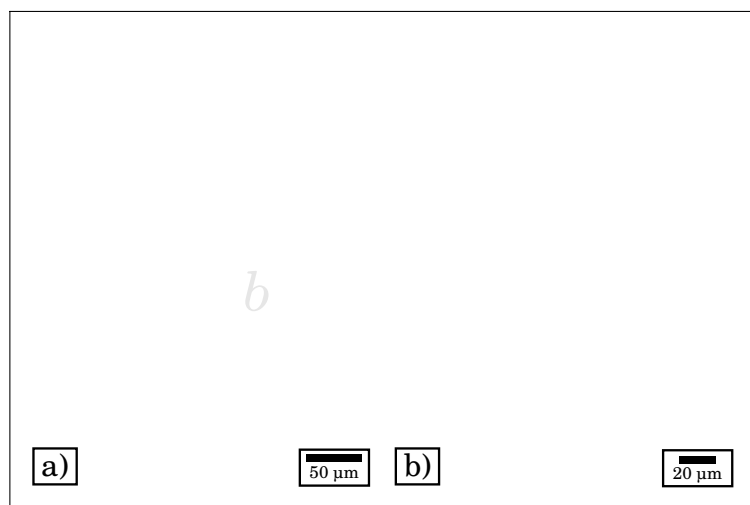


FIGURE 6.1 : Photographie de la répartition des zones métalliques sur la plaque



La figure 6.2 présente des observations au microscope électronique à balayage d'une diode circulaire et d'un motif C-TLM. Nous pouvons remarquer que l'utilisation du négatif du masque de l'ouverture au-dessus des contacts ohmiques pour la gravure de la métallisation n'a entraîné qu'un très faible décalage au niveau des motifs ( $< 1\mu\text{m}$ ). Parallèlement, nous avons mis au point et utilisé avec succès une technique de « lift-off » non conventionnelle qui n'a pas impacté de façon significative la géométrie des contacts Schottky. Nous attribuons la bonne définition du contact Schottky à la forte épaisseur de la couche de passivation (800 nm) comparée à celle de la métallisation (300 nm). Ainsi, le métal n'a pas pu couvrir la totalité de la résine, ce qui a facilité l'étape de retrait ou « stripping ».



**FIGURE 6.2 :** Observation au microscope électronique à balayage a) d'un motif de diode latérale circulaire - b) d'un motif C-TLM

### 6.1.1 Etude avant recuit

La première étape usuelle de l'étude de structures métal / semi-conducteur consiste à les caractériser électriquement avant recuit. Ceci permet, entre autres, de relier sans équivoque l'évolution des paramètres de la diode aux paramètres du recuit et également de vérifier l'homogénéité de la qualité epitaxiale de la couche semiconductrice ainsi que des procédés de préparation de surface et de métallisation. Pour ce faire, nous avons effectué des mesures I-V, en polarisations inverse et directe, sur plus de 120 diodes pour chaque type de métallisation, réparties à raison de 10 champs de 12 diodes par champ. Nous avons ainsi pu établir des statistiques pour chacune des métallisations de barrière avant recuit.

La figure 6.3 reporte les caractéristiques I-V en polarisation directe représentatives des quatre types de barrière en échelle linéaire et semi-logarithmique. La première information que nous donne les caractéristiques en échelle linéaire est que les diodes sont

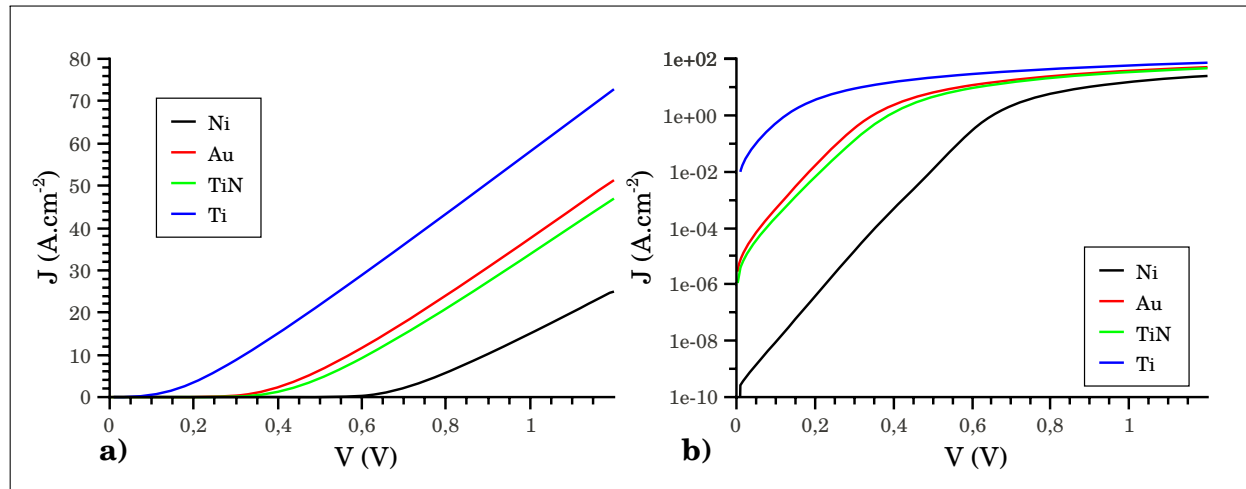
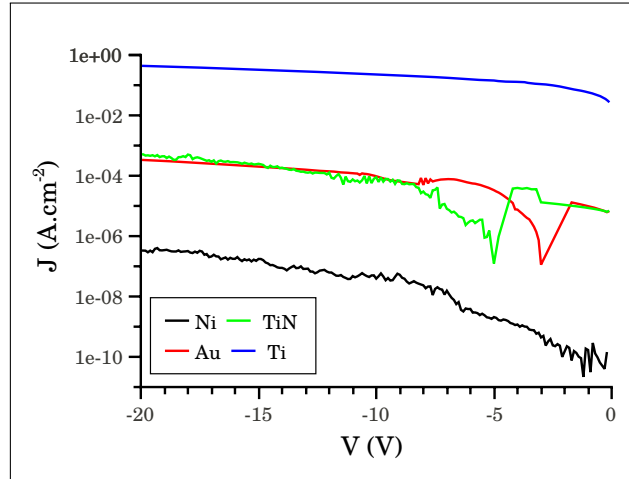


FIGURE 6.3 : Caractéristiques (densité de courant  $J$ )-(tension  $V$ ) pour les barrières Schottky Ni, Au, TiN, Ti a)  $J$  en échelle linéaire - b)  $J$  en échelle logarithmique

très résistives, et ceci quelle que soit la métallisation. En effet, la résistance d'accès évolue de 30 à 100  $\Omega$  quelles que soient les métallisations. Ce résultat était attendu étant donné que le contact ohmique a été réalisé sur une couche faiblement dopée. La représentation en échelle semi-logarithmique tend à montrer que les barrières sont relativement homogènes et nous notons l'absence de signatures de multi-barrières détectables à température ambiante. Les tensions de seuil pour  $J = 0,1 \text{ A/cm}^2$  ont été relevées à  $V_S^{Ni} = 0,7 \text{ V} > V_S^{TiN} = 0,45 \text{ V} > V_S^{Au} = 0,4 \text{ V} > V_S^{Ti} = 0,2 \text{ V}$ . Comme la tension de seuil est fonction de la hauteur de barrière du contact et que, plus la hauteur de barrière est importante, plus la tension de seuil attendue l'est également, nous pouvons d'ores et déjà conclure avec un bon degré de vraisemblance que  $\Phi_b^{Ni} > \Phi_b^{TiN} > \Phi_b^{Au} > \Phi_b^{Ti}$ .

La figure 6.4 présente l'évolution du courant de fuite en polarisation inverse des différentes barrières. Logiquement, et conformément à l'expression du courant thermoïonique, plus la barrière est faible, plus le courant de fuite est important. A -20 V, la densité de courant est inférieure au  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  pour la barrière Ni, ce qui est encourageant compte tenu du caractère assez rudimentaire du process « lift-off » utilisé. Pour les autres types de métallisation, la densité de courant en inverse semble réhibitoire pour le développement d'un composant de puissance. Ce point de vue serait peut être à ré-examiner en présence d'une protection périphérique efficace.

La figure 6.5 présente la répartition des valeurs de hauteur de barrière et de coefficient d'idéalité pour les quatre métallisations avant recuit, ainsi que leurs valeurs moyennes, médianes et les écarts types. Mis à part le cas du titane, toutes les barrières sont homogènes avec des valeurs moyennes et médianes très proches les une des autres. Ceci est un indicateur à la fois de la bonne qualité cristalline de la couche épitaxiale de GaN et aussi de la qualité et de l'uniformité de la composition chimique des dépôts métalliques. Il aurait suffi d'une imperfection au niveau d'un seul de ces paramètres pour entraîner



**FIGURE 6.4 :** Caractéristiques densité de courant-tension en inverse représentatives des barrières Schottky Ni, Au, TiN, Ti avec  $J$  en échelle logarithmique

une dispersion importante de la hauteur de barrière effective du contact.

Comme nous l'avions pressenti, c'est le nickel qui conduit à la plus forte hauteur de barrière quand il est en contact avec le GaN. Pour ce métal, les valeurs moyennes sont de  $\Phi_b = 0,98$  eV et  $n = 1,07$ . Compte tenu des conditions imparfaites de fabrication des diodes et de la forte concentration de dislocations en surface du GaN ( $10^7 - 10^9$   $\text{cm}^{-2}$ ), il est tout à fait surprenant d'obtenir un coefficient d'idéalité inférieur à 1,1. Ce résultat nous autorise à supposer que ces dislocations ne jouent qu'un rôle mineur sur le comportement électrique de l'interface Ni / GaN, au moins avant recuit. Néanmoins ces résultats ne permettent aucune prédiction vis à vis de l'évolution des caractéristiques du contact après recuit et / ou au cours du vieillissement du contact en régime de polarisation. Il est à noter que les résultats obtenus ici sont comparables à ceux publiés dans la littérature.

Pour la barrière Au, les valeurs moyennes sont de  $\Phi_b = 0,65$  eV et  $n = 1,31$ . Bien que ces valeurs soient faible en terme de hauteur de barrière et fortes pour le coefficient d'idéalité par rapport aux valeurs de la littérature, l'écart type de ces valeurs est plus faible que dans le cas du Ni. Nous émettons l'hypothèse que les conditions de nettoyage avant métallisation puissent influencer fortement les propriétés du contact métallique.

Contrairement à ce que nous avons supposé plut tôt, la hauteur de barrière de TiN n'est pas plus importante que Au. Elle est même très comparable. Néanmoins, le coefficient d'idéalité est plus important pour TiN que pour Au. TiN est la barrière qui, avant recuit, est la plus homogène au niveau de la valeur moyenne de sa hauteur. En effet, l'écart type est seulement de 0,007 eV, valeur remarquablement faible, surtout sur un semi-conducteur de structure cristalline aussi désordonnée que GaN.

Il est étonnant que les barrières Au et TiN génèrent des propriétés de contact aussi similaires avant recuit. En effet, même si l'on n'a pas pu définitivement établir de dépendance simple de la hauteur de barrière avec le travail de sortie du métal dans le cas de

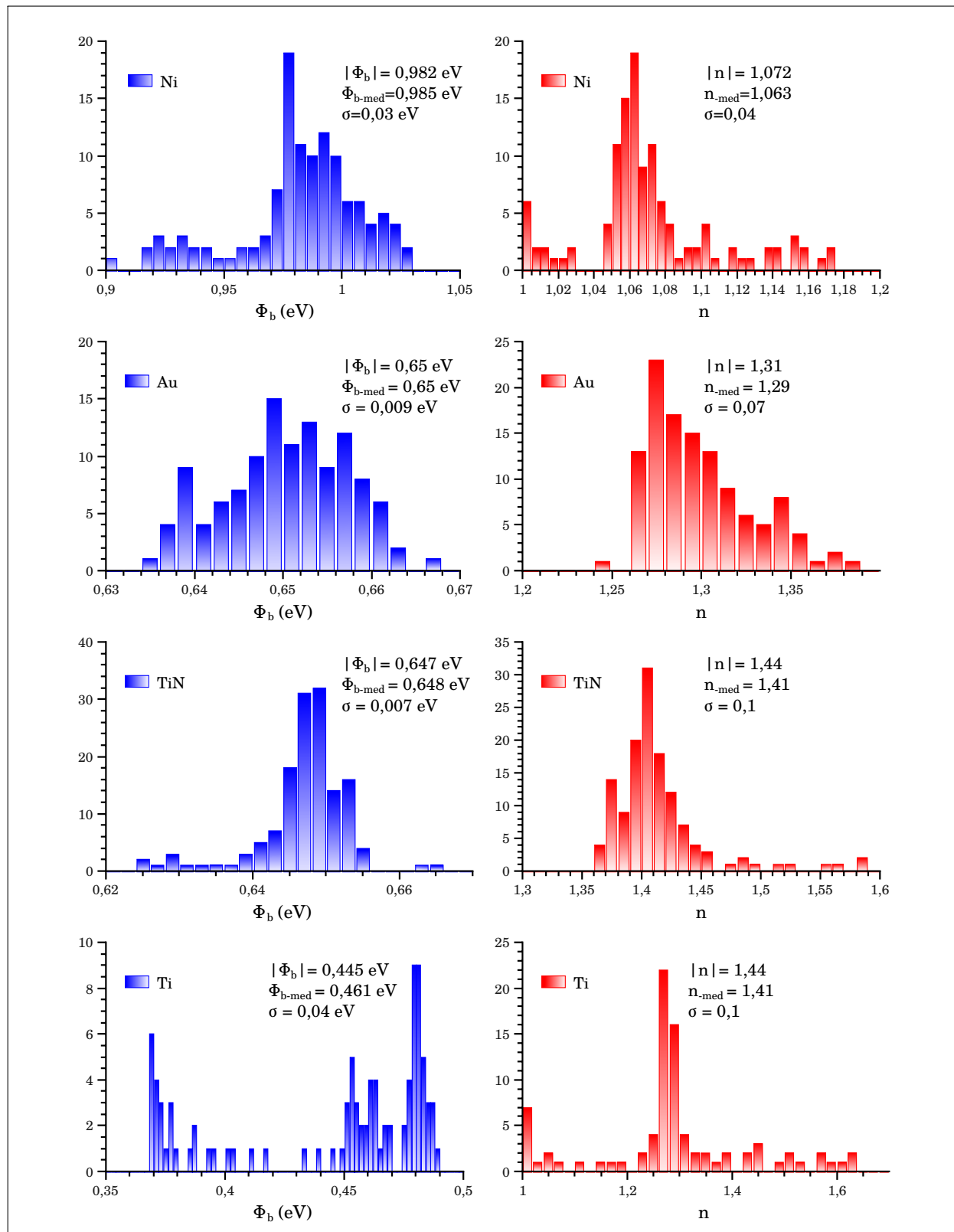


FIGURE 6.5 : Histogrammes de la Hauteur de Barrière et du Coefficient d'Idéalité pour les barrières Schottky Ni, Au, TiN, Ti avant recuit

contact métalliques sur n-GaN, nous avons quand même pu voir, dans le chapitre 2 section 2.3, que les métaux ayant un faible travail de sortie ont tendance à donner une faible hauteur de barrière Schottky et inversement. Une explication possible serait à rechercher

dans un possible ancrage du niveau de Fermi en surface du semi-conducteur sur certains états de l'interface métal / GaN. Pour certains autres semi-conducteurs comme GaAs, des phénomènes d'ancrage spécifiques à certaines familles de métaux ont été observées. Cette explication nous paraît la plus plausible pour nos échantillons.

On pourrait aussi supposer que l'interface Métal / Semiconducteur (MSC) a été « contaminée » pendant la fabrication du composant. Nous avons répertorié plusieurs étapes de fabrication au cours desquelles une contamination aurait pu se produire. Premièrement, la résine n'a pas été enlevée après ouverture de l'oxyde au HF tamponné dans les zones de contact Schottky. On peut imaginer que des résidus de résine auraient pu être redéposés pendant le rinçage de la plaquette à l'eau déionisée. Par ailleurs, des particules ont pu être déposées sur le GaN pendant la découpe de la plaquette avant dépôt des métaux de barrière même si celle-ci a été ensuite rincée. Finalement, la résine utilisée n'est pas spécialement adaptée à un usage dans un procédé de pulvérisation cathodique. Nous ne pouvons donc pas écarter la possibilité d'un dépôt d'éléments contaminants pendant la phase de métallisation, surtout pour le dépôt de TiN pour lequel la puissance du générateur est plus forte que pour les autres métallisations, environ 1400 W. Cette hypothèse de contamination nous paraît très peu probable parce que vraisemblablement incompatible avec le degré d'uniformité de la hauteur de barrière pour TiN et pour Au.

Le Ti est la barrière la moins homogène et la moins élevée. Les valeurs moyennes sont de  $\Phi_b = 0,445 \text{ eV}$  et  $n = 1,44$  et sont relativement éloignées de la valeur médiane. Cette dispersion témoigne d'une multi-répartition des barrières sur le quart de plaquette, probablement à relier avec la présence de multiples phases métalliques en contact avec le GaN. Néanmoins, il convient de noter que les valeurs mesurées sont proches l'une de l'autre sur un même champ. La hauteur de barrière est plus importante en bord de plaquette et plus faible vers le centre. Il est alors possible que les conditions de dépôt du Ti ne soient pas uniforme sur l'ensemble de l'échantillon.

### 6.1.2 Influence du recuit sur les propriétés du contact Schottky

Une fois les quarts de plaque caractérisés, nous avons découpé notre plaquette par champs avec une scie à disque, sélectionné les champs présentant les caractéristiques les plus proches des valeurs moyennes et avons appliqué les conditions de recuits reportées dans le tableau 6.2 correspondant à un plan d'expérience de type « DOE<sup>1</sup> optimal ». Les recuits ont été réalisés sous Ar pour des températures comprises entre 300 et 600 °C pendant une durée allant de 60 à 180 s dans un four à lampe de type RTA.

La figure 6.6 présente les densités de courant en polarisation inverse et directe de diodes après recuit de la barrière Schottky pour les métallisations Ni et Au. L'évolution

---

1. DOE : Design Of Experiments

N°	Température (°C)	Temps (s)
1	300	60
2	300	180
3	450	90
4	450	120
5	450	120
6	450	120
7	450	180
8	600	60
9	600	120
10	600	180

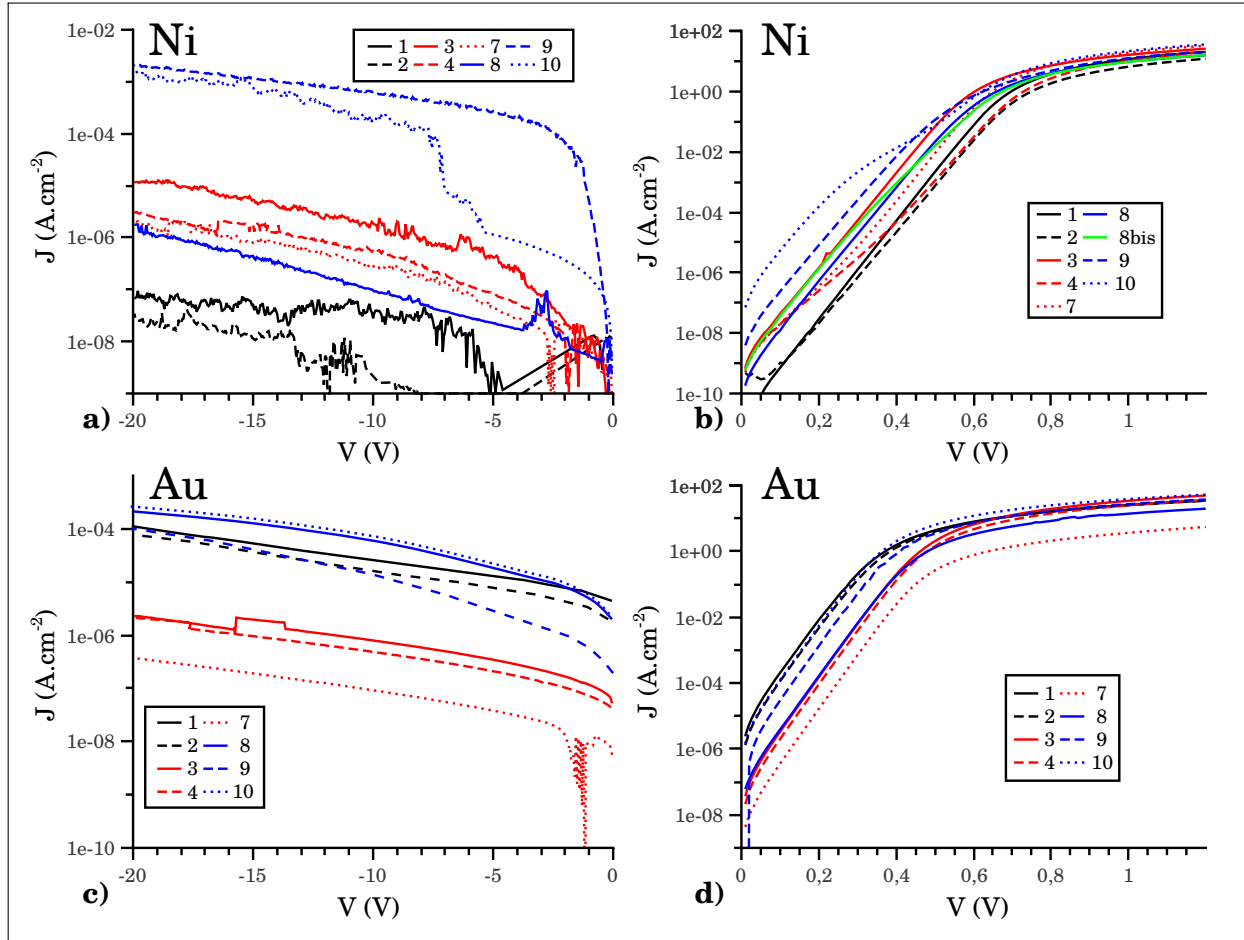
**TABLEAU 6.2 :** Conditions de recuit RTA sous Ar des barrières Ni, Au, TiN, Ti

de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité en fonction des traitements thermiques sont reportées sur la figure 6.8.

La densité de courant en polarisation inverse de la barrière Ni recuite à 300 °C est inférieure de plus d'un ordre de grandeur par rapport à celle mesurée avant recuit (quelques  $10^{-8}$  A.cm<sup>-2</sup> à -20 V). Conformément à ce que nous pouvons en attendre, la hauteur de barrière a augmenté à 1,02 eV tandis que le coefficient d'idéalité stagne autour de 1,1. L'augmentation de la hauteur de barrière est moins spectaculaire que la diminution de la densité de courant en polarisation inverse. Ainsi, il est fort probable qu'un recuit à température modérée permette de rendre le contact plus homogène.

En augmentant la température de recuit à 450 °C, la densité de courant de fuite augmente d'un à 2 ordres de grandeur par rapport aux échantillons non recuits. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la hauteur de barrière et/ou par la présence d'inhomogénéité de barrière. En regardant les caractéristiques en polarisation directe, et les valeurs extraites de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité représentées sur la figure 6.8, nous observons des indices caractéristiques des deux phénomènes. Une baisse, jusqu'à 0,95 eV, de la hauteur de barrière pour les échantillons recuits pendant 90 s (dans le meilleur des cas et pour des diodes ayant une caractéristique en directe dite « normale ») et des inhomogénéités car les échantillons recuits pendant 120 et 180 s présentent des phénomènes reproductibles de double hauteur de barrière.

La densité de courant de fuite des échantillons recuits à 600 °C pendant 120 et 180 s augmente encore de 2 à 3 ordres de grandeur par rapport aux échantillons recuits à 450 °C. Par contre, il est étonnant de constater que la densité de courant de fuite de l'échantillon recuit pendant 60 s est inférieure à celle des échantillons recuits à 450 °C. Le temps de recuit semble un paramètre important pour l'évolution de la barrière Ni et il

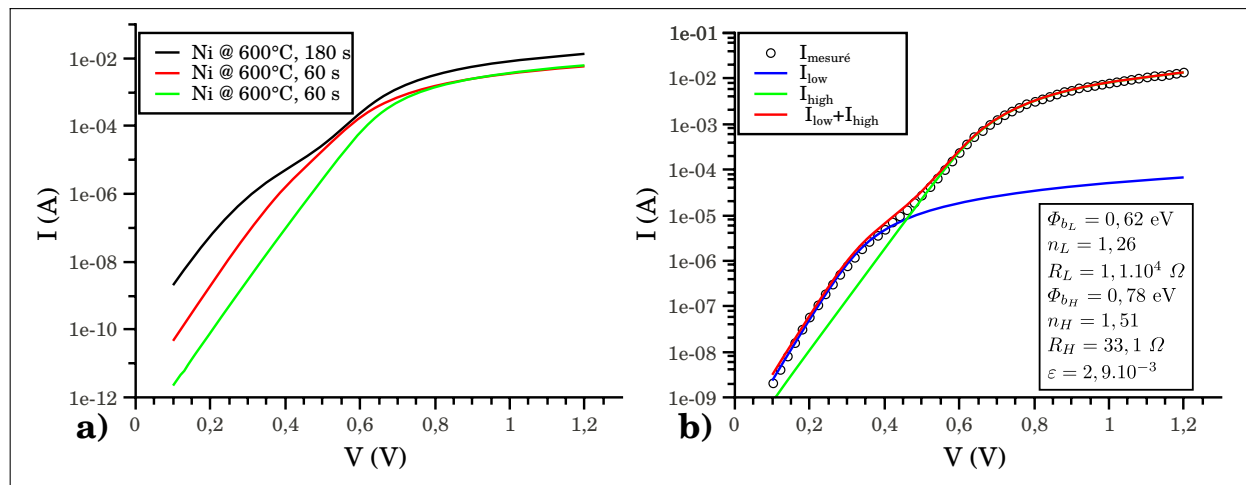


**FIGURE 6.6 :** Caractéristiques  $J$ - $V$ , en polarisation inverse et directe, après recuit : a) et b) pour la barrière Ni, c) et d) pour la barrière Au. Les numéros correspondent à ceux du tableau 6.2. La couleur noire est utilisée pour les échantillons recuits à  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rouge à  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  et bleue à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

influe fortement sur sa dégradation. La figure 6.7 montre mieux l'évolution, en fonction du temps, de la caractéristique  $I$ - $V$  en polarisation directe des diodes recuites à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nous observons un phénomène de double hauteur de barrière qui s'amplifie avec l'augmentation du temps de recuit. La simulation du comportement des diodes présentant le phénomène de double hauteur de barrière le plus prononcé donne une hauteur de barrière basse à  $\Phi_{b_L} = 0,62\text{ eV}$  pour un coefficient d'idéalité de  $n_L = 1,26$  et une hauteur de barrière haute de  $\Phi_{b_H} = 0,78\text{ eV}$  pour un coefficient d'idéalité de  $n_H = 1,51$ . La plupart du temps, c'est le coefficient d'idéalité de la barrière basse qui est supérieur à celui de la barrière haute. Il est important de noter que la résistance série de la diode est tellement importante que les domaines de contribution de chacune des barrières est difficile à définir. C'est pour cela que nous n'avons pas présenté de valeur pour les cas de double hauteur de barrière des échantillons recuits à  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nous ne pouvons donc pas certifier l'exactitude de la simulation dans ce cas. Néanmoins, les valeurs tendent à donner une bonne approximation de ce que peut nous apporter l'utilisation de ce modèle. La proportion surfacique de la

barrière basse a été déterminé à environ  $\varepsilon = 3 \text{ ‰}$ .

