



HAL
open science

Etude de la réalisation d'une structure transistor (FET) pour l'observation de l'exciton du ZnO sous champ électrique.

Alban Maertens

► **To cite this version:**

Alban Maertens. Etude de la réalisation d'une structure transistor (FET) pour l'observation de l'exciton du ZnO sous champ électrique.. Autre. CentraleSupélec, 2016. Français. NNT : 2016CSUP0009 . tel-01668544

HAL Id: tel-01668544

<https://theses.hal.science/tel-01668544>

Submitted on 20 Dec 2017

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.



CentraleSupélec

N° d'ordre : 2016-33-TH



CentraleSupélec

Ecole Doctorale EMMA
« Énergie, Mécanique et Matériaux »

Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes

THÈSE DE DOCTORAT

DOMAINE : SCIENCE POUR L'INGENIEUR
Spécialité : Photonique

Soutenue le 13 octobre 2016

par :

Alban MAERTENS

Etude de la réalisation d'une structure transistor (FET) pour l'observation de l'exciton du ZnO sous champ électrique

Composition du jury :

Directeur de thèse :

Co-directeur de thèse :

Président du jury :

Rapporteurs :

Examineurs :

Bourgogne Franche-Comté

Membres invités :

Frédéric GENTY

Samuel MARGUERON

Nicolas FRESSENGEAS

Jean-Luc DESCHANVRE

Thierry TALIERCIO

Naoufal BAHLOWANE

Virginie BLONDEAU-PATISSIER

Nicolas FRESSENGEAS

Thierry BELMONTE

Professeur HDR, CentraleSupélec, Metz

Maître de conférences, Université de Lorraine

Professeur HDR, Université de Lorraine

Chargé de recherche, HDR, INP Grenoble

Professeur HDR, Université de Montpellier

Docteur habilité, LIST, Luxembourg

Maître de conférences HDR, Université de

Professeur HDR, Université de Lorraine

Directeur de recherche HDR, IJL, Nancy

Tables des matières

INTRODUCTION 1

Chapitre I : Etat de l'art

1. Transport excitonique sous champ électrique 8

A. Exciton dans ZnO.....8

B. Observation de l'exciton par luminescence 10

2. Oxyde transparent grand gap 13

A. Couche active de ZnO..... 13

a. Photoluminescence de l'oxyde de zinc 14

b. Propriétés de transport du ZnO 16

B. Grille conductrice transparente dans l'UV 20

a. Etat de l'art des semi-conducteurs grand gap 20

b. Le choix du Ga₂O₃..... 23

3. Traitement plasma et dopage 28

Bibliographie 34

Figures 43

Tableaux 44

Chapitre II : Méthodes

1. Techniques d'élaboration..... 48

A. Techniques CVD: spray pyrolysis et hot wire..... 48

B. Dépôt des électrodes..... 50

C. Traitement plasma 50

2. Mesures électriques 51

A. Mesures de résistivité..... 51

B. Mesures par effet Hall 53

3. Mesures optiques 55

Table des matières

A. Mesures de transmission et de réflexion	55
B. Détermination de la valeur du gap	57
C. Photoluminescence	57
4. Analyse chimique	58
A. Spectroscopie d'énergie dispersive (EDX).....	58
B. Spectroscopie de masse d'ion secondaire (SIMS)	59
5. Analyse structurale	60
A. Diffraction des Rayons X (XRD)	60
B. Figure de pôles et détecturation	61
C. Microscope électronique en transmission (TEM) et microscope électronique à balayage en transmission (STEM)	63
D. Microscopie à force atomique (AFM)	64
E. Spectroscopie Raman.....	65
6. Simulation de device	66
A. Silvaco.....	66
B. Script de simulation	68
Bibliographie	73
Figures	75

Chapitre III : Etude de la réalisation d'une structure FET

1. Etude de la couche active de ZnO.....	80
A. Analyse des spectres de photoluminescence	80
B. Emission stimulée du ZnO	83
2. Simulation de structure FET	84
A. Etude théorique de la structure	84
B. Validation du modèle et point de fonctionnement	88
C. Optimisation des paramètres géométriques	90
a. Epaisseur du ZnO.....	90
b. Epaisseur du Ga ₂ O ₃	92
c. Distance entre électrodes.....	94

D. Définition du cahier des charges.....	96
Figures	99
Chapitre IV : Structure cristalline des films Ga₂O₃–SnO₂	
1. Structure de Ga ₂ O ₃	104
A. Structures allotropiques	104
B. Optimisation des conditions de dépôts.....	105
2. Croissance de Ga ₂ O ₃ sur saphir	110
3. Croissance de SnO ₂ –Ga ₂ O ₃ (>5%)	117
Bibliographie	126
Figures	131
Tableaux	132
Chapitre V : Propriétés de transport de Ga₂O₃ allié à SnO₂	
1. Propriétés du Ga ₂ O ₃	136
A. Propriétés électriques en fonction du dopage.....	136
B. Propriétés optiques en fonction du dopage.....	143
2. Influence du plasma.....	145
3. Influence sur les propriétés optiques.....	149
4. Stabilité thermique.....	153
A. Mécanismes de conductivité à basse température	153
B. Stabilité thermique de l’alliage Ga ₂ O ₃ –SnO ₂	155
Bibliographie	159

Table des matières

Figures	164
Tableaux	165
CONCLUSION GENERALE	169
Lexique	171
Annexes	173
Annexe 1 : Fiches JCPDS	173
Annexe 2 : Fichier cif (β-Ga₂O₃)	176
Annexe 3 : Script simulation sous <i>Silvaco</i>	178

Introduction

L'interaction lumière-matière a conduit à de nombreuses découvertes et inventions depuis un siècle dans les domaines de l'optique, la photonique ou la physique des semi-conducteurs. En premier lieu, l'effet photoélectrique a permis de démontrer la quantification du photon. Toutefois, la spectroscopie fine des matériaux a aussi permis de mettre en évidence que la promotion d'un électron grâce à un photon donne lieu à la formation d'une nouvelle particule, l'exciton. D'abord décrite par Frenkel dans les cristaux ioniques, d'autres types de particules excitoniques ont été proposées par Peierls, Wannier ou Mott. En général, les excitons correspondent à l'association d'un électron dans la bande de conduction généré par excitation énergétique et le trou correspondant formé dans la bande de valence. La particule formée est un boson (particule neutre et de spin entier), qui est à la base des lasers à semi-conducteurs fonctionnant sur une large gamme de températures. Cependant, à basse température, il devrait être possible d'observer un condensat de bosons. Un certain nombre de questions peuvent alors se poser : l'exciton peut-il être considéré comme un boson parfait ? Quels sont les mécanismes aboutissant à la dissociation d'un exciton ? Comment interagit-il avec son milieu de propagation ou avec un autre exciton ? Un exciton est-il polarisable ?

Pour tenter de donner des réponses à ces questions, cette étude s'est initialement portée sur l'étude du comportement de l'exciton du ZnO sous champ électrique. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à gap direct présentant une photoluminescence intense observable à température ambiante associée à une grande force d'oscillateur. Cette photoluminescence est associée à un exciton libre présentant une énergie de liaison importante (60 meV). La perturbation apportée par l'application d'un champ électrique pourrait alors permettre de savoir si l'exciton est bien neutre électriquement, mais aussi, permettre de déterminer si les excitons se déplacent sous l'effet de la perturbation électrique apportée.

Ce mémoire se décompose en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art sur la méthode mise en œuvre dans ce travail afin d'observer le transport de l'exciton sous champ électrique. Celle-ci consiste en la réalisation d'un transistor à effet de champ à base de ZnO avec une grille transparente pour permettre l'observation de l'effet des perturbations électriques sur l'exciton. Pour le bon fonctionnement d'un tel dispositif, il est aussi nécessaire de disposer d'un contact électrique

Introduction

transparent dans l'ultraviolet. Pour la réalisation de ce contact, l'oxyde de gallium a été choisi car il peut présenter un comportement diélectrique mais aussi semi-conducteur avec dopage. Cependant, pour disposer d'un contact performant il peut être nécessaire de créer une modification superficielle des propriétés électriques par traitement plasma. La mise en œuvre de ce traitement est également décrite dans ce premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre sont décrites toutes les méthodes utilisées dans ce mémoire, en commençant par les techniques de dépôts suivies des techniques de caractérisation (électriques, optiques et structurales) avant de conclure par une description du logiciel de simulations utilisé (*Silvaco*®) et d'en développer les caractéristiques particulièrement adaptées au présent travail.

Le troisième chapitre concerne plus particulièrement la conception du transistor à effet de champ (FET) utilisé pour l'étude du transport de l'exciton du ZnO sous champ électrique. Dans un premier temps des mesures de photoluminescence de ZnO ont été effectuées afin de déterminer l'influence de l'épaisseur de la zone active sur les propriétés d'émission. Cette étude est en corrélation avec la suite du chapitre dans laquelle sont effectuées des simulations du dispositif. Ces simulations ont deux objectifs principaux. Le premier est d'étudier et d'optimiser l'influence de certains paramètres géométriques sur la conception d'une structure FET dont la conductivité est bloquée pour s'affranchir de l'échauffement local du ZnO. Le second objectif consiste à déterminer ces paramètres géométriques en adéquation avec les possibilités à disposition pour une conception finale du dispositif en gardant des proportions réalistes.

Comme indiqué précédemment, l'oxyde de gallium a été choisi pour constituer la grille du transistor. Ce matériau est particulièrement bien adapté pour cette structure puisque son énergie de gap élevée lui permet de ne pas absorber la photoluminescence du ZnO. La grille du transistor FET étudiée se décompose en deux parties, la première conductrice étant déposée sur la seconde isolante. Le chapitre 4 se focalise sur les propriétés structurales de l'oxyde de gallium en étudiant principalement sa croissance (figures de pôle, analyse TEM). D'après la littérature, il existe différents processus permettant d'avoir un matériau conducteur ou un matériau isolant, ce qui permet d'obtenir une grille du même matériau afin de faciliter sa réalisation. Plusieurs hypothèses sont suggérées pour expliquer l'extinction de certaines réflexions (DRX) lorsqu'une grande incorporation d'atomes d'étain est réalisée. De plus, des

simulations (*Crystallographica*) sont présentées afin de démontrer que ces impuretés d'étain sont en substitutions d'un seul type d'atomes de gallium.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré aux propriétés électriques et optiques des couches d'oxyde de gallium. Un dopage par des éléments divalents ou quadrivalents n'a pas permis d'activer la conductivité de l'oxyde de gallium. Il semble notamment que la stœchiométrie en oxygène joue un rôle important dans ce processus. Des traitements plasma ont alors été testés pour modifier les propriétés de surface de l'oxyde et le rendre ainsi conducteur. Les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre. Cette étude a montré que le choix des éléments constitutifs du plasma est primordial. En effet, l'hydrogène ou l'argon n'ont pas la même incidence sur les propriétés du film. Les propriétés de transport électrique après traitement plasma ainsi que la stabilité thermique des traitements de surface ont également été testées et les résultats obtenus sont également présentés dans ce chapitre.

Une synthèse des résultats obtenus permet de conclure ce mémoire en y traitant quelques perspectives. A la suite de cette conclusion, le manuscrit est complété par trois annexes.

L'annexe 1 décrit les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) utilisées pour indexer les réflexions de diffraction obtenus (θ 2 θ -Bragg Brentano ou $\theta\theta$).

L'annexe 2 est le fichier .cif du β -Ga₂O₃ comportant les paramètres physiques de la maille utilisés pour faire les simulations sous *Crystallographica*.

L'annexe 3 est le script entier du programme de simulations *Silvaco* ayant permis la vérification du fonctionnement du composant ainsi que son dimensionnement.

CHAPITRE I
ETAT DE L'ART

Chapitre I : Etat de l'art

1. Transport excitonique sous champ électrique	8
A. Exciton dans ZnO	8
B. Observation de l'exciton par luminescence	10
2. Oxyde transparent grand gap	13
A. Couche active de ZnO	13
<i>a. Photoluminescence de l'oxyde de zinc</i>	14
<i>b. Propriétés de transport du ZnO</i>	16
B. Grille conductrice transparente dans l'UV	20
<i>a. Etat de l'art des semi-conducteurs grand gap</i>	20
<i>b. Le choix du Ga₂O₃</i>	23
3. Traitement plasma et dopage	28
Bibliographie	34
Figures	43
Tableaux	44

I. Etat de l'art

1. Transport excitonique sous champ électrique

A. Exciton dans ZnO

L'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction peut conduire à la formation d'une quasi-particule liée au trou formé, parfois également au réseau cristallin. Cette quasi-particule est liée par les forces de Coulomb analogues à celles de l'atome hydrogénoïde [1, 2]. De nombreuses quasi-particules (exciton, polarons) peuvent être rencontrées dans les cristaux ioniques, covalents ou moléculaires, leur nature dépendant de la structure de bande électronique des matériaux. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, cette particule est un exciton qui est relativement libre par rapport au réseau.

La présence d'excitons peut s'étudier par la recombinaison excitonique qui peut être détectée par photoluminescence (discuté dans le paragraphe 1.B.). L'intérêt des excitons provient de leur neutralité électrique (ce sont des bosons) qui permet en principe d'exciter indéfiniment des paires électrons-trous, en s'affranchissant de l'effet du principe d'exclusion de Pauli rencontré dans le cas d'électrons seuls (fermion). Il est possible de concevoir différentes structures utilisant les propriétés des excitons à des fins applicatives comme les structures à LASER à émission stimulée ou encore des structures permettant la formation de condensats d'excitons [3, 4, 5, 6, 7]. (Le condensat est un état fondamental où les excitons forment un objet quantique.) Une densité importante d'excitons reste cependant nécessaire pour la formation de condensat [8].

Dans notre cas, afin d'étudier les propriétés de transport des excitons, nous allons nous intéresser à l'interaction de ceux-ci avec le réseau cristallin dans lequel ils évoluent ainsi qu'avec les charges des dopants présents.

Le travail développé dans cette thèse concerne plus particulièrement l'étude du transport de l'exciton et éventuellement des complexes chargés du ZnO. L'un des objectifs principaux est de déterminer si l'exciton du ZnO est une particule libre (par application et éventuellement interactions avec un champ électrique) [9] ou si le potentiel électrostatique généré par les donneurs ionisés introduits dans le matériau par dopage apportent les charges nécessaires pour charger les excitons [10, 11].

Ces excitons complexes sont composés de plus de deux particules, par exemple en attachant une 3^e particule à un exciton déjà existant. Typiquement cet ajout peut être effectué par l'intermédiaire de dopant dans les semi-conducteurs, ce qui conduit à l'observation d'excitons chargé négativement [9] ou bien positivement [12] qui peuvent alors trouver leurs analogies respectives dans les ions H^- et H_2^+ . Les études ont principalement porté sur les interactions excitons–excitons pour décrire les excitons chargés négativement. De plus, des particules composées d'un trou et de trois électrons ont été identifiées dans des régimes de faibles dimensions [13].

L'étude du transport d'électron peut se faire à l'aide d'une tension appliquée entre deux électrodes d'un barreau de semi-conducteur et sous illumination. Toutefois, la conductivité résiduelle induit un transport électronique où il est impossible de séparer les contributions électroniques, thermiques et excitoniques. En outre, la présence de champ électriques intenses dans les dispositifs à semi-conducteur (champ de charge d'espace, champ appliquée) peut conduire à la modification du réseau (effet piézoélectrique), de la structure électronique (courbure de bande), la dissociation des excitons ou celle de quasi-particules plus complexes (trions, exciton–plasmons). Par conséquent, notre objectif est de réaliser une structure de type transistor à effet de champ transparente dans l'ultraviolet pour bloquer la contribution électrique et observer la photoluminescence sous champ électrique

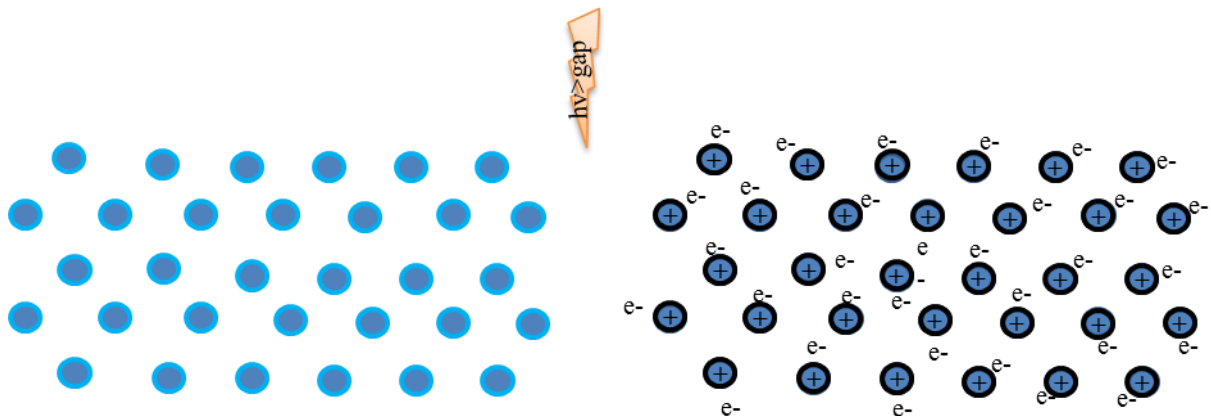


Figure I.1: Représentation du passage d'un réseau d'atomes ordonnés à un réseau d'excitons générés par illumination

B. Observation de l'exciton par luminescence

Lorsqu'un exciton, chargé ou neutre, est créé par une excitation photonique, la recombinaison génère de la photoluminescence. Pour observer le déplacement d'un exciton, dont la durée de vie est très courte, une méthode efficace est d'utiliser cette propriété. Pour observer le déplacement d'un exciton, un système d'imagerie de photoluminescence inspiré de la thèse de Pulizzi [14] a donc été investigué. Si l'exciton effectue un mouvement sous l'action d'un champ électrique, ceci doit se traduire par un déplacement du centre de charge de la photoluminescence émise, qui peut être imagée sur un détecteur bidimensionnel (CCD). Il suffit alors d'enregistrer la photoluminescence émise à différents instants et de comparer après un instant t la taille du spot avec le spot initial.

Ainsi, le spectromètre est utilisé pour connaître la longueur d'onde de recombinaison, mais également pour imager la position de la recombinaison dans la direction du champ appliqué. La figure 2 donne la configuration du montage de mesure. Sur celui-ci un point ou une tâche à la longueur d'onde d'émission devrait se former à la position où la goutte excitonique se crée. Si par application du champ électrique les particules émettant des photons se déplacent, la forme ou la position du point se modifiera. De même si des pertes d'énergies se produisent entre particules, la longueur d'onde sera aussi modifiée.

Le ZnO est un matériau à gap direct, avec une grande force d'oscillateur de l'exciton et une énergie de liaison importante (60 meV) ce qui rend la photoluminescence très intense, même à température ambiante. Un problème se pose alors, puisque le ZnO est un semi-conducteur et que dans cette classe de matériaux il y a toujours une conductivité résiduelle, celle-ci est toujours présente y compris à très basse température. Sous un fort champ électrique, même une très faible conductivité va conduire à un échauffement local du matériau qui va perturber les mesures de photoluminescence [15, 16].

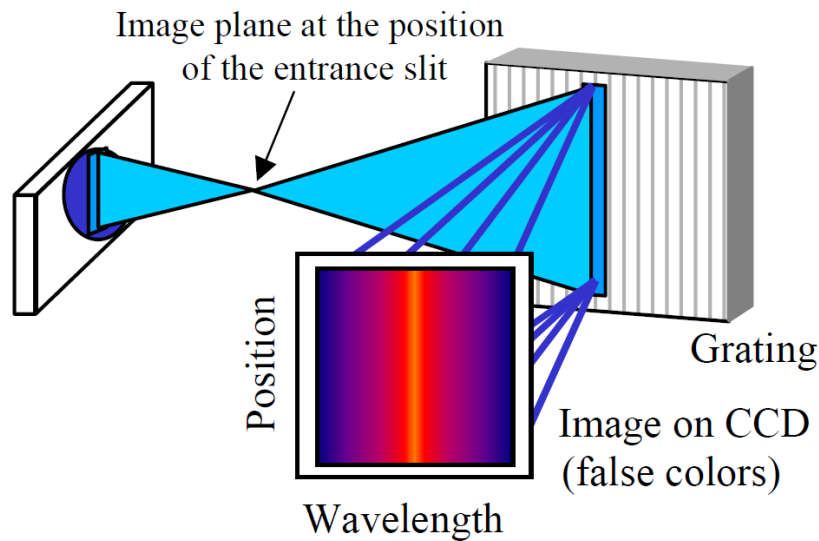


Figure I.2: Dispositif expérimental imaginé pour imager la variation de position des excitons [14]

La solution idéale serait ainsi de parvenir à bloquer la conductivité. Afin de pouvoir observer la photoluminescence liée à l'exciton tout en bloquant la conductivité dans le matériau, nous avons retenu le principe d'un dispositif de transistor à effet de champ (Field Effect Transistor) proposé par Pulizzi. Dans un transistor, un point de fonctionnement particulier appelé pincement du canal permet de couper toute conduction entre les deux électrodes en réalisant des zones de charges espace (ZCE), ce qui correspond à l'élimination de la conductivité du matériau. Plus de détails sur le fonctionnement du FET et du pincement du canal sont données dans le chapitre III. Initialement, le blocage de la conductivité a déjà été utilisé par Pulizzi pour étudier le déplacement de trions négatifs dans des structures de couches minces de GaAs. La figure 3 provient de ces travaux et sera adaptée au cahier des charges défini dans le chapitre III pour l'observation de l'exciton du ZnO.

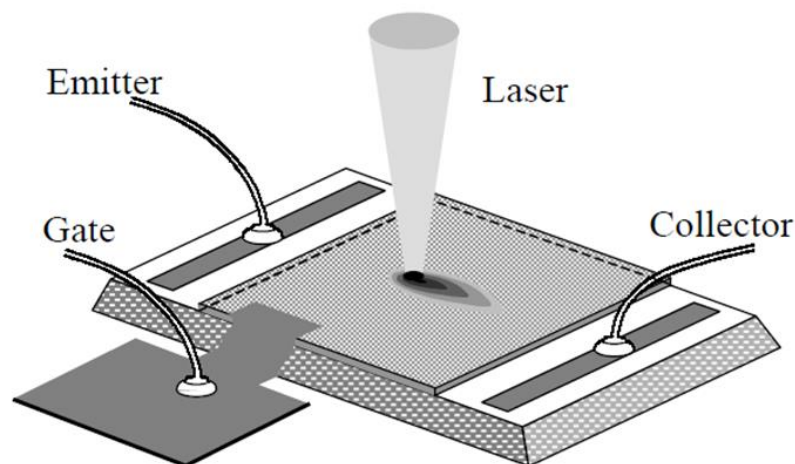


Figure I.3: Illustration schématique de la structure utilisée pour étudier les propriétés de transports dans GaAs

Chapitre I

Dans d'autres matériaux, comme des structures GaAs/AlGaAs, l'influence d'un champ électrique sur les excitons a été étudiée, notamment sur l'absorption dont l'effet est connu théoriquement depuis de nombreuses années [17]. Lorsque le champ électrique appliqué augmente, il y a augmentation de l'énergie liée à l'absorption mais surtout diminution du coefficient d'absorption. Ce qui nous intéresse ici, est surtout la position du pic excitonique lié au champ électrique. Que le champ appliqué soit perpendiculaire ou parallèle à la structure, l'énergie de l'émission excitonique diminue lorsque le champ électrique augmente (effet plus prononcé pour un champ perpendiculaire) [18] et peut donner lieu à un effet Stark dans des super réseaux [19]. De plus l'énergie de liaison de l'exciton peut également être perturbée par l'intensité du champ électrique appliqué [20].

Dans les prochaines sections, les propriétés de la couche d'étude de ZnO sous excitation optique et sous champ électrique seront rappelées, ainsi que l'étude bibliographique des matériaux nécessaires à la réalisation d'une grille pour un dispositif FET transparente et conductrice dans l'ultraviolet.

2. Oxyde transparent grand gap

A. Couche active de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé qui cristallise dans le système hexagonal wurzite ($P6_3mc$) de paramètres $a = 0,325$ nm et $c = 0,52066$ nm. Chaque atome d'oxygène ou de zinc est directement relié à 4 autres atomes différents dans une structure II–VI.

Il est piézoélectrique avec des plans polaires (0001) et (000 $\bar{1}$). Il présente un gap direct estimé à 3,35 eV (à température ambiante), et possède une structure comparable au GaN [21]. La structure de bande électronique en centre de zone, présentée en figure 4, est composée de trois bandes A, B et C [22] séparées par le champ cristallin et le terme de spin-orbite. Ces bandes peuvent être distinguées par photoluminescence polarisée suivant les différentes orientations cristallographiques. L'observation dans le plan (0001) conduit à l'observation de la transition de la sous bande la plus haute (A) vers la bande de conduction (Γ_7) [23, 24].

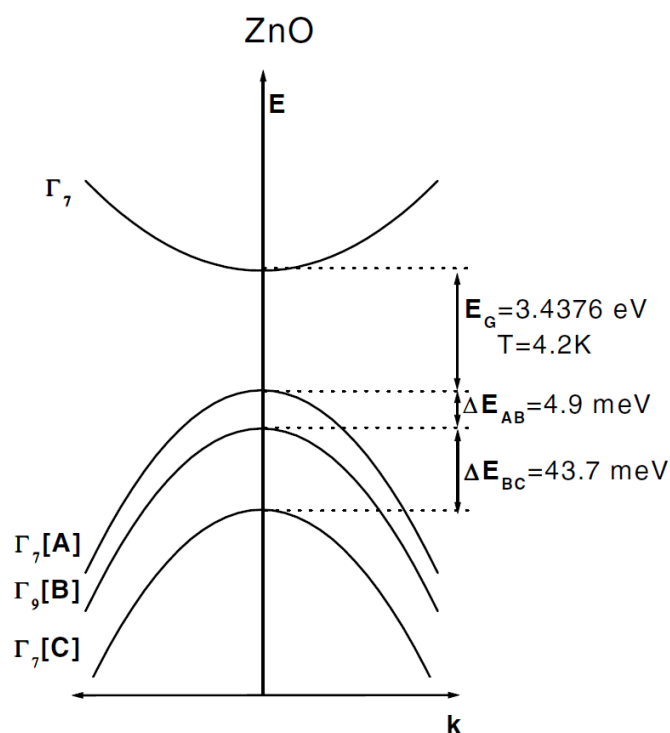


Figure I.4: Structure de bande du ZnO hexagonal, la bande de valence étant divisé en trois sous bande [22]

Le premier paragraphe est dédié aux propriétés de photoluminescence, caractéristique essentielle dans cette étude. Le second paragraphe porte sur les propriétés de transports de charges, qui peuvent aussi avoir un impact sur la photoluminescence.

a. *Photoluminescence de l'oxyde de zinc*

L'intense énergie de liaison de l'exciton (60 meV) permet son observation à température ambiante. L'émission spontanée du ZnO à température ambiante dans l'UV est mesurée à 3,26 eV, soit très proche de la valeur du gap [25]. Cette luminescence dans le proche UV est associée à une recombinaison entre électron et trou probablement via un processus excitonique [26]. D'autres émissions peuvent être visibles dans le spectre d'émission. Le couplage de l'exciton avec les phonons longitudinaux est observable par ces répliques d'émission. Il apparaît une émission à 3,18 eV qui est attribuée à une interaction exciton–exciton [27]. D'autres bandes sont observées à basse température associées aux recombinaisons d'exciton vers un donneur ou un accepteur (numérotées de I_0 à I_{11} [28]). Les lignes dominantes dans le ZnO sont positionnées à 3,3628, à 3,3608 et à 3,3598 eV sur la figure 5). Sur cette figure, la désignation FX_A correspond à l'émission de l'exciton libre vers la bande de valence A (3,375 eV), et TES (Two Electron Satellite) à la recombinaison des électrons satellites, ces électrons sont à l'origine de la phosphorescence.

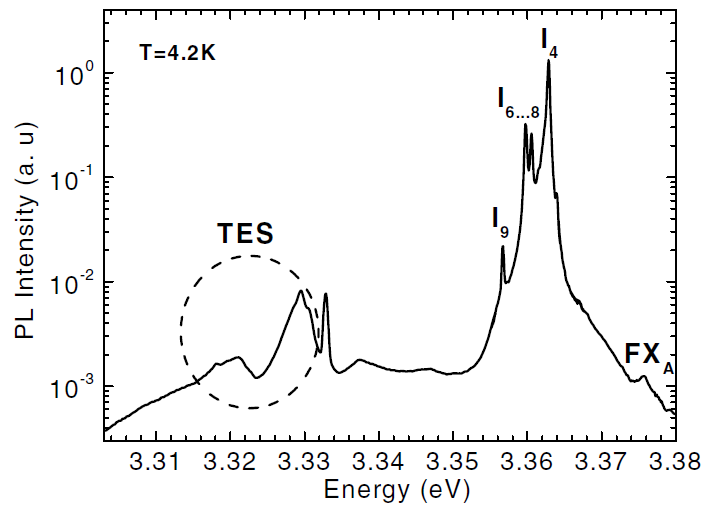


Figure I.5: Spectre de photoluminescence dans la gamme excitonique [22]

L'émission stimulée observée à basse température est attribuée aux liaisons de complexes excitoniques (ligne I_0) et d'états excités de donneurs complexes (I_6). A 10 K, une autre ligne est visible à 372,6 nm (3,32 eV) [29] Le processus intervenant est une interaction exciton–exciton. A 4,8 K, une émission très étroite et très intense est localisée à 3,36 eV, associée aux recombinaisons d'excitons, mais l'émission des excitons libres est aussi visible, et beaucoup moins intense, à 3,377 eV [30]. Cette émission a été attribuée aux liaisons entre excitons et donneurs ionisés [28]. Lorsque la température augmente, les recombinaisons d'exciton

diminuent rapidement. Ainsi, à 100 K l'intensité des excitons libres est comparable à celle des recombinaisons. De plus, une émission très asymétrique apparaît à 3,3 eV qui est associée à la première résonance des phonons longitudinaux optiques (LO) des recombinaisons d'excitons. La seconde est aussi visible à 3,24 eV. Plus la température augmente, plus ces émissions deviennent larges. A tel point qu'à température ambiante, l'émission des excitons à 3,26 eV est aussi dominée par les phonons LO [31].

Un autre résultat très important est l'influence de la puissance de photogénération. Bagnall *et al* [32, 15] ont mesuré l'émission de l'exciton libre lorsque la puissance incidente augmente. Ils ont remarqué que l'émission excitonique stimulée donne lieu à un décalage en énergie du pic d'émission. Comme l'illustre la figure 6, une première émission apparaît à 3,18 eV et est associée à la ligne « p » du ZnO qui correspond à une interaction exciton–exciton. La densité en excitons devient suffisamment importante pour créer des interactions entre excitons. Dans ce régime de densité intermédiaire, des émissions de type bi–exciton (seulement à très basse température), exciton–exciton et exciton–porteur peuvent être observées [27].

A encore plus forte densité de puissance, la photo-génération donne lieu à des charges libres capables d'interagir avec les excitons. Les porteurs électriques forment alors un plasma d'électron–trou donnant lieu à une seconde émission à 3,1 eV qui va devenir dominante (figure 6).

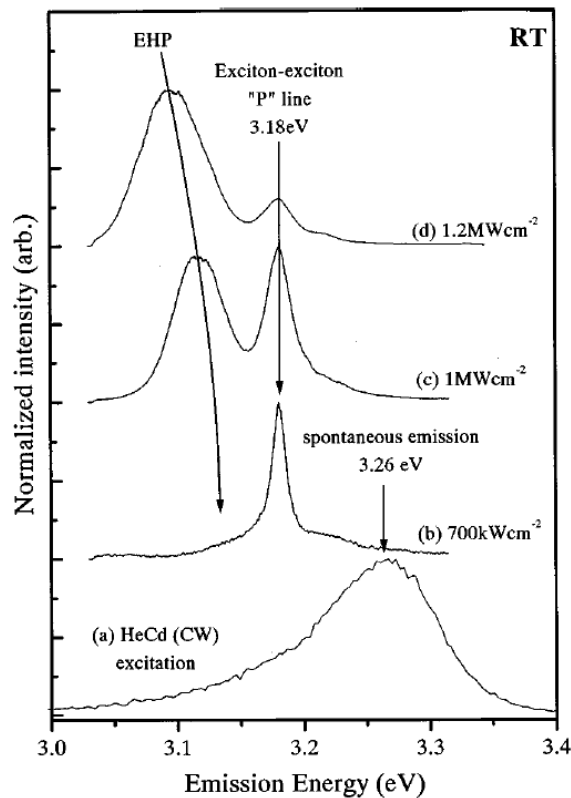


Figure I.6: Spectre de photoluminescence du ZnO pour différentes intensités d'excitation [15]

b. Propriétés de transport du ZnO

Les propriétés de transport sont un thème important de cette étude. Dans la structure FET, le courant circule entre les électrodes à travers le canal composé du ZnO. Le ZnO est un semi-conducteur II–VI très connu et intrinsèquement de type n. L'observation de l'exciton se faisant à basses températures, il est primordial de connaître comment agit la conductivité en température.

Ce comportement se répartit suivant trois plages de températures : régime intrinsèque à haute température [31, 34], régime extrinsèque à température ambiante et régime d'ionisation à basse température [35, 36] représentés sur la figure 7. La stœchiométrie peut également intervenir sur la conductivité [35, 37].

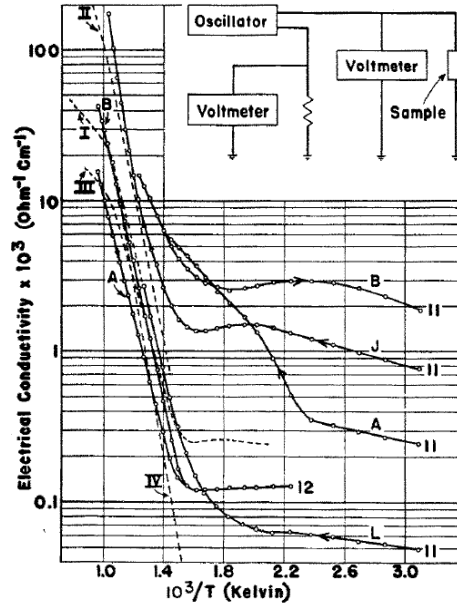


Figure I.7: Evolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température [36]

La concentration des trous et des électrons associées à leurs mobilités respectives sont les responsables de la conduction dans les semi-conducteurs et permet de décrire la conductivité comme suit :

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$$

avec n et p respectivement les concentrations en électrons et en trous, et μ_n et μ_p les mobilités respectives des électrons et des trous. La conductivité est dépendante de la température par l'intermédiaire des concentrations de porteurs et des mobilités.