En conclusion, nous notons que nos observations concordent avec celles publiées dans la littérature. Les deux critères « température de recuit » et « temps de recuit » influencent les propriétés du contact Ni / n-GaN et l'augmentation de ces deux paramètres entraîne inévitablement la dégradation du contact. Néanmoins, cette dégradation est plus prononcée dans notre cas que dans la plupart des autres études. Compte tenu de la grande disparité de la qualité des épitaxies GaN et des conditions de process, il serait téméraire de tenter de trouver une explication à la vue de ces seules caractéristiques.



**FIGURE 6.7 :** a) Caractéristiques I-V en polarisation direct de diodes Schottky avec une barrière Ni recuite à 600 °C sous Ar - b) I-V en polarisation directe d'une diode Schottky à barrière Ni : caractéristique expérimentale et résultats de simulation d'un cas de double hauteur de barrière. Le contact Schottky a été recuit à 600 °C pendant 3 min sous Ar

L'évolution de la barrière Au est différente de celle de Ni. En effet, d'après l'évolution de la densité de courant en inverse (Cf. figure 6.6d) ainsi que de  $\Phi_b$  et  $n$  (Cf. figures 6.8c,d), nous observons que les propriétés du contact atteignent un optimum pour une température de recuit de 450 °C. La hauteur de barrière augmente avec la température de recuit pour atteindre une valeur proche de 0,8 eV à 450 °C quand le coefficient d'idéalité diminue pour atteindre une valeur proche de 1,1. Le contact se dégrade à plus haute température de recuit. Pour une température de recuit de 600 °C, nous observons une diminution de la hauteur de barrière à une valeur proche de 0,75 eV, et une augmentation du coefficient d'idéalité à une valeur proche de 1,15 .

Comme pour la barrière Ni, le temps de recuit influe sur les propriétés de la barrière Au. Pour les températures de recuit de 300 °C et 450 °C, la hauteur de barrière augmente et le coefficient d'idéalité diminue avec l'augmentation de la durée de recuit. Il semblerait donc que, pour ces températures, le contact ait besoin d'une durée de recuit supérieure à 3 min pour se stabiliser. Il aurait été intéressant de recuire le contact plus longtemps mais nous n'avons pas pu le faire par manque d'échantillons.



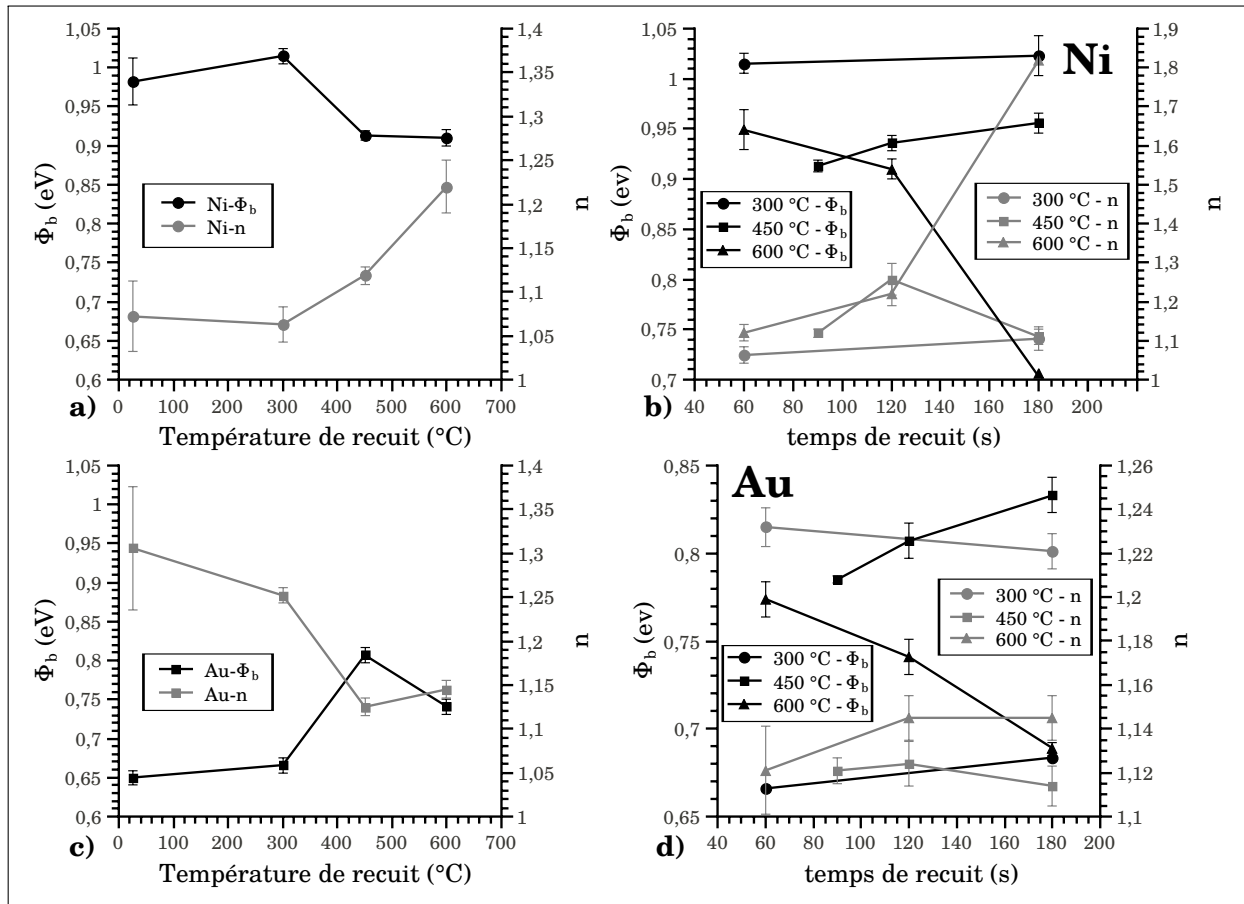


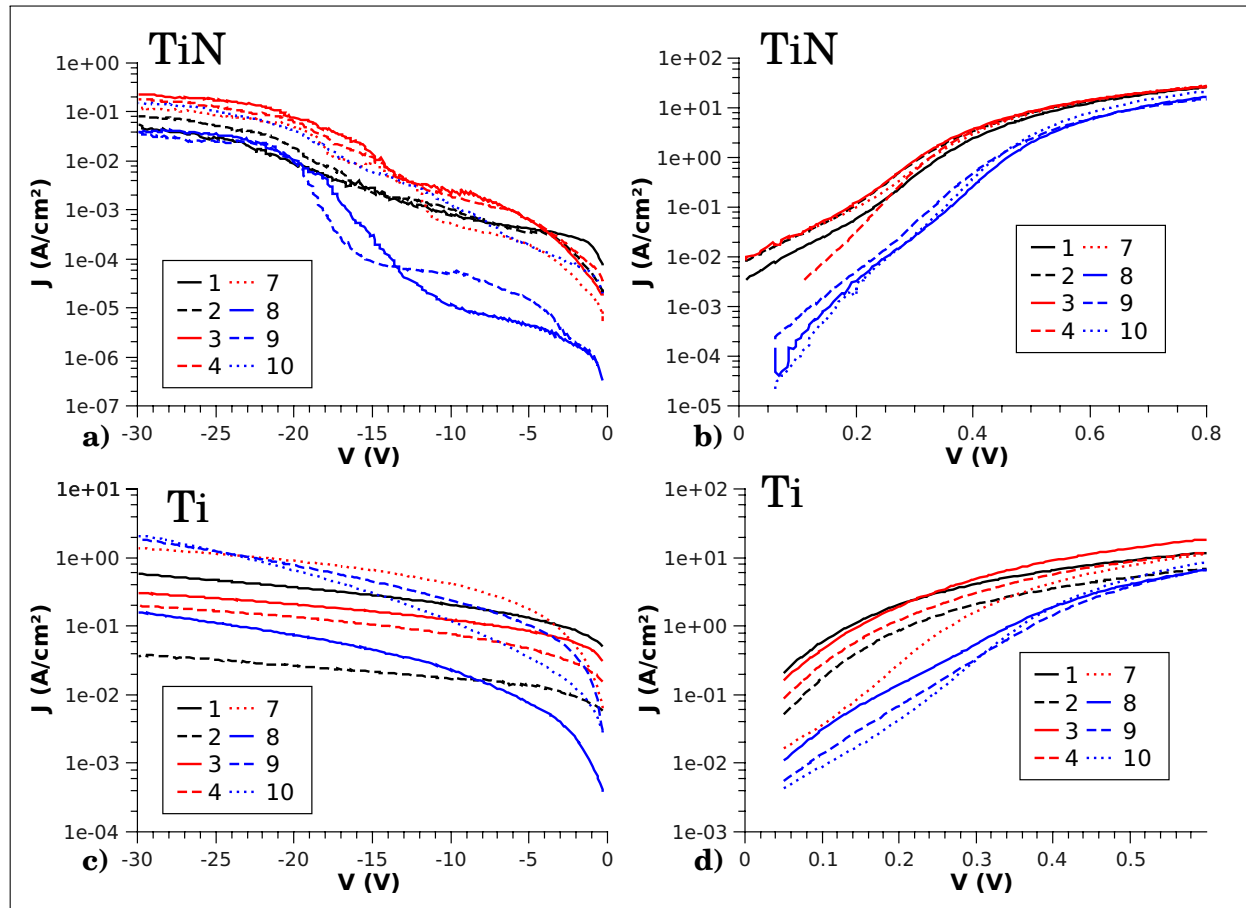
FIGURE 6.8 : Evolution de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité en fonction de la température de recuit et du temps de recuit respectivement : a) et b) pour la barrière Ni, c) et d) pour la barrière Au

Comme précédemment, une température de recuit de 600 °C dégrade le contact Schottky. Plus le temps de recuit est important, plus le contact se dégrade. Ainsi, la hauteur de barrière évolue de 0,77 eV pour un temps de recuit de 1 min, à 0,69 eV pour un temps de recuit de 3 min.

La figure 6.9 montre l'évolution des caractéristiques J-V en polarisation directe et inverse avec les conditions de recuit du tableau 6.2 pour les barrières Ti et TiN. Les évolutions de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité extraites à partir des caractéristiques I-V en polarisation directe sont reportées sur la figure 6.10.

La première information importante que nous observons sur les figures 6.9b,d est que les barrières semblent moins homogènes qu'avant recuit. En effet, très peu de diodes ont une allure linéaire (en échelle log) à basse tension de polarisation. Ce phénomène est plus marqué dans le cas de la barrière TiN que dans celui de la barrière Ti, principalement parce que la hauteur de barrière de Ti est plus faible que celle de TiN pour des températures de recuit basses, et que la contribution de la résistance série apparaît à plus basse tension de polarisation.

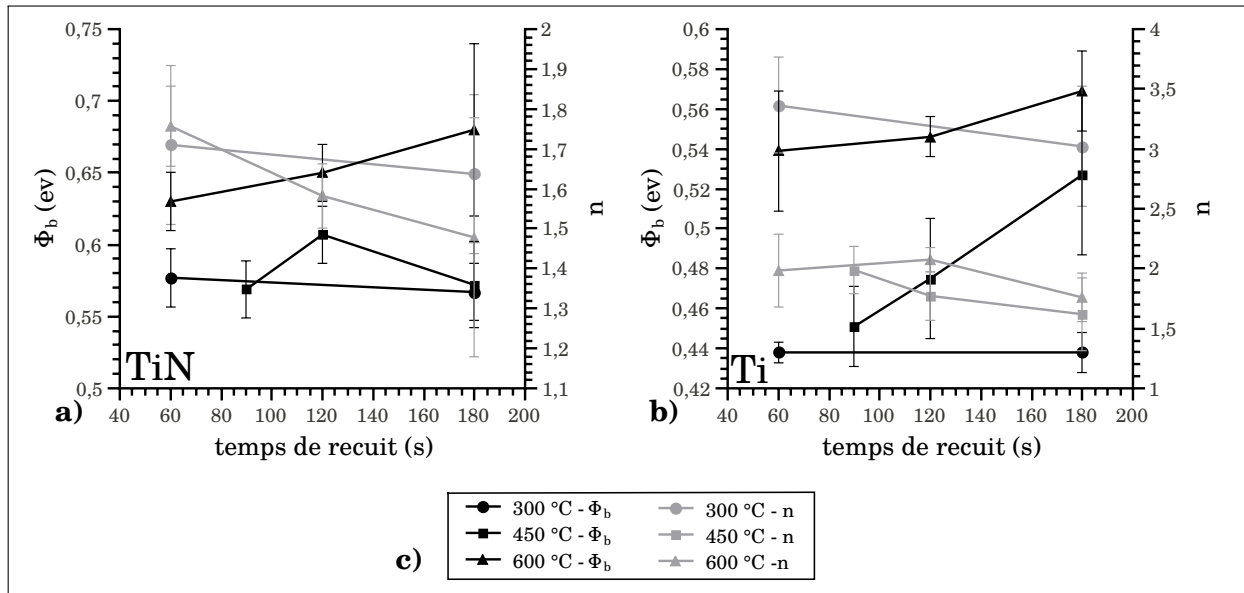
Ensuite, il semblerait que la hauteur de barrière moyenne augmente avec l'augmenta-



**FIGURE 6.9** : Caractéristiques  $J$ - $V$  après recuit, en polarisation inverse et directe, a) et b) pour la barrière TiN, c) et d) pour la barrière Ti. Les numéros correspondent à ceux du tableau 6.2. La couleur noire est utilisée pour les échantillons recuits à 300 °C, rouge à 450 °C, et bleue à 600 °C

tion de la température de recuit, car la densité de courant à faible tension de polarisation est plus faible que dans les autres cas. C'est ce que nous observons sur la figure 6.10. Ainsi la hauteur de barrière de TiN reste aux alentours de 0,57-0,58 eV pour des recuits à 300 °C et 450 °C (sauf pour le recuit à 450 °C pendant 120 s qui conduit à :  $\Phi_b \approx 0,61$  eV), puis elle augmente pour le recuit à 600 °C. Plus le recuit est long plus la hauteur de barrière est haute. Ainsi, la hauteur de barrière varie presque linéairement de 0,63 à 0,68 eV pour un temps de recuit compris entre 60 et 180 s. Il est étonnant de constater que seul un recuit à 600 °C permet de retrouver des propriétés très proches de celles du contact avant recuit. A l'heure actuelle, nous ne disposons d'aucun modèle qui nous permettrait d'expliquer ce comportement complexe.

Les caractéristiques de la barrière Ti recuite à 300 °C sont identiques à celles de la même barrière non recuite. Nous supposons alors qu'aucune réaction entre Ti et GaN ne s'est produite à cette température. Par contre, en augmentant à la fois la température et le temps de recuit, la hauteur de barrière augmente de façon continue jusqu'à 0,57 eV. Cette valeur correspond à celle de la barrière TiN recuite à 300 °C. Il est fort probable que



**FIGURE 6.10 :** Evolution de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité en fonction de la température de recuit et du temps de recuit : a) pour la barrière TiN - b) pour la barrière Ti. c) Le tableau des légendes est le même pour les deux figures.

l'augmentation et le temps de recuit entraîne une réaction entre Ti et GaN pour former du TiN.

Finalement, pour Ti et TiN, quelles que soient la température et la durée du recuit, la densité de courant en polarisation inverse est plus importante qu'avant le recuit.

## Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie 4 métaux ou composés métalliques comme barrière Schottky et avons caractérisé l'influence du recuit sur les propriétés physiques des contacts. Les phases métalliques de barrière étudiées ont été : Ni, Au, Ti et TiN. Avec les critères actuels, et en l'absence d'une protection périphérique performante, seule la métallisation Ni semble ouvrir des perspectives intéressantes pour la réalisation de redresseurs Schottky pour l'électronique de puissance. En effet, même avec le process simplifié que nous avons utilisé, nous avons réussi à obtenir un contact Schottky de hauteur de barrière  $\Phi_b \approx 1$  eV avec un coefficient d'idéalité inférieur à  $n < 1,1$ , ce qui était notre objectif initial. Néanmoins, la dégradation des caractéristiques des contacts dès 450 °C risque de poser des problèmes. En effet, certaines étapes de réalisation des redresseurs, comme les dépôts de passivation, se font à des températures parfois supérieures à 400 °C. Des développements complémentaires seront nécessaires pour que les propriétés du contact Ni / n-GaN soient conservées aux températures de process communément rencontrées lors de la fabrication de diodes par les procédés de la microélectronique.

## 6.2 Caractérisation électrique et modélisation des inhomogénéités de barrière

Le modèle thermoïonique est, la plupart du temps, suffisant pour expliquer les caractéristiques des diodes Schottky dont la qualité du matériau semi-conducteur et l'homogénéité de la phase en contact avec celui-ci est maîtrisée. C'est actuellement le cas pour bon nombre de diodes Schottky en technologie silicium (à phases métalliques siliciures) disponibles dans le commerce. Néanmoins, au regard des résultats électriques précédents, ce n'est pas le cas pour nos dispositifs sur GaN.

Cela fait maintenant plus de 60 ans que la communauté scientifique s'est attelée à expliquer la physique du contact Métal / Semiconducteur. Il existe aujourd'hui plusieurs modèles traitant des inhomogénéités de barrière. Dans le cadre de cette thèse, nous en traiterons deux : le modèle de Tung et le modèle de Werner.

6

### 6.2.1 Le modèle de Werner

#### Description du modèle

Le modèle de Werner et Güttler[51, 52] que nous avons déjà rencontré au chapitre 5, permet de décrire les variations de d'idéalité « apparent » avec la température. Ces valeurs « apparentes » sont celles que l'on peut extraire à partir des mesures expérimentales en utilisant le modèle thermo-ionique homogène. Ce modèle a été initialement développé pour décrire le comportement de diodes PtSi / Si. La base de ce modèle consiste à supposer que les variations de hauteur de barrière apparente et de coefficient d'idéalité apparent avec la température peuvent s'expliquer par des variations locales de hauteur de barrière autour d'une valeur médiane.

Physiquement, cette hypothèse est tout à fait plausible. En effet, la rugosité de l'interface Métal / Semiconducteur, la présence de défauts cristallins, de gradients de compositions de la phase métallique sont autant de paramètres capables de générer des variations locales de hauteur de barrière.

Rappelons brièvement que Werner et Güttler modélisent la fonction de probabilité de la hauteur de barrière par une distribution gaussienne autour d'une valeur de hauteur de barrière moyenne notée  $\bar{\Phi}_b$  et de variance  $\sigma^2$ . Cette distribution s'écrit alors :

$$P(\Phi_b) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \frac{-(\bar{\Phi}_b - \Phi_b)^2}{2\sigma^2} \quad (6.1)$$

et finalement, le courant qui traverse la barrière inhomogène s'exprime :

$$I(V) = \int i(V, \Phi_b) P(\Phi_b) d\Phi_b \quad (6.2)$$

où  $i(V, \Phi_b)$  est le courant correspondant à un potentiel et une hauteur de barrière donnée.

Si on intègre l'expression du courant total (équation 6.2), nous pouvons exprimer l'évolution de la hauteur de barrière  $\Phi_b$  avec la température en fonction de  $\overline{\Phi_b}$  et  $\sigma^2$ . Cette relation est reportée par l'équation 6.3

$$\Phi_b(T) = \overline{\Phi_b} - \frac{q\sigma^2}{2kT} \quad (6.3)$$

Cette relation permet donc de tenir compte des fluctuations de la hauteur de barrière mesurée avec les variations de température.

Lors d'études préliminaires de barrière Schottky, on considère souvent que la hauteur de barrière est indépendante de la tension appliquée. Pourtant, nous savons que ce n'est pas le cas (notamment à cause des effets de force image). Ainsi en tenant compte de ce paramètre et de l'évolution de la hauteur de barrière avec la température l'équation 2.9 décrivant l'évolution du courant de la conduction thermoïonique peut se récrire :

$$I = SA^{**}T^2 \exp\left[\frac{-q\Phi_b(V, T)}{kT}\right] \exp\left(\frac{qV - R_S I}{kT}\right) \quad (6.4)$$

Pourtant, dans le cadre de ce modèle, le fait d'utiliser un coefficient d'idéalité  $> 1$  quand on ajuste une courbe I-V simulée à la courbe expérimentale implique qu'il existe une dépendance de la hauteur de barrière effective avec la tension. Tout se passe comme si l'utilisation du paramètre  $n$  nous permettait de contourner la différence entre la hauteur de barrière de bande plate (notée  $\Phi_b^0$  à  $V = 0$  V généralement obtenue par une caractéristique C-V) et la hauteur de barrière effective  $\Phi_b(V)$ . Ensuite, les équations 2.9 et 6.4 permettent d'exprimer le coefficient d'idéalité :

$$\frac{1}{n(V, T)} - 1 = -\frac{\Phi_b(V, T) - \Phi_b^0}{V} \quad (6.5)$$

Finalement, à partir des équations 6.3 et 6.5 l'expression du coefficient d'idéalité s'écrit :

$$\frac{1}{n(V, T)} = -\frac{\overline{\Phi_b}(V, T) - \overline{\Phi_b^0}}{V} + \frac{q(\sigma^2(V) - \sigma_0^2)}{2kTV} \quad (6.6)$$

avec  $\overline{\Phi_b^0}$  et  $\sigma_0^2$  la hauteur de barrière moyenne et la variance à 0 V respectivement. Dans leur article[51], Werner et Güttler considèrent que les expressions  $\overline{\Phi_b}(V, T) - \overline{\Phi_b^0}$  et  $\sigma^2(V) - \sigma_0^2$

varient linéairement avec la tension et posent les constantes  $\rho_2$  et  $\rho_3$  de telle sorte que :

$$\overline{\Phi}_b(V, T) - \overline{\Phi}_b^0 = \rho_2 V \quad (6.7)$$

$$\sigma^2(V) - \sigma_0^2 = \rho_3 V \quad (6.8)$$

$\rho_2$  et  $\rho_3$  quantifient ainsi la déformation de la distribution de la barrière sous l'influence de la tension appliquée. Nous remarquons que ces constantes sont indépendantes de la température mais permettent d'exprimer l'évolution du coefficient d'idéalité avec la température au travers de l'équation 6.9. En regardant cette équation, nous observons qu'il existe une relation linéaire entre  $n^{-1} - 1$  et  $T^{-1}$ .

$$\frac{1}{n(T)} - 1 = -\rho_2 + \frac{q\rho_3}{2kT} \quad (6.9)$$

Finalemnt, Defives [123] a exprimé l'évolution de la hauteur de barrière en fonction du coefficient d'idéalité à partir des équations 6.3 et 6.9 avec la loi d'évolution suivante :

$$\Phi_b(V, n) = \overline{\Phi}_b^0 + \rho_2 V - (\sigma_0^2 + \rho_3 V) \left[ \frac{\frac{1}{n} - 1 + \rho_2}{\rho_3} \right] \quad (6.10)$$

et pour  $V = 0$  :

$$\Phi_b(0, n) = \overline{\Phi}_b^0 - \frac{\sigma_0^2}{\rho_3} \left( \frac{1}{n} - 1 + \rho_2 \right) \quad (6.11)$$

L'équation 6.11 est l'expression la plus générale qui permet de décrire le comportement de la hauteur de barrière apparente  $\Phi_b$  en fonction du coefficient d'idéalité apparent  $n$ , pour des diodes inhomogènes dans le cadre du modèle de Werner.