La densité d'électrons n et de trous p sont respectivement définies en fonction de la température par :

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \text{ et } p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}}$$

avec N_C et N_V respectivement les densités d'état dans la bande de conduction et dans la bande de valence, E_C , E_F et E_V les niveaux d'énergie de la bande de conduction, le niveau de Fermi (dernier niveau rempli ou partiellement rempli d'électrons) et le niveau d'énergie de la bande de valence, $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann et T la température. Les niveaux d'énergie sont donc dépendants eux aussi de la température. L'énergie de gap définie comme la différence entre le bande de conduction et la bande de valence ($E_g = E_C - E_V$) évolue en fonction de la température par la formule suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha_E T^2}{T + \beta_E}$$

avec $E_g(0)$ l'énergie de gap au zéro absolu à 0 K, α_E et β_E sont des constantes intrinsèques au matériau. Les trois régimes sont définis par la température.

Le premier est le régime dit « freeze-out » ou régime d'ionisation, en très basses températures, l'énergie thermique de la température n'est pas suffisante pour ioniser tous les donneurs, mais certains d'entre eux le sont, les électrons passent alors du niveau E_d à la bande de conduction E_C ($E_d \gg k_B T$)

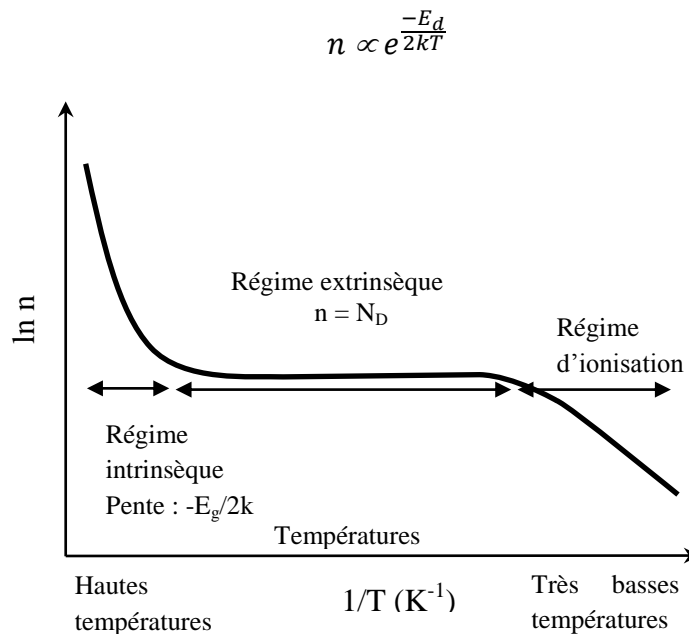


Figure I.8: Dépendance en température de la densité de porteurs n d'un semi-conducteur

Le régime extrinsèque se situe entre 150 et 400 K environ, tous les donneurs sont ionisés mais l'énergie thermique n'est pas suffisante pour faire passer les électrons au-delà de E_g ($E_d \ll k_B T \ll E_g$).

$$n = \text{constante}$$

Le dernier régime est le régime intrinsèque. Dans ce régime, l'énergie thermique est suffisante pour exciter tous les électrons à travers le gap et produire des porteurs de charge. Le nombre de porteurs excités à partir du niveau donneur devient très faible ($E_g \ll k_B T$).

$$n \propto e^{\frac{-E_g}{2kT}}$$

Ces résultats théoriques ont été confirmés expérimentalement pour le ZnO sur la gamme de température de 10 à 400 K [38]. Le ZnO qui est naturellement de type n se comporte bien

comme un semi-conducteur. Toutefois, la conductivité ne dépend pas uniquement des donneurs (dopants). La pression en oxygène [39] intervient également, comme illustré par la figure 9. C'est-à-dire la stœchiométrie intervient sur la conductivité, et notamment celle de l'oxygène.

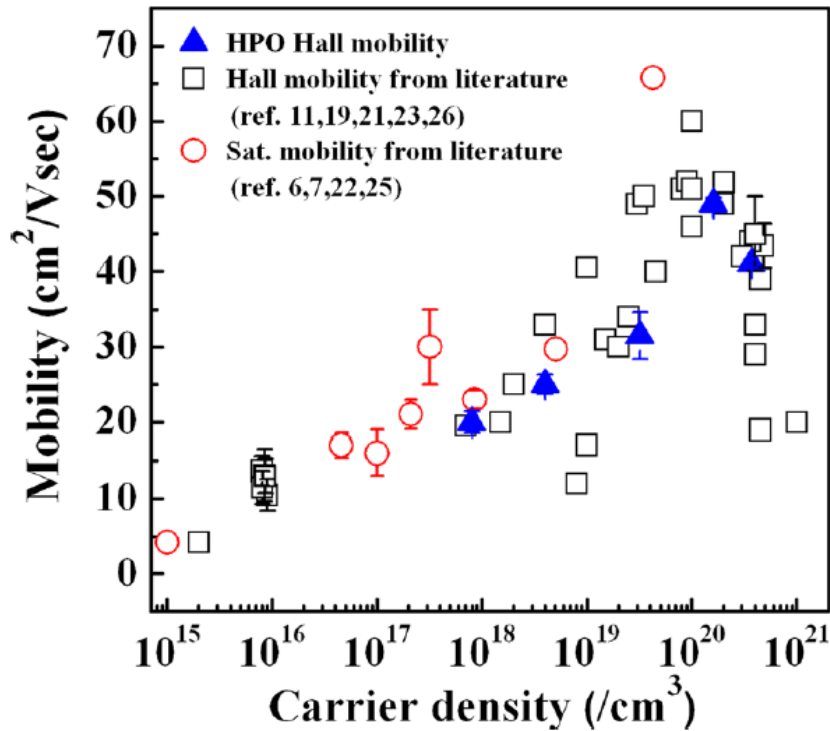


Figure I.9: Mobilité en fonction de la concentration de porteur dans l'IZO amorphe. HPO pour High Pressure Oxygen [39]

B. Grille conductrice transparente dans l'UV

Le cahier des charges de la structure FET imaginée oblige la grille à être transparente dans l'UV, longueur d'onde d'émission de l'exciton du ZnO. Tout en sachant que le ZnO fait lui-même partie de la catégorie des semi-conducteurs grand gap, le choix disponible d'oxydes transparents et conducteurs au-delà de 3,4 eV se trouve très réduit. Dans le premier paragraphe une étude bibliographique est présentée sur les différents oxydes pouvant remplir ce rôle. Dans ce cas, il est plus intéressant de choisir un oxyde plutôt qu'un nitrure. En effet certains nitrures présentent des propriétés optiques très intéressantes (band gap AlN : 6,2 eV [40]) pour l'application visée, mais des problèmes de croissance à l'interface oxyde/nitrure risquent d'apparaître [41, 42] venant dégrader les propriétés du matériau.

Notre choix pour le matériau de grille s'est ainsi arrêté sur l'oxyde de gallium (Ga_2O_3). Plus de détails concernant le choix de ce matériau seront données dans le second paragraphe et un certain nombre de ses propriétés seront traitées dans les chapitres IV et V.

a. Etat de l'art des semi-conducteurs à grand gap

Le remplissage des bandes grâce à une densité de dopage très élevée permet d'augmenter artificiellement la valeur du gap d'un semi-conducteur. Un tel phénomène peut s'appliquer au ZnO par l'ajout de béryllium ou de magnésium en grande densité dans la structure hexagonale. Par exemple l'ajout de 13 at.% de Béryllium permet d'augmenter le gap de 3,38 eV à 3,81 eV ([43], figure 10). Si la concentration de Be continue d'augmenter le gap atteint 5 eV pour 70 at. %, et se rapproche du gap de l'oxyde de béryllium qui est de 10,6 eV [44]. De la même manière, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ est un candidat intéressant, avec un gap compris entre 3,3 eV et 7 eV [45, 46]. Toutefois, si le caractère conducteur de ce matériau est connu, il ne pourra pas être utilisé pour la grille mais uniquement pour l'électrode supérieure puisqu'il ne présente pas de propriété isolante.

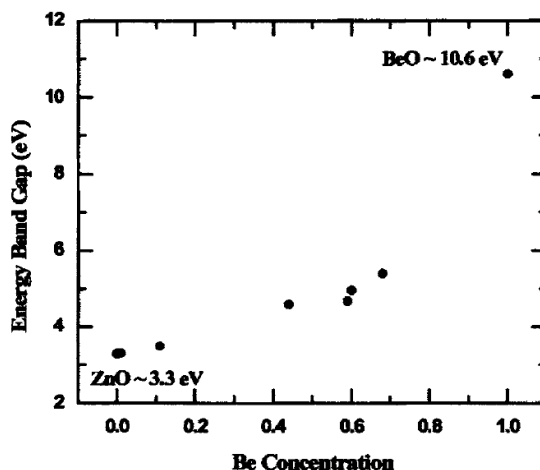


Figure I.10: Evolution de l'énergie de gap en fonction du at. % Be dans le ZnO [44]

De la même manière, quelques autres oxydes ternaires possèdent un gap supérieur à 3,3 eV (tableau I) et pourrait donc être utilisé comme oxyde de grille. Par exemple, AgInO_2 possède un gap de 4,4 eV. Sa conductivité, lorsqu'il n'est pas dopé, est de l'ordre de $1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Avec un dopage à l'étain, celle-ci augmente jusqu'à 6 S.cm^{-1} [47] et la valeur du gap est alors réajustée et diminue légèrement pour atteindre 4,1 eV [48]. Un 4^e élément est alors nécessaire pour avoir les propriétés désirées. Les oxydes de structure delafossite (classe de matériaux composés de Cu sous la forme $\text{Cu}_x\text{A}_y\text{O}_z$, généralement de conductivité type p) présentent également de grands gaps restant cependant légèrement inférieurs à ce qui est requis dans notre cas (CuAlO_2 : 3,5 eV [49], CuGaO_2 : 3,6 eV [50], MgInO_2 : 3,4 eV [51]).

Compound	Crystal structure	Conductivity (s cm^{-1})	Carrier type	Maximum mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Band gap (eV)	Maximum carrier concentration (cm^{-3})
CuAlO_2	Hexagonal	1	<i>P</i>	10	3.5	1.3×10^{17}
CuGaO_2	Hexagonal	0.063	<i>P</i>	0.25	3.6	1.7×10^{18}
SrCu_2O_2		0.05	<i>P</i>	0.5	3.3	6×10^{17}
AgInO_2	Hexagonal	6	<i>N</i>	0.5	4.2	2.7×10^{19}
ZnO	Hexagonal	20	<i>N</i>	200	3.2	1×10^{21}
In_2O_3	Cubic	10^4	<i>N</i>	30	3.75	1×10^{18}
Cd_2SnO_4	Orthogonal	10^4	<i>N</i>	40	2.7	
SnO_2	Tetragonal	10^4	<i>N</i>	10	3.6	8×10^{20}
TiO_2	Tetragonal		<i>N</i>	20–100	3.0	1×10^{19}
Cu_2O	Cubic		<i>P</i>	100	2.0	1×10^{17}

Figure I.11: Tableau de propriétés de différents oxydes [52]

Chapitre I

In_2O_3 présente lui aussi un grand gap. Cependant, il existe des écarts relativement importants entre les diverses valeurs trouvées généralement dans la littérature. Ainsi King donne deux valeurs de gap en fonction de la structure de l'oxyde d'indium, 2,93 et 3,02 eV [53], d'autres auteurs corroborent cette valeur (~ 3 eV) par calcul ou par mesure expérimentale [54, 55, 56, 57]. Dans le tableau de la figure 11, cette valeur est de 3,75 eV.

De la même manière que $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, ces oxydes semi-conducteurs peuvent présenter des propriétés conductrices et transparentes dans l'UV nécessaires pour l'électrode supérieure, mais ne pourront être utilisées à la fois pour l'électrode et la grille.

Notre choix s'est donc finalement porté sur Ga_2O_3 comme oxyde de grille. Le paragraphe suivant va ainsi être consacré aux propriétés de cet oxyde à grand gap original. Comme le montre la figure 12, l'oxyde de gallium présente une énergie de gap supérieure à presque tous les autres semi-conducteurs (exceptés AlN et ses alliages). Par ailleurs, il est connu comme un bon diélectrique et il a été montré qu'il peut être dopé pour devenir semi-conducteur. Il possède ainsi toutes les qualités pour être un matériau de grille performant.

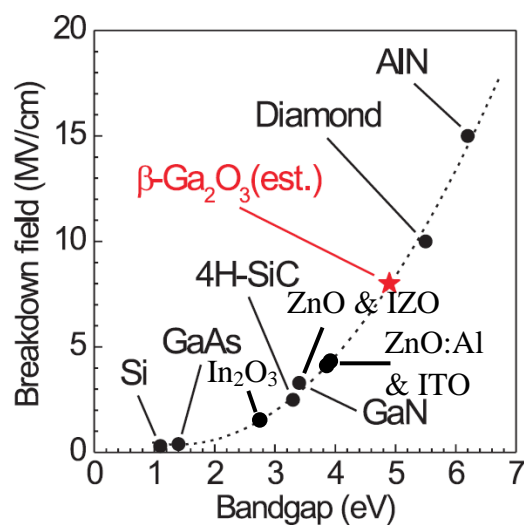


Figure I.12: Energie du gap en fonction de la tension de claquage des principaux semi-conducteurs [58]

b. *Le choix du Ga₂O₃*

Les premières études de conductivité de Ga₂O₃ ont été observées sur des monocristaux, ce qui en fait un des oxydes semi-conducteurs présentant le plus grand gap (4,9 eV). [59]. Ce gap est suffisamment important pour ne pas absorber l'émission excitonique du ZnO et le rend donc particulièrement adapté à notre étude. De plus, même si l'état de l'art évoque un matériau plutôt isolant, dès 1965, de prometteuses mesures conductrices ont été effectuées.

Tableau I.1: Propriétés des principaux semi-conducteurs

	Bandgap (eV)	Mobility des electrons μ (cm ² /Vs)	Constante diélectrique ε	Tension de claquage E _b (MV/cm)	BFOM (relative//Si) εμE _b ³ (sans unité)	Référence
Si	1,1	1400	11,8	0,3	1	*
In ₂ O ₃	2,9	50	9	1.8	6	[60, 61, 62]
ZnO:Al	3,9	10–15	3,34	4	7	[63, 64, 65]
GaAs	1,4	8000	12,9	0,4	15	*
ITO	4	40	3,5	4.1	21	[66, 67, 68]
IZO	3,7	50	7	3	21	[69, 70, 71]
ZnO	3,35	250	10	3,9	332	[60, 21, 38]
4H–SiC	3,3	1000	9,7	2,5	340	*
GaN	3,4	1200	9	3,3	870	*
Ga ₂ O ₃	4,9	300	8	10	3444	*
Diamant	5,5	2000	10	5,5	24664	*

* : [54]

Les propriétés présentées dans ce tableau permettent de calculer la Baliga FOM (Figure Of Merit) définie comme ceci [72]:

$$BFOM = \epsilon\mu E_b^3$$

Où, ε est la constante diélectrique relative, μ la mobilité des porteurs (cm².V⁻¹.s⁻¹) et E_b la tension de claquage (MV/cm) pour de basses fréquences. Les tensions de claquage des semi-conducteurs non présents sur la figure 12, sont déterminées par l'interpolation tracée sur celle-ci. Ainsi les valeurs de BFOM calculées à partir de ces valeurs empiriques ne seront que des estimations.

Higashiwaki a montré par calcul que la valeur pour l'oxyde de gallium est environ 4 fois plus importante que celle du GaN et plus de 200 fois supérieure à celle du GaAs. En extrapolant cette BFOM à la tension de claquage, il a obtenu une valeur théorique qui surclasse toutes ses concurrentes, excepté le diamant [62].

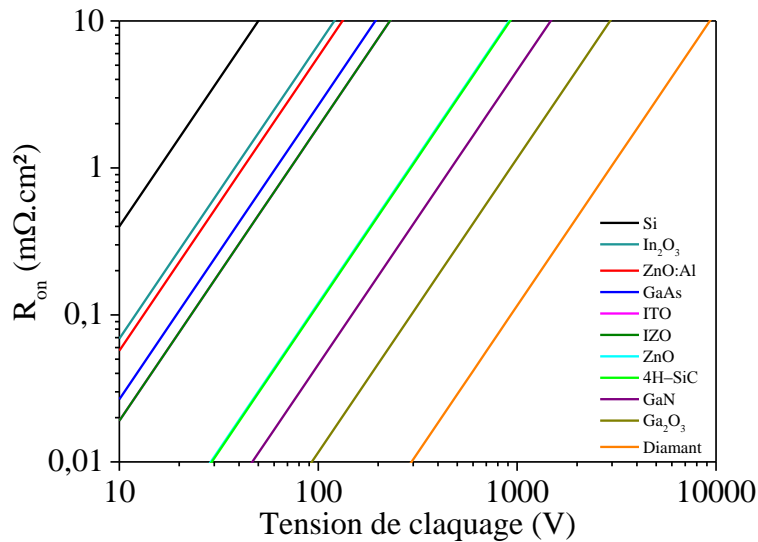


Figure I.13: Evolution de la limite théorique de la résistance en fonction de la tension de claquage

Le graphique présenté sur la figure 13 confirme l'intérêt du Ga_2O_3 pour notre application. Les propriétés de cet oxyde peuvent en effet être adaptées par dopage et d'autres traitements thermiques, il possède de surcroît un fort potentiel pour des applications à haute puissance comme le diamant.

Théoriquement, le gap du Ga_2O_3 est indirect avec une valeur exacte de 4,83 eV. En effet, initialement le haut de la bande de valence est situé au point M, et l'on obtient une valeur tout juste inférieure à celle située au point Γ (minimum de la bande de conduction) de 4,87 eV est obtenu. Toutefois, il est communément admis que ce gap est direct, puisque la transition entre la bande de valence et le point Γ se produit un ordre de grandeur de fois plus souvent que la transition indirecte avec le point M, avec une tendance pour cette dernière à décroître lentement jusqu'à extinction [73]. Ces résultats ont légèrement changé récemment [74, 75]. En effet, le gap direct, illustré en figure 14, a été calculé (même si la transition est effectivement supérieure de 0,04 eV à celui du gap indirect), ce matériau apparaît néanmoins comme un bon candidat pour une utilisation en optoélectronique UV.