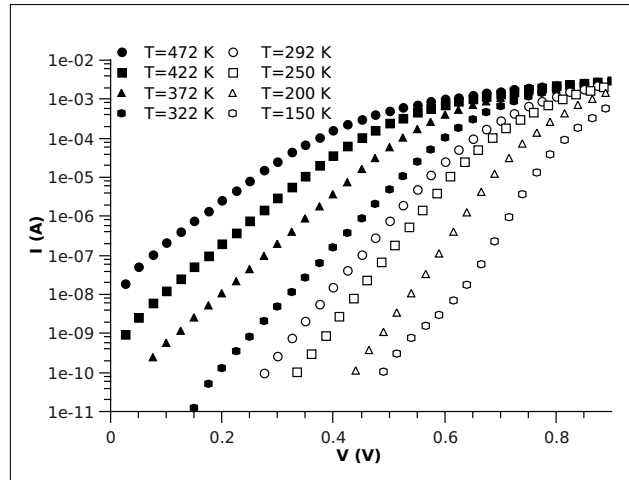
### Application de la méthode

Pour appliquer cette méthode nous avons étudié des diodes représentatives du meilleur cas traité dans la précédente section, c'est à dire une barrière Ni, recuite à 300 °C pendant 60 s.

Nous avons caractérisé, par I-V en polarisation directe, ces diodes entre 150 K et 473 K. La figure 6.11 montre les caractéristiques I-V en polarisation directe d'une diode représentative sur l'ensemble de la gamme de température de mesure.

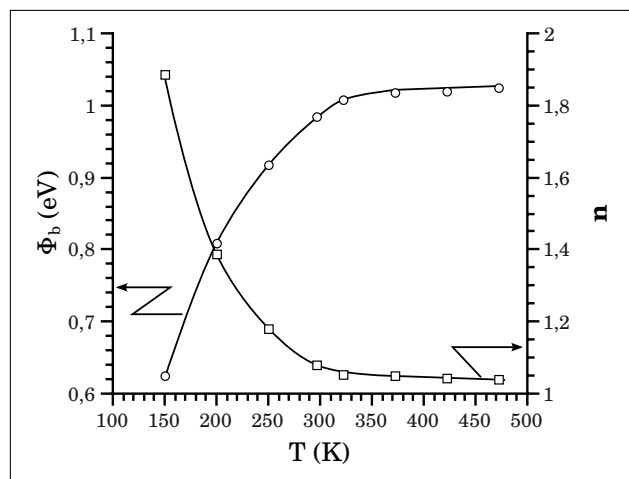
Nous observons sur cette figure l'évolution classique de la densité de courant en direct, où elle diminue lorsque la température est abaissée. Néanmoins, nous voyons apparaître des phénomènes de multiples hauteurs de barrière pour la température de 150 K. Cette évolution traduit clairement la présence d'inhomogénéités de la hauteur de barrière. L'extraction de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité a pu être effectuée à cette température, mais seulement pour les fortes tensions de polarisation car la méthode gén-

rale développée pour caractériser les multiples hauteurs de barrière n'a pas pu être utilisée ici du fait de la résistance série trop élevée de la diode.



**FIGURE 6.11** : Caractéristiques I-V d'une diode Schottky à basse température avec une barrière Ni recuite à 300 °C pendant 1 min sous Ar

La figure 6.12 montre l'évolution de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité avec la température de mesure. La hauteur de barrière stagne aux alentours de 1,02 eV pour les températures supérieures à 300 K. Sinon, elle diminue de manière spectaculaire avec la diminution de la température pour atteindre une valeur de 0,62 eV à 150 K. Conformément à nos attentes, le coefficient d'idéalité augmente avec la diminution de la température de mesure et varie de 1,02 à 300 K à 1,83 à 150 K. Ces évolutions semblent convenir à l'application du modèle de Werner.



**FIGURE 6.12** : Evolution de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité en fonction de la température d'une diode Schottky latérale de barrière Ni recuit à 300 °C sous Ar pendant 60 s

La figure 6.13 reporte les graphiques relatifs à l'application du modèle de Werner à notre échantillon. Premièrement nous pouvons observer le caractère non linéaire du

tracé d'Arrhenius  $\ln(I_S/T^2)$  en fonction de  $1/T$  (figure 6.13-b), représentatif d'une forte dépendance de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité avec la température. En effet, au regard de l'équation 2.9, nous devrions normalement obtenir une tendance linéaire de  $\ln(I_S/T^2)$  en fonction de  $1/T$  comme le montre l'équation 6.12.

$$\ln\left(\frac{I_S}{T^2}\right) = \ln(SA^{**}) - \frac{q\bar{\Phi}_b}{kT} \quad (6.12)$$

La figure 6.13-a montre l'évolution en  $\frac{1}{T}$  de la hauteur de barrière. Nous observons que cette caractéristique est linéaire pour les basses températures. Cette linéarité est conforme à la dépendance de la hauteur de barrière avec la température comme reporté dans l'équation 6.3. A partir de cette équation, nous avons pu remonter à la hauteur de barrière moyenne de  $\bar{\Phi}_b = 1,337 \text{ eV}$  pour un écart type (racine carré de la variance) de  $\sigma = 135,5 \text{ meV}$ . La valeur de  $\sigma$  est relativement importante devant la valeur de  $\bar{\Phi}_b$  et traduit donc la forte dépendance de la hauteur de barrière avec la température.

Si nous tenons compte de la distribution de la hauteur de barrière avec la température, l'expression de  $\ln\left(\frac{I_s}{T^2}\right)$  s'écrit :

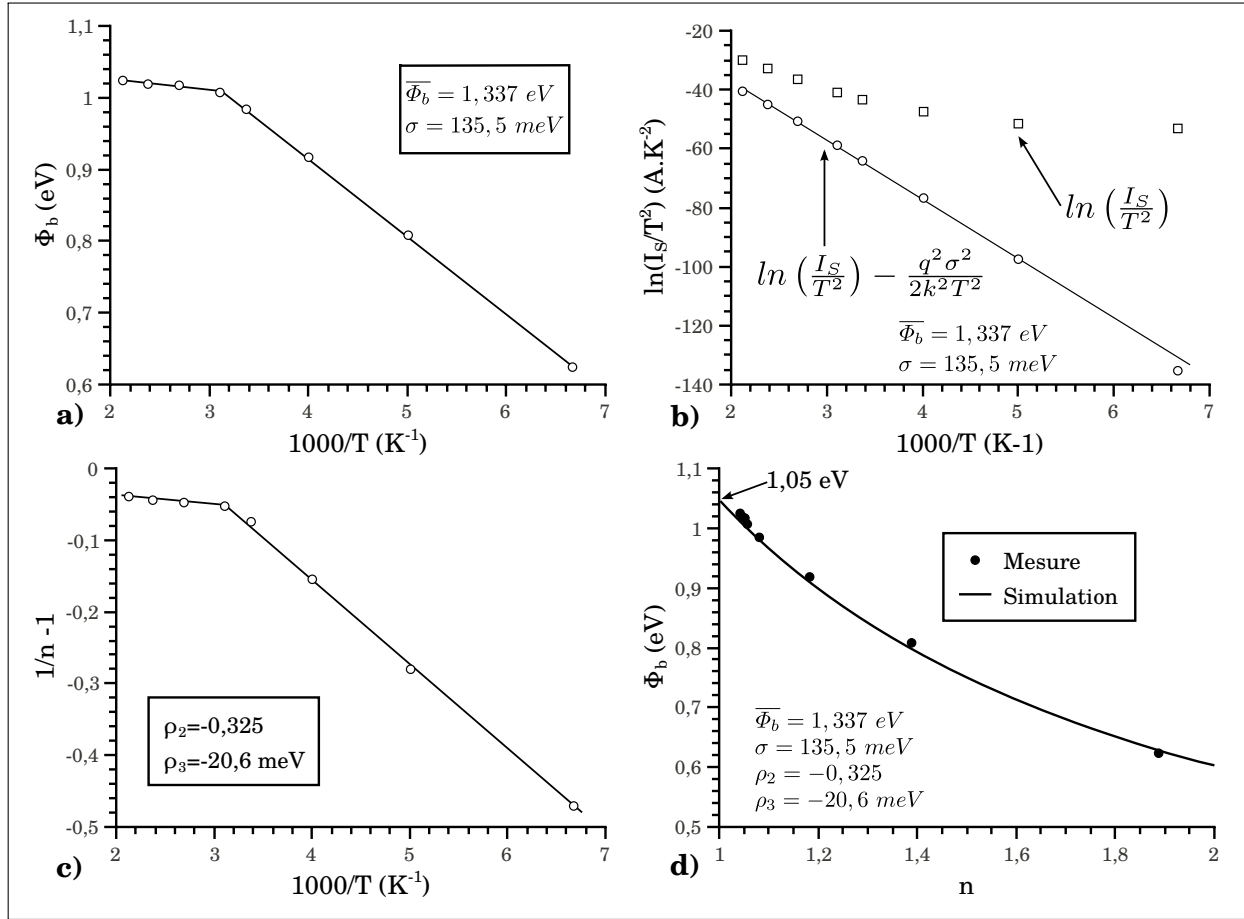
$$\ln\left(\frac{I_s}{T^2}\right) = \ln(SA^{**}) - \frac{q\bar{\Phi}_b}{kT} + \frac{q^2\sigma^2}{2k^2T^2} \quad (6.13)$$

Ainsi nous observons sur la figure 6.13-b que la caractéristique  $\ln(SA^{**}) - \frac{q^2\sigma^2}{2k^2T^2}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  est linéaire et correspond à un tracé d'Arrhénius typique d'une barrière Schottky homogène.

La figure 6.13-c reporte l'évolution de  $n^{-1} - 1$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ . Conformément au modèle de Werner, cette caractéristique est linéaire et la régression linéaire de celle-ci donne les valeurs de  $\rho_2$  et  $\rho_3$  à  $\rho_2 = 0,325$  et  $\rho_3 = 20,6 \text{ meV}$ .

Finalement, l'évolution de  $\Phi_b$  en fonction de  $n$  à  $V = 0 \text{ V}$  calculée à partir de l'équation 6.11 et mesurée à partir des valeurs extraites des caractéristiques I-V est reportée sur la figure 6.13-d. La bonne adéquation entre la mesure et le modèle indique que le choix d'une distribution gaussienne de la hauteur de barrière avec la température est utilisable dans notre cas pour décrire les inhomogénéités de notre contact Schottky. A partir de cette caractéristique, nous avons calculé la hauteur de barrière de bande plate  $\Phi_b^0 = 1,05 \text{ eV}$  qui n'est finalement pas si éloignée de la hauteur de barrière mesurée à  $300 \text{ K}$   $\Phi_b = 1,02 \text{ eV}$ .





**FIGURE 6.13 :** Application du modèle de Werner. a) Observation de la distribution de la hauteur de barrière avec la température - b) Comparaison du tracé d'Arrhenius  $\ln(I_s/T^2)$  et en fonction de  $1/T$  et de la caractéristique  $\ln(I_s/T^2) - q^2\sigma^2/(2k^2T^2)$  en fonction de  $1/T$  - c) Observation de la distribution du coefficient d'idéalité avec la température - d) comparaison entre la caractéristique  $\Phi_b(n)$  mesurée et calculée à partir du modèle de Werner

## 6.2.2 Le modèle de Tung

### Description du modèle

Tung[53, 54, 55, 56] a tenté d'élaborer une théorie générale sur l'interface réelle Métal / Semiconducteur, avec pour objectif d'expliquer les anomalies que le modèle thermoïonique seul n'explique pas, et en particulier les différences fréquemment observées entre la valeur de hauteur de barrière apparente extraite des mesures I-V en direct et celle extraite des mesures C-V en inverse. Le modèle de Werner et Güttler que nous venons de décrire précédemment considère qu'il existe une dispersion spatiale de la hauteur de barrière, sans pour autant considérer qu'il puisse exister des interactions entre régions voisines de l'interface, et en particulier entre une zone majoritaire à barrière haute et une inclusion ( ou « patch ») à barrière basse de géométrie finie, de taille submicronique voire nanométrique. Or, on peut s'attendre à rencontrer une inclusion de ce type autour de l'émergence d'un défaut étendu ou autour d'un agrégat adsorbé sur la surface du semi-

conducteur avant métallisation. On s'attend à ce que de telles inclusions puissent jouer un rôle important dans le cas des contacts sur le semi-conducteur GaN pour lequel la densité d'émergences de défauts est particulièrement élevée. Notons aussi cependant qu'une micro ou nano-inclusion à barrière haute aurait toutes les chances de passer inaperçue au niveau des caractéristiques I-V en polarisation directe des contacts ou en polarisation inverse à tension modérée. Ce n'est qu'à forte polarisation inverse qu'une telle inclusion pourrait entraîner un claquage prématuré à partir de l'interface par effet de concentration locale du champ électrique.

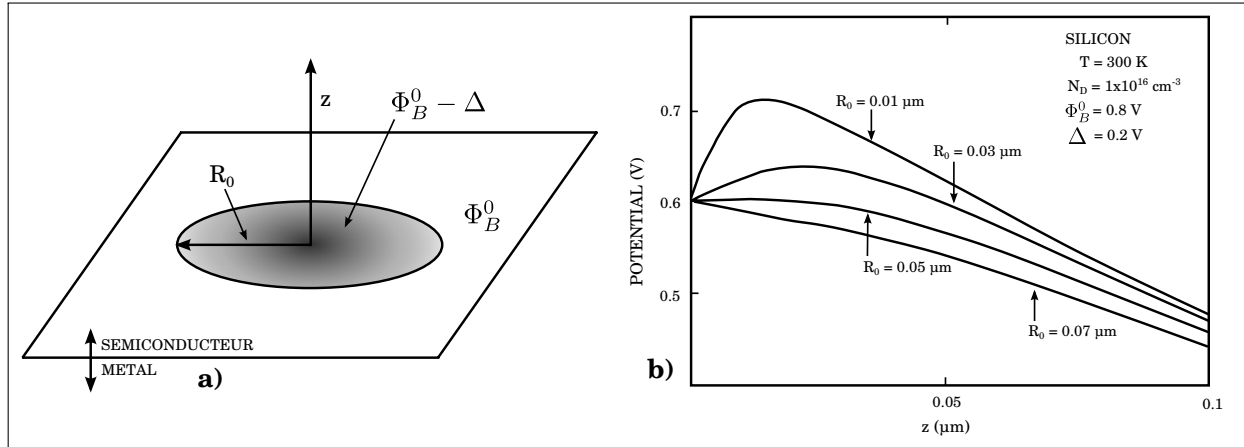
Tung a montré qu'il pouvait exister un phénomène de pincement ou « pinch-off » dans le semi-conducteur au niveau d'une inclusion à barrière basse, l'environnement à barrière haute pouvant jouer le rôle de la grille d'un transistor à effet de champ pour pincer le « canal » semi-conducteur situé à la verticale de l'inclusion. Il a proposé une description de la variation spatiale du Minimum de Bande de Conduction (MBC) dans l'épaisseur du semi-conducteur au voisinage d'une telle inclusion. Cette description met en évidence les rôles : de la géométrie de la zone à barrière basse, des valeurs de hauteur de barrière haute et basse, ainsi que des propriétés du semi-conducteur : niveau de dopage, permittivité. Cette théorie ne fonctionne que pour un semi-conducteur non dégénéré (niveau de Fermi situé sous le MBC).

Pour illustrer ce modèle, nous reprendrons l'exemple reporté sur la figure 6.14-a d'une zone de plus faible hauteur de barrière de géométrie circulaire (nommée communément « patch ») de rayon  $R_0$ . La variation spatiale du potentiel MBC est illustrée sur la figure 6.14-b pour une barrière Schottky de hauteur de barrière  $\Phi_b^0 = 0,8 V$ , réalisée sur Si dopé de type N à  $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et pour une inclusion dont la barrière basse est décalée de  $\Delta\Phi = -0,2 V$  par rapport à  $\Phi_b^0$ . Sur cette figure nous observons l'effet « pinch-off » pour des rayons  $R_0$  de 100 et 300 nm. Pour  $R_0=100$  nm, à la verticale du centre de l'inclusion, le potentiel MBC dépasse de 0,1 eV par rapport à la valeur de  $\Phi_b^0 - \Delta\Phi$ . Dans cet exemple, le phénomène de « pinch-off » n'est plus observé pour des valeurs de  $R_0$  supérieures à 500 nm. Cet exemple nous montre qu'il est plausible que la hauteur extraite pour la barrière basse par un modèle thermoïonique à partir des mesures I-V en direct puisse être surestimée par rapport à la valeur réelle.

A partir de ses calculs, Tung a énoncé la condition suivante pour qu'un effet « pinch-off » significatif se produise :

$$\frac{\Delta\Phi}{V_{bb}} > \frac{2R_0}{W} \quad (6.14)$$

avec  $V_{bb}$  la courbure de bande correspondant à une jonction Métal / Semiconducteur homogène de hauteur de barrière  $\Phi_b^0$  et s'exprimant  $V_{bb} = \Phi_b^0 - V_n - V_a$  avec  $V_n = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right)$  la distance énergétique entre le niveau de Fermi et le MBC.  $W$  est l'épaisseur de déplétion



**FIGURE 6.14 :** a) Représentation d'une inhomogénéité en forme d'inclusion circulaire ou "patch" de diamètre  $R_0$  et de hauteur de barrière  $\Phi_b^0 - \Delta$  b) Influence de  $R_0$  sur la variation spatiale du MBC dans le semi-conducteur proche de l'IMS à la verticale du centre de l'inclusion

caractéristique et s'exprime de la manière suivante :  $W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_{bb}}{qN_D}}$ .

### Application de la méthode de Tung pour déterminer la constante de Richardson $A^{**}$

La constante de Richardson  $A^{**}$  est un paramètre propre au semi conducteur et a été calculée à  $26,4 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$  pour le nitrure de gallium. La méthode la plus simple pour la calculer expérimentalement est d'effectuer des mesures I-V en polarisation directe à différentes températures d'une diode Schottky. Par la suite, une régression linéaire de la caractéristique  $\ln(I_s/T^2) = f(1/kT)$  donne une expression de  $\Phi_{eff}$ , la hauteur de barrière effective à 0 V, qui est la pente de la caractéristique obtenue, alors que la constante de Richardson peut être extraite à partir de l'ordonnée à l'origine  $b$  de la caractéristique par l'équation  $A^{**} = \exp(b)/S$ , où  $S$  est la surface de la diode.

Néanmoins, cette méthode simple ne s'applique que pour une barrière homogène car, comme nous avons pu le voir lors de l'application du modèle de Werner (Cf. figure 6.13-b), la caractéristique  $\ln(I_s/T^2) = f(1/kT)$  (ou tracé d'Arrhénius, ou tracé de Richardson) d'une diode à barrière inhomogène n'est pas linéaire, surtout quand les températures de mesures sont bien inférieure à la température ambiante. En conséquence, la plupart des valeurs de constantes de Richardson relevées dans la littérature sont bien inférieures (parfois jusqu'à 4 ordres de grandeur) à la valeur théorique[102, 106, 109, 110]. Les valeurs extraites se rapprochant le plus des valeurs théoriques sont souvent obtenues à partir de réseaux I-V-T à températures supérieures à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , là où l'effet des barrières hautes est dominant, dans un régime pour lequel la hauteur de barrière effective et le coefficient d'idéalité apparent varient peu sous l'influence de la température.

Nous avons tenté d'appliquer cette méthode à nos échantillons à partir du réseau de

caractéristiques de la figure 6.11. Les valeurs de  $I_S$  ont été calculées à partir des valeurs de  $\Phi_b$  extraites à partir de la procédure décrite dans le chapitre 4 et déjà discutées dans l'application du modèle de Werner. Les caractéristiques  $\Phi_b(T)$  et  $n(T)$  sont à nouveau celles reportées sur la figure 6.12.

La figure 6.15 compare les caractéristiques  $\ln(I_S/T^2) = f(1/kT)$  appelé tracé de Richardson et  $\ln(I_S/T^2) = f(1/nkT)$  appelée tracé de Richardson « modifié ».

Conformément à nos précédentes observations, le tracé de Richardson, n'est pas linéaire sur l'ensemble de la gamme de température. La linéarité de la caractéristique est perdue rapidement ( $T < 25^\circ\text{C}$ ) à cause de la dépendance de  $n$  et  $\Phi_b$  avec la température. Les valeurs de  $\Phi_b$  et  $A^{**}$  extraites de la partie linéaire du tracé de Richardson sont de  $\Phi_b = 0.93 \text{ eV}$  et  $A^{**} = 2.2 \text{ A.K}^{-2}\text{cm}^{-2}$ . La constante de Richardson extraite ici est inférieure à la valeur théorique mais néanmoins honorable comparée à celle déterminées par d'autres groupes. Pour tenir compte de l'évolution des paramètres physiques du contact avec la température, nous avons reporté le tracé de Richardson « modifié ». Cette approche a été proposée en premier par Hackam and Harrop [147] pour tenir compte de la déviation du coefficient d'idéalité par rapport à l'unité à tension de polarisation nulle. Nous observons alors que le tracé de Richardson « modifié » est linéaire sur une plage de température nettement plus importante que pour un tracé de Richardson classique ( $T \geq 250 \text{ K}$ ). Néanmoins, les fortes valeurs de coefficient d'idéalité à basse température entraînent encore la perte de la linéarité du tracé de Richardson modifié. Les valeurs de hauteur de barrière efficace et de constante de Richardson extraite, respectivement  $\Phi_{eff} = 1,15 \text{ eV}$  et  $A^{**} = 56,2 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ , sont surestimées par rapport à la réalité. Ceci provient principalement du fait que le tracé de Richardson « modifié » ne tient pas compte des variations de hauteur de barrière. Pour tenter d'en tenir compte, nous nous proposons d'utiliser le modèle de Tung.

L'objectif à partir de maintenant sera d'essayer de tenir compte des inhomogénéités de barrière pour obtenir un tracé d'Arrhénius linéaire pour l'ensemble de la plage de température de mesure.

Pour une configuration de « patch » donnée, Tung affirme que la hauteur de barrière efficace  $\Phi_{eff}$  évolue de la manière suivante :

$$\Phi_{eff} = \Phi_B^0 - \gamma \left( \frac{V_{bb}}{\eta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.15)$$

avec  $\Phi_b^0$  la hauteur de barrière moyenne et  $\gamma$  une constante exprimée en  $\text{cm}^{2/3}$  caractéristique du « patch » et  $\eta = \epsilon_s/qN_d$ .

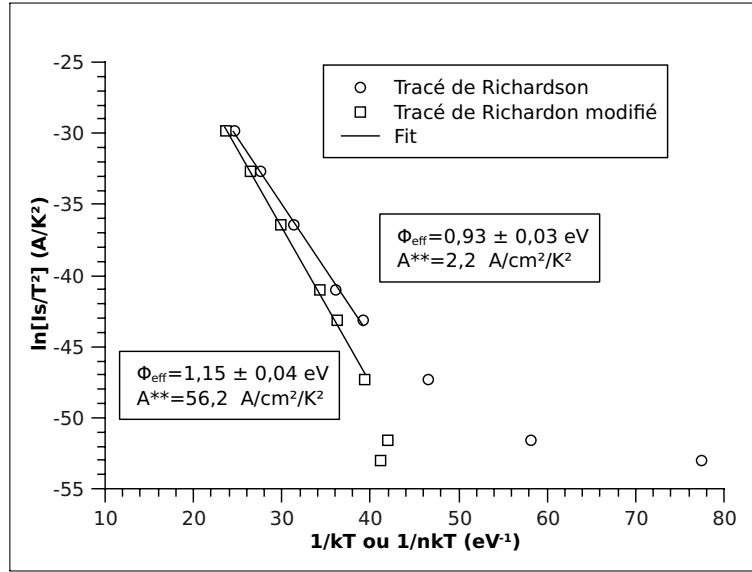


FIGURE 6.15 : Tracé de Richardson et Richardson « modifié » pour une gamme de température de 150 K à 472 K

Chaque « patch » induit une surface efficace que nous noterons  $A_{eff}$  et qui s'exprime :

$$A_{eff} = \frac{4\pi\gamma kT}{q\mathfrak{g}} \left( \frac{\eta}{V_{bb}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6.16)$$

Finalement l'expression du courant en polarisation directe traversant le « patch »  $I_{patch}$  s'écrit :

$$I_{patch} = A^{**}T^2 A_{eff} \exp\left(\frac{-q\Phi_{eff}}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (6.17)$$

En regardant les équations 6.15 et 6.16, nous remarquons que la hauteur de barrière effective et la surface effective dépendent de la tension appliquée (par  $V_{bb}$ ) mais absolument pas de la température. Pourtant la figure 6.12 montre très clairement que la hauteur de barrière évolue également avec la température.

Tung apporte plusieurs éléments de réponse pour expliquer ce phénomène. Premièrement, il peut exister différentes familles de « patches » identiques dans une même famille mais différents entre deux familles. A chaque famille correspondra un paramètre  $\gamma_i$  et une valeur  $\Phi_{eff,i}$  spécifiques. Le facteur  $\exp\left(\frac{-q\Phi_{eff,i}}{kT}\right)$  étant dépendant de la température, il est aisé de comprendre que la proportion associée à la contribution au courant global des « patches » de faible hauteur de barrière effective est plus forte aux basses températures, ce qui entraîne une dépendance de la hauteur de barrière globale du contact avec la température.

Une deuxième approche proposée par Tung considère qu'il existe, dans certain cas, une distribution gaussienne du paramètre  $\gamma_i$ , de variance  $\sigma_\gamma^2$ . Cette distribution permet

de prédire la distribution de la hauteur de barrière par l'expression :

$$\Phi_{eff}(T) = \Phi_b^0 - \frac{q\sigma_\gamma^2}{2kT} \left( \frac{V_{bb}}{\eta} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6.18)$$

ce qui nous conduit à une expression de la distribution de la hauteur de barrière effective à 0 V :

$$\Phi_{eff}(T) = \Phi_b^0 - \frac{q\sigma_\Phi^2}{2kT} \quad (6.19)$$

avec  $\sigma_\Phi^2$  la variance de la distribution de la hauteur de barrière effective.

L'application du modèle de Werner dans la section précédente à montré, pour l'exemple décrit, que la distribution de la hauteur de barrière avec la température respectait l'équation 6.19 et a permis d'obtenir les valeurs estimatives suivantes dans ce cas précis :  $\Phi_b^0 = 1,337 \text{ eV}$  et  $\sigma_\Phi = 135,5 \text{ meV}$ .

Pour un type de « patch » donné, le coefficient d'idéalité s'exprime :

$$n = 1 + \frac{\gamma}{3\eta^{1/3}V_{bb}^{2/3}} \quad (6.20)$$

Dans le cas d'une distribution homogène de hauteur de barrière, le coefficient d'idéalité total s'exprime par l'équation :

$$n_{tot}(T) \approx 1 + \frac{\sigma_\gamma V_{bb}^{\frac{1}{3}}}{3\eta^{\frac{2}{3}}kT} \quad (6.21)$$

et peut finalement se réécrire à  $V=0 \text{ V}$  sous la forme :

$$n_{tot}(T) \approx 1 + \frac{q\sigma_n^2}{2kT} \quad (6.22)$$

avec  $\sigma_n^2$  la variance de la distribution de  $n_{tot}(T)$ .

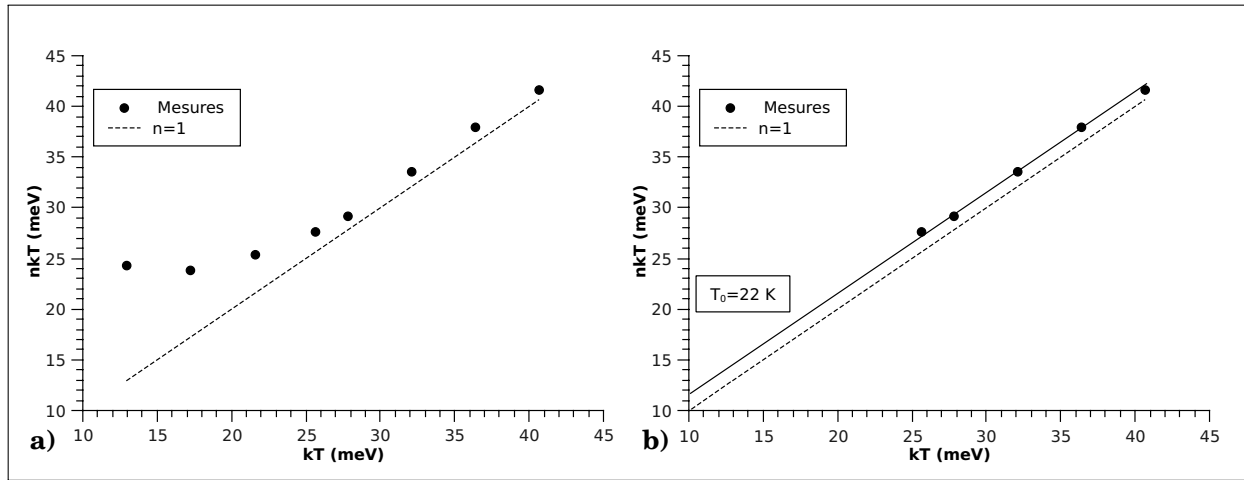
L'une des méthodes utilisée pour tester la validité de cette approche consiste à tracer la caractéristique  $nkT$  en fonction de  $kT$ . En regardant l'équation 6.22, cette caractéristique doit être une droite parallèle à la droite « identité »  $y = x$ . L'ordonnée à l'origine (notée  $b$ ) de cette caractéristique met en évidence l'écart  $T_0$ . La valeur  $T_0$  est une constante qui s'exprime de manière simple : ( $T_0 = b/k$ ). L'expression du courant total dans la diode fait apparaître le paramètre  $T_0$  :

$$I_{total} = A_{eff}A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{eff}(T)}{k(T+T_0)}\right) \left[ \exp\left(\frac{qV}{k(T+T_0)}\right) - 1 \right] \quad (6.23)$$

Sur la figure 6.16-a est présentée la caractéristique :  $nkT$  en fonction de  $kT$ , sur l'ensemble de la gamme de température de mesure. Nous observons que l'allure de cette courbe est parallèle au cas idéal  $n = 1$  pour les hautes température ( $\geq 300 \text{ K}$ ), mais que

la linéarité est perdue pour les basses températures. Cette allure a souvent été attribuée au mécanisme de conduction TFE qui se rapproche le plus de ce que nous observons sur nos échantillons à basse température. Néanmoins, ce mécanisme ne conduit pas non plus, même en théorie, à une linéarité de la caractéristique  $nkT$  en fonction de  $kT$  vers les hautes températures. Il nous faut donc chercher un autre explication.

Finalement, par des exemples de simulation numérique, Tung explique que la perte de la linéarité de la courbe  $nkT$  en fonction de  $kT$  peut être la conséquence de la présence d'une population de « patches » de faible hauteur de barrière associés à une résistance d'accès élevée .



**FIGURE 6.16 :** Caractéristique  $nkT$  en fonction de  $kT$  montrant la distribution de la hauteur de barrière avec la température a) sur l'ensemble de la gamme de température - b) sur gamme de température réduite ; mise en évidence de l'écart  $T_0$

Notre cas semble correspondre tout à fait à cette configuration. En effet, la distribution calculée de la hauteur de barrière nous conduit à supposer qu'il existe des « patches » avec une hauteur de barrière basse de l'ordre de 0,6 eV. De plus, nos structures sont latérales et le contact ohmique a été réalisé sur une couche faiblement dopée. Il est donc assez résistif. Ainsi, la résistance série moyenne des diodes caractérisées à température ambiante est de l'ordre de  $150 \Omega$ . Enfin, la linéarité de la caractéristique  $nkT$  en fonction de  $kT$ , que nous observons sur nos diodes, ne va pas dans le sens d'un mécanisme dominant de conduction de type TFE qui est, de toutes façons, très peu probable pour une hauteur de barrière efficace élevée - proche de 1 eV - sur un semi-conducteur faiblement dopé.

Le paramètre  $T_0$  a été déterminé à partir de la caractéristique  $nkT$  en fonction de  $kT$  à hautes températures (Cf. figure 6.16-b) et la valeur extraite est de  $T_0 = 22K$ .

A partir de cette valeur et de l'équation 6.23 nous avons calculé l'évolution de la surface efficace  $A_{eff}$  avec la température car à  $V = 0 V$  nous pouvons exprimer ce paramètre comme :

$$A_{eff} = \frac{I_s}{A^{**} * T^2} \exp\left(\frac{q\Phi_b}{k(T + T_0)}\right) \quad (6.24)$$

Pour exemple, la surface efficace à température ambiante est :  $A_{eff} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$  soit moins de 10 % de la surface totale. Ainsi, pour déterminer la constante de Richardson, nous avons choisi de tracer la caractéristique  $\ln(I_s/T^2/A_{eff})$  en fonction de  $1/nkT$  pour tenir compte à la fois de la variation de la surface efficace et du coefficient d'idéalité avec la température.

La figure 6.17 reporte cette caractéristique. Nous observons que cette fonction est linéaire sur l'ensemble de la gamme de température de mesure et sa linéarisation donne une valeur de constante de Richardson de  $A^{**} = 24,77 \text{ A/cm}^2/\text{K}^2$ , très proche de la valeur théorique de  $24,6 \text{ A/cm}^2/\text{K}^2$ . La correspondance de ces deux valeurs nous semble indicative de la validité du modèle de Tung pour décrire les inhomogénéités de barrière de nos diodes Schottky.

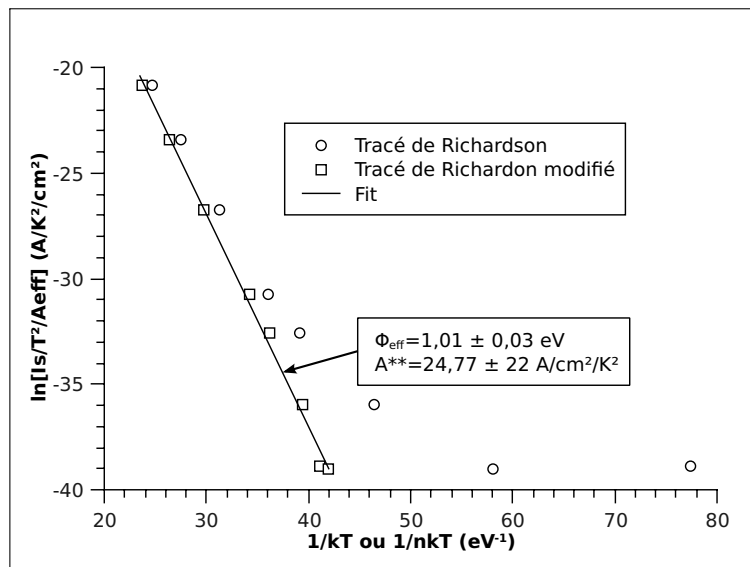


FIGURE 6.17 : Comparaison des caractéristiques  $\ln(I_s/T^2 A_{eff})$  en fonction de  $1/kT$  et  $1/nkT$

## Conclusion

Nous avons traité dans ce chapitre deux éléments importants dans le développement de la brique technologique « contact Schottky ». Dans un premier temps, nous avons étudié différents métaux de barrière (Ni, Au, Ti, TiN) ainsi que l'influence du recuit sur leurs propriétés. Cette étude nous a permis d'obtenir des résultats encourageants avec Ni recuit à basse température. Ces résultats ont été utiles à l'équipe en charge du développement du redresseur Schottky 600 V de STMicroelectronics à Tours et ont servi de base lors du développement d'une structure plus évoluée que celle que nous avons étudiée.

Dans un deuxième temps, nous avons appliqué le modèle de Werner et le modèle de Tung pour tenter de caractériser les inhomogénéités de barrière de l'échantillon présentant



les meilleurs résultats, c'est à dire la barrière Ni recuite à 300 °C pendant 60 s. Les mesures I-V-T ont permis de montrer que, même si cet échantillon présente de bonnes propriétés à température ambiante, il les perd très vite quand nous diminuons la température de mesure. On observe à la fois une diminution de la hauteur de barrière, qui est un signe de la présence d'une inhomogénéité spatiale de hauteur de barrière locale et également une forte augmentation du coefficient d'idéalité. La forte augmentation de l'idéalité à basse température peut s'expliquer de deux façons. La première correspond à une diminution de la hauteur de barrière moyenne effective. La deuxième peut être attribuée à la forte valeur de la résistance série.

L'application du modèle de Tung nous conduit à supposer que la surface efficace du contact qui assure la majorité de la conduction à température basse ou ambiante est très faible devant la surface totale (à peine 10 % à température ambiante). Il nous paraît raisonnable d'attribuer cette faible proportion à la présence d'une grande densité de « patches » de taille submicronique, très probablement localisés autour d'émergences de défauts étendus dans la couche de GaN hétéro-épitaxiale.

Suite aux résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude sur les contacts Schottky, nous ne pouvons que conseiller à ceux qui en prendront la suite de réaliser le même type de caractérisations et de modélisations sur des diodes de structure optimisée fabriquées dans de meilleures conditions. Nous sommes convaincus que des études telles que celles que nous avons menées dans ce chapitre, avec un degré d'investigation approfondi par rapport à ce qui est habituellement pratiqué en accompagnement à un développement industriel, peuvent aider à accélérer la maturation des procédés développés pour l'industrialisation de la fabrication des redresseurs Schottky sur semi-conducteur GaN.

# Chapitre

# 7

## 7 Caractérisation du matériau GaN par microscopie électronique et analyse thermique

<b>7.1</b>	<b>Observation des défauts par microscopie électronique en transmission</b>	<b>200</b>
7.1.1	Observation au microscope électronique en transmission d'un échantillon brut d'épitaxie	200
7.1.2	Observation au microscope électronique en transmission de défauts révélés par gravure plasma	204
<b>7.2</b>	<b>Caractérisation par analyse thermique de différentes couches de GaN épitaxiées sur Saphir</b>	<b>206</b>
7.2.1	Caractérisation de couches de nitrure de gallium par analyse thermogravimétrique	207
7.2.2	Caractérisation de couches de nitrure de gallium par calorimétrie différentielle à balayage	212
	<b>Conclusion</b>	<b>219</b>

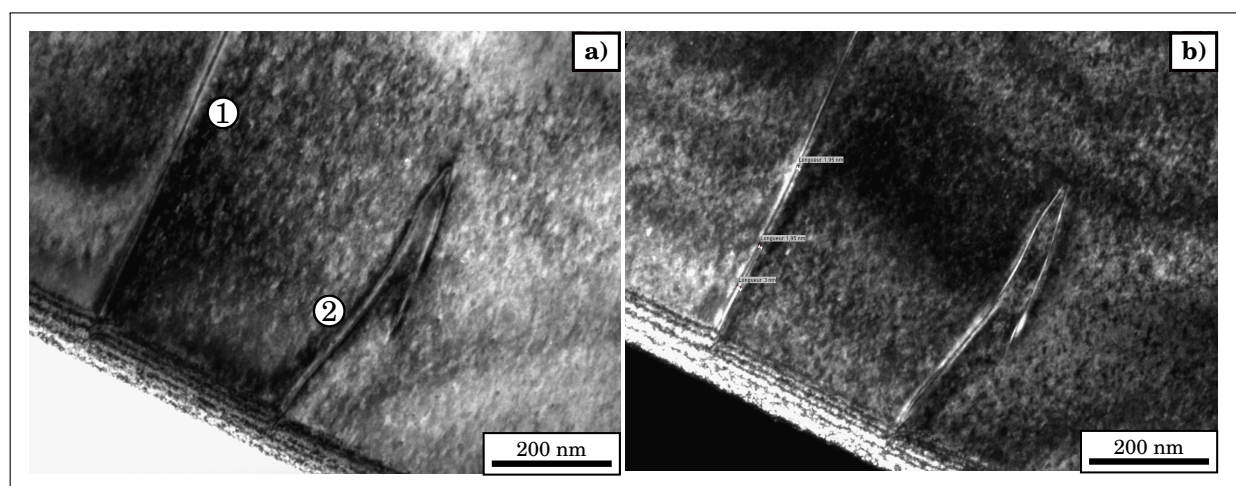
## Caractérisation du matériau GaN par microscopie électronique et analyse thermique

Pour évaluer les potentialités d'un matériau semi-conducteur, à un stade donné de son développement, dans l'optique de la réalisation d'une catégorie donnée de composants fonctionnels, il est important de caractériser à la fois les défauts cristallins qui affectent la structure du matériau et les multiples influences possibles de ces défauts sur les caractéristiques du composant. Dans notre cas, la fonctionnalité ciblée est clairement celle des redresseurs rapides, et la famille de composants correspond aux diodes Schottky. Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, des observations réalisées en microscopie électronique sur différents défauts du nitrure de gallium. Ensuite, nous présenterons les résultats d'analyses thermiques effectuées sur différents types de couches de GaN épitaxiées sur Saphir. Enfin nous formulerons des hypothèses sur les mécanismes possibles de décomposition du GaN.

## 7.1 Observation des défauts par microscopie électronique en transmission

### 7.1.1 Observation au microscope électronique en transmission d'un échantillon brut d'épitaxie

L'échantillon qui correspond aux images reportées sur les figures 7.1 à 7.3 a été préparé par découpe FIB au laboratoire d'analyse technologique situé sur le site de STMicroelectronics à Tours. L'échantillon est celui de la figure 3.1<sub>b</sub>. Pour rappel, l'empilement est constitué des couches suivantes : GaN ( $9\ \mu\text{m}, \text{N}^-$ ) / GaN( $3,2\ \mu\text{m}, \text{N}^+$ ) / AlN / Saphir.



**FIGURE 7.1 :** *Comparaison de plusieurs modes d'observation d'une dislocation : a) champ clair b) champ sombre « weakbeam G-3G »*

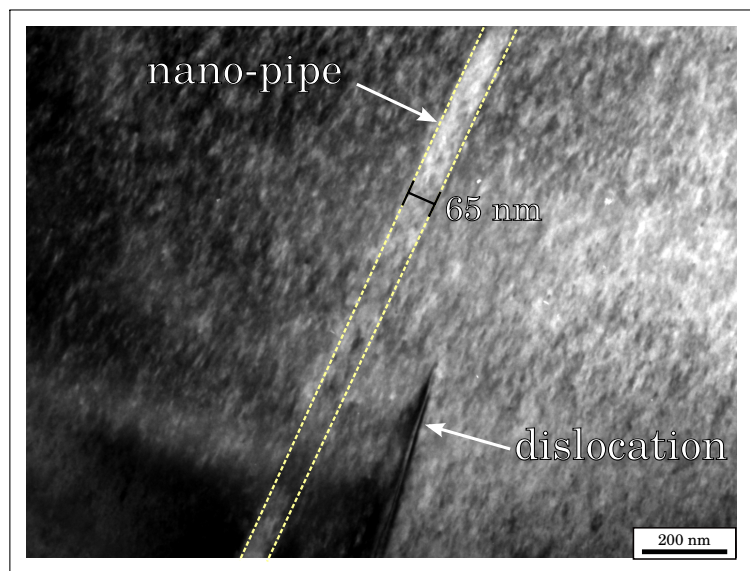
Les observations ont été réalisées sur le microscope TOPCON du LPMCN avec une tension de travail de 200 kV et grâce aux conseils d'Olivier Marty de l'Institut des Na-

nototechnologies de Lyon . Les modes d’observations utilisés ont été en champ clair et en champ sombre « Weak Beam G-3G ». Ce dernier mode d’analyse permet d’obtenir une bonne résolution pour l’observation de défauts de type « dislocation ».

La figure 7.1 compare les deux modes d’observation sur deux types de dislocation. Nous remarquons ainsi que les images présentent une meilleure résolution en champ sombre. Il est toujours difficile de mesurer la taille des dislocations, aussi bien en longueur qu’en largeur. En longueur, car les conditions de préparation ne permettent pas forcément d’avoir un plan d’observation dans la même direction que la dislocation, et en largeur parce que les conditions d’observation font varier la largeur apparente du défaut.

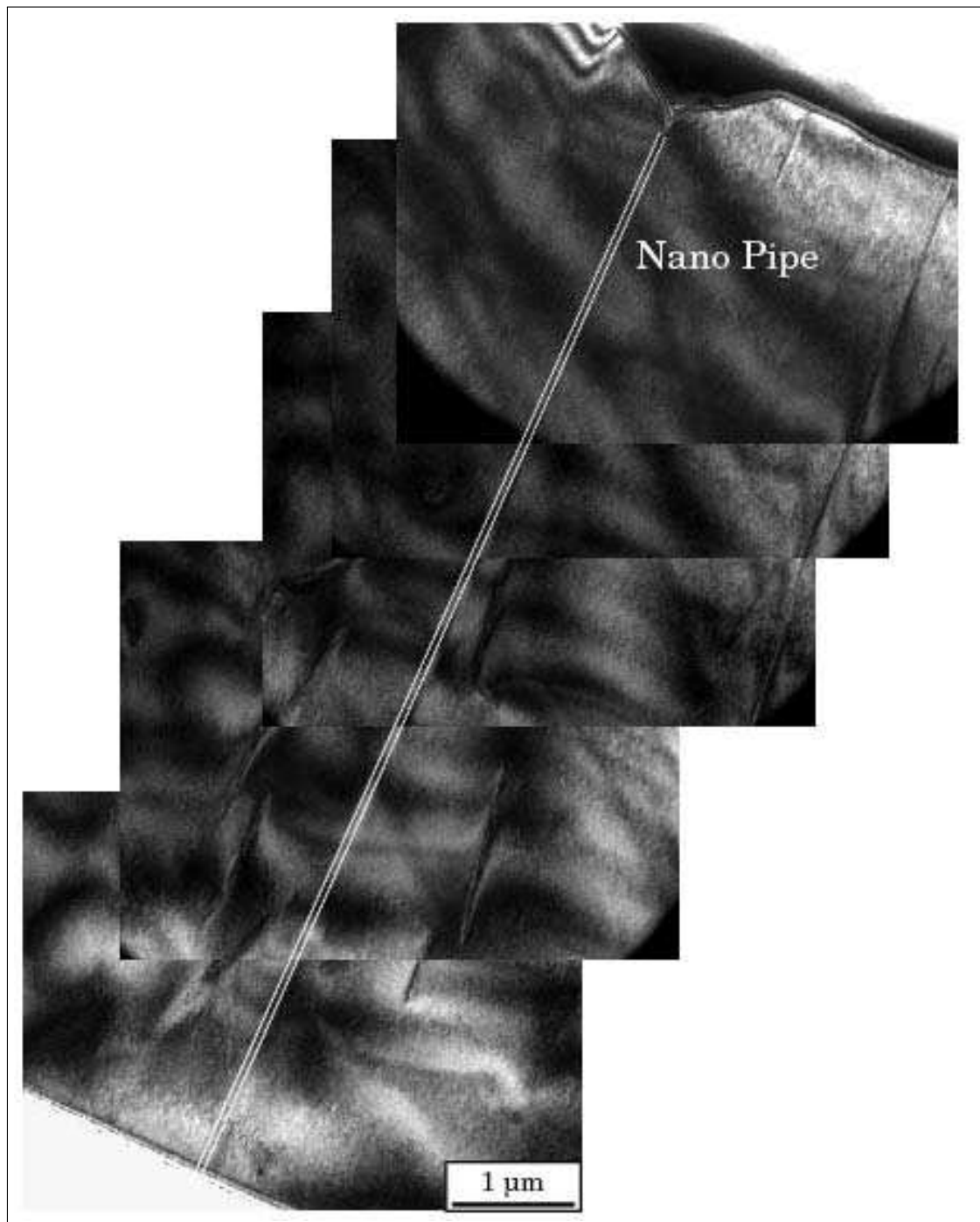
La figure 7.1 laisse apparaître deux types de dislocation. Les premières (notées ① sur la figure) prennent origine à l’interface entre la couche d’adaptation (buffer) et le GaN. Elles traversent l’ensemble de la couche de GaN avec une direction normale au plan  $(0001)_{GaN}$ . Ce type de défaut a été attribué dans la littérature à des dislocations « vis » ou dislocations de type « c » [148, 149] ayant un vecteur de Burgers :  $\vec{b} = [0001]$ .

L’autre type de dislocation (noté ② sur la figure 7.1) n’est pas identifiable à partir de cette image. La littérature mentionne cependant comme usuels dans GaN deux autres types de dislocation. D’abord, des dislocations de type « coin » ou « a » associées à un vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/3[11\bar{2}0]$ , présentes dans toute l’épaisseur de la couche épitaxiale mais dont la densité est plus importante dans le premier  $\mu\text{m}$  de l’épitaxie. Le dernier type est uniquement détecté proche de la zone « buffer » et correspond à un vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/3[11\bar{2}3]$ . Ce type de dislocation est appelé de type « c + a » ou « mixte ».



**FIGURE 7.2 :** Observation TEM en champ clair d’une dislocation et d’un défaut de type “nano-cheminée” ou “nano-pipe”

Plusieurs publications mentionnent la présence de « nano-pipes » dans la structure du GaN [148, 149, 150, 151, 152, 153]. Ces défauts ont été appelés ainsi par analogie aux



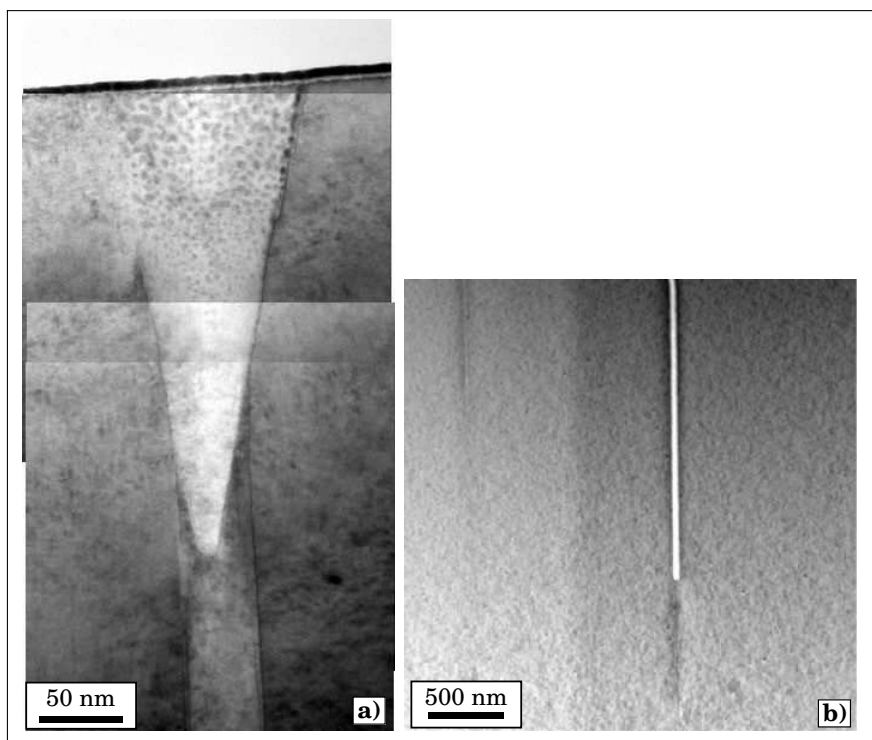
**FIGURE 7.3 :** Observation TEM en champ clair de la totalité d'un défaut nano-pipe

« micro-pipes » pour le SiC. Ces « pipes » ont également reçu les appellations « open-core screw dislocation » [148, 154] ou « threading screw dislocation » [155, 156]. Ces deux dernières appellations doivent être précisées. Il ne s'agit vraisemblablement pas d'une dislocation unique mais du résultat de l'agrégation d'un faisceau de dislocations, comme cela a été clairement démontré dans le cas du 4H-SiC. Il existe encore une controverse entre ceux qui estiment qu'il s'agit d'une dislocation unique à vecteur de Burgers géant et ceux qui considèrent qu'il s'agit de défauts différents générés par coalescence de faisceaux de dislocations. Ce type de défaut a également été identifié dans nos couches épitaxiales.