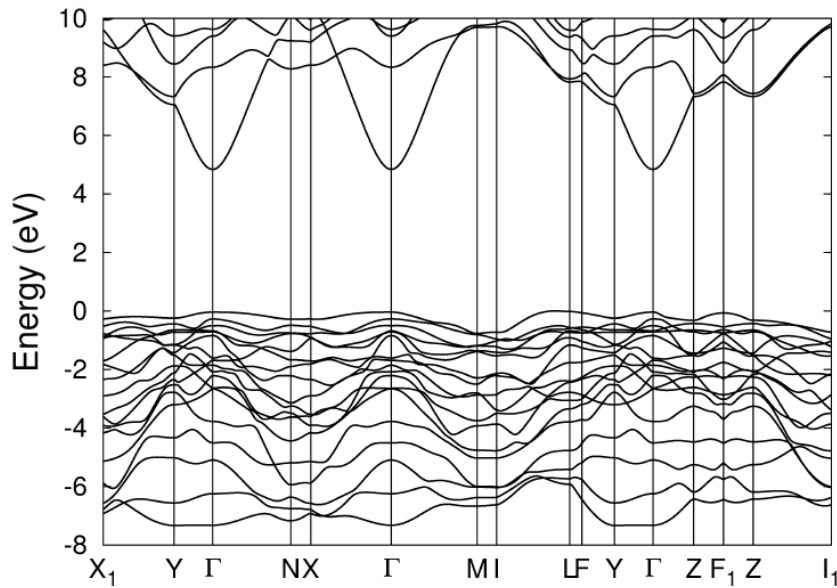


Figure I.14: Structure de bandes du Ga_2O_3 dans la zone de Brillouin [74]

Une étude bibliographique des propriétés optiques est présentée dans le tableau 2. La transition vers la bande de conduction est donc autorisée par les règles de sélection de Laporte et intense $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ga}(4s)$.

Ueda *et al.* ont pour leur part mis en évidence une anisotropie (dichroïsme) entre les directions b et c. Leur interprétation donne ainsi une transition $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_1^+$ pour la transition $E//b$ (gap à 4,79 eV) et $\Gamma_1^- \rightarrow \Gamma_1^+$ pour la transition $E//c$ (gap à 4,52 eV).

Chapitre I

Tableau I.2: Propriétés d'absorption du Ga₂O₃ en fonction de la non-stœchiométrie et des conditions d'élaboration

Absorption	Luminescence	Dopage	Méthode et modèle	Références
Température ambiante 270 nm 77 K 260 nm	Instabilité de la photo-réponse à 270 nm	NID	Bande plus haute en énergie et pleine : 2p de l'oxygène, absorption augmente lorsqu'un électron est excité au niveau 4s proche d'un Ga	[59]
PLE Eg = 3,3 eV maximum à 5 eV	5 K émission 2,8 à 3,6 eV 200 K émission 2,4 à 3,6 eV	NID	Luminescence	[76]
E//b Eg = 4,79 eV E//c Eg = 4,52 eV		NID	Floating zone method	[77]
Eg = 4,9 à 5,6 eV en fonction de la T° du recuit		NID	Sol-gel	[78]
Eg = 5,02 eV (source Ga ₂ O ₃) Eg = 4,96 eV (source Ga)		NID	MBE gap direct	[79]
Anisotropie du gap E//a,b,c UV 3,2–3,6 eV Bleu 2,8–3 eV Vert 2,4 eV	Corrélation luminescence Bleu (440 nm) et les vacances d'oxygène V _o	NID, Si, Mg	UV recombinaison d'un électron libres et d'un trou auto-piégé (STH) Bleu Paires Accepteur donneur (DAP)	[75]
Anisotropie E//b~255 nm E//c~270 nm	UV1 340–350 nm UV2 380–400 nm bleue 440–500 nm	Non dopé / Dopé Si	Donneur V _O Accepteur V _{Ga} (V _O , V _{Ga}) pairs Couplage fort électron-phonon	[80]
Absorption diminue de 800°C à 950°C puis augmente à 1000°C		recuit sous atmosphère N ₂ (800 à 1000°C)	Basse pression MOCVD + recuit Diminution de la qualité au-dessus de 1000°C	[81]
Variation de l'absorption de 5,1 eV à 4,5 eV		W	Sputtering magnétron RF à 10 ⁻⁶ Torr	[82]

*NID : non intentionnellement dopé

Comme rapporté en début de paragraphe les propriétés conductrices de ce matériau ont pu être mises en évidence. Néanmoins, il semble que la conductivité n'est pas aussi importante que prévue. En effet, de nombreuses études montrent que le Ga_2O_3 en couche mince non dopé est isolant [83, 84]. Une étude bibliographique complète sur les propriétés conductrices est présentée dans le chapitre V. Toutefois, il a été démontré expérimentalement que, certains dopants semblaient favorables à l'activation de la conductivité dans l'oxyde de gallium comme le silicium [85, 86] ou l'étain [87, 88].

Mais celui qui semble être le plus efficace est l'hydrogène qui agit en tant que donneur d'électrons. De plus, il peut facilement s'incorporer au réseau que ce soit en substitution de l'oxygène ou simplement en interstitiel. En fonction de son mode d'incorporation à l'oxyde de gallium l'ion hydrogène n'aura bien entendu pas les mêmes propriétés. Lorsqu'il est situé en interstitiel l'hydrogène est plus proche des atomes de gallium et agit comme un donneur peu profond. L'atome d'hydrogène en position de substitution a par contre une énergie de formation plus faible. L'énergie de dissociation des ions de substitution et d'interstice est faible, de l'ordre de 1,33 eV, ce qui signifie que les ions sont mobiles pour des températures légèrement élevées et qu'ils peuvent être assez facilement enlevés du réseau par des recuits.

Finalement, l'oxygène quant à lui n'a aucun effet sur la conduction, puisque les défauts les plus fréquents sont les vacances d'oxygène qui sont des centres profonds à plus de 1 eV du CBM (Conduction Band Minimum) comme illustré sur la figure 15 [73] dans laquelle la pente représente la densité de charge des défauts, et les ruptures de pente les niveaux de transitions (donneurs profonds ou pas).

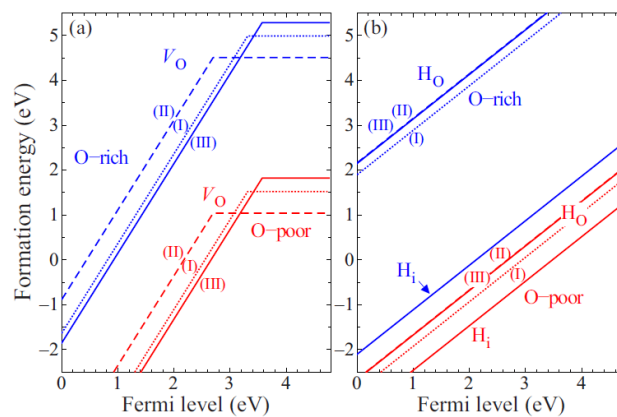


Figure I.15: Energie de formation en fonction du niveau de Fermi (eV) pour la vacance d'oxygène (a) et les impuretés d'hydrogène (b) dans l'oxyde de gallium [73]

3. Traitement plasma et dopage

Une étude bibliographique a donc été réalisée concernant l'influence de divers traitements plasma sur les oxydes et notamment l'oxyde de gallium, comme la modification de la stœchiométrie ou l'implantation d'hydrogène afin de les rendre conducteurs. La plupart des études ont toutefois été réalisées sur l'oxyde de zinc. Ces données résumées dans le tableau 3, tendent à prouver que les propriétés électriques mais aussi optiques peuvent être considérablement impactées par les traitements plasma. Dans une première étude, Bang *et al.* ont essayé deux plasmas radio fréquence (13,56 MHz) différents, le premier composé exclusivement d'argon et le second composé à la fois d'argon et d'hydrogène [89]. La première différence entre les deux traitements apparaît au niveau de l'épaisseur de la couche impactée. Lorsque l'hydrogène est utilisé, l'épaisseur diminue lentement au cours du temps jusqu'à perdre une cinquantaine (soit environ 16 % de l'épaisseur initiale) de nanomètres après 90 minutes de traitement. Ce constat est confirmé par des mesures AFM qui montrent que la rugosité est plus importante après un traitement plasma contenant de l'hydrogène plutôt qu'uniquement de l'argon.

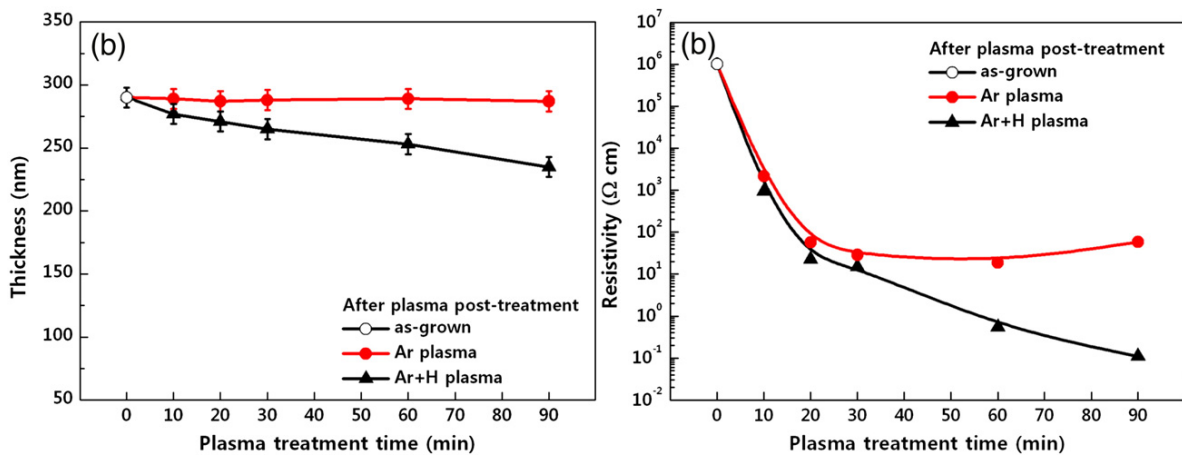


Figure I.16: Variation de l'épaisseur et de la résistivité du ZnO en fonction des deux traitements plasma

Le second enseignement des traitements plasma est que la résistivité diminue quel que soit le type de traitement. Néanmoins, le traitement avec un plasma contenant de l'hydrogène est plus efficace. Une augmentation de la conductivité d'un facteur 10^7 S/cm a ainsi pu être obtenue.

En ce qui concerne les propriétés optiques, la transmission optique de l'oxyde de zinc varie très peu. Un changement de propriété n'est observé qu'après 60 minutes pour un échantillon traité par argon + hydrogène, alors que la valeur du gap n'évolue pratiquement pas (très faible

augmentation). Tout ceci s'effectue sans modifier la structure de la couche, puisqu'aucune modification n'apparaît lors de la DRX en configuration $\theta/2\theta$. Une autre étude rapporte également les résultats de traitements plasma sur du ZnO, mais dans des conditions différentes, ainsi les gaz sont dans ce cas majoritairement composés d'hélium combiné avec soit de l'hydrogène soit de l'oxygène [90]. La variation de constitution du gaz est donc très faible, mais néanmoins suffisante puisque l'absorption est modifiée. De plus les atomes constitutifs du plasma peuvent commander la valeur du gap comme illustré en figure 17.

De plus, les deux processus peuvent s'annuler comme le montre la figure 17, dans laquelle un traitement plasma avec de l'hydrogène est d'abord effectué avant un retour à l'état initial grâce un traitement à l'oxygène. L'opération inverse est également vérifiée.

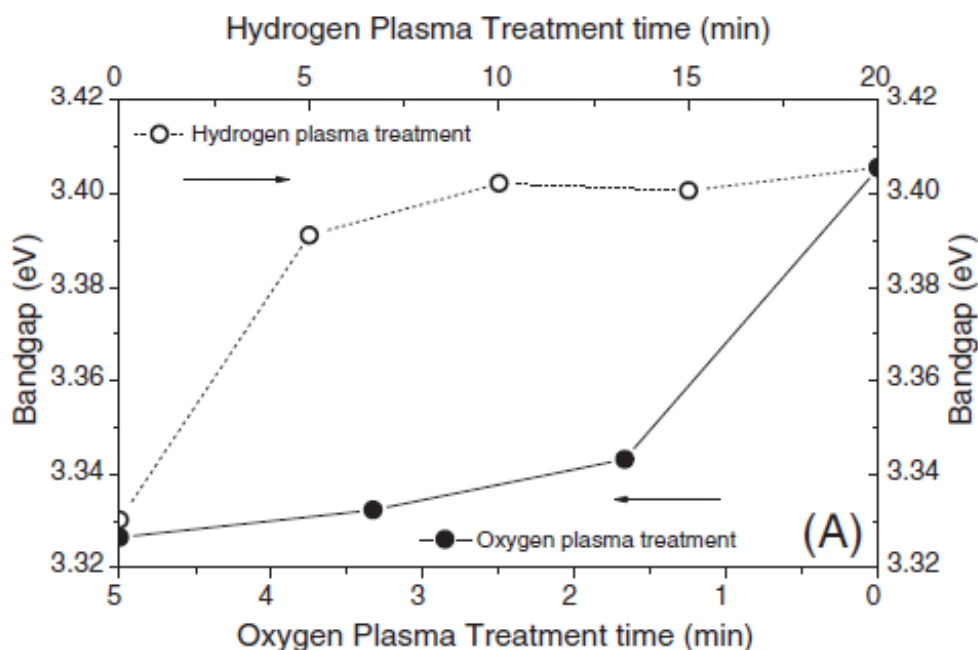


Figure I.17: Evolution de l'énergie de gap en fonction de différents traitements plasma utilisés. Apparition d'un shift vers le rouge lors de l'utilisation d'un plasma d'oxygène et d'un shift vers le bleu utilisation d'un plasma d'hydrogène [90]

Lors des premières expériences réalisées au cours de ce travail, les propriétés de ZnO après traitements plasma ont été étudiées, sans qu'aucune variation significative de conductivité n'ait été observée. Afin de ne pas modifier la morphologie de surface, il avait été choisi d'effectuer un traitement de courte durée. En effet, ces traitements n'ont pas excédé une minute sous une puissance de 100 W. Trois compositions différentes de gaz ont été testées : soit uniquement de l'argon (500 sccm), soit un mélange d'argon et d'oxygène (respectivement 500 et 100 sccm), soit un mélange d'argon et d'hydrogène (respectivement 500 et 100 sccm).

Chapitre I

Après ces traitements, les propriétés électriques n'ont donc pas été modifiées si ce n'est une légère augmentation de la conductivité (de 10 S.cm^{-1} non traité à 23 S.cm^{-1} pour le traité oxygène et 26 S.cm^{-1} pour le traité argon) [87].

Tableau I.3: Modifications de propriétés obtenues après différents traitement plasma sur ZnO et Ga₂O₃

Références	Matériaux	Plasma	Remarques
[92]	ZnO	Deuterium pendant 30 minutes à 200° C (Plasma Therm 720 series) sous 120 Pa à 50 W 13,56 MHz	Augmentation de la densité d'électrons et de défauts profonds
[93]	ZnO	Azote 225W pendant des intervalles de 3 minutes 13,6 MHz	Augmentation de la transmission (500–2500 nm) avec la durée du traitement Modification du gap Diminution de la taille de grains Augmentation de la conductivité
[91]	ZnO	Argon (500 sccm) + azote (100 sccm) ou oxygène (100 sccm) 2,45 GHz et 13,56 MHz, 100 W sous 1000 Pa et 10 Pa pendant 5 et 1 minutes respectivement	Effet sur la photoluminescence, effet non détecté sur la conductivité
[89]	ZnO	Hydrogène, Argon, 100 W sous 66,7 Pa à température ambiante	Modulation de la conductivité
[94]	ZnO:Al	Hydrogène : 40 W 60 minutes Oxygène : 40 w 30 minutes	Augmentation de la mobilité et de la concentration de porteurs, d'où augmentation de la conductivité, Légère variation de gap et de rugosité
[90]	ZnO	O ₂ et H ₂ à 10 sccm avec gaz porteur He de 100 sccm 13,56 MHz et 50 W sous 100 Pa	Ajustement de la valeur du gap
[95]	Ga ₂ O ₃	Oxygène (Plasmalab 80 Plus system) à 50 et 90° C pendant 10, 20; 30 et 50 minutes avant recuit	Apparition de nouveaux plans de la phase β Modification du contact GaAs–Ga ₂ O ₃ (ohmique \Rightarrow redresseur)

La transmission optique dans le visible n'a pas évolué, alors que la photoluminescence a été très influencée par les traitements. D'autres études ont été réalisées sur le ZnO, elles sont répertoriées dans le tableau 3.

En ce qui concerne Ga_2O_3 , des travaux concernant les traitements plasma à l'oxygène sur de l'oxyde de gallium cristallisé en phase β essentiellement (20 % de phase α) ont été rapportés [95]. L'orientation des plans de la phase β est le plan (400), qui est un plan différent de celui utilisé pour notre étude. Kalygina et al. ont effectué un traitement plasma à l'oxygène suivant différentes durées. Des mesures $I(V)$ ont ensuite été réalisées afin de voir l'influence de la durée du traitement (figure 18). La courbe 1 est la courbe initiale sans aucun traitement, l'échantillon est conducteur avec le comportement d'une diode. Les courbes 2 et 3 ont subi un traitement plasma à l'oxygène avec des durées de traitements respectivement de 20 et 50 min. La conductivité a diminué d'une part, et d'autre part il semble que le contact devient de plus en plus redresseur. La courbe 4 est moins intéressante puisque le traitement a duré 20 minutes mais qu'un recuit sous atmosphère d'argon a eu lieu par la suite. Le recuit à l'argon semble diminuer encore la conductivité du matériau.

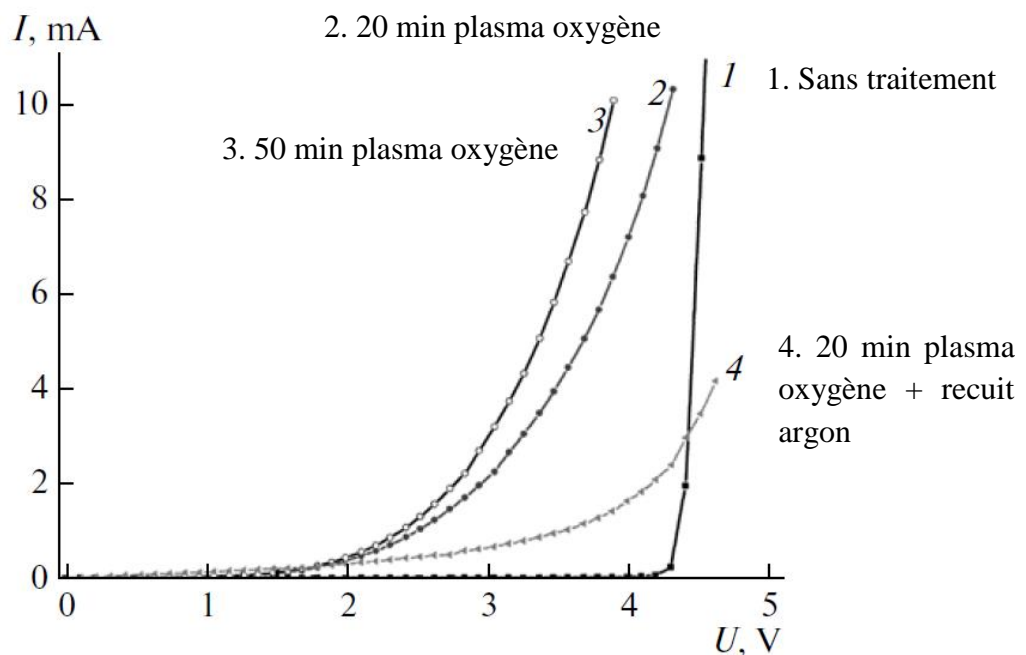


Figure I.18: Effet du traitement plasma d'oxygène sur les courbes $I(V)$ sur le contact Ga_2O_3 -GaAs en fonction de la durée du traitement [95]

En corrélation avec les travaux de Varley [73], l'oxygène serait donc inefficace car les défauts créés seraient trop profonds dans le gap et au contraire diminueraient la conductivité

Chapitre I

d'après les expériences [95]. Les défauts apportés par un traitement à l'hydrogène le seraient beaucoup moins et contribueraient alors à une meilleure conduction.

Globalement, l'épaisseur modifiée par le traitement plasma, tend à diminuer à cause de la gravure produite par les ions fortement énergétiques présents dans les plasmas. Par contre, quelque soient les compositions du plasma, la valeur du gap est impactée par les différents traitements, grâce à l'ajout ou la compensation de défauts. Plus généralement l'hydrogène semble augmenter la conductivité soit par compensation de défauts soit par apport d'électrons.

Conclusion intermédiaire

Afin de savoir si l'exciton du ZnO conserve ces propriétés bosoniques, notamment la neutralité électrique, l'étude porte sur l'application d'un champ électrique afin d'observer son éventuel déplacement à travers la photoluminescence émise par l'exciton.

Pour se faire, une structure de type FET est étudié. La partie principale de la structure proposée est la grille, qui sert de commande au passage du courant de la source au drain. La grille doit posséder deux caractéristiques bien précises. Tout d'abord elle doit être totalement transparente dans les longueurs d'ondes utilisées (3,5 eV pour le laser de pompe, 3,3 eV pour l'émission photonique de l'exciton). Ensuite, elle se divise en deux parties, la supérieure qui doit être conductrice, et la partie inférieure diélectrique ou isolante.

Une liste de matériaux, et uniquement des oxydes, a été présentée, afin de choisir ceux qui remplissent le mieux les contraintes imposées par la grille. L'oxyde de gallium, diélectrique très grand gap, est choisi pour la partie diélectrique. Pour la partie conductrice le MgZnO est le meilleur candidat. Néanmoins, l'idée retenue est de faire croître le diélectrique en oxyde de gallium et de le rendre superficiellement conducteur par dopage et/ou traitement plasma, puisque d'après la littérature il est possible de rendre le Ga_2O_3 conducteur.

Le chapitre suivant décrit toutes les techniques de croissances et de caractérisations utilisées pour connaître les propriétés électriques, optiques et structurales de l'oxyde de gallium croit par technique CVD. La dernière partie décrit le logiciel *Silvaco* utilisé pour les simulations de la structure.

Bibliographie

- [1] “The Feynman lectures on physics”, Propagation in a Lattice Crystal, 1964
- [2] A. H. MacDonald, D. S. Ritchie, “Hydrogenic energy levels in two dimensions at arbitrary magnetic fields”, Phys. Rev. B 33, 8336, 1986
- [3] S. A. Moskalenko, F. T. Tela, Sov. Phys. Solid State 4, 199, 1962
- [4] J. M. Blatt, K. W. Böer, W. Brandt, “Bose–Einstein condensation of excitons”, Phys. Rev. 126, 1962
- [5] R. C. Casella, “A criterion for exciton binding in dense electron–hole systems–applications to line narrowing observed in GaAs”, J. Appl. Phys. 34, 1703, 1963
- [6] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell, “Observation of Bose–Einstein condensation in a dilute atomic vapor”, Science 269, 1995
- [7] W. Ketterle, D. S. Durfee, D. M. Stamper–Kurn, “Making, probing and understanding Bose–Einstein condensates”, Proceedings of the international school of physics Enrico Fermi, 1999
- [8] L. V. Keldysh, A. N. Kozlov, “Collective properties of excitons in semiconductors”, Sov. Phys. JETP. 27, 1968
- [9] K. Kheng, R. T. Cox, Y. Merle d’Aubigné, F. Bassani, K. Srinadayar, S. Tatarenko, “Observation of negatively charged excitons X^- in semiconductor quantum wells”, Phys. Rev. Lett. 71, 1752, 1993
- [10] G. Finkelstein, H. Shtrikman, I. Bar-Joseph, “Optical spectroscopy of a two–dimensional electron gas near the metal–insulator transition”, Phys. Rev. Lett. 74, 976, 1995
- [11] G. Eytan, Y. Yayan, M. Rappaport, H. Shtrikman, I. Bar-Joseph, “Near–field spectroscopy of a gated electron gas: A direct evidence for electron localization”, Phys. Rev. Lett. 81, 1666, 1998

- [12] A. J. Shields, M. Pepper, D. A. Ritchie, M. Y. Simmons, G. A. C. Jones, “Quenching of excitonic optical transitions by excess electrons in GaAs quantum wells”, *Phys. Rev. B* 51, 18049, 1995
- [13] F. Findeis, M. Baier, A. Zrenner, M. Bichler, G. Abstreiter, U. Hohenester, E. Molinari, “Optical excitations of a self-assembled artificial ion”, *Phys. Rev. B* 63, 121309, 2001
- [14] F. Pulizzi, “Imaging the motion of excitonic complexes in semiconductor quantum wells”, thesis, 2003
- [15] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, T. Goto, “High temperature excitonic stimulated from ZnO epitaxial layers”, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1038, 1998
- [16] E. W. Williams, R. A. Chapman, “Temperature dependence of photoluminescence in cadmium doped epitaxial GaAs”, *J. Appl. Phys.* 38, 2547, 1967
- [17] D. F. Blossey, “Wannier exciton in a electric field.” *Phys. Rev. B* 2, 3976, 1970
- [18] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, C. A. Burrus, “Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures”, *Phys. Rev. B* 32, 1043, 1985
- [19] E. E. Mendez, F. Agullo-Rueda, J. M. Hong, “Stark localization in GaAs-GaAlAs superlattices under an electric field”, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1988
- [20] J. A. Brum, G. Bastard, “Electric-field-induced dissociation of exciton in semiconductor quantum wells”, *Phys. Rev. B* 31, 3893, 1985
- [21] Ü. Özgür, Y. I. Alikov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, H. Morkoc, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J. Appl. Phys.* 98, 041301, 2005
- [22] B. K. Mayer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, A. V. Rodina, “Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO”, *Phys/ Stat. Sol. B* 241, 231, 2004
- [23] J. J. Hopfeld, “Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals”, *J. Phys. Chem. Solids* 15, 97, 1960

Chapitre I

- [24] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, D. C. Reynolds, “Exciton spectrum of ZnO”, *Phys. Rev.* 143, 512, 1966
- [25] J. R. Packard, D. A. Campbell, W. C. Tait, ‘Evidence for indirect annihilation of free excitons in II–VI semiconductors lasers”, *J. Appl. Phys.* 38, 5255, 1967
- [26] F. H. Nicoll, “Ultraviolet ZnO laser pumped by an electron beam”, *Appl. Phys. Lett.* 9, 13, 1966
- [27] C. Klingshirn, H. Kalt, M. Umlauff, W. Petri, F. A. Majumder, S. V. Bogdanov, W. Langbein, M. Grün, M. Hetterich, K. P. Geysers, M. Heuken, A. Naumov, H. Stanzl, W. Gebhardt, “Stimulated emission of II–VI epitaxial layers”, *J. Cryst. Growth* 138, 786, 1994
- [28] D. C. Reynolds, C. W. Litton, T. C. Collins, “Zeeman effects in the edge emission and absorption of ZnO”, *Phys. Rev.* 140, A1726, 1965
- [29] J. M. Hvam, “Exciton–exciton interaction and laser emission in high–purity ZnO”, *Solid State Commun.* 12, 95–97, 1973
- [30] L. Wang, N. C. Giles, “Temperature dependence of the free–exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* 94, 973, 2003
- [31] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopstein, G. Canwell, “Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk ZnO”, *J. Appl. Phys.* 93, 3214, 2003
- [32] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, “Optically pumped lasing of ZnO at room temperature”, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2230, 1997
- [33] W. Jander, W. Stamm, “Der innere Aufbau fester anorganischer Verbindungen bei höheren Temperaturen”, *Z. anorg. Chem.* 199, 165, 1931
- [34] F. Stöckmann, “Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd”, *Z. Physik* 127, 563, 1950
- [35] D. J. Bevan, J. P. Shelton, J. S. Anderson, “Properties of some simple oxides and spinels at high temperatures”, *J. Chem. Soc.* 1729, 1948
- [36] E. E. Hahn, “Some electrical properties of zinc oxide semiconductor”, *J. Appl. Phys.* 22, 855, 1951

- [37] H. H. von Baumbach, C. Wagner, “The electrical conductivity of zinc oxide and cadmium oxide”, *Z. physic. Chem.* 22, 199, 1933
- [38] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, “Electrical properties of bulk ZnO”, *Solid State Commun.* 105, 399, 1998
- [39] S. Lee, D. C. Paine, “Identification of the native defect doping mechanism in amorphous indium zinc oxide thin films studied using ultra high pressure oxidation” *Appl. Phys. Lett.* 102, 052101, 2013
- [40] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, “Epitaxially grown AlN and its optical band gap”, *J. Appl. Phys.* 44, 292, 1973
- [41] E. Suzuki, Y. Hayashi, K. Ishii, T. Tsuchiya, “Traps created at the interface between the nitride and the oxide on the nitride by thermal oxidation”, *Appl. Phys. Lett.* 42, 608, 1983
- [42] Y. Ma, T. Yasuda, G. Lucovsky, “Fixed and trapped charges at oxide–nitride–oxide heterostructure interfaces formed by remote plasma enhanced chemical vapor deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11, 1533, 1993
- [43] W. J. Kim, J. H. Leem, M. S. Han, I. W. Park, Y. R. Ryu, T. S. Lee, “Crystalline properties of wide band gap BeZnO films”, *J. Appl. Phys.* 99, 096104, 2006
- [44] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. A. Corman, H. W. White, J. H. Leem, M. S. Han, Y. S. Park, C. J. Youn, W. J. Kim, “Wide–band gap oxide alloy: BeZnO”, *Appl. Phys. Lett.* 88, 052103, 2006
- [45] T. Minamoto, T. Negami, S. Nashiwako, H. Takakura, Y. Hamakawa, “Preparation of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films by radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* 372, 173, 2000
- [46] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, “Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic–phase $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy films”, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1529, 2002
- [47] T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. HOsono, H. Kawazoe, “n–type electrical conduction in transparent thin films of delafossite–type $AgInO_2$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1036, 1998

Chapitre I

- [48] S. Ibuki, H. Yanagi, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, "Preparation of n-type conductive transparent thin films of AgInO_2 : Sn with delafossite-type structure by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.* 88, 3067, 2000
- [49] H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, T. Hase, H. Hosono, H. Kawazoe, "Transparent p- and n-type conductive oxides with delafossite structure", *MRS Spring Meeting 623*, 2000
- [50] S. Sheng, G. Fang, C. Li, S. Xu, X. Zhao, "p-Type transparent conducting oxides", *Phys. Status Solidi A* 203, 1891–1900, 2006
- [51] N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Mizoguchi, t. Hashimoto, H. Kawazoe, "New oxide phase with wide band gap and high electroconductivity MgIn_2O_4 ", *Appl. Phys. Lett.* 61, 1954, 1992
- [52] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, "Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides", *J. Appl. Phys.* 93, 1, 2003
- [53] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, C. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, C. F. McConville, "Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 ", *Phys. Rev. B* 79, 205211, 2009
- [54] H. Odaka, S. Iwata, N. Taga, S. Ohnishi, Y. Kaneta, Y. Shigesato, "Study on electronic structure and optoelectronic properties of indium oxide by first-principles calculations", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 5551–5554, 1997
- [55] Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata, "Electronic structures and optical properties of ZnO , SnO_2 and In_2O_3 ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 3453–3458, 1999
- [56] T. L. Barr, Y. L. Liu, "An x-ray photoelectron spectroscopy study of the valence band structure of indium oxides", *J. Phys. Chem. Solids.* 50, 657–664, 1989
- [57] M. Orita, H. Sakai, M. Takeuchi, Y. Yamaguchi, T. Fujimoto, N. Fukumoto, T. Kojima, "X-ray photoelectron and bremsstrahlung isochromat spectra of ITO thin film", *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* 17, 440, 1996

- [58] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, “Gallium oxide (Ga_2O_3) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal- Ga_2O_3 (010) substrates”, *Appl. Phys. Lett* 100, 013504, 2012
- [59] H. H. Tippins, “optical absorption and photoconductivity in the band edge of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ”, *Phys. Rev.* 140, A316, 1965
- [60] K. Ellmer, R. Mientus, “Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide”, *Thin Solid Films* 516, 4620, 2008
- [61] A. Walsh, J. L. F. DaSilva, S. H. Wei, C. Korber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell, “Nature of the bandgap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* 100, 167402, 2008
- [62] Y. Shigesato, D. C. Paine, “Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide”, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1268, 1993
- [63] R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo, D. Lane, “Optical design and fabrication of fully sputtered CdTe/CdS solar cells”, *Phys. Conf. Ser.* 286, 012038, 2011
- [64] Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, “Optical properties of sputter deposited ZnO:Al thin films” *J. Appl. Phys.* 64, 5117, 1988
- [65] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, “Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, L781–L784, 1985
- [66] R. J. Moerland, J. P. Hoogenboom, “Subnanometer-accuracy optical distance ruler based on fluorescence quenching by transparent conductors”, *Optica* 3, 112, 2016
- [67] H. Kim, C. Gilmore, A. Pique, J. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. Kafafi, D. Chrisey, “Electrical, optical and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices”, *J. Appl. Phys.* 86, 6451–6461, 1999
- [68] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, “Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties”, *J. Appl. Phys.* 83, 2631, 1998

Chapitre I

- [69] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, “All oxide transparent MISFET using high- k dielectrics gates”, *Microelectron. Eng.* 72, 294, 2004
- [70] R. Martins, P. Barquinha, A. Pimentel, L. Pereira, E. Fortunato, “Transport in high mobility amorphous wide band gap indium zinc oxide films”, *Phys. Stat. Solidi A* 202, 95, 2005
- [71] N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, “Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films”, *Thin Solid Films* 496, 99–103, 2006
- [72] B. J. Baliga, “Semiconductors for high-voltage, vertical channel FET’s”, *J. Appl. Phys.* 53, 1759-1764, 1982
- [73] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, C. G. Van de Walle, “Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃”, *Appl. Phys. Lett.* 97, 142106, 2010
- [74] H. Peelaers, C. Van de Walle, “Brillouin zone and band structure of β -Ga₂O₃”, *Phys. Status Solidi B*, 1-5, 2015
- [75] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, Y. Itoh, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda, “Polarized Raman spectra in β -Ga₂O₃ single crystals”, *J. Cryst. Growth* 401, 330–333, 2014
- [76] T. Harwig, F. Kellendonk, S. Slappendel, “The ultraviolet luminescence of β -galliumsesquioxide”, *J. Phys. Chem. Solids* 39, 675, 1978
- [77] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, “Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* 71, 933, 1997
- [78] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, S. Nakagomi, “Sol-gel prepared β -Ga₂O₃ thin films for ultraviolet photodetectors”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 031912, 2007
- [79] S. Ghose, M. S. Rahman, J. S. Rojas-Ramirez, M. Caro, R. Droopad, A. Arias, N. Nedev, “Structural and optical properties of β -Ga₂O₃ thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 34, 02L109, 2016
- [80] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, K. Aoki, “Excitation and photoluminescence of pure and Si-doped β -Ga₂O₃ single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* 92, 201914, 2008