Ainsi, la figure 7.2 présente la différence entre une dislocation et un nano-pipe à partir d'une image obtenue par microscopie électronique en transmission en champ clair. La largeur de ce « pipe » est d'environ 65 nm et le contraste, plus clair, nous indique l'absence de matière dans ce défaut. La figure 7.3 montre que ce défaut traverse la totalité des 12  $\mu\text{m}$  de GaN et qu'il se forme dès le début de la croissance.

Il est à noter que la largeur du « nano-pipe » reportée ici est 100 fois plus étendue que celles données dans certaines publications [148, 155] où la largeur est évaluée à 0,72 nm. Cette faible valeur correspond plus probablement à une unique dislocation « vis » à faible vecteur de Burgers, telle que celle présentée sur la figure 7.1. D'autres études [156] présentent des résultats assez similaires aux nôtres. Il est presque certain que différents types de « nano-pipe » coexistent.

La figure 7.4 est une observation en microscopie électronique de 2 types de « nano-pipe » issue d'une commande de STMicroelectronics à la société de prestation SERMA. Contrairement au défaut de la figure 7.3, le « nano-pipe » de la figure 7.4<sub>a</sub> ne se termine pas par une dégradation à la surface du GaN. De plus, la figure 7.4<sub>b</sub> présente le départ d'une « nano-pipe » à un niveau assez éloigné au-dessus du Saphir. Ces images mettent bien en évidence que les défauts de type « nano-pipe » peuvent être de différentes largeurs et qu'ils peuvent prendre naissance à différents stades de l'hétéro-épitaxie.

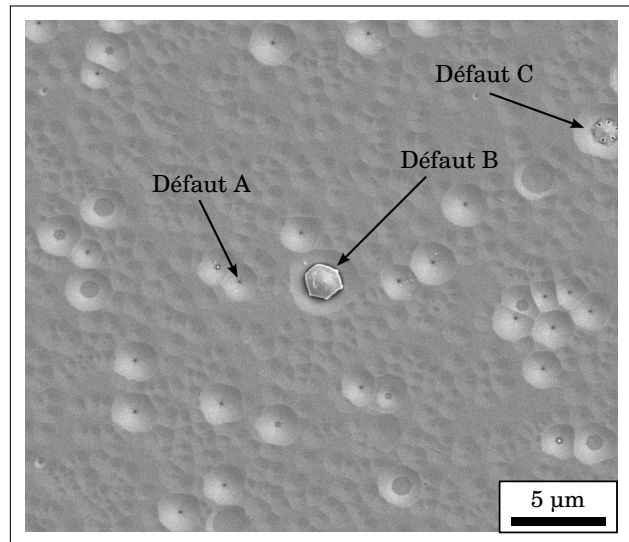


**FIGURE 7.4 :** Observation au microscope électronique en transmission en champ clair de deux types de « nano-pipe »

### 7.1.2 Observation au microscope électronique en transmission de défauts révélés par gravure plasma

Pour différencier les types de défauts, la communauté internationale a réalisé bon nombre d'études ponctuelles par révélation des émergences de défauts au KOH fondu. Différentes géométries de signatures ont été révélées. Dans nos études, nous avons montré que l'on peut obtenir des géométries identiques après une gravure par plasma chloré. La figure 7.5 est une observation en microscopie électronique à balayage de la surface de GaN après gravure. Nous relevons trois types de signatures.

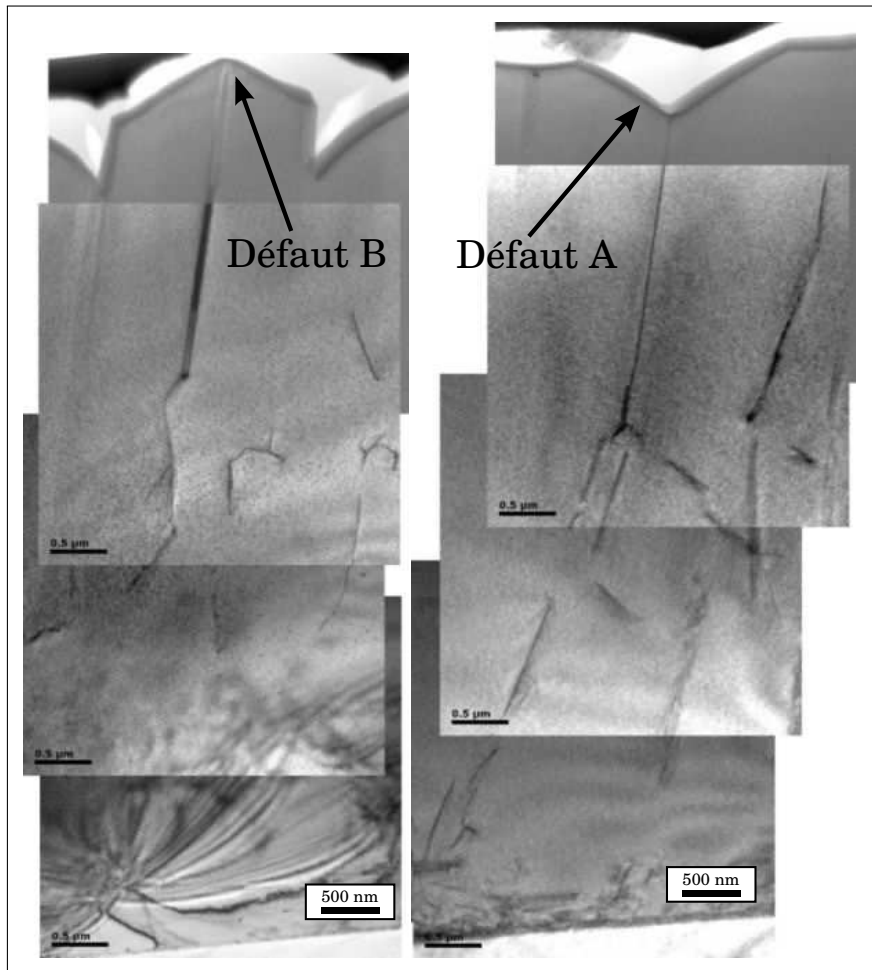
Le premier, appelé « défaut A », forme une crevasse pseudo-hexagonale avec un point au milieu. Le deuxième, noté « défaut B » forme une excroissance hexagonale et le troisième (« défaut C ») est un mélange des deux premiers avec une excroissance hexagonale dans laquelle nous observons plusieurs points en périphérie.



**FIGURE 7.5 :** Observation au microscope électronique à balayage de la surface du GaN après gravure plasma

La SERMA a analysé la géométrie des défauts sous-jacents à ces signatures par microscopie électronique en transmission, en découpant par FIB (Focussed Ion Beam) l'échantillon de la figure 7.5 au niveau des défauts A et B. La figure 7.6 montre une partie de ces observations. Sous l'émergence du « défaut B », on trouve un « nano-pipe » large et similaire à ce que nous avons observé sur la figure 7.4<sub>b</sub>. Le « défaut A » est similaire à celui observé sur la figure 7.4<sub>a</sub>. En effet il est fort probable que le cône observé sur la figure 7.4<sub>a</sub> soit gravé préférentiellement, générant ainsi la cavité observé en vue plane.

Les défauts des deux types semblent avoir été générés dans le volume du GaN et non au niveau du Saphir. Ces défauts ont également en commun la présence de dislocations à l'origine du défaut. Nous devons alors nous poser la question de l'origine de ces défauts et tenter de comprendre d'où proviennent les différences observées.



**FIGURE 7.6 :** Observation au microscope électronique en transmission en champ clair. Observation en coupe du matériau GaN sous les défauts A et B (Cf. figure 7.5)

En compilant nos observations, nous avons mis en évidence la présence de dislocations de type « coin » et « mixtes » principalement localisées dans le premier  $\mu\text{m}$  de la couche épitaxiale et de dislocations « vis » traversantes dont l'origine se trouve au niveau du substrat. Nous avons également mis en évidence trois types de « nano-pipe ». Le premier (Cf. figures 7.2 et 7.3), a une largeur d'environ 65 nm et prend origine au niveau du substrat. Avant attaque chimique ou physique, ce type de défaut laisse déjà un cratère à la surface du GaN. Le deuxième type de « nano-pipe » a un diamètre équivalent au premier mais ne laisse pas de trace visible en surface. Après gravure chimique (KOH fondu) ou physico-chimique (plasma), une crevasse de géométrie hexagonale centrée autour du défaut se forme en surface. Ce type de défaut apparaît pendant la croissance épitaxiale et remonte jusqu'en surface. Le dernier type de « nano-pipe » a un diamètre légèrement plus important que les deux autres. Ce défaut se forme pendant la croissance et se rebouche avant la fin de la croissance. Le réarrangement cristallographique ou les contraintes liées à la réorganisation des liaisons au niveau du défaut font que la vitesse de gravure est plus faible autour du défaut, ce qui génère une excroissance hexagonale pendant la gravure.



Ces trois types de « nano-pipe » ont été repérés dans la littérature comme liés à des dislocations « vis » et portent les noms (en anglais) de : “*Open Core Screw Dislocation*” pour le premier type, de « *Nano-pipe* » et de “*Filled Core Screw Dislocation*” pour les deux autres types de « nano-pipe ». Enfin, les dislocations « vis » traversantes observées sur la figure 7.1 portent le nom de “*Full Core Screw Dislocation*”.

De nombreuses études tendent à montrer que les « nano-pipes », quelque soit leur type, semblent formés par la diffusion d’oxygène jusqu’à la surface du GaN [157, 158]. L’origine de cet oxygène est controversée. Pour certains, il provient d’une diffusion à partir du saphir[159]. Pour d’autres, cet oxygène provient des impuretés contenues dans l’ammoniac ( $NH_3$ ) pour les croissances par MOCVD, ou bien du résiduel de vapeur d’eau pour les croissances par MBE[160]. Compte tenu de l’efficacité des purificateurs de gaz disponibles dans le commerce, qui permettent de garantir des niveaux en oxygène très inférieurs au ppm, et de la pression partielle en oxygène très faible dans les réacteurs MBE, il est peu probable que la source d’oxygène soit la phase gazeuse du réacteur MOCVD, ce qui nous conduit à privilégier l’hypothèse de la diffusion d’oxygène via le substrat de saphir. Pour rappel, dans GaN, l’oxygène se substitue à l’élément azote et introduit un donneur léger vers 0,78 meV sous la bande de conduction [161].

Des analyses en microscopie électronique en transmission haute résolution et par spectroscopie des pertes d’énergie ont d’ailleurs montré que les parois des « nano-pipes » sont constituées des éléments Ga-O et que l’oxygène venait se substituer à l’azote[157, 158]. L’oxygène est détecté de 1,8 à 20 mono-couches au delà des parois du pipe.

L’ajout de silicium pour le dopage de type « n » pendant la croissance du GaN ne génère pas plus de dislocation [162] mais introduit des contraintes dans la couche épitaxiale et entraîne une déformation (« warp » en anglais) du substrat, voire l’apparition de fissures « crack ». De façon générale, il est difficile d’obtenir des couches de type « n » dopées au silicium à des concentration supérieures à  $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ces cracks apparaissent selon le plan de clivage  $(1\bar{1}00)$  perpendiculaire au plan  $(0001)$ . Ils ne sont pas issus d’une déformation plastique mais des contraintes générées pendant le refroidissement après la croissance.

## 7.2 Caractérisation par analyse thermique de différentes couches de GaN épitaxiées sur Saphir

Nous avons vu, dans la section précédente, que l’hétéroépitaxie de nitrure de gallium sur saphir génère une quantité importante de défauts cristallins. Dans cette section, nous avons étudié l’influence de ces défauts ainsi que du dopage sur les évolutions du matériau à haute température. Pour ce faire, nous avons réalisé deux types de caractérisation :

l'analyse thermogravimétrique et l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage de différentes couches épitaxiales de nitrure de gallium.

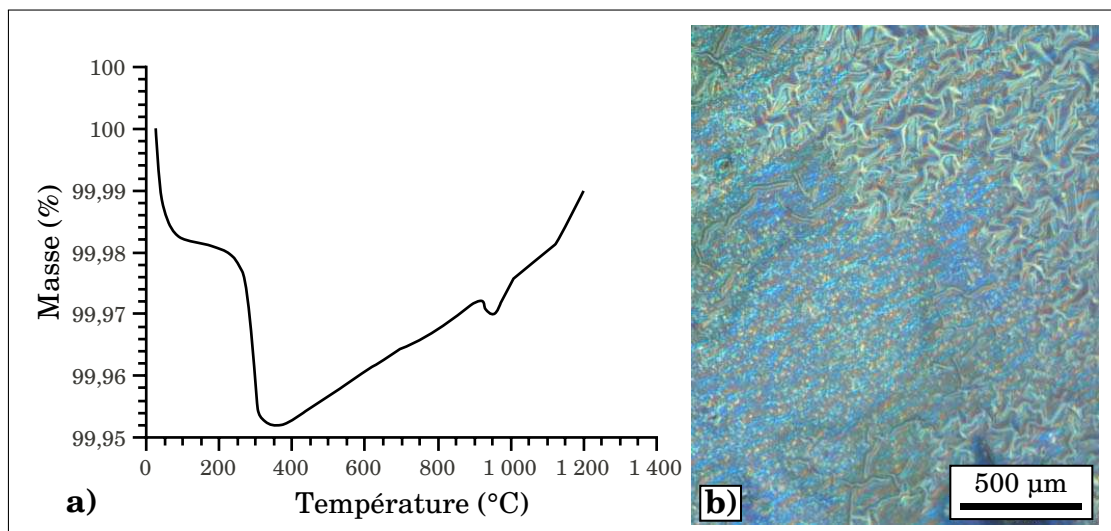
### 7.2.1 Caractérisation de couches de nitrure de gallium par analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température auquel il est porté. Dans notre cas, nous avons souhaité, dans un premier temps, déterminer une « température de décomposition » ou de « dissociation » du nitrure de gallium, car cette décomposition fait encore l'objet de nombreuses discussions qualitatives dans la littérature et de peu d'études quantitatives. La figure 7.7 présente l'évolution de la masse d'un échantillon de GaN de  $3,2 \mu\text{m}$  dopé au silicium vers  $5,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  épitaxié sur saphir, ainsi que l'observation au microscope optique après caractérisation de la surface de l'échantillon. La vitesse de chauffe était de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  pour une plage de température comprise entre  $30$  et  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'échantillon était maintenu dans une atmosphère gazeuse d'azote à pression atmosphérique.

Premièrement, nous remarquons que la variation totale de la masse est inférieure à  $0,05 \%$ . Il faut pondérer ce résultat par le fait que la masse relative en nitrure de gallium par rapport à la masse totale de l'échantillon est inférieure au  $\%$ . La masse de l'échantillon diminue de  $30$  à  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  en 2 étapes. La première est une diminution de masse brutale entre  $30$  et  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  suivit d'une stagnation jusqu'à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  puis une nouvelle diminution brutale de  $200$  à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Au delà de ces températures la masse augmente régulièrement jusqu'à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  pour atteindre une valeur proche de la masse initiale. Nous observons néanmoins un petit décrochement vers  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Compte tenu de la faible amplitude du signal, nous ne pouvons pas statuer sur la réalité de l'existence d'un éventuel phénomène physique associé à ce décrochement.

La perte de masse est forcément associée à une perte de matière. Il semblerait que le GaN commence à se décomposer avant  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec passage en phase gazeuse de l'élément azote. En effet, si l'on prend en compte la très faible pression de vapeur saturante du gallium, cette perte de masse ne peut être attribuée qu'à un départ d'azote à partir de la structure. Il est important de noter que ces valeurs de température susceptibles d'être caractéristiques d'une dissociation du GaN sont les plus basses jamais rapportées dans la littérature. L'augmentation de la masse à partir de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  peut être attribuée à l'oxydation du gallium issu de la décomposition du GaN. En effet, la figure 7.7 montre que la surface de l'échantillon est dégradée et la couleur un peu brunie va dans le sens d'une oxydation.

Nous sommes donc amenés à supposer que le nitrure de gallium se décomposerait à basse température mais aucun emballement n'a été observé et la décomposition semble lente sur tout l'intervalle de température considéré. Pour tenter de mieux détecter un



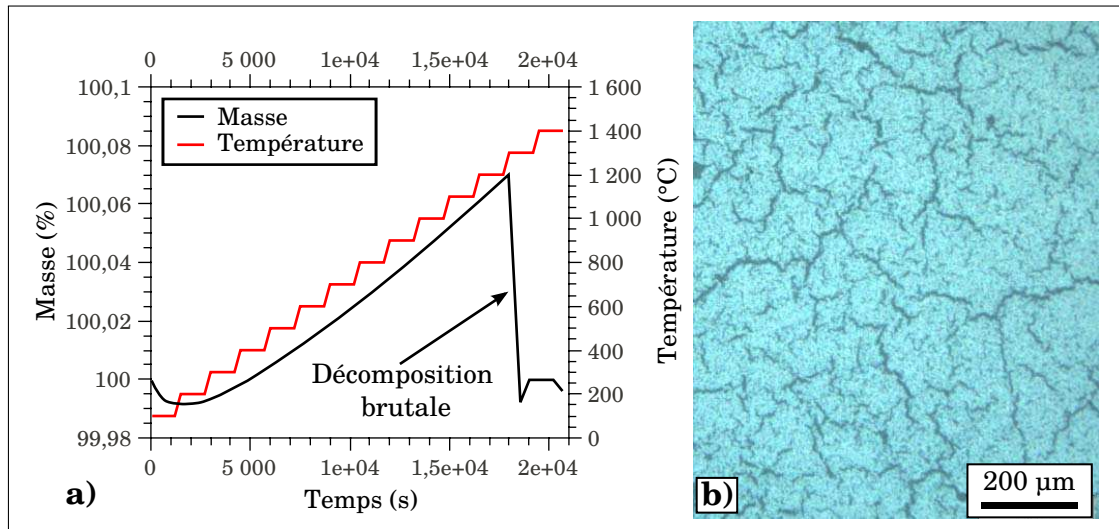
**FIGURE 7.7 :** a) Evolution de la masse d'un échantillon  $n^+$ -GaN( $3,2 \mu\text{m}$ ) / Saphir en fonction de la température entre 30 et 1200 °C, observée par ATG sous atmosphère  $N_2$  pour une vitesse de chauffe de 20 °C/min - b) Observation au microscope optique de la surface du même échantillon après mesure ATG

éventuel emballement de décomposition, nous avons étudié l'évolution de la masse du même type d'échantillon en fonction de la température, entre 100 et 1400 °C, par analyse ATG sous atmosphère  $N_2$  en procédant cette fois ci par paliers espacés de 100 °C, chaque palier ayant une durée de 20 min, et pour une vitesse de chauffe entre paliers de 20 °C/min. Le résultat obtenu est reporté sur la figure 7.8.

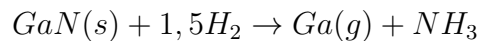
Comme pour la caractérisation précédente, la masse de l'échantillon diminue à basse température. Néanmoins, elle se stabilise, dans notre cas, vers 200 °C. Au delà de cette température, la masse de l'échantillon augmente de façon continue puis diminue de façon impressionnante entre 1200 et 1300 °C jusqu'à la moitié de la durée du palier de 20 mn à 1300 °C. La masse n'évolue plus ensuite jusqu'à la fin du palier à 1400 °C. La figure 7.8<sub>b</sub> est une image obtenue au microscope optique de la surface de l'échantillon après sa caractérisation par ATG. Nous observons que la surface est beaucoup plus dégradée qu'après l'analyse précédente et relevons la présence de crevasses dans le matériau. Ces informations confirment donc l'observation d'un emballement de la décomposition entre 1200 et 1300 °C.

Les caractérisations par ATG ont mis en évidence le fait que la décomposition du GaN pouvait commencer à basse température. Il est à noter néanmoins que les écarts de masses mesurés sont trop faibles pour pouvoir énoncer ces conclusions de manière ferme et définitive. Les mécanismes de décomposition et leurs influences sur la morphologie de surface ont été souvent étudiés dans la littérature et dépendent de nombreux paramètres.

Le premier est la nature de l'atmosphère de la chambre dans laquelle l'échantillon est recuit. Avec un recuit sous  $H_2$ , il a été établi que la décomposition du GaN se fera selon la réaction [163, 164, 165, 166] :

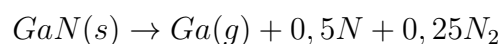


**FIGURE 7.8 :** a) Evolution de la masse d'un échantillon  $n^+$ -GaN(3,2  $\mu\text{m}$ )/Saphir en fonction de la température entre 100 et 1400 °C, observée par ATG sous atmosphère  $\text{N}_2$  par palier de 100 °C de 20 min pour une vitesse de chauffe entre paliers de 20 °C/min - b) Observation au microscope optique de la surface du même échantillon après analyse



Cette réaction est finalement l'inverse de la réaction de synthèse du GaN. Rebey *et al* ont observé le début de cette décomposition à 600 °C[167] à pression atmosphérique. La pression d'équilibre de vapeur du gallium avait alors été déterminée à  $3.10^{-8}$  atm. Cette faible pression d'équilibre du gallium lors de la décomposition du GaN conduit à sa condensation sous forme de gouttelette de gallium à la surface de l'échantillon[163]. Pour cette atmosphère de recuit, comme dans le cas de recuit sous vide, la présence de gouttelettes de gallium liquide catalyse la réaction de décomposition de GaN, probablement par un mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS). Ainsi, même si nos échantillons ont été recuits sous  $\text{N}_2$ , il est fort probable que la perte de masse importante, et donc la décomposition, au dessus de 1200 °C observée sur la figure 7.8 soit en partie liée à l'accumulation de gallium liquide.

Lorsque le GaN est recuit sous vide, la décomposition est différente de celle observée pour un recuit sous  $\text{H}_2$ . Elle est d'abord plus lente, et la décomposition suit alors la réaction suivante[164] :



De manière générale, la décomposition sous Ar ou sous  $\text{N}_2$  est encore d'environ deux fois plus lente[164]. Comme pour le recuit sous  $\text{H}_2$ , le gallium liquide joue un rôle important dans la décomposition. En effet, Schoonmaker *et al*[168] n'observent pas la décomposition de cristaux de GaN après un recuit de 180 min à 1189 K, mais dès qu'ils mettent le GaN

en contact avec du gallium liquide à la même température, la décomposition du GaN s'amorce. Les mêmes auteurs ont également relevé que d'autres impuretés métalliques peuvent jouer un rôle de catalyseur dans la décomposition du GaN. C'est sans doute pour cela que, dans la majorité des cas, quand une barrière métallique en contact avec GaN est recuite, les composés métalliques formés sont généralement de type galliure.

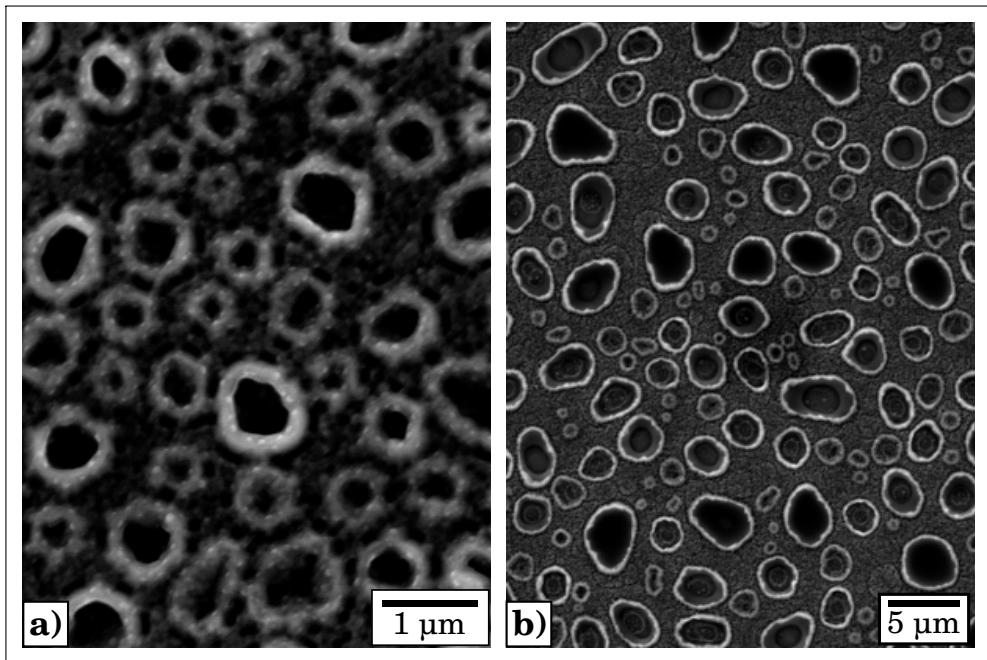
Des mécanismes similaires ont été observés dans notre laboratoire dans le cadre de la thèse de S. Berckmans. La figure 7.9 présente les observations au microscope électronique à balayage de la surface d'une couche épitaxiale de GaN sur substrat de Saphir (couches de la figure 3.1<sub>b</sub>), après une tentative de croissance de GaN par un mécanisme VLS<sup>1</sup>. Dans le procédé de croissance étudié, on commence par un dépôt in situ de gallium à 450 °C, sur une durée de 30 minutes, à partir d'un flux de Triéthylgallium de 0,27 sccm dans un flux de gaz vecteur. On poursuit par une nitruration de 60 minutes sous ammoniac dilué. Le gaz vecteur était du dihydrogène pendant toute l'expérience. Il est à noter que ces échantillons de GaN sur saphir sont issus d'un recyclage. En effet, sur l'échantillon de la figure 7.9<sub>a</sub>, une couche de TiN(100 nm)Ti(300 nm) avait été déposée puis retirée. Sur l'échantillon de la figure 7.9<sub>b</sub>, c'est une couche de Au(300 nm) qui avait été déposée puis retirée. Ces couches métalliques ont été entièrement retirées par gravure humide à partir des solutions  $HF + HNO_3$  et *eau régale* avant insertion dans le bâti de croissance.

Après l'expérience, les morphologies de surface des 2 échantillons sont comparables. Nous remarquons des trous dont le diamètre peut varier de plusieurs centaines de nanomètre à quelques micromètres montrant que la surface du GaN a été finalement plutôt dégradée. La principale différence observée entre ces deux échantillons est qu'après caractérisation par diffraction des rayons X en mode  $\theta/2\theta$ , le GaN n'est plus détecté pour l'échantillon ayant vu de l'or. Il est ainsi plus que probable que le GaN se soit décomposé, premièrement à cause du gallium liquide en surface sous atmosphère  $H_2$  et que l'or ait pu jouer un rôle dans la catalyse de cette dissociation. Le fait que l'échantillon ayant vu de l'or se soit décomposé plus rapidement que l'autre nous amène à privilégier cette hypothèse. La source métallique pourrait bien provenir de la décoration des défauts de type « nano-pipe » pendant la phase de métallisation. Il se peut que les métaux qui se sont déposés dans les défauts creux n'aient pas pu être retirés efficacement à cause de la viscosité des solutions de gravure utilisées. La présence de trous, répartis de manière homogène sur la surface, et dont la concentration est compatible avec la densité de dislocations, est un argument de poids pour confirmer cette hypothèse.

Lorentz *et al*[169] ont émis l'hypothèse d'un début de décomposition du GaN au niveau de ses défauts cristallins et/ou des zones les plus stressées. Cette information a été vérifiée par Kim *et al*[120, 121] sur des échantillons Au-Ni/p-GaN recuits à 550 et 600 °C. Par

---

1. Vapeur Liquide Solide



**FIGURE 7.9 :** Observations au microscope électronique à balayage de la surface d'échantillons après tentative de croissance VLS de GaN. Ces échantillons sont issus d'un recyclage (celui de la figure 3.1<sub>b</sub>) a) échantillon qui avait reçu une bicouche TiN(100 nm) / Ti(300 nm), retirée ensuite - b) échantillon qui avait reçu une couche Au(300 nm), retirée ensuite

7

microscopie électronique en transmission, ils ont observé des phases de nitrure de nickel et galliure de nickel au niveau des dislocations, alors que, en dehors des zones de dislocation, seul le nickel est en contact avec le GaN.

## 7.2.2 Caractérisation de couches de nitrure de gallium par calorimétrie différentielle à balayage

Comme les caractérisations par ATG ne permettent pas de conclure sur la décomposition du GaN à basse température, nous avons décidé de réaliser l'étude de notre matériau par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Nous espérons ainsi pouvoir détecter une décomposition par l'observation d'un phénomène endothermique.

Les premières caractérisations se sont focalisées vers l'étude du GaN épitaxié par Velox. La figure 7.10 présente les thermogrammes sous Ar jusqu'à 700 °C des deux types de couches épitaxiales de GaN fournie par Velox (Cf. figure 3.1) ainsi que du substrat de saphir utilisé pour leur épitaxie.

L'allure du thermogramme du Saphir est identique à celui d'un thermogramme de référence appelé aussi thermogramme « blanc ». Ce thermogramme montre qu'aucune réaction n'a été détectée dans cette plage de température. Par contre, les deux autres thermogrammes de couches GaN épitaxiées sur saphir sont très différents. Contrairement au cas du saphir, on observe des absorptions de chaleur significatives. Tout porte à croire qu'une réaction endothermique s'est produite à partir de 200 °C, température à partir de laquelle la chaleur absorbée par les échantillons GaN est plus forte que pour l'échantillon de saphir. Un tel comportement est compatible avec un phénomène de décomposition, et la valeur de 200 °C comme début de décomposition est comparable à celle déterminée par ATG. On ne détecte pas de réelles différences entre les deux types d'empilements épitaxiaux. Néanmoins, dans la mesure où nous disposons d'une méthode d'analyse particulièrement sensible et assez originale, il nous a semblé intéressant de lancer une étude exploratoire sur l'influence du type et de la concentration du dopage sur l'allure du thermogramme. Pour ce faire, le laboratoire Alcatel-Thales III-V lab (équipe de Marie-Antoinette Poisson) nous a fourni plusieurs types de couches de GaN hétéro-épitaxiées sur Saphir (Cf. tableau 3.1)

La figure 7.11 présente les thermogrammes obtenus sur certains échantillons fournis par III-V lab, analysés dans les mêmes conditions que ceux de la figure 7.10. Nous pouvons comparer le thermogramme du substrat de saphir utilisé pour la croissance, d'un échantillon avec une couche de GaN non intentionnellement dopée en surface, d'un échantillon avec une couche de GaN très fortement dopée de type « n » en surface et enfin d'un échantillon avec une couche de GaN dopé de type « p ».

Le thermogramme du saphir est identique à celui utilisé par Velox. De la même manière, l'allure de l'évolution de la quantité de chaleur de l'échantillon avec la couche n<sup>+</sup>-GaN est identique celle de l'échantillon produit par Velox. Par contre, les thermogrammes des deux autres types d'échantillon sont complètement différents. Pour l'échantillon non intentionnellement dopé, l'évolution de la chaleur est identique à celle du saphir. Si nous

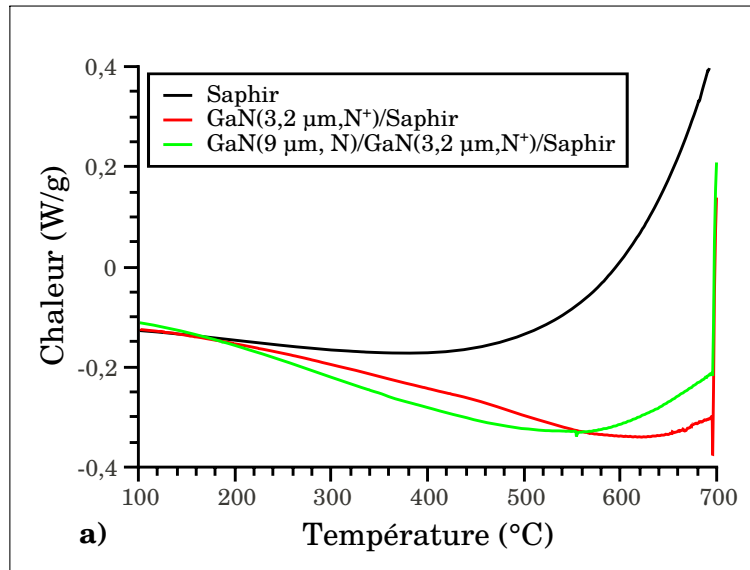


FIGURE 7.10 : Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage de couches de nitrure de gallium épitaxiées par Velox

considérons que la diminution de la chaleur est liée à la décomposition du GaN alors, nous sommes amenés à supposer que la concentration en dopant est un paramètre influent vis à vis de cette décomposition, ce qui est un résultat pour le moins inattendu. Nous avons rappelé dans la section 7.1 que l'ajout de silicium dans le GaN stressait fortement la couche épitaxiale. Il est possible que nos observations confortent l'hypothèse de Lorentz *et al*[169] comme quoi la décomposition commencerait préférentiellement par les zones les plus stressées de l'échantillon peut se vérifier.

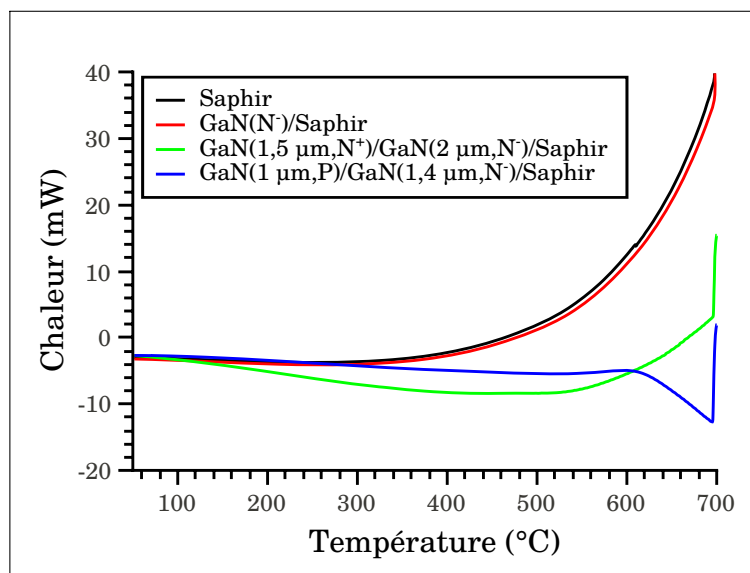


FIGURE 7.11 : Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage de couches de nitrure de gallium épitaxiées par Alcatel-Thales III-V lab

Le thermogramme de la couche dopée « p » est encore différent de celui de la couche dopée « n<sup>+</sup> ». En effet, la ligne de base se confond avec celle du saphir jusqu'à plus



de 300 °C et l'abaissement de la chaleur est moindre. Par contre, nous observons une très forte diminution du flux de chaleur à partir de 600 °C. Ici la décomposition est sans équivoque et tend à confirmer les observations de Kim *et al*[120, 121] sur la décomposition préférentielle du GaN de type « p » via des défauts cristallins.

Il est à noter que l'observation au microscope optique de nos couches ne laisse pas apparaître de différence avant ou après caractérisation DSC. Ces observations confortent les autres observations réalisées lors des différentes études de décomposition thermique du GaN sous Ar.

Des premiers résultats aussi révolutionnaires méritaient un examen critique très détaillé des conditions de mesure et une confirmation par une seconde série de mesures réalisées dans des conditions particulièrement soigneuses. Nous avons tout d'abord passé en revue toutes les causes possibles d'artefacts.

L'allure des thermogrammes du saphir et de la couche de GaN non intentionnellement dopée vers les hautes températures, même si elle est similaire à un « blanc », a généré des interrogations. En effet, la chaleur augmente d'environ 40 mW entre 350 et 700 °C. Cette augmentation est importante devant les phénomènes mesurés. Après discussion avec le personnel technique de la société Mettler-Toledo, ces écarts pourraient être expliqués par la nature du creuset utilisé. En effet, les meilleurs blancs sont obtenus avec des creusets légers, petits, et non rugueux. Pour nos expériences nous utilisons les creusets les plus volumineux (150  $\mu$ L), en platine (beaucoup plus lourd que l'aluminium par exemple) et leur rugosité est relativement importante. Ces éléments peuvent en partie expliquer l'allure de ces thermogrammes de référence. Il est à noter également que l'argon a une mauvaise conductivité thermique ce qui peut générer des fluctuations de température. Enfin, un creuset échantillon et / ou un creuset référence un peu ancien(s) pourrai(en)t également contribuer à perturber les thermogrammes de référence de nos analyses.

Étant donné que nos analyses sont menées jusqu'à 700 °C et que la quantité de matière réactive est déjà faible, nous avons gardé des creusets en platine de 150  $\mu$ L pour nos mesures. Néanmoins, nous avons utilisé un nouveau creuset échantillon et un nouveau creuset référence. Pour évaluer l'influence de la nature de l'atmosphère gazeuse pendant la mesure, nous avons refait nos analyses sous argon et sous diazote. Au vu des résultats des mesures précédentes, nous pouvions supposer que le niveau de dopage influait fortement sur l'allure des thermogrammes. Pour le vérifier, nous avons analysé deux autres types de couche de GaN dopées de type « n » avec des concentrations en silicium de  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_d = 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ces deux autres types d'échantillon ont également été fournis par le laboratoire Alcatel-Thales III-V lab. Pour déterminer si les phénomènes étaient réversibles pour un même échantillon nous avons effectué des caractérisations comprenant deux cycles de mesure consécutifs.

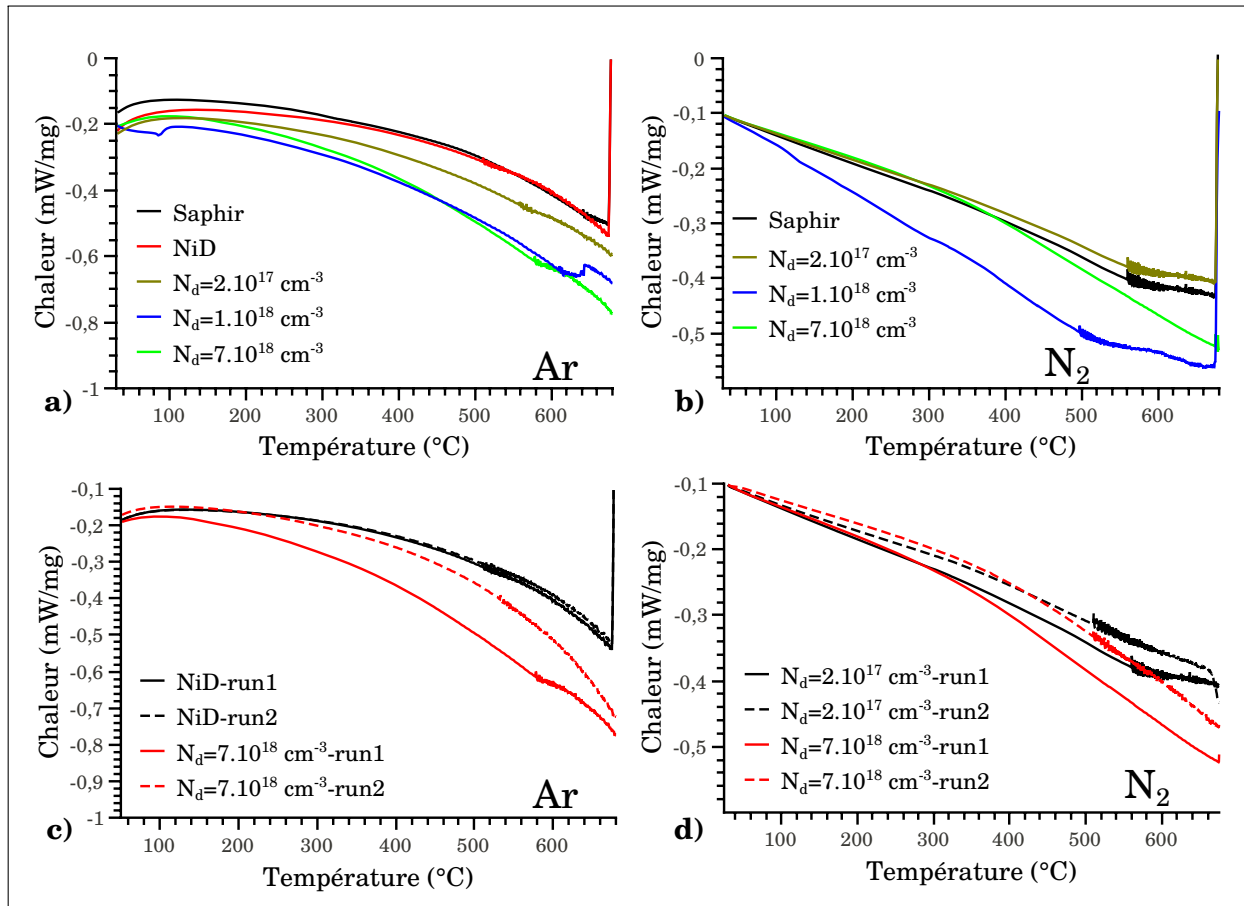
La figure 7.12 reporte les thermogrammes issus de nouvelles analyses sur les échan-

tillons de III-V lab réalisées dans les conditions décrites précédemment. La première information qui ressort est que le thermogramme « blanc » (non représenté ici) est beaucoup plus plat que pour les mesures précédentes. En effet, l'écart de flux de chaleur est maintenant inférieur à 5 mW alors qu'il pouvait aller jusqu'à 40 mW dans le cas précédent. Ceci a pour effet de changer l'allure de la courbe de l'échantillon de saphir et de celui composé d'une couche de GaN non intentionnellement dopé en surface pour les analyses effectuées sous argon. En effet, nous observons une diminution du flux de chaleur pour la totalité de la gamme de température. Comme le thermogramme de référence est plus plat qu'auparavant, les différences entre échantillons sont plus facilement détectables, et les lignes de base des thermogrammes des différents échantillons ne se superposent plus. Néanmoins, nous pouvons toujours comparer les caractéristiques entre elles. Ainsi, les caractéristiques du saphir et de l'échantillon non intentionnellement dopé se superposent et confirment les résultats obtenus précédemment.

Le fait que le signal endothermique augmente avec le niveau de dopage est à nouveau vérifié ici, et avec un degré de sensibilité considérablement amélioré. En effet, nous remarquons que le phénomène endothermique est moins marqué pour la couche non intentionnellement dopée que pour l'échantillon avec  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  qui est moins marquée que la couche avec  $N_d = 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ou  $N_d = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Malgré tout, nous n'observons pas de différence pour les échantillons ayant un niveau de dopage supérieur à  $N_d = 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Il semble donc exister une valeur basse et une valeur haute décrivant l'évolution de la chaleur en fonction de température. Pour information, les résultats obtenus pour la couche de GaN de type « p<sup>+</sup> » sont identiques à ceux obtenus précédemment.

Cette seconde campagne de mesures confirme donc les résultats de la première et apporte même un degré de précision supplémentaire. Reste à analyser les possibles origines d'une sensibilité aussi spectaculaire des thermogrammes vis à vis du dopage de la couche de GaN de surface déposée sur les échantillons.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour tenter d'expliquer l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour ces échantillons. La première est liée à l'évolution de la conductivité thermique des matériaux saphir et GaN en fonction de la température. En effet, une diminution de la conductivité thermique augmente la résistance thermique de l'échantillon. Le calcul du flux de chaleur étant fait en fonction de la différence de températures mesurées sous les creusets échantillon et référence, si la résistance thermique de l'échantillon augmente à une température de consigne donnée, alors la différence de température entre les deux creusets augmente et le flux de chaleur enregistré diminue. Il a été rapporté dans la littérature que la conductivité thermique du saphir diminue fortement avec l'augmentation de la température [170, 171, 172] passant de  $100 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour 30 K à  $0,1 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour 1000 K. Ainsi, la diminution du flux de chaleur avec l'augmentation de la température de l'échantillon de saphir peut être



**FIGURE 7.12 :** *Thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage sursaphir et sur couches de GaN épitaxiées sur saphir a) sous Ar - b) sous N<sub>2</sub> - c) comparaison des thermogrammes à la première et deuxième montées en température sous Ar - d) comparaison des thermogrammes à la première et deuxième montée en température sous N<sub>2</sub>*

expliquée par l'augmentation de sa résistance thermique.

Tous les thermogrammes sous argon ont la même allure. De ce fait nous pouvons conclure que c'est l'évolution du substrat en lui même qui fait diminuer le flux de chaleur à haute température pour tous les échantillons. Il est également connu que l'augmentation du dopage et de la densité de dislocation dans le GaN diminuent la conductivité thermique [173, 174, 175]. Néanmoins, quand on considère la faible épaisseur de la couche de GaN devant celle du saphir, il est fort improbable que la diminution de la conductivité thermique du GaN puisse être détectable par ce type d'analyse, assez macroscopique. Une hypothèse pouvant conduire à l'abaissement du flux de chaleur avec l'augmentation de la température consisterait à impliquer une décomposition et / ou oxydation du GaN. En effet, ces deux phénomènes sont connus pour être des réactions endothermiques. Ainsi, plus le matériau se décompose, plus le flux de chaleur enregistré diminue.

La figure 7.12<sub>c</sub> compare les thermogrammes des premières et deuxièmes montées en température sous argon de l'échantillon avec une couche de GaN non intentionnellement

dopée et de l'échantillon avec la couche dopée  $N_d = 7.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Pour la couche non intentionnellement dopée, les deux thermogrammes se superposent. Il est à noter que c'est également le cas pour l'échantillon de saphir (non représenté ici). Par contre, pour tous les autres échantillons, le flux de chaleur est inférieur lors de la première montée en température. On ne s'attend pas à ce que la conductivité thermique du saphir évolue pour une recuit à aussi basse température. Il nous reste les hypothèses sur d'éventuelles dissociation et / ou oxydation pour expliquer l'évolution du flux de chaleur sur les couches de GaN dopées au silicium.

Ainsi, on peut imaginer que la couche de GaN se décompose et s'oxyde en surface pendant la première montée en température. Ensuite, cette couche d'oxyde pourrait agir comme une couche protectrice contre la décomposition pendant la deuxième montée en température.

Les figures 7.12*b, d* présentent les mêmes caractéristiques que les précédentes sur les même types d'échantillons, avec comme différence que l'atmosphère pendant l'expérience était  $N_2$ . Premièrement, nous remarquons que, même si le flux de chaleur de réaction diminue quand la température augmente, la quantité de chaleur est environ deux fois moins importante que quand l'analyse est faite sous Ar. Ceci vient du fait que  $N_2$  est un meilleur conducteur thermique que Ar et donc que la résistance thermique de l'échantillon a moins d'impact sur la mesure de la différence de flux de chaleur.

Dans ce cas, les résultats sont plus difficiles à interpréter. En effet, les différences entre les différents thermogrammes sont plus faibles. Néanmoins, nous pouvons considérer que les thermogrammes du Saphir et de l'échantillon avec la couche de GaN dopée à  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  sont à peu près identiques. Pour l'échantillon dopé  $N_d = 7.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , le thermogramme a la même allure à basse température que ceux décrits précédemment, mais le phénomène endothermique s'amplifie vers 350 °C. Le seul échantillon qui se démarque des autres est celui dopé à  $N_d = 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , avec un phénomène endothermique plus important et ce, à partir des basses températures.

Comme pour les échantillons analysés sous Ar, les thermogrammes de la première montée en température enregistrent une plus forte différence de flux de chaleur que celle observée pendant la deuxième, et ceci pour tous les échantillons, même le saphir, ce qui rend difficiles les tentatives d'interprétation.

Etant donné que la mesure de différence de flux de chaleur est moins influencée par la variation de conductivité thermique des échantillons, nous pouvons conclure que, pour une faible valeur de dopage nous n'observons pas de décomposition et/ou oxydation de la couche par calorimétrie différentielle à balayage. Pour des valeurs de dopage plus importantes, nous observons une décomposition et/ou oxydation détectable par DSC, même si nous n'arrivons pas à expliquer les particularités spécifiques des thermogrammes enregistrés sous  $N_2$  sur les échantillons avec comme niveaux de dopage :  $N_d = 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et

$$N_d = 7.10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

Pour vérifier l'hypothèse d'une décomposition de nos couches de GaN, nous avons réalisé des analyses de surface par spectroscopie photoélectronique X. Le tableau 7.1 reporte la composition de surface des échantillons fournis par « III-V Lab » avant/après une légère abrasion d'environ 1 nm et avant/après caractérisation DSC. Avant abrasion, la concentration de carbone évolue peu, et ceci quelque soit l'échantillon, analysé ou non par DSC. La présence de carbone est liée à une pollution de surface principalement causée par les solvants utilisés pour le nettoyage des échantillons (acétone, éthanol). Ainsi, plus de 80 % du carbone détecté est sous forme  $C - C/C - H$  et le reste concerne principalement des liaisons  $C - O$ .

Couche	composition de surface (%)					
	Avant abrasion				Après abrasion ( $\approx$ 1nm)	
	C	O	Ga	Mg	O	Ga
n <sup>+</sup> -GaN avant DSC	38,5	18,3	43,1	-	-	100
n <sup>+</sup> -GaN après DSC	36,5	33,2	30,2	-	-	100
p-GaN après DSC	29,9	34,1	34,1	1,8	3,3	96,7
n <sup>-</sup> -GaN après DSC	34,2	37,6	28,3	-	2,7	97,3

**TABLEAU 7.1 :** *Composition de surface des échantillons caractérisés par DSC (Cf. figure 7.11) par XPS*

La principale différence entre les échantillons analysés par DSC et les autres est l'augmentation de la concentration d'oxygène aux dépends de la concentration de gallium. Nous mettons bien en évidence une oxydation du GaN pendant la montée en température, avec formation du composé  $Ga_2O_3$ . La formation de cet oxyde est en accord avec le gain de masse observé par ATG (Cf. figure 7.7). Néanmoins, l'épaisseur de cet oxyde est très faible compte tenu du fait qu'il disparaît, presque totalement, après une abrasion d'environ 1 nm (seul Ga est ensuite détecté). Cette oxydation sur une aussi faible épaisseur ne peut pas avoir été détectée par l'analyse DSC. Il ne nous reste à ce stade que l'hypothèse d'une dissociation du GaN lors de l'analyse DSC pour expliquer les pics endothermiques enregistrés. Les positions très proches des pics « X »  $Ga 2p_{3/2}$  et « Auger » du gallium n'ont pas permis de vérifier l'environnement chimique des éléments détectés. En effet, le pic « Auger » du gallium est centré à 422,7 eV qui est cohérent avec la forme nitrure du Ga dont la position théorique est de 422,5 eV, tandis que nous observons une variation de l'énergie du pic « X ». Le pic théorique du Gallium est à 1116 eV pour sa forme métallique, 1116,8 eV pour sa forme nitrurée et 1117,8 eV pour sa forme oxydée. La position du pic des échantillons de type « n » analysé par DSC est de 1117,7 eV, de 1118,9 eV pour l'échantillon non analysé en DSC et 1116,7 eV pour l'échantillon de type

« p ». La position du pic de l'échantillon est d'un eV supérieure à la position théorique de la forme oxydée du Gallium qui est l'énergie maximum pour les formes chimiques du Ga. Il est donc fort probable que l'étalonnage de l'appareil ne soit pas optimum pour analyser les différentes formes chimiques du Ga.