- [81] Y. Liu, X. Xia, H. Liang, H. Zhang, J. Bien, Y. Liu, R. Shen, Y. Luo, G. Du, “Improvement of crystal quality and UV transparence of dielectric Ga₂O₃ thin films via thermal annealing in N₂ atmosphere”, *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.* 23, 542, 2012
- [82] E. J. Rubio, C. V. Ramana, “Tungsten–incorporation induced red–shift ion the bandgap of gallium oxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 191913, 2013
- [83] M. Fleischer, L. Höllbauer, E. Born, H. Meixner, “Evidence for a phase transition of β–gallium oxide at very low oxygen pressure”, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 2121, 1997
- [84] M. Bartic, C. I. Baban, H. Suzuki, M. Ogita, M. Isai, “β–gallium oxide as oxygen gas sensors at a high temperature”, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 2879, 2007
- [85] D. Gogova, G. Wagner, M. Baldini, M. Schmidbauer, K. Irmscher, R. Schewski, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Fornani, “Structural properties of Si-doped β-Ga₂O₃ layers grown by MOVPE”, *J. Cryst. Growth* 401, 6658–669, 2014
- [86] S. Muller, H. von Wenckstern, D. Splith, F. Schmidt, M. Grundmann, “Control of the conductivity of Si-doped β-Ga₂O₃ thin films via growth temperature and pressure” *Phys. Status Solidi A.* 211, 34–39, 2014
- [87] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, “Deep-ultraviolet transparent conductive-Ga₂O₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 77, 4166, 2000
- [88] N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, “Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped Ga₂O₃ single crystal”, *Phys. Stat. Sol.* 4, 2310–2313, 2007
- [89] J.-H. Bang, H.-S. Uhm, W. Kim, J.-S. Park, “Effects of additive gases and plasma post-treatment on electrical properties and optical transmittance of ZnO thin films”, *Thin Solid Films*, 519, 1568–1572, 2010
- [90] J.-W. Peng, P.-C. Liu, S. Lee, “Reversible band gap tuning of metal oxide films using hydrogen and oxygen plasmas”, *Thin Solid Films*, 513, 81–87, 2013
- [91] S. Margueron, S. Ropers, A. Maertens, O. Legrani, F. Genty, A. Bartasyte, T. Belmonte, “effect of microwave remote plasma and radiofrequency plasma on the photoluminescence of (0001)epitaxial ZnO films”, *Mater. Chem. Phys.* 147, 623–628, 2014

[92] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, K. Ip, M. E. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, B. Luo, F. Ren, J. M. Zavada, “Hydrogen plasma treatments effects on electrical and optical properties of n-ZnO”, *J. Appl. Phys.* 94, 400, 2003

[93] S. H. Mohamed, A. M. Abd El-Rahman, A. M. Salem, L. Pichon, F. M. El-Hossary, “Effect of rf plasma nitriding time on electrical and optical properties of ZnO thin films”, *J. Phys. Chem. Solids* 67, 2351–2357, 2006

[94] G. J. Jiang, J. G. Lu, Y. L. Yuan, L. W. Sun, X. Wang, Z. Wen, Z. Z. Ye, D. Xiao, H. Z. Ge, Y. Zhao, “Tailoring the morphology, optical and electrical properties of DC-sputtered ZnO:Al films by post thermal and plasma treatments”, *Mater. Lett.* 106, 125–128, 2013

[95] V. M. Kalygina, A. N. Zarubin, Ye. P. Nayden, V. A. Novikov, Yu. S. Petrova, O. P. Tolbanov, A. V. Tyazhev, T. M. Yaskevich, “The effect of annealing on the properties of Ga₂O₃ anodic films”, ISSN 1063-7826, *Semiconductors* 46, 267–273, 2012

Figures

Figure I.1: Représentation du passage d'un réseau d'atomes ordonnés à un réseau d'excitons générés par illumination	9
Figure I.2: Dispositif expérimental imaginé pour imager la variation de position des excitons [14]	11
Figure I.3: Illustration schématique de la structure utilisée pour étudier les propriétés de transports dans GaAs.....	11
Figure I.4: Structure de bande du ZnO hexagonal, la bande de valence étant divisé en trois sous bande [22].....	13
Figure I.5: Spectre de photoluminescence dans la gamme excitonique [22]	14
Figure I.6: Spectre de photoluminescence du ZnO pour différentes intensités d'excitation [15]	16
Figure I.7: Evolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température [36]	17
Figure I.8: Dépendance en température de la densité de porteurs n d'un semi-conducteur	18
Figure I.9: Mobilité en fonction de la concentration de porteur dans l'IZO amorphe. HPO pour High Pressure Oxygen [39]	19
Figure I.10: Evolution de l'énergie de gap en fonction du at. % Be dans le ZnO [44]	21
Figure I.11: Tableau de propriétés de différents oxydes [52]	21
Figure I.12: Energie du gap en fonction de la tension de claquage des principaux semi-conducteurs [58].....	22
Figure I.13: Evolution de la limite théorique de la résistance en fonction de la tension de claquage.....	24
Figure I.14: Structure de bandes du Ga ₂ O ₃ dans la zone de Brillouin [74].....	25
Figure I.15: Energie de formation en fonction du niveau de Fermi (eV) pour la vacance d'oxygène (a) et les impuretés d'hydrogène (b) dans l'oxyde de gallium [73]	27
Figure I.16: Variation de l'épaisseur et de la résistivité du ZnO en fonction des deux traitements plasma.....	28
Figure I.17: Evolution de l'énergie de gap en fonction de différents traitements plasma utilisés. Apparition d'un shift vers le rouge lors de l'utilisation d'un plasma d'oxygène et d'un shift vers le bleu utilisation d'un plasma d'hydrogène [90]	29
Figure I.18: Effet du traitement plasma d'oxygène sur les courbes I(V) sur le contact Ga ₂ O ₃ -GaAs en fonction de la durée du traitement [95]	31

Tableaux

Tableau I.1: Propriétés des principaux semi-conducteurs.....	23
Tableau I.2: Propriétés d'absorption du Ga ₂ O ₃ en fonction de la non-stichométrie et des conditions d'élaboration.....	26
Tableau I.3: Modifications de propriétés obtenues après différents traitement plasma sur ZnO et Ga ₂ O ₃	30

CHAPITRE II
METHODES

Chapitre II : Méthodes

1. Techniques d'élaboration.....	48
A. Techniques CVD: spray pyrolysis et hot wire.....	48
B. Dépôt des électrodes.....	50
C. Traitement plasma.....	50
2. Mesures électriques.....	51
A. Mesures de résistivité.....	51
B. Mesures par effet Hall.....	53
3. Mesures optiques.....	55
A. Mesures de transmission et de réflexion.....	55
B. Détermination de la valeur du gap.....	57
C. Photoluminescence.....	57
4. Analyse chimique.....	58
A. Spectroscopie d'énergie dispersive (EDX).....	58
B. Spectroscopie de masse d'ion secondaire (SIMS).....	59
5. Analyse structurale.....	60
A. Diffraction des Rayons X (XRD).....	60
B. Figure de pôles et détecturation.....	61
C. Microscope électronique en transmission (TEM) et microscope électronique à balayage en transmission (STEM).....	63
D. Microscopie à force atomique (AFM).....	64
E. Spectroscopie Raman.....	65
6. Simulation de device.....	66
A. Silvaco.....	66
B. Script de simulation.....	68
Bibliographie.....	73
Figures.....	75

II. Méthodes

1. Techniques d'élaboration

A. Techniques CVD: spray pyrolysis et hot wire

Deux séries d'échantillons, utilisées dans ce travail et étudiées dans les chapitres IV et V, ont été déposées par deux techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) différentes. La première a été réalisée par la technique « spray pyrolysis » [1, 2]. Cette technique consiste à déposer les éléments souhaités sous forme de vapeur sur un substrat chauffé. Les éléments sont initialement mélangés en solution, vaporisés et emmenés via un gaz porteur, puis atomisés au-dessus du substrat chauffé (figure 1, [3]).

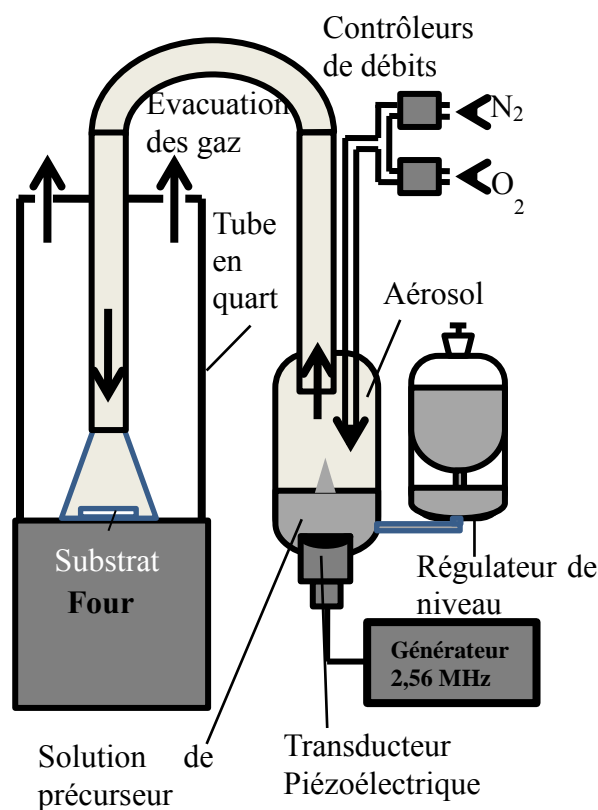


Figure II.1: Illustration schématique de la technique « spray pyrolysis » utilisée

Dans notre cas, la vaporisation se fait grâce à un générateur ultrasonique de 850 kHz (100 W) couplé à un transducteur piézoélectrique (850 kHz), le substrat est chauffé à 600°C. La distance entre l'arrivée de l'aérosol et le substrat est fixée à environ 30 mm, ce qui avait pour but de chauffer uniformément le substrat. Le précurseur utilisé pour déposer le gallium est l'acétylacétonate de gallium ($\text{Ga}(\text{AcAc})_3$). Pour les dopants, les précurseurs utilisés sont

$\text{Zn}(\text{thd})_2$, $\text{Mg}(\text{thd})_2$, $\text{Ti}(\text{thd})_2(\text{OiPr})_2$ et $\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{AcAc})_2$. (avec AcAc : acetylacetonate, thd : 2,2,6,6-tetraméthyle-3,5-heptanedionate, OiPr : iso-propoxide et n-Bu :n-butyle).

La seconde série de dépôts a été effectuée par la technique CVD par injection pulsée avec assistance par filament chaud : « hot wire pulsed injection CVD » (HW-Pi-MO-CVD) [4]. Cette seconde technique a été utilisée afin d'obtenir une meilleure cristallinité des couches car elle est effectuée sous vide et avec une température de substrat de 450°C (figure 2, [5]. Initialement elle était utilisée pour déposer du silicium hydrogéné amorphe de haute qualité pour de basses températures de substrat [6, 7], puis a été étendue à des dépôts de silicium polycristallin [8, 9, 10]. Le principe consiste à décomposer des gaz contenant les éléments formant la couche, à l'aide d'une surface suffisamment chauffée. Ces surfaces sont le plus souvent des filaments (typiquement tungstène ou tantale). Le substrat, ne nécessitant aucune précaution particulière, doit simplement se trouver sur la trajectoire empruntée par les gaz [11]. Dans notre cas le substrat est chauffé et le filament remplacé par un fil de nichrome.

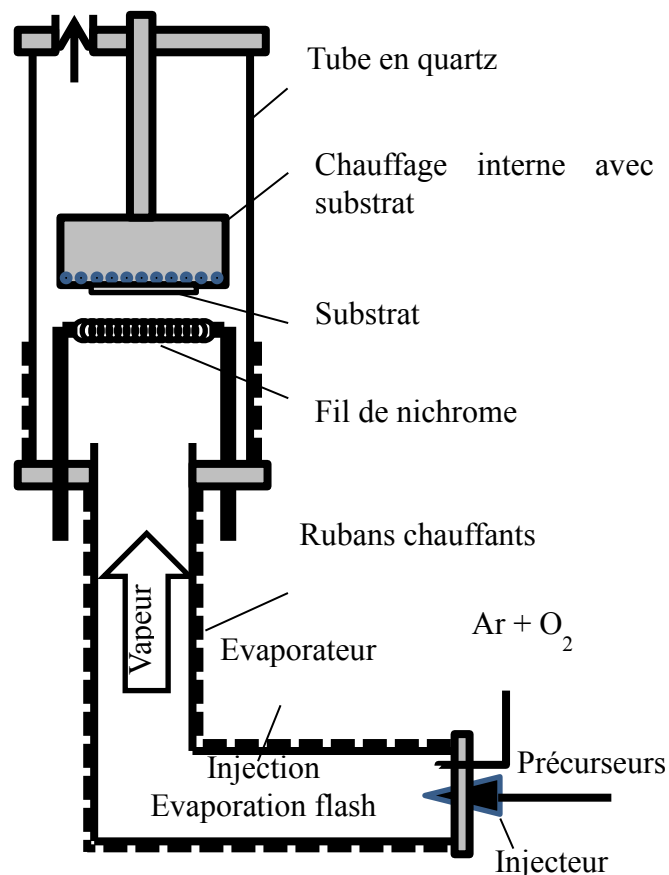


Figure II.2: Illustration schématique de la technique hot wire CVD utilisée [5]

B. Dépôt des électrodes

Le dépôt des électrodes métalliques s'est effectué par évaporation thermique. Un courant très intense circule autour d'un creuset contenant le métal à déposer. Le vide secondaire et la température sont optimisés pour que le dépôt s'effectue à une vitesse lente et contrôlée. L'épaisseur déposée est mesurée par une balance à quartz. Dans ce cas, le substrat n'est pas chauffé, il condense le dépôt qui est de qualité suffisante pour nos applications.

Ce bâti d'évaporation a permis le dépôt d'électrodes de titane d'une dizaine de nanomètres puis d'or d'une centaine de nanomètres pour effectuer des mesures 2 pointes, ou pour déposer 4 contacts en configuration Van der Pauw (situés au coins des échantillons) pour les mesures par effet Hall.

C. Traitement plasma

Les traitements plasma ont été réalisés à l'intérieur d'un tube en quartz dont l'une des extrémités est directement reliée à une pompe à vide. C'est par l'autre extrémité que sont introduits les gaz dont le flux est commandé par des débitmètres. Une bobine de fil de cuivre entourée de 5 spires occupe le centre du tube et est reliée au générateur de fréquence de 13,56 MHz. L'échantillon est positionné dans le tube, en fonction de sa position par rapport à la vitesse du flux et du temps de recombinaison des charges, il peut rencontrer différents types de plasmas. L'ensemble du montage est représenté sur la figure 3.

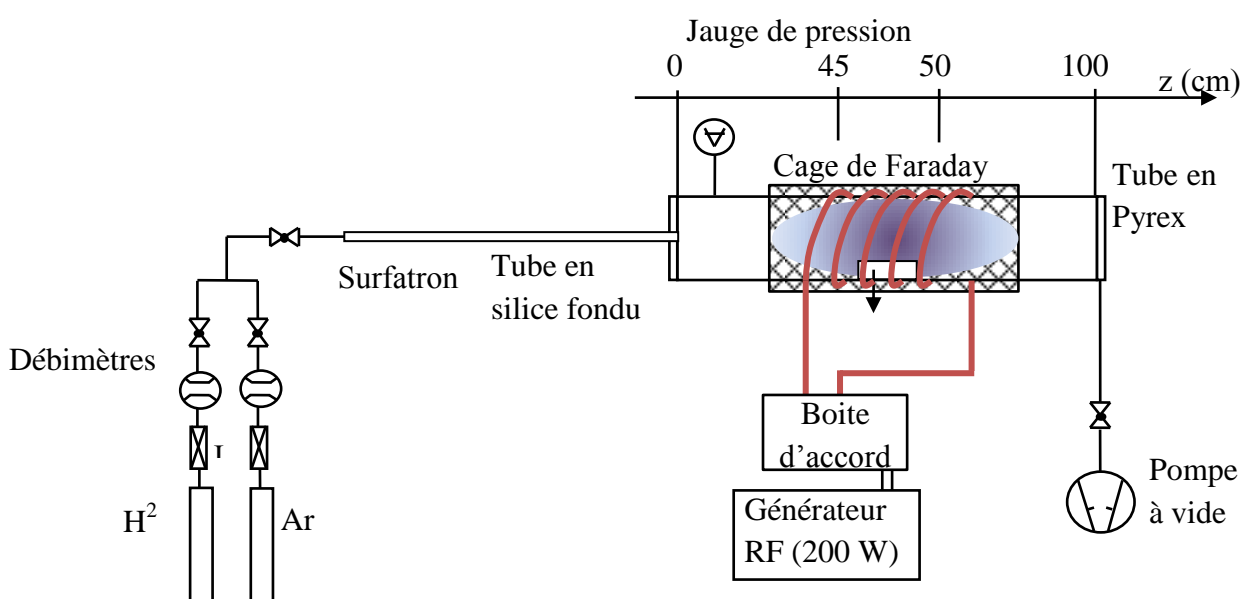


Figure II.3: Représentation schématique du montage expérimental du traitement plasma (Institut Jean Lamour)

2. Mesures électriques

A. Mesures de résistivité

Les mesures de résistivités ont été effectuées à l'aide d'un montage 4 pointes. Les pointes, montées sur un cryostat, ont été choisies en tungstène afin de ne pas subir de modification lors de l'augmentation ou de la descente en température. Elles ont une épaisseur de 0,5 mm. Le cryostat est un DE 204 PF commercialisé par *Advanced Research Scientific*. Il est muni d'une pompe à vide TPS-compact de marque *Varian*, composée d'une pompe primaire et d'une pompe turbo moléculaire permettant d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar. La température du cryostat est maintenue par un fil chauffant positionné sur le doigt froid et piloté par un capteur de température à base de Chromel® et de thermocouples d'or (9700 de *Scientific Instruments*). Le système fonctionne à l'hélium en cycle fermé grâce à un compresseur (modèle 4HW). Les mesures électriques hautes températures ont été réalisées dans un micro four Linkam LTS 420 entre 50 et 300°C (~320 et 570 K).

Les mesures 4 pointes ont été effectuées grâce à un générateur deux ports courant et tension de type *Keithley 2602*. La méthode des 4 pointes consiste à aligner des pointes également espacées sur l'échantillon à mesurer. Un courant est envoyé dans les pointes situées aux extrémités, et la différence de potentiel est mesurée sur les deux autres pointes situées au centre. Deux cas sont à distinguer, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Soit la distance entre les pointes est très grande devant l'épaisseur de l'échantillon, soit au contraire elle est très faible.

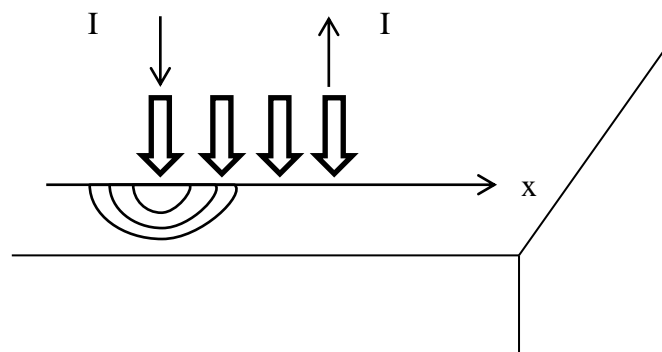


Figure II.4: Représentation de mesures 4 pointes pour échantillon épais

Dans le cas d'un échantillon très épais, les équipotentielles sont considérées comme des demi-sphères. La résistance mesurée entre les pointes centrales est alors calculée en intégrant

Chapitre II

des résistances infinitésimales comprises dans le quart de la couronne de sphère comprise entre la 2^{nde} et la 1^{ère} pointe comme illustré sur la figure 4.

Le calcul de l'intégrale de la résistance s'effectue de la façon suivante :

$$dR = \rho \frac{dx}{\frac{4\pi x^2}{4}} = \rho \frac{dx}{\pi x^2}$$

En intégrant cette équation, la résistance est:

$$R = \int_S^{2S} \rho \frac{dx}{\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi S} = \frac{V}{I}$$

Dans le cas où l'échantillon est très mince devant la distance entre les pointes, cas illustré par la figure 2, les équipotentielles sont des cylindres, de ce fait, la résistance est calculée cette fois-ci en intégrant des résistances infinitésimales comprises dans une demi-couronne cylindrique entre la 2^{nde} et la 1^{ère} pointe.

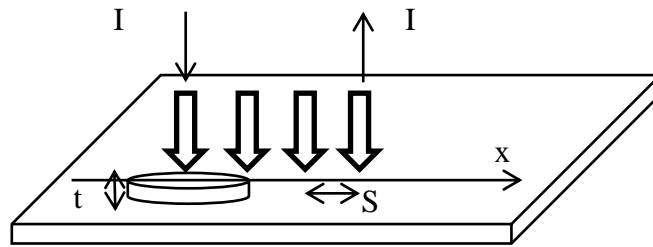


Figure II.5: Représentation de mesures 4 pointes pour échantillon fin

De la même façon que précédemment, l'intégrale de la résistance est:

$$dR = \rho \frac{dx}{\frac{2\pi x t}{2}} = \rho \frac{dx}{\pi x t}$$

En intégrant cette équation, la résistance est:

$$R = \int_S^{2S} \rho \frac{dx}{\pi x t} = \frac{\ln 2 \rho}{\pi t} = \frac{V}{I}$$

Etant données, l'épaisseur des pointes et le peu de place disponible au bout du doigt froid du cryostat, un dispositif de petite taille a dû être réalisé pour soutenir les pointes lors des mesures. Il était nécessaire de pouvoir aligner les pointes quel que soit le matériau à mesurer, et quelle que soit son épaisseur (en prenant en compte que l'échantillon n'est pas forcément plat et lisse). Pour cela un porte échantillon a été réalisé, il est représenté sur la figure 6. La

distance entre les pointes a été choisie suffisamment grande (~ 2 mm) afin d'être certain de savoir dans quels cas cités précédemment les mesures se situent. Les dimensions de l'échantillon ne peuvent pas excéder 5 cm de largeur et de longueur, et au maximum 8 cm de hauteur. Le support sous l'échantillon ne peut pas être métallique sous peine de perturber les mesures.

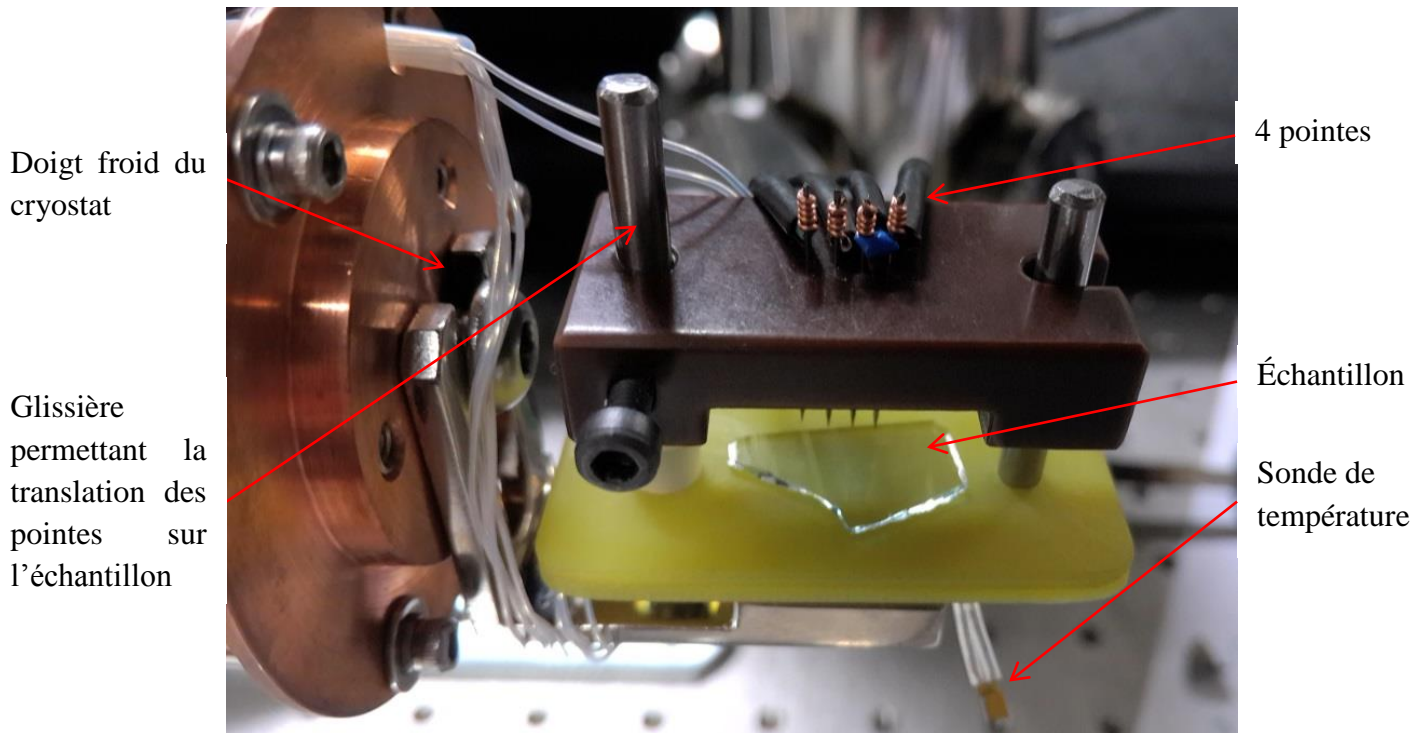


Figure II.6: Photographie du porte-échantillon placé dans le cryostat

B. Mesures par effet Hall

Les mesures électriques par effet Hall ont comme avantage de donner directement la résistivité du matériau, la concentration des porteurs de charges, ainsi que le signe des charges des porteurs majoritaires (trous ou électrons). Pour ce faire, les 4 coins de l'échantillon sont reliés à une plaquette par un contact électrique (ohmique). Cette plaquette possède plusieurs configurations de câblage qui peuvent être modifiées pour des mesures en configuration Van der Pauw par exemple. Pour les mesures par effet Hall, un aimant de 0,55 T est utilisé et de l'azote liquide pour les mesures à basses températures (77 K).

Le théorème de Van der Pauw permet de calculer une résistance carrée R_S (en Ω ou $\Omega/\text{surface}$). La résistivité est alors calculée en multipliant R_S par l'épaisseur de l'échantillon. Pour obtenir R_S , le théorème de Van der Pauw donne :

Chapitre II

$$e^{-\pi \frac{R_A}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_B}{R_S}} = 1$$

En respectant bien la symétrie des contacts aux 4 coins de l'échantillon, R_S est obtenue à partir de R_A et R_B :

$$R_S \approx \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} \approx 4,53 \frac{R_A + R_B}{2}$$

R_A et R_B sont définies comme les résistances calculées entre la tension entre deux coins et le courant mesuré entre les deux autres coins comme illustré sur la figure 7.

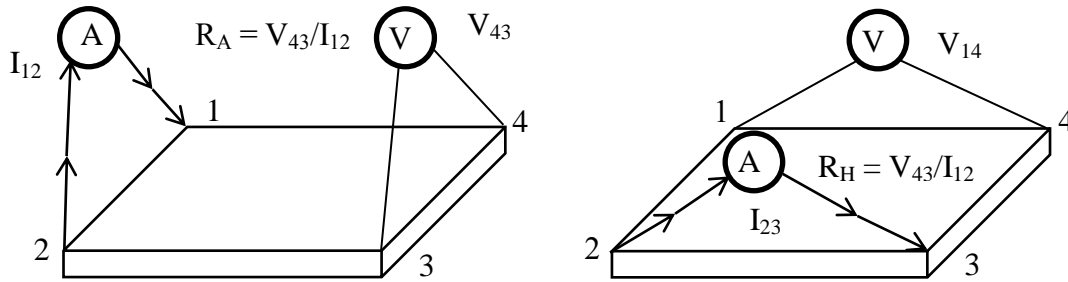


Figure II.7: Représentations illustrant le calcul des résistances R_A et R_B

Ces deux résistances se calculent à la suite de nombreuses mesures, il convient de mesurer la résistance en chaque coin. R_A et R_B seront alors les moyennes arithmétiques de ces résistances.

Si le matériau est traversé par un courant qui est perpendiculaire au champ magnétique B appliqué, une force de Lorentz apparaît.

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Avec q la charge élémentaire, \vec{E} le champ électrique, \vec{v} le champ de vitesse des porteur.

En absence de champ électrique \vec{E} , cette force ne dépend plus que du champ magnétique et de la vitesse des porteurs. Les électrons, subissant cette force, se retrouvent alors tous du même côté du matériau, comme l'illustre la figure 8. Ce côté est alors très concentré en charges négatives alors que l'autre en est dépourvu, ce qui induit un champ électrique et une tension, respectivement appelés E_H et V_H . Un équilibre s'effectue alors entre la force de Lorentz et la force de Coulomb exercée par E_H .

Le signe de la tension de Hall V_H informe sur le type de conduction, elle est définie comme

$$V_H = \frac{1}{qn_s} \frac{IB}{t}$$

avec t l'épaisseur et n_s la concentration de porteurs majoritaires.

La concentration de porteurs étant définie comme suit :

$$n_s = \frac{IB}{q|V_H|}$$

La mobilité des porteurs peut finalement se calculer par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{qn_s R_s}$$

Avec μ la mobilité des porteurs majoritaires

R_s la résistance carrée de l'échantillon

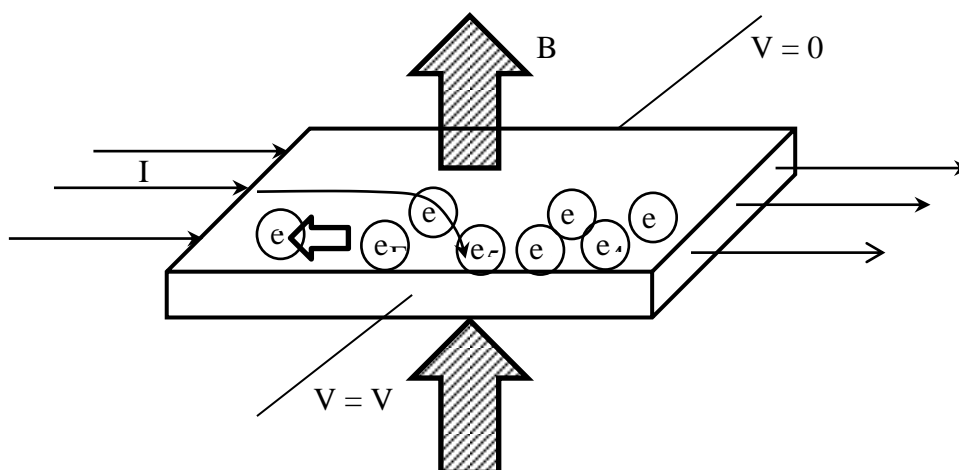


Figure II.8: Schéma de principe de l'effet Hall

3. Mesures optiques

A. Mesures de transmission et de réflexion

Les mesures de transmission et de réflexion ont été réalisées à l'aide d'un FTIR (Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier). L'appareil utilisé ici est un Vertex 80v de marque *Bruker*. Dans l'appareil utilisé, trois détecteurs sont disponibles, le détecteur au GaP pour l'UV, le détecteur au silicium pour l'UV-Visible et la DLaTGS (L-alanine dopé sulfate de triglycine) pour l'IR, ainsi que deux séparatrices, une formée de KBr utilisable pour les grandes longueurs d'onde (MIR) l'autre formée par du CaF₂ utilisée pour les plus courtes

Chapitre II

longueurs d'ondes (visibles et UV). Les mesures ont donc pu être effectuées entre 222 nm (même si la limite du détecteur est atteinte vers 250 nm) et 600 nm.

Le principe de fonctionnement du FTIR repose sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Dans cet interféromètre, une séparatrice semi-transparente divise le faisceau incident de la source lumineuse en deux faisceaux, le premier réfléchi vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile perpendiculaire au premier. Le miroir mobile se déplace de façon constante, ce qui induit une différence de marche entre les deux faisceaux issus de la séparatrice. Ces deux faisceaux se recombinaient ensuite sur la séparatrice créant ainsi des interférences (trajet optique représenté en orange sur la figure 9.a.). Ces interférences seront constructives lorsque la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde.

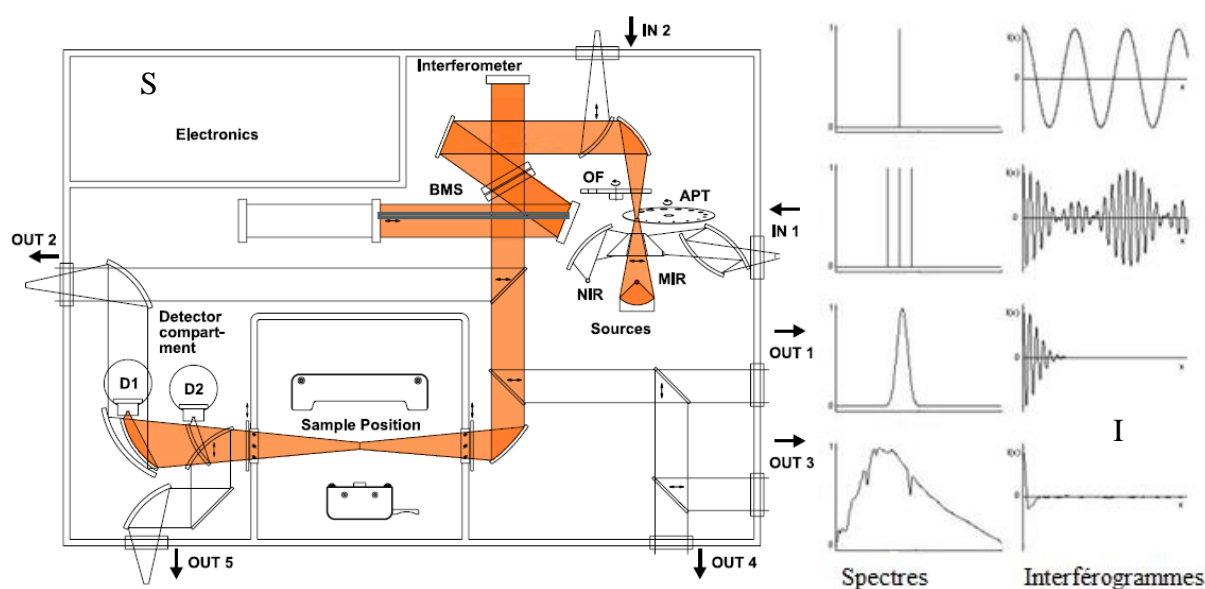


Figure II.9: Représentation schématique de l'intérieur du FTIR (a) et spectres obtenus après Transformée de Fourier en fonction de l'interférogramme obtenu (b)

L'ensemble de ces interférences produit un interférogramme. Le faisceau produit par l'interféromètre est ensuite dirigé vers l'échantillon dans lequel des absorptions se produisent, et finalement rencontre le détecteur pour le transformer en signal électrique. Le détecteur comprend ce signal sous forme d'une intensité en fonction du déplacement du miroir mobile. Cet interférogramme est ensuite transformé en intensité du signal en fonction de la fréquence (ou longueur d'onde) par l'intermédiaire de la transformée de Fourier, ce qui est illustré par la figure 9.b.