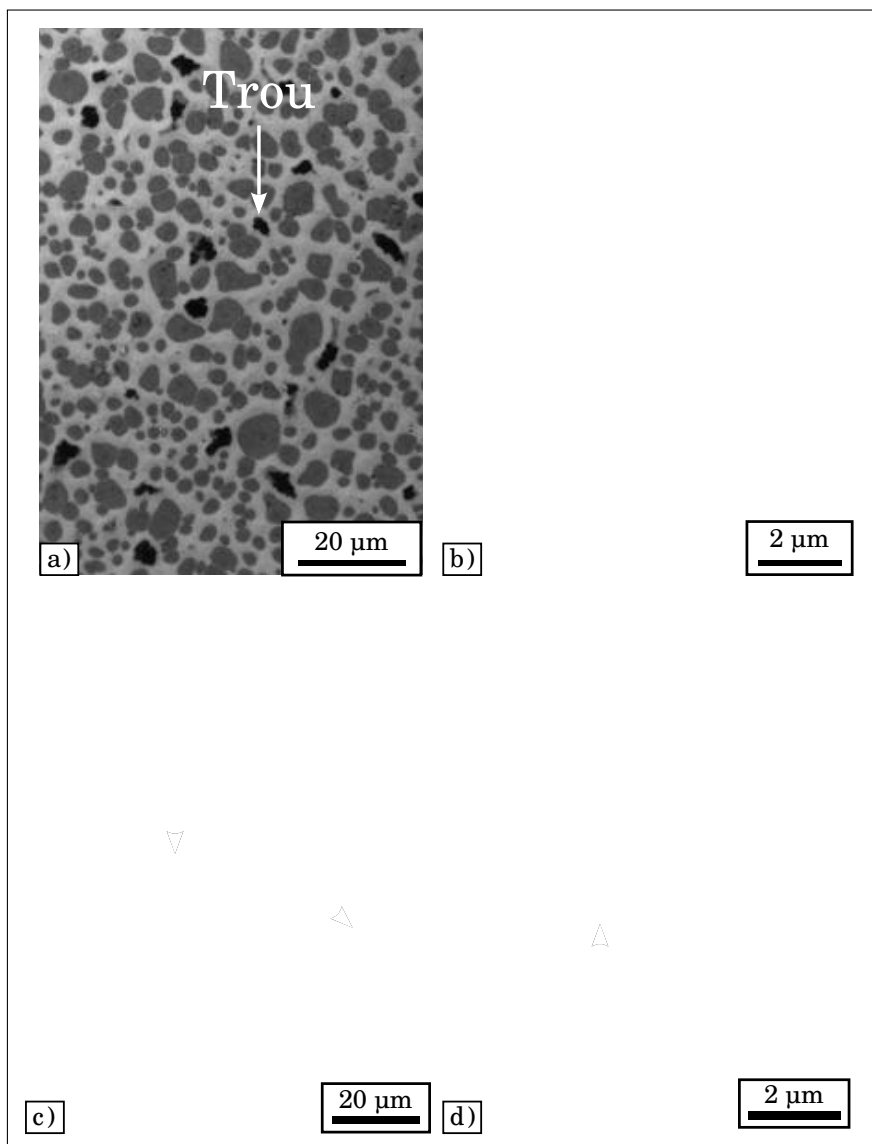
Le fait que nous détectons du magnésium pour l'échantillon de type « p » est cohérent avec l'hypothèse qu'il se décompose plus facilement que les autres. En théorie, il n'est pas possible de détecter par XPS des éléments dopants à concentration aussi faible (typiquement 100 ppm) dans un matériau. La concentration mesurée de 1,8 % en Mg montre soit que le matériau GaN a été fortement dégradé soit qu'il se produit une accumulation en surface de l'élément Mg.

Des éléments de réponse supplémentaires concernant le GaN ont été apportés par l'observation microscopique d'autres échantillons, soit recuits soit analysés en DSC, donc ayant subi un cycle thermique. La figure 7.13<sub>a</sub> rappelle que nous avons observé des trous après recuit à 800 °C de l'empilement Al(200 nm)/Ti(20 nm)/n-GaN. La figure 7.13<sub>b</sub> est une observation au microscope électronique à balayage du même empilement mais après analyse par DSC jusqu'à 700 °C. Nous relevons sur cette image un trou dont l'apparence rappelle celle d'un volcan. Les figures 7.13<sub>c,d</sub> sont les observations au microscope électronique à balayage d'échantillon de GaN fournis par « III-V lab » dont les niveaux de dopage des couches supérieures sont respectivement  $N_a = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_d = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . L'une comme l'autre des images révèlent des trous à la surface de l'échantillon, trous dont la densité est du même ordre de grandeur que celle des dislocations. Néanmoins, pour l'échantillon de type « p », nous relevons deux types de trous : certains ont un diamètre supérieur à 20  $\mu\text{m}$  quand le diamètre des autres est inférieur à 5  $\mu\text{m}$ . Pour l'échantillon de type « n », le diamètre des trous est inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .

Ces observations sont ainsi cohérentes avec l'hypothèse de la décomposition du GaN via ses défauts, vraisemblablement préférentiellement via les « nano-pipes ». Le fait qu'il existe des trous plus larges dans le cas d'un échantillon de GaN de type « p » tend à montrer que sa décomposition est plus importante conformément aux résultats obtenus par DSC.

## Conclusion

Premièrement, nous avons vu dans ce chapitre que les défauts cristallins de nos échantillons sont identiques à ceux détectés dans la littérature par microscopie électronique en transmission. Ainsi, nous avons déterminé la présence de dislocations des 3 types : vis, coin et mixte. Certaines des dislocations « vis » sont transformées en un autre type de défaut appelé « nano-pipe ». Après révélation de défauts par gravure plasma, nous avons remarqué qu'il existe deux types de « nano-pipe ». Les premiers remontent jusqu'à la



**FIGURE 7.13 :** a) Observation au microscope optique de l'empilement  $Al(200\text{ nm})Ti(20\text{ nm})/n\text{-Ga}N$  recuit à  $850\text{ }^{\circ}C$  - b) et c) observation au microscope à balayage de l'empilement  $Al(200\text{ nm})Ti(20\text{ nm})/n\text{-Ga}N$  après analyse par calorimétrie différentielle à balayage jusqu'à  $700\text{ }^{\circ}C$

surface et, lors de la révélation (chimique ou physico-chimique), il se forme un trou de forme hexagonale dont le centre est le « nano-pipe ». L'autre type se rebouche au cours de la croissance et la gravure plasma de la couche de GaN génère une excroissance, elle aussi hexagonale.

Les analyses thermiques ont permis de montrer que le GaN se décompose à basse température. Même, si la température de début de décomposition n'a pas été établie avec précision nous pouvons conclure que la dégradation du GaN se fait principalement au niveau des défauts cristallins du GaN vraisemblablement par les « nano-pipes ». Cette dernière information est confirmée par l'apparition de trous à la surface de l'échantillon après analyse DSC.

Nous avons également montré l'influence du niveau de dopage sur la décomposition. Ainsi, le phénomène endothermique détecté par DSC est plus important pour un échantillon plus fortement dopé.

Finalement, le type de dopage semble être également un élément déterminant qui gouverne la décomposition du GaN. Ainsi, les échantillon de type « p » se décomposent beaucoup plus vite qu'un échantillon de type « n » à niveau de dopage équivalent.

En conclusion, les résultats obtenus dans ce chapitre mettent en évidence l'existence de risques pour le matériau GaN semi-conducteur porté à de hautes températures. Sa décomposition préférentielle peut entraîner des problèmes de fiabilité. Les études de passivation de surface des composants à base de GaN devront prendre en compte cette vulnérabilité particulière, assez inattendue au regard de la littérature actuellement disponible.





# **Conclusion Générale**



Nous avons présenté dans ce travail de thèse une étude approfondie du contact entre phases métalliques sur nitrure de gallium semi-conducteur de type « n ». Les objectifs, de cette thèse étaient d'une part de déterminer par une étude bibliographique, dans un premier temps, puis par l'expérience, les conditions permettant d'obtenir un contact ohmique et un contact Schottky dont les propriétés autorisent la réalisation d'un redresseur Schottky 600 V ; et d'autre part de comprendre les mécanismes physico-chimiques menant aux propriétés de ces contacts.

Dans notre cas les objectifs visés étaient un contact ohmique de « résistance spécifique de contact » inférieure à  $10^{-4} \Omega.cm^2$  et un contact Schottky de « hauteur de barrière »  $\sim 1 eV$  pour un « facteur d'idéalité  $< 1,1$  ». Notre contribution s'est également tournée vers la modélisation physique de ces contacts pour comprendre l'origine de leur nature. Pour ce faire, nous avons à la fois réalisé et caractérisé électriquement un nombre important de dispositifs électroniques et étudié la structure du contact métallique par des analyses physico-chimiques, des analyses thermiques et des observations microscopiques variées.

Finalement, pour mieux comprendre les sources d'inhomogénéité de barrière et de dégradation des contacts Schottky rencontrés à la fois dans le cadre de nos études mais également dans la littérature, nous avons caractérisé les couches épitaxiales de GaN utilisées au cours de ce travail par microscopie électronique en transmission, mais également analysé les mécanismes de dégradation du GaN à basse température par des analyses thermiques.

Le manuscrit est composé de trois parties de plusieurs chapitres chacune. La première partie est réservée à l'étude bibliographique essentielle à la compréhension des problématiques soulevées. Le premier chapitre traite ainsi des propriétés du nitrure de gallium en général. Ce chapitre met en évidence les qualités exceptionnelles de ce semi-conducteur dans des domaines aussi divers et variés que l'optoélectronique, l'électronique de puissance et l'électronique haute fréquence.

Dans un deuxième chapitre nous avons traité des théories générales du contact métallique sur semi-conducteur et synthétisé dans un état de l'art, à partir d'une littérature très fournie, les résultats obtenus par la communauté scientifique à la fois sur les contacts ohmiques et les contacts Schottky.

Concernant le contact ohmique, la communauté s'est principalement tournée vers des empilements métalliques à base de Ti/Al (Ti en contact avec GaN) recuits à haute température. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des empilements de type Ti/Al/Métal X/Au où « Métal X » sert en théorie de barrière de diffusion à l'or qui offre un caractère redresseur quand il est en contact avec GaN. Néanmoins, le Ni est devenu la barrière de diffusion de référence et la « résistance spécifique de contact » peut être réduite à des valeurs proches de  $1.10^{-7} \Omega.cm^2$  idéale pour l'élaboration de composants hautes fréquences. Ce type d'empilement a été reporté avec succès sur AlGaIn pour l'élaboration de transistor

HEMT. Néanmoins, les résultats obtenus avec les bi-couches Ti/Al donnent des résultats satisfaisants pour l'élaboration de composants de puissance.

La théorie acceptée par la communauté pour expliquer la bonne ohmicité de ces contacts suggère que le recuit mène à la formation de la phase pseudo-métallique TiN en contact avec GaN. La source d'azote provient de la diffusion de cet élément depuis le GaN. Cette diffusion génère des lacunes d'azote et certains calculs théoriques prédisent le caractère donneur de cette lacune à un niveau énergétique très proche du minimum de bande conduction du GaN. La création de ces lacunes augmente localement le niveau de dopage à l'interface Métal / Semi-conducteur diminuant ainsi la « résistance spécifique de contact ». Pourtant nous reportons des éléments contradictoires à cette théorie qui n'a finalement jamais été corroborée par des résultats expérimentaux.

Concernant le contact Schottky, un bon nombre de métaux ou composés métalliques (nitruré, siliciuré,...) ont été étudiés par la communauté scientifique. L'influence du recuit de contact a également été analysée. La première information importante est la grande disparité des résultats expérimentaux pour un même type de barrière. Ceci s'explique par le fait qu'il n'existe pas de qualité standard d'épitaxie GaN mais également par le fait que les conditions de « process » varient significativement d'un laboratoire à l'autre. Néanmoins les empilements Ni et Ni/Au semblent convenir à nos objectifs avec une « hauteur de barrière » proche de 1 eV et une stabilité en température apparente jusqu'à 500 °C.

La deuxième partie décrit à la fois les structures des composants de test électrique réalisés au cours de cette thèse (dans le chapitre 3) et les moyens et méthodes de caractérisation développés pour la caractérisation électrique et physico-chimiques de nos couches métalliques (chapitre 4). Le lecteur a pu se rendre compte de la très grande diversité d'équipements disponibles sur le campus universitaire de la Doua à Villeurbanne.

La troisième partie décrit les résultats et les conclusions expérimentales obtenues concernant la réalisation et la caractérisation de contacts ohmiques (Chapitre 5), la réalisation et la caractérisation de diodes Schottky (Chapitre 6) et la caractérisation du matériau GaN épitaxié sur Saphir par des observations en microscopie électronique en transmission des défauts étendus du GaN et l'analyse de sa décomposition à basse température par des analyses thermiques (chapitre 7).

L'étude des contacts ohmiques s'est principalement tournée vers l'analyse de bicouches Al/Ti/n<sup>+</sup>-GaN. Les caractérisations électriques nous ont permis de démontrer l'existence d'un large domaine de stabilité à la fois en composition Ti/Al, en température et en atmosphère de recuit (même oxydante!) où la résistance spécifique de contact est comprise entre  $1\sim 5.10^{-5} \Omega.cm^2$ . Les analyses physico-chimiques ont démontré la formation récurrente d'aluminiure de titane Al<sub>3</sub>Ti et / ou Al<sub>2</sub>Ti par réaction solide-solide. Les images obtenues par microscopie électronique en transmission ont démontré que la phase en

contact avec GaN après recuit peut être très différente, TiN pour les systèmes plus riches Ti et AlN pour les systèmes plus riche Al. Finalement nous avons reporté, par analyse SIMS, que l'ohmicité du contact est liée à l'augmentation du niveau de dopage proche de l'interface Métal / Semi-conducteur par l'exo-diffusion de silicium vers la surface du GaN et / ou par la diffusion de Ti, donneur potentiel, dans le semi-conducteur.

L'étude des diodes Schottky décrites dans ce manuscrit a donné les premiers résultats nécessaires pour aboutir plus tard à des dispositifs plus complets et performants en vue de la réalisation des redresseurs Schottky 600 V. Nous avons dans un premier temps étudié les barrières Ni, Au, TiN et Ti avant et après recuit. Il en ressort que seule la barrière Ni recuite à basse température donne des résultats encourageants pour le développement des redresseurs. Ensuite, nous avons appliqué avec succès les modèles de « Tung » et de « Werner » pour décrire l'évolution de la « hauteur de barrière efficace » et du « coefficient d'idéalité » avec la température de mesure. Cette évolution est une traduction directe du caractère inhomogène de la barrière Schottky de nos structure de test.

Dans le chapitre 7, nous avons observé par microscopie électronique en transmission la totalité des défauts étendus reportés dans la littérature. Premièrement nous retrouvons les trois types de dislocation : « vis », « coin » et « mixte ». Certaines des dislocations « vis » sont transformées en un autre type de défaut appelé « nano-pipe ». Après révélation de défauts par gravure plasma, nous avons remarqué qu'il existe deux types de « nano-pipe ». Les premiers remontent jusqu'à la surface et, lors de la révélation (chimique ou physico-chimique), il se forme un trou de forme hexagonale dont le centre est le « nano-pipe ». L'autre type se rebouche au cours de la croissance et la gravure plasma de la couche de GaN génère une excroissance, elle aussi hexagonale.

Les analyses thermiques couplées à des observations microscopiques ont démontré que le GaN se décompose à basse température (à partir de 200-300 °C) principalement via les « nano-pipes ». Finalement, nous avons reporté que la dégradation était plus spectaculaire pour le GaN de type « p » que pour le GaN de type « n ».



# **Bibliographie**





# Bibliographie

- [1] H Morkoç. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth*. Wiley-VCH, 2009.
- [2] S. Strite, ME Lin, and H. Morkoç. Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors. *Thin Solid Films*, 231(1-2) :197–210, 1993.
- [3] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, JM Baranowski, CT Foxon, et al. Lattice parameters of gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 69 :73, 1996.
- [4] W. C. Johnson, J. B. Parson, and M. C. Crew. Nitrogen compounds of gallium. iii. *The Journal of Physical Chemistry*, 36 :2651–2654, 1932.
- [5] U. Ozgur, D. Hofstetter, and H. Morkoç. Zno devices and applications : a review of current status and future prospects. *Proceedings of the IEEE*, 98(7) :1255–1268, 2010.
- [6] A Philippe. *Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus*. PhD thesis, INSA Lyon, 1999.
- [7] M. Levinshtein and M. Shur. *Handbook series on semiconductor parameters*, volume 2. World Scientific, 1995.
- [8] Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, and David Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of iii-v nitrides. *Phys. Rev. B*, 56 :R10024–R10027, Oct 1997.
- [9] R. Resta. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach. *Reviews of modern physics*, 66(3) :899, 1994.
- [10] Y. Liu, T. Egawa, and H. Jiang. Enhancement-mode quaternary alingan/gan hemt with non-recessed-gate on sapphire substrate. *Electronics Letters*, 42(15) :884–886, 2006.
- [11] GD Chen, M. Smith, JY Lin, HX Jiang, S.H. Wei, M.A. Khan, and CJ Sun. Fundamental optical transitions in GaN. *Applied Physics Letters*, 68 :2784, 1996.
- [12] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog. Identification of optical transitions in cubic and hexagonal GaN by spatially resolved cathodoluminescence. *Physical Review B*, 53(4) :1881–1885, 1996.
- [13] SK Pugh, DJ Dugdale, S. Brand, and RA Abram. Electronic structure calculations on nitride semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 14 :23–31, 1999.
- [14] KW Edmonds, SV Novikov, M. Sawicki, RP Champion, CR Staddon, AD Giddings, LX Zhao, KY Wang, T. Dietl, CT Foxon, et al. p-type conductivity in cubic (Ga, Mn) N thin films. *Applied Physics Letters*, 86 :152114, 2005.
- [15] DM Caughey and RE Thomas. Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field. *Proceedings of the IEEE*, 55(12) :2192–2193, 1967.

- 
- [16] TT Mnatsakanov, LI Pomortseva, and SN Yurkov. Semiempirical model of carrier mobility in silicon carbide for analyzing its dependence on temperature and doping level. *Semiconductors*, 35(4) :394–397, 2001.
- [17] F. Schwier. An electron mobility model for wurtzite GaN. *Solid-State Electronics*, 49(6) :889–895, 2005.
- [18] T.T. Mnatsakanov, M.E. Levinshtein, L.I. Pomortseva, S.N. Yurkov, G.S. Simin, and M. Asif Khan. Carrier mobility model for GaN. *Solid-State Electronics*, 47(1) :111–115, 2003.
- [19] JG Kim, AC Frenkel, H. Liu, and RM Park. Growth by molecular beam epitaxy and electrical characterization of Si-doped zinc blende GaN films deposited on  $\beta$ -SiC coated (001) Si substrates. *Applied Physics Letters*, 65 :91, 1994.
- [20] H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, and S. Yoshida. Growth and characterization of cubic GaN. *Journal of Crystal Growth*, 178(1-2) :113–133, 1997.
- [21] K. Lischka. Epitaxial ZnSe and cubic GaN : wide-band-gap semiconductors with similar properties ? *physica status solidi (b)*, 202(2) :673–681, 1997.
- [22] N.D. Arora, J.R. Hauser, and D.J. Roulston. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(2) :292–295, 1982.
- [23] E. Alekseev and D. Pavlidis. Microwave potential of gan-based gunn devices. *Electronics Letters*, 36(2) :176–178, 2000.
- [24] M. Farahmand, C. Garetto, E. Bellotti, K.F. Brennan, M. Goano, E. Ghillino, G. Ghione, J.D. Albrecht, and P.P. Ruden. Monte Carlo simulation of electron transport in the III-nitride wurtzite phase materials system : binaries and ternaries. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 48(3) :535–542, 2001.
- [25] J.H. Edgar and INSPEC (Information service). *Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors*. Inspec London, 1999.
- [26] HP Maruska and JJ Tietjen. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. *Applied Physics Letters*, 15 :327, 1969.
- [27] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, and TD Moustakas. Thermal expansion of gallium nitride. *Journal of Applied Physics*, 76 :4909, 1994.
- [28] H. Morkoc. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth*. Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 2008.
- [29] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory. Elastic constants of gallium nitride. *Journal of Applied Physics*, 79(6) :3343–3344, 1996.
- [30] R. Madar, G. Jacob, J. Hallais, and R. Fruchart. High pressure solution growth of GaN. *Journal of Crystal Growth*, 31 :197–203, 1975.
- [31] MR Ranade, F. Tessier, A. Navrotsky, VJ Leppert, SH Risbud, FJ DiSalvo, and CM Balkass. Enthalpy of formation of gallium nitride. *J. Phys. Chem. B*, 104(17) :4060–4063, 2000.
- [32] H. Hahn and R. Juza. Examinations on the nitrides of cadmium, gallium, indium and germanium : Metal amides and metal nitrides ; VIII announcement. *Z. anorg. allg. Chem*, 244 :111–124, 1940.

- [33] A. Pisch and R. Schmid-Fetzer. In situ decomposition study of GaN thin films. *Journal of Crystal Growth*, 187(3-4) :329–332, 1998.
- [34] M. Furtado and G. Jacob. Study on the influence of annealing effects in GaN VPE. *Journal of Crystal Growth*, 64(2) :257–267, 1983.
- [35] AV Davydov, WJ Boettinger, UR Kattner, and TJ Anderson. Thermodynamic assessment of the gallium-nitrogen system. *physica status solidi (a)*, 188(1) :407–410, 2001.
- [36] SM Sze and K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, 2007.
- [37] D. Maier, M. Alomari, N. Grandjean, J.F. Carlin, M.A. Diforte-Poisson, C. Dua, A. Chuvilin, D. Troadec, C. Gaquière, U. Kaiser, et al. Testing the temperature limits of gan based hemt devices. *Device and Materials Reliability, IEEE Transactions on*, (99) :1–1, 2010.
- [38] D. Maier, M. Alomari, E. Kohn, M.A. Diforte-Poisson, C. Dua, S.L. Delage, N. Grandjean, J.F. Carlin, A. Chuvilin, U. Kaiser, et al. High temperature stability of nitride-based power hemts. pages 1–4, 2010.
- [39] D. Zanato, S. Gokden, N. Balkan, BK Ridley, and WJ Schaff. The effect of interface-roughness and dislocation scattering on low temperature mobility of 2d electron gas in gan/algan. *Semiconductor science and technology*, 19 :427, 2004.
- [40] JB Webb, H. Tang, S. Rolfe, and JA Bardwell. Semi-insulating c-doped gan and high-mobility algan/gan heterostructures grown by ammonia molecular beam epitaxy. *Applied physics letters*, 75 :953, 1999.
- [41] M. Asif Khan, J. W. Yang, G. Simin, R. Gaska, M. S. Shur, and A. D. Bykhovski. Piezoelectric doping in alingan/gan heterostructures. *Applied Physics Letters*, 75(18) :2806–2808, 1999.
- [42] C. B. Soh, S. J. Chua, S. Tripathy, S. Y. Chow, D. Z. Chi, and W. Liu. Influence of composition pulling effect on the two-dimensional electron gas formed at  $\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{N}/\text{gan}$  interface. *Journal of Applied Physics*, 98(10) :103704, 2005.
- [43] N. Yokoyama, T. Mimura, M. Fukuta, and H. Ishikawa. A self-aligned source/drain planar device for ultrahigh-speed gaas mesfet vlsis. 24 :218–219, 1981.
- [44] J.H. Lee, H.S. Yoon, C.S. Park, and H.M. Park. Ultra low noise characteristics of algaas/ingaas/gaas pseudomorphic hemt’s with wide head t-shaped gate. *Electron Device Letters, IEEE*, 16(6) :271–273, 1995.
- [45] EO Johnson. Physical limitations on frequency and power parameters of transistors. 13 :27–34, 1965.
- [46] RW Keyes. Figure of merit for semiconductors for high-speed switches. *Proceedings of the IEEE*, 60(2) :225–225, 1972.
- [47] B.J. Baliga. Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications. *Electron Device Letters, IEEE*, 10(10) :455–457, 1989.
- [48] W. Schottky. Zur halbleiterttheorie der sperrschicht-und spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 113(5) :367–414, 1939.
- [49] NF Mott. The theory of crystal rectifiers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 171(944) :27, 1939.
- [50] V. Bougrov, M. Levinshstein, S. Rumyantsev, and A. Zubrilov. *Properties of Advanced Semiconductor Materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Wiley-Interscience, 2001.

- [51] J.H. Werner and H.H. Guttler. Barrier inhomogeneities at schottky contacts. *Journal of applied physics*, 69(3) :1522–1533, 1991.
- [52] J.H. Werner and H.H. Guttler. Temperature dependence of schottky barrier heights on silicon. *Journal of applied physics*, 73(3) :1315–1319, 1993.
- [53] RT Tung. Electron transport at metal-semiconductor interfaces : General theory. *Physical Review B*, 45(23) :13509, 1992.
- [54] JP Sullivan, RT Tung, MR Pinto, and WR Graham. Electron transport of inhomogeneous schottky barriers : A numerical study. *Journal of applied physics*, 70(12) :7403–7424, 1991.
- [55] RT Tung. Electron transport of inhomogeneous schottky barriers. *Applied physics letters*, 58(24) :2821–2823, 1991.
- [56] R.T. Tung. Recent advances in schottky barrier concepts. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 35(1-3) :1–138, 2001.
- [57] J. Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review*, 71(10) :717, 1947.
- [58] A. M. Cowley and S. M. Sze. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *Journal of Applied Physics*, 36(10) :3212–3220, 1965.
- [59] E. Redondo, N. Blanco, I. Mártel, and G. Gonzalez-Díaz. Low interface trap density in rapid thermally annealed al/sin[sub x] :h/inp metal–insulator–semiconductor devices. *Applied Physics Letters*, 74(7) :991–993, 1999.
- [60] A. Ahaitouf, E. Losson, and A. Bath. On the determination of interface state density in n-inp schottky structures by current–voltage measurements : comparison with dlts results. *Solid-State Electronics*, 44(3) :515–520, 2000.
- [61] JW Palmour, LA Lipkin, R. Singh, DB Slater, AV Suvorov, and CH Carter. Sic device technology : Remaining issues. *Diamond and Related Materials*, 6(10) :1400–1404, 1997.
- [62] PT Landsberg. Image force in rectifiers. *Nature*, 164(4179) :967–968, 1949.
- [63] FA Padovani and R. Stratton. Field and thermionic-field emission in Schottky barriers. *Solid-State Electronics*, 9(7) :695–707, 1966.
- [64] QZ Liu and SS Lau. A review of the metal-GaN contact technology. *Solid State Electronics*, 42(5) :677, 1998.
- [65] JD Guo, MS Feng, and FM Pan. Study of Schottky barriers on n-type GaN grown by LP-MOCVD. *Solid-State and Integrated Circuit Technology, 1995 4th International Conference on*, pages 515–517, 1995.
- [66] JS Foresi and TD Moustakas. Metal contacts to gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 62(22) :2859, 1993.
- [67] BP Luther, SE Mohney, TN Jackson, M.A. Khan, Q. Chen, and JW Yang. Investigation of the mechanism for Ohmic contact formation in Al and Ti/Al contacts to [bold n]-type GaN. *Applied Physics Letters*, 70 :57, 1997.
- [68] LL Smith, RF Davis, MJ Kim, RW Carpenter, and Y. Huang. Microstructure, electrical properties, and thermal stability of Al ohmic contacts to n-GaN. *Journal of Materials Research*, 11(9) :2257, 1996.
- [69] ME Lin, Z. Ma, FY Huang, ZF Fan, LH Allen, and H. Morkoc. Low resistance ohmic contacts on wide band-gap GaN. *Applied Physics Letters*, 64(8) :1003–1005, 1994.

- [70] David W. Jenkins and John D. Dow. Electronic structures and doping of InN, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, and In<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. *Phys. Rev. B*, 39(5) :3317–3329, Feb 1989.
- [71] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, KJ Duxstad, EE Haller, Z.F. Fan, SN Mohammad, W. Kim, AE Botchkarev, and H. Morkoç. Microstructure of Ti/Al and Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts for n-GaN. *Applied Physics Letters*, 69 :1556, 1996.
- [72] BP Luther, JM DeLuca, SE Mohnney, and RF Karlicek Jr. Analysis of a thin AlN interfacial layer in Ti/Al and Pd/Al ohmic contacts to n-type GaN. *Applied Physics Letters*, 71 :3859, 1997.
- [73] J.S. Kwak, SE Mohnney, J.Y. Lin, and RS Kern. Low resistance Al/Ti/n-GaN ohmic contacts. *Semiconductor Science and Technology*, 15 :756–760, 2000.
- [74] J.L. Murray. Phase diagrams of binary titanium alloys. *ASM International*, 1987,, page 354, 1987.
- [75] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, D. Qiao, SS Lau, and P.K. Chu. Microstructure of Ti/Al ohmic contacts for n-AlGaIn. *Applied Physics Letters*, 73 :2582, 1998.
- [76] ZZ Chen, ZX Qin, CY Hu, XD Hu, TJ Yu, YZ Tong, XM Ding, and GY Zhang. Ohmic contact formation of Ti/Al/Ni/Au to n-GaN by two-step annealing method. *Materials Science and Engineering-B*, 111(1) :36–39, 2004.
- [77] F. Lucolano, F. Roccaforte, F. Giannazzo, A. Alberti, and V. Raineri. Current Transport in Ti/Al/Ni/Au Ohmic Contacts to GaN and AlGaIn. *Applied Physics Letters*, 68 :1672, 1996.
- [78] Z. Fan, S.N. Mohammad, W. Kim, O. Aktas, A.E. Botchkarev, and H. Morkoc. Very low resistance multilayer Ohmic contact to n-GaN. *Applied Physics Letters*, 68 :1672, 1996.
- [79] F. Lucolano, F. Roccaforte, A. Alberti, C. Bongiorno, S. Di Franco, and V. Raineri. Temperature dependence of the specific resistance in Ti/ Al/ Ni/ Au contacts on n-type GaN. *Journal of Applied Physics*, 100 :123706, 2006.
- [80] A. Motayed, R. Bathe, M.C. Wood, O.S. Diouf, RD Vispute, and S.N. Mohammad. Electrical, thermal, and microstructural characteristics of Ti/Al/Ti/Au multilayer Ohmic contacts to n-type GaN. *Journal of Applied Physics*, 93 :1087, 2002.
- [81] A. Motayed, AV Davydov, WJ Boettinger, D. Josell, AJ Shapiro, I. Levin, T. Zheleva, and GL Harris. Realization of improved metallization-Ti/Al/Ti/W/Au ohmic contacts to n-GaN for high temperature application. *physica status solidi (c)*, 2(7), 2005.
- [82] HC Lee, JW Bae, and GY Yeom. Thermally Stable Ti/Al/W/Au Multilayer Ohmic Contacts on n-Type GaN. *Journal of Korean Physical Society*, 51(3) :1046, 2007.
- [83] HC Lee, JW Bae, and GY Yeom. Thermally Stable Ti/Al/W/Au Multilayer Ohmic Contacts on n-Type GaN. *Journal of Korean Physical Society*, 51(3) :1046, 2007.
- [84] S. Fernández, R. Peña, MT Rodrigo, M. Verdú, FJ Sánchez, and MT Montojo. Performance enhancement of ohmic contact on n-GaN using Ti–W as metal barrier. *Materials Science & Engineering B*, 143(1-3) :55–59, 2007.
- [85] S. Fernández, R. Peña, MT Rodrigo, J. Plaza, M. Verdú, FJ Sánchez, and MT Montojo. Low resistance Ti/ Al/ Ti–W/ Au Ohmic contact to n-GaN for high temperature applications. *Applied Physics Letters*, 90 :083504, 2007.

- [86] L. Wang, F.M. Mohammed, and I. Adesida. Characterization of Au and Al segregation layer in post-annealed thin Ti/ Al/ Mo/ Au Ohmic contacts to n-GaN. *Journal of Applied Physics*, 98 :106105, 2005.
- [87] L. Wang, F.M. Mohammed, and I. Adesida. Differences in the reaction kinetics and contact formation mechanisms of annealed Ti/ Al/ Mo/ Au Ohmic contacts on n-GaN and AlGaN/ GaN epilayers. *Journal of Applied Physics*, 101 :013702, 2007.
- [88] V. Reddy, S.H. Kim, and T.Y. Seong. Electrical and structural properties of low-resistance Ti/Al/Re/Au ohmic contacts to n-type GaN. *Journal of Electronic Materials*, 33(5) :395–399, 2004.
- [89] C.T. Lee and H.W. Kao. Long-term thermal stability of Ti/Al/Pt/Au Ohmic contacts to n-type GaN. *Applied Physics Letters*, 76 :2364, 2000.
- [90] ZM Zhao, RL Jiang, P. Chen, DJ Xi, HQ Yu, B. Shen, R. Zhang, Y. Shi, SL Gu, and YD Zheng. Ti/Al/Pt/Au and Al ohmic contacts on Si-substrated GaN. *Applied Physics Letters*, 79 :218, 2001.
- [91] LF Voss, L. Stafford, R. Khanna, BP Gila, CR Abernathy, SJ Pearton, F. Ren, and II Kravchenko. Thermal Stability of Nitride-Based Diffusion Barriers for Ohmic Contacts to n-GaN. *Journal of Electronic Materials*, 36 :1662–1668, 2007.
- [92] H. P. Maruska and J. J. Tietjen. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line gan. *Applied Physics Letters*, 15(10) :327–329, 1969.
- [93] P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, P. Bogusławski, J. Bernholc, J. C. Chervin, A. Polian, and T. D. Moustakas. Towards the identification of the dominant donor in gan. *Phys. Rev. Lett.*, 75(2) :296–299, Jul 1995.
- [94] C. Wetzel, W. Walukiewicz, E. E. Haller, J. Ager, I. Grzegory, S. Porowski, and T. Suski. Carrier localization of as-grown n-type gallium nitride under large hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 53(3) :1322–1326, Jan 1996.
- [95] Jörg Neugebauer and Chris G. Van de Walle. Gallium vacancies and the yellow luminescence in gan. *Applied Physics Letters*, 69(4) :503–505, 1996.
- [96] Jörg Neugebauer and Chris G. Van de Walle. Atomic geometry and electronic structure of native defects in gan. *Phys. Rev. B*, 50(11) :8067–8070, Sep 1994.
- [97] Chris G. Van de Walle and Jörg Neugebauer. First-principles calculations for defects and impurities : Applications to iii-nitrides. *Journal of Applied Physics*, 95(8) :3851–3879, 2004.
- [98] C. Wetzel, T. Suski, J. W. Ager III, E. R. Weber, E. E. Haller, S. Fischer, B. K. Meyer, R. J. Molnar, and P. Perlin. Pressure induced deep gap state of oxygen in gan. *Phys. Rev. Lett.*, 78(20) :3923–3926, May 1997.
- [99] M. G. Ganchenkova and R. M. Nieminen. Nitrogen vacancies as major point defects in gallium nitride. *Phys. Rev. Lett.*, 96(19) :196402, May 2006.
- [100] SE Mohny, BP Luther, SD Wolter, TN Jackson, RF Karliceck Jr, and RS Kern. TiN and ZrN based ohmic contacts to n-GaN. *High Temperature Electronics Conference, 1998. HITEC. 1998 Fourth International*, pages 134–137, 1998.
- [101] QZ Liu and SS Lau. A review of the metal–GaN contact technology. *Solid State Electronics*, 42(5) :677–691, 1998.
- [102] P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, and N. Sawaki. Schottky barrier on n-type gan grown by hydride vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 63(19) :2676–2678, 1993.

- [103] B. Akkal, Z. Benamara, H. Abid, A. Talbi, and B. Gruzza. Electrical characterization of Au/n-GaN Schottky diodes. *Materials Chemistry & Physics*, 85(1) :27–31, 2004.
- [104] Y. Koyama, T. Hashizume, and H. Hasegawa. Formation processes and properties of Schottky and ohmic contacts on n-type GaN for field effect transistor applications. *Solid State Electronics*, 43(8) :1483–1488, 1999.
- [105] EV Kalinina, NI Kuznetsov, AI Babanin, VA Dmitriev, and AV Shchukarev. Structural and electrical properties of Schottky barriers on n-GaN. *Diamond and Related Materials*, 6(10) :1528–1531, 1997.
- [106] A.C. Schmitz, A.T. Ping, M.A. Khan, Q. Chen, J.W. Yang, and I. Adesida. Metal contacts to n-type GaN. *Journal of Electronic Materials*, 27(4) :255–260, 1998.
- [107] T.U. Kampen and W. M  
"onch. Barrier heights of GaN Schottky contacts. *Applied Surface Science*, 117 :388–393, 1997.
- [108] QZ Liu, LS Yu, F. Deng, SS Lau, and JM Redwing. Ni and Ni silicide Schottky contacts on n-GaN. *Journal of Applied Physics*, 84 :881, 1998.
- [109] Lei Wang, M. I. Nathan, T-H. Lim, M. A. Khan, and Q. Chen. High barrier height gan schottky diodes : Pt/gan and pd/gan. *Applied Physics Letters*, 68(9) :1267–1269, 1996.
- [110] J. D. Guo, M. S. Feng, R. J. Guo, F. M. Pan, and C. Y. Chang. Study of schottky barriers on n-type gan grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 67(18) :2657–2659, 1995.
- [111] Lei Wang, M. I. Nathan, T-H. Lim, M. A. Khan, and Q. Chen. High barrier height gan schottky diodes : Pt/gan and pd/gan. *Applied Physics Letters*, 68(9) :1267–1269, 1996.
- [112] Q. Z. Liu, L. S. Yu, S. S. Lau, J. M. Redwing, N. R. Perkins, and T. F. Kuech. Thermally stable ptsi schottky contact on n-gan. *Applied Physics Letters*, 70(10) :1275–1277, 1997.
- [113] GL Chen, FC Chang, KC Shen, J. Ou, WH Chen, MC Lee, WK Chen, MJ Jou, and CN Huang. Thermal stability study of Ni/Ta n-GaN Schottky contacts. *Applied Physics Letters*, 80 :595, 2002.
- [114] H. Okamoto and TB Massalski. Thermodynamic assessment of the gold-based binary systems. *Noble Metal Alloys : Phase Diagrams, Alloy Phase Stability, Thermodynamic Aspects, Properties and Special Features*, pages 265–288, 1985.
- [115] N. Miura, T. Nanjo, M. Suita, T. Oishi, Y. Abe, T. Ozeki, H. Ishikawa, T. Egawa, and T. Jimbo. Thermal annealing effects on Ni/Au based Schottky contacts on n-GaN and AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> with insertion of high work function metal. *Solid State Electronics*, 48(5) :689–695, 2004.
- [116] Ferdinando Iucolano, Fabrizio Roccaforte, Filippo Giannazzo, and Vito Raineri. Influence of high-temperature gan annealed surface on the electrical properties of ni/gan schottky contacts. *Journal of Applied Physics*, 104(9) :093706, 2008.
- [117] HS Venugopalan, SE Mohny, BP Luther, JM DeLucca, SD Wolter, JM Redwing, and GE Bulman. Phase Formation and Morphology in Nickel and Nickel/Gold Contacts To Gallium Nitride. *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 1997.



- [118] JD Guo, FM Pan, MS Feng, RJ Guo, PF Chou, and CY Chang. Schottky contact and the thermal stability of Ni on n-type GaN. *Journal of Applied Physics*, 80 :1623, 1996.
- [119] Abhishek Motayed, Albert V. Davydov, Leonid A. Bendersky, Mark C. Wood, Michael A. Derenge, Dong Feng Wang, Kenneth A. Jones, and S. Noor Mohammad. High-transparency ni/au bilayer contacts to n-type gan. *Journal of Applied Physics*, 92(9) :5218–5227, 2002.
- [120] J.K. Kim, J.H. Je, J.L. Lee, Y.J. Park, and B.T. Lee. Microstructural investigation of Ni/Au ohmic contact on p-type GaN. *Journal of the Electrochemical Society(USA)*, 147(12) :4645–4651, 2000.
- [121] C.C. Kim, J.K. Kim, J.L. Lee, J.H. Je, Y. Hwu, and P. Ruterana. High-temperature structural behavior of Ni/Au Contact on GaN (0001). *High-temperature*, 6 :4.
- [122] L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, Z.J. Horváth, ZE Horváth, B. Beaumont, and Z. Bougrioua. Structural and electrical properties of Au and Ti/Au contacts to n-type GaN. *Vacuum*, 82(8) :794–798, 2008.
- [123] D. Defives. *Etude du contact Schottky Métal/SiC. Application aux redresseurs Schottky de puissance et aux transistors MESFET hyperfréquence*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 2000.
- [124] Jihyun Kim, F. Ren, A. G. Baca, and S. J. Pearton. Thermal stability of  $\text{wSi}_x$  and w schottky contacts on n-gan. *Applied Physics Letters*, 82(19) :3263–3265, 2003.
- [125] J. K. Sheu, M. L. Lee, W. C. Lai, H. C. Tseng, and G. C. Chi. Rectifying characteristics of  $\text{WSi}_{0.8}$ -GaN Schottky barrier diodes with a GaN cap layer grown at low temperature. *Journal of Applied Physics*, 98(3) :036106, 2005.
- [126] C.S. Lee, E.Y. Chang, L. Chang, C.Y. Fang, Y.L. Huang, and J.S. Huang. Study of Titanium Tungsten Nitride and Tungsten Nitride Schottky Contacts on n-GaN. *Jpn. J. Appl. Phys., Part, 1*(42) :4193, 2003.
- [127] JR Hayes, DW Kim, H. Meidia, and S. Mahajan. Thermal stability of TaN Schottky contacts on n-GaN. *Acta Materialia*, 51(3) :653–663, 2003.
- [128] O. Ménard, F. Cayrel, E. Collard, and D. Alquier. Process Parameters Influence on Specific Contact Resistance (SCR) Value for TiAl Ohmic Contacts on GaN Grown on Sapphire. 615 :955–958, 2009.
- [129] J. Ladroue, A. Meritan, M. Boufnichel, P. Lefauchaux, P. Ranson, and R. Dussart. Deep GaN etching by inductively coupled plasma and induced surface defects. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 28 :1226, 2010.
- [130] J. Ladroue, M. Boufnichel, T. Tillocher, P. Lefauchaux, P. Ranson, R. Dussart, et al. Deep Gallium Nitride Etching. *Bulletin of the American Physical Society*, 55, 2010.
- [131] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. Wiley-interscience, 2006.
- [132] EH Rhoderick and RH Williams. Metal-semiconductor contacts. *Oxford University Press, USA*, 19, 1988.
- [133] E. Rutherford. The Capture and Loss of Electrons by a Particles. *Nature*, 92 :347–347, 1914.
- [134] N. Thierry-Jebali, O. Menard, R. Chiriach, E. Collard, C. Brylinski, F. Cayrel, and D. Alquier. Low temperature (down to 450°C) annealed TiAl contacts on N-type

- gallium nitride characterized by differential scanning calorimetry. *physica status solidi (c)*.
- [135] C. Lu, H. Chen, X. Lv, X. Xie, and S.N. Mohammad. Temperature and doping-dependent resistivity of Ti/Au/Pd/Au multilayer ohmic contact to n-GaN. *Journal of Applied Physics*, 91 :9218, 2002.
- [136] K. Kazmierski and B. de Cremoux. Double zinc diffusion fronts in inp : correlation with models of varying charge transfer during interstitial-substitutional interchange. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(2) :239–242, 1985.
- [137] I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, P. Kaczor, B.A. Orlowski, E. Lusakowska, R.L. Johnson, L. Houssiau, J. Brison, I. Grzegory, and S. Porowski. Resonant photoemission study of ti interaction with gan surface. *Surface Science*, 600(4) :873 – 879, 2006.
- [138] N. Ahtziger and W. Witthuhn. Band-gap states of Ti, V, and Cr in 4H-SiC : Identification and characterization by elemental transmutation of radioactive isotopes. *Physical Review B*, 57(19) :12181–12196, 1998.
- [139] T. Dalibor, G. Pensl, N. Nordell, and A. Schöner. Electrical properties of the titanium acceptor in silicon carbide. *Physical Review B*, 55(20) :13618–13624, 1997.
- [140] Jerzy M. Langer and Helmut Heinrich. Deep-level impurities : A possible guide to prediction of band-edge discontinuities in semiconductor heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 55(13) :1414–1417, Sep 1985.
- [141] Jerzy M. Langer, C. Delerue, M. Lannoo, and Helmut Heinrich. Transition-metal impurities in semiconductors and heterojunction band lineups. *Phys. Rev. B*, 38(11) :7723–7739, Oct 1988.
- [142] H. Hasegawa. Universal alignment of transition metal impurity levels in III-V and II-VI compound semiconductors. *Solid State Communications*, 58(3) :157–160, 1986.
- [143] M. J. Caldas, A. Fazio, and Alex Zunger. A universal trend in the binding energies of deep impurities in semiconductors. *Applied Physics Letters*, 45(6) :671–673, 1984.
- [144] P. Patsalas and S. Logothetidis. Optical, electronic, and transport properties of nanocrystalline titanium nitride thin films. *Journal of Applied Physics*, 90(9) :4725–4734, 2001.
- [145] H.B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11) :4729–4733, 1977.
- [146] R. C. Glass, L. M. Spellman, and R. F. Davis. Low energy ion-assisted deposition of titanium nitride ohmic contacts on alpha (6h)-silicon carbide. *Applied Physics Letters*, 59(22) :2868–2870, 1991.
- [147] R. Hackam and P. Harrop. Electrical properties of nickel-low-doped n-type gallium arsenide schottky-barrier diodes. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 19(12) :1231–1238, 1972.
- [148] SK Hong, T. Yao, BJ Kim, SY Yoon, and TI Kim. Origin of hexagonal-shaped etch pits formed in (0001) GaN films. *Applied Physics Letters*, 77 :82, 2000.
- [149] D. Cherns, W. T. Young, and F. A. Ponce. Characterisation of dislocations, nanopipes and inversion domains in gan by transmission electron microscopy. *Materials Science and Engineering B*, 50(1-3) :76 – 81, 1997.
- [150] E. Valcheva, T. Paskova, and B. Monemar. Nanopipes and their relationship to the growth mode in thick HVPE-GaN layers. *Journal of Crystal Growth*, 255(1-2) :19–26, 2003.

- [151] JL Weyher, L. Macht, G. Kamler, J. Borysiuk, and I. Grzegory. Characterization of GaN single crystals by defect-selective etching. *physica status solidi (c)*, (3) :821–826, 2003.
- [152] JL Weyher. Characterization of wide-band-gap semiconductors (GaN, SiC) by defect-selective etching and complementary methods. *Superlattices and microstructures*, 40(4-6) :279–288, 2006.
- [153] E. Jezierska, JL Weyher, M. Rudzinski, and J. Borysiuk. TEM observation of nanopipes in heteroepitaxial GaN. *The European Physical Journal Applied Physics*, 27(1-3) :255–258, 2004.
- [154] W. Qian, GS Rohrer, M. Skowronski, K. Doverspike, LB Rowland, and DK Gaskill. Open-core screw dislocations in GaN epilayers observed by scanning force microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 67 :2284, 1995.
- [155] J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, Th. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Öberg, and P. R. Briddon. Theory of threading edge and screw dislocations in gan. *Phys. Rev. Lett.*, 79(19) :3672–3675, Nov 1997.
- [156] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda. Characterization of threading dislocations in GaN epitaxial layers. *Applied Physics Letters*, 76 :3421, 2000.
- [157] I. Arslan and N. D. Browning. Role of Oxygen at Screw Dislocations in GaN. *Phys. Rev. Lett.*, 91(16) :165501, Oct 2003.
- [158] M. E. Hawkrigde and D. Cherns. Oxygen segregation to dislocations in GaN. *Applied Physics Letters*, 87(22) :221903, 2005.
- [159] C. Mavroidis, J. J. Harris, M. J. Kappers, N. Sharma, C. J. Humphreys, and E. J. Thrush. Observation of thermally activated conduction at a GaN–sapphire interface. *Applied Physics Letters*, 79(8) :1121–1123, 2001.
- [160] S. J. Pearton, H. Cho, J. R. LaRoche, F. Ren, R. G. Wilson, and J. W. Lee. Oxygen diffusion into SiO<sub>2</sub>-capped GaN during annealing. *Applied Physics Letters*, 75(19) :2939–2941, 1999.
- [161] B-C. Chung and M. Gershenson. The influence of oxygen on the electrical and optical properties of GaN crystals grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 72(2) :651–659, 1992.
- [162] L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager III, W. Götz, and R. S. Kern. Effect of Si doping on strain, cracking, and microstructure in GaN thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 87(11) :7745–7752, 2000.
- [163] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, M. E. Twigg, J. C. Culbertson, and R. J. Gorman. Enhanced GaN decomposition in H<sub>2</sub> near atmospheric pressures. *Applied Physics Letters*, 73(14) :2018–2020, 1998.
- [164] B.V. L’vov. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of GaN. *Thermochimica Acta*, 360(1) :85–91, 2000.
- [165] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, and R.L. Henry. GaN decomposition in ammonia. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 595 :3–3, 1999.
- [166] H. Suzuki, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu. Theoretical investigation on the decomposition process of GaN (0001) surface under a hydrogen atmosphere. *Journal of Crystal Growth*, 2009.

- [167] A. Rebey, T. Boufaden, and B. El Jani. In situ optical monitoring of the decomposition of GaN thin films. *Journal of Crystal Growth*, 203(1-2) :12–17, 1999.
- [168] R.C. Schoonmaker, A. Buhl, and J. Lemley. Vaporization Catalysis. The Decomposition of Gallium Nitride. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(10) :3455–3460, 1965.
- [169] K. Lorenz, M. Gonsalves, Wook Kim, V. Narayanan, and S. Mahajan. Comparative study of GaN and AlN nucleation layers and their role in growth of GaN on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 77(21) :3391–3393, 2000.
- [170] L. Braginsky, V. Shklover, H. Hofmann, and P. Bowen. High-temperature thermal conductivity of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures. *PHYSICAL REVIEW B Phys Rev B*, 70 :134201, 2004.
- [171] D.M. Liu, WH Tuan, and C.C. Chiu. Thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Ni composite. *Materials Science and Engineering B*, 31(3) :287–291, 1995.
- [172] Glen A. Slack. Thermal Conductivity of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Crystals from 3° to 300°K. *Phys. Rev.*, 126(2) :427–441, Apr 1962.
- [173] D. Kotchetkov, J. Zou, A. A. Balandin, D. I. Florescu, and Fred H. Pollak. Effect of dislocations on thermal conductivity of GaN layers. *Applied Physics Letters*, 79(26) :4316–4318, 2001.
- [174] D. I. Florescu, V. M. Asnin, Fred H. Pollak, A. M. Jones, J. C. Ramer, M. J. Schurman, and I. Ferguson. Thermal conductivity of fully and partially coalesced lateral epitaxial overgrown GaN/sapphire (0001) by scanning thermal microscopy. *Applied Physics Letters*, 77(10) :1464–1466, 2000.
- [175] Weili Liu and Alexander A. Balandin. Temperature dependence of thermal conductivity of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N thin films measured by the differential 3 omega technique. *Applied Physics Letters*, 85(22) :5230–5232, 2004.