Pour l'obtention de spectres, le procédé expérimental se déroule en deux phases, Il est tout d'abord nécessaire de réaliser un interférogramme de référence, sans l'échantillon, puis dans

un second temps avec l'échantillon afin d'enlever l'absorption éventuelle du substrat. Un rapport d'intensité est effectué entre la référence et la mesure pour obtenir le spectre.

B. Détermination de la valeur du gap

Pour déterminer les valeurs du gap, Il est nécessaire de tracer le produit $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de l'énergie en eV. Pour obtenir l'absorption (α), les mesures précédentes de transmission (t) et de réflexion (r) sont nécessaires. En effet, ce qui n'est ni transmis ni réfléchi par un matériau, est alors absorbé par celui-ci [12].

$$\alpha = 1 - t - r$$

Il faut ensuite transformer le nombre d'onde donné lors des mesures de transmission et de réflexion en énergie en eV. La valeur du gap est ensuite définie comme la valeur pour $(h\nu\alpha)^2 = 0$ de la tangente tracée au niveau de la décroissance de l'absorption mesurée. L'intérêt de tracer l'énergie en eV est la lecture rapide de la valeur du gap dans cette même unité.

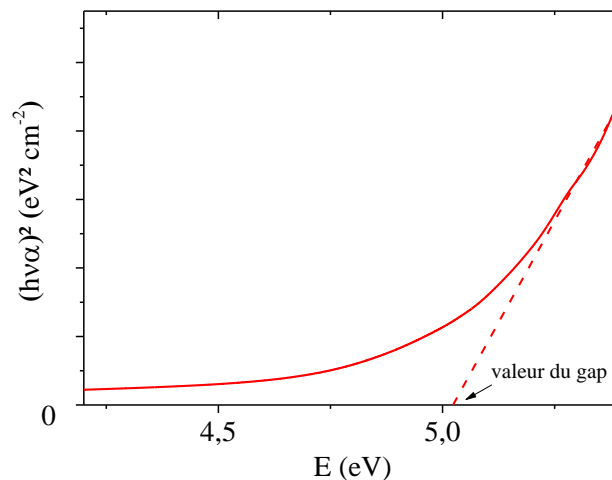


Figure II.10: Exemple de mesure de la valeur du gap à partir d'une courbe d'absorption

C. Photoluminescence

La photoluminescence a été mesurée en microspectroscopie confocale sur un spectromètre de type Aramis commercialisé par la société *Horiba Jobin-Yvon* et équipé d'une source laser He-Cd à 325 nm. Cet appareil permet d'enregistrer l'émission radiative des photons excités au-dessus du gap du ZnO suite à différents transferts d'énergie. Trois types sont à distinguer, la photoluminescence du gap, celle issue de l'émission excitonique et la luminescence des niveaux de défauts (centres actifs) à l'intérieur du gap.

4. Analyse chimique

A. Spectroscopie d'énergie dispersive (EDX)

La spectroscopie x par dispersion d'énergie est basée sur l'interaction entre les rayons X émis par une source et la matière analysée. Les couches énergétiques d'un atome sont déterminées par le nombre quantique n , ainsi pour $n = 1$, la couche est appelée K, pour $n = 2$, elle est appelée L, pour $n = 3$ elle est appelé M etc. Les couches sont ensuite elles-mêmes divisées en sous couches, ainsi il existe 3 sous couches de L (L1, L2, L3), 5 pour la couche M et ainsi de suite, comme illustré sur la figure 11.

Ainsi, avec le principe d'exclusion de Pauli stipulant que deux électrons ne peuvent être dans le même état (via les nombres quantiques), la couche K ne peut avoir que deux électrons (spin positif et négatif), la couche L peut en contenir 8, la M 18 etc. Les rayons X caractéristiques sont le résultat de transitions électroniques entre chaque orbite qui sont normalement remplies. Mais si un électron d'une de ses couches se déplace, suite à une excitation extérieure, en créant une lacune, un électron d'une couche supérieure peut alors se déplacer et combler le vide laissé.

Ainsi, lors de la mesure, un indice va indiquer de quelle couche vient l'électron de remplacement, s'il vient de la couche immédiatement supérieure (α) ou bien des couches suivantes ($\beta\dots$). Un second indice, chiffré, va identifier les raies les plus intenses. Par exemple la raie la plus intense est $K_{\alpha 1}$ devant $K_{\alpha 2}$ comme illustré par le diagramme d'énergie en figure 11.

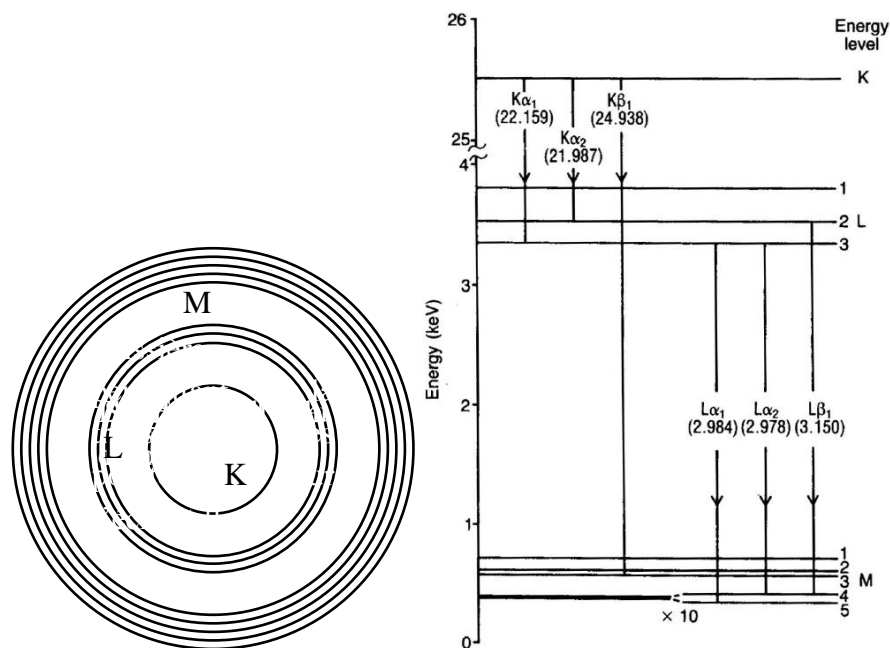


Figure II.11: Représentation schématique des orbitales d'un atome en couches et sous couches et diagramme d'énergie de l'argent représentant les différentes transitions possibles avec leurs énergies caractéristiques

Cette technique permet d'identifier tous les numéros atomiques du béryllium ($Z = 4$) à l'uranium ($Z = 92$). L'EDX utilisé dans cette thèse est associé au TEM décrit dans la partie 5.C. de ce chapitre.

B. Spectroscopie de masse d'ion secondaire (SIMS)

La spectroscopie de masse à ionisation secondaire est une technique destructive qui permet de connaître la composition d'un échantillon en profondeur. Lorsque l'échantillon est bombardé par un faisceau ionique, la matière de celui-ci va être arrachée. Les ions alors pulvérisés de la surface sont accélérés jusqu'à un spectromètre de masse qui permet l'identification de chaque atome. Cette méthode est capable de détecter des impuretés présentes en surface d'une concentration inférieure au ppm, et dans les massifs des concentrations aux alentours du ppb, ce qui en fait l'instrument le plus performant dans la détection. Ceci est dû à la haute sensibilité associée au spectromètre de masse.

L'appareil utilisé ici est un IMS-7F (Institut Jean Lamour) avec un faisceau d'ions césium (Cs).

5. Analyse structurale

A. Diffraction des Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X repose sur l'interférence des ondes X avec la périodicité des atomes qui compose la matière. La particularité des rayons X est que leur niveau énergétique leur permet d'interagir avec le nuage électronique des atomes. Si bien que par une diffusion Rayleigh (diffusion élastique) le rayonnement émis est réémis dans toutes les directions. Lorsque les interférences sont constructives, la différence de marche entre le faisceau réfléchi est multiple entier de la longueur d'onde du rayon X. En posant θ l'angle d'incidence des rayons X, et d la distance entre les plans réticulaires, la différence de marche δ est égale à :

$$\delta = 2d \sin \theta$$

Or, pour avoir interférence constructive, elle doit être égale à un multiple de la longueur d'onde, d'où la loi de Bragg décrite :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

La distance inter-réticulaire étant propre à chaque structure de matériau, chaque angle 2θ l'est également. C'est ainsi que lorsque le diffractogramme est obtenu il est possible d'indexer chaque réflexions à un plan (hkl) et de connaître l'organisation structurale du matériau étudié. L'intensité du pic de diffraction est proportionnelle au carré du facteur de structure. Le facteur de structure est défini comme :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(H) \exp(2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

Avec $f_j(H)$ le facteur de diffusion atomique qui représente le nombre de centres diffusants en phase et dans la direction du vecteur de diffusion \vec{H} .

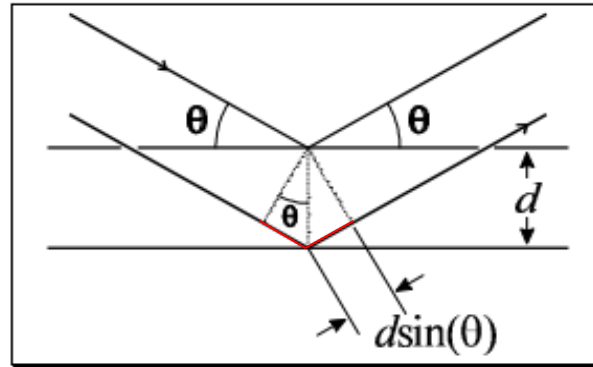


Figure II.12: Différence de marche de deux faisceaux réfléchis sur deux plans différents (en rouge)

Si ce facteur de structure est nul, il convient qu'il n'y aura aucune réflexion, puisque aucune intensité. C'est ce paramètre qui permet de connaître les conditions de réflexions sur les indices de Miller h , k et l .

L'appareil utilisé pour faire les diffractions est un *Bruker D8 Advanced* avec une anticathode de cuivre ($\text{CuK}_{\alpha 1}$: $\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) en configuration Bragg Brentano.

B. Figure de pôles et détecturation

Les figures de pôles sont une représentation stéréographique de diffraction par les rayons X d'un plan (hkl) particulier, dont l'angle 2θ connu est fixé. Pour ce faire, deux rotations de l'échantillon sont nécessaires. La première correspond au tilt χ . Cet angle va varier de 0 à 90° . Les mesures effectuées pour les angles compris entre 80 et 90° ne sont pas affichées, puisque l'intensité diffractée est très faible en raison de la position de l'échantillon par rapport au faisceau X incident. Le second angle est l'angle φ . Lorsque l'angle χ fait une rotation de quelques degré (3° typiquement) l'angle φ fait une rotation de 360° afin de pouvoir faire diffracter tous les plans quelque soit leur orientation dans la couche. Ainsi, si un échantillon est texturé, sur la figure de pôles des cercles vont apparaître. C'est cette rotation de 360° qui donne l'aspect circulaire de la figure de pôles.

Pour avoir une meilleure analyse, la figure de pôles 3D est projetée de façon à l'obtenir en 2D uniquement. Des normales $\langle hkl \rangle$ aux plans (hkl) coupent le plan de l'hémisphère nord en point p , appelé pôle (indices donnés sur la figure 13). Ce point est ensuite projeté sur le plan tangent à la sphère des pôles passant par le pôle nord (O), par rotation autour de l'axe perpendiculaire à OP .

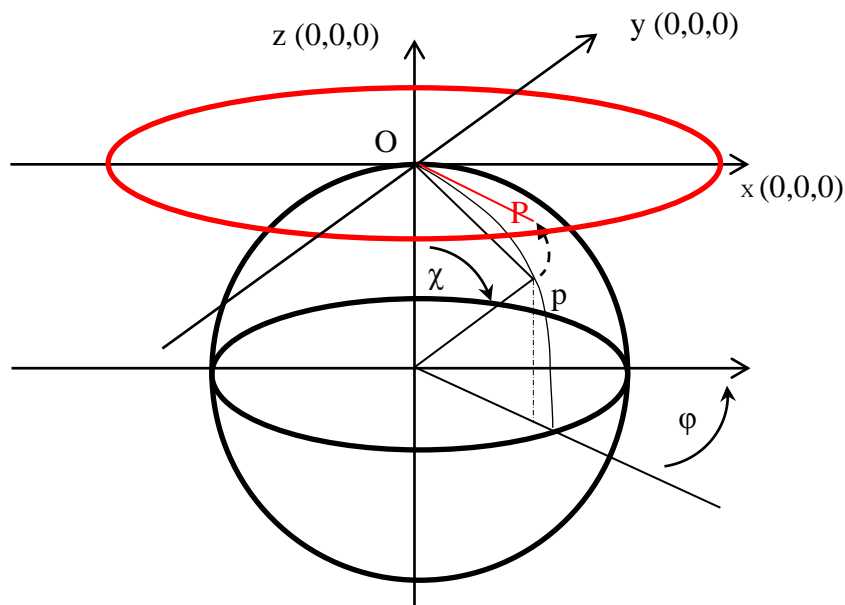


Figure II.13: Projection d'un pôle p sur le plan tangent comprenant le pôle nord

Les mesures de détecturation sont proches de celles obtenues par les figures de pôles. En effet, l'échantillon subira aussi une rotation suivant l'angle χ de $-1,5$ à $73,5^\circ$ avec un pas de 3° . L'intérêt de ne pas commencer à 0 est d'éviter une énorme intensité du pic de diffraction du substrat, puisque à chaque χ différent, une mesure $\theta 2\theta$ (de 18 à 98°) sera effectuée. En incidence normale, seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon diffractent. En faisant tilter l'échantillon, tous les plans non parallèles à la surface peuvent alors diffracter, à condition d'avoir une rotation par rapport à la normale comprise entre les valeurs de variations de χ . Ceci permet d'avoir de plus amples informations quant à la structure de la couche étudiée (désordre, polycristallinité, etc...).

L'appareil utilisé pour faire les diffractions est un *Bruker D8 Discover* avec une anticathode de cobalt ($\text{CoK}_{\alpha 1}$: $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$). Il est utilisé en configuration θ/θ , avec un cercle goniométrique repéré par 4 angles illustrés par la figure 14, qui lui permettent d'utiliser un four par exemple.

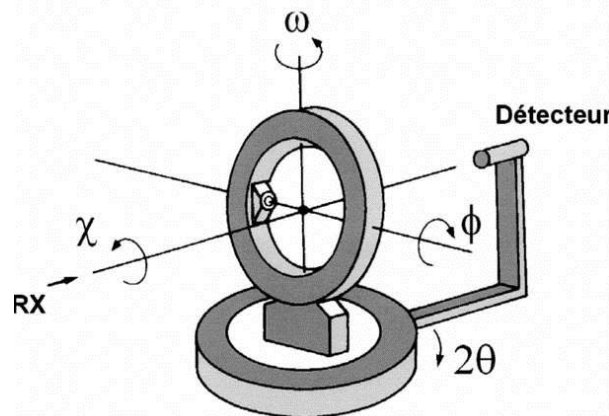


Figure II.14: Représentation de la géométrie eulérienne du goniomètre avec ces 4 angles

C. Microscope électronique en transmission (TEM) et microscope électronique à balayage en transmission (STEM)

Le microscope électronique en transmission (TEM) permet d'imager un échantillon mince grâce à un faisceau électronique traversant une lame. Toutefois, entre le plan image et l'échantillon il existe aussi un plan de Fourier qui donne accès au réseau réciproque. L'appareil utilisé est un cold FEG (ARM 200F) de la compagnie *Jeol*.

Pour la formation d'une image, un diaphragme, dit objectif, est utilisé pour sélectionner une partie des électrons au niveau de la diffraction. Plusieurs techniques de contraste existent afin d'obtenir différentes images. C'est la taille de ce diaphragme qui définit le type de contraste obtenu. Si celui-ci ne laisse passer qu'un seul faisceau, transmis ou diffracté, le contraste est dit de diffraction, s'il laisse passer les deux types de faisceau, le contraste est dit de phase, par rapport aux interférences entre les faisceaux présentant un déphasage.

Le contraste de diffusion permet l'obtention d'une image en champ clair ou en champ sombre. Dans le champ clair, les parties qui ne diffusent pas ou très peu, comme des trous, ou bien des atomes très légers, donnent une image claire. En champ sombre, c'est le contraire, les parties de l'échantillon qui diffusent le plus donnent une image claire, autrement dit les atomes les plus légers apparaîtront sombres. Ceci est dû à la position du diaphragme qui va soit laisser passer le faisceau transmis dans le cas du champ clair, soit un faisceau diffracté pour le champ sombre.

Le contraste de phase est utilisé pour le High Resolution (HRTEM), le diaphragme laisse donc passer un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Deux cas sont

Chapitre II

également à séparer, le premier est l'image en franges de réseau. L'interférence donne une série de franges espacées par une distance correspondant à la distance inter-réticulaire d_{hkl} . Le second cas est l'image de structure, le diaphragme, centré sur l'axe optique, laisse passer le faisceau transmis et un ensemble de faisceaux diffractés. L'interférence donne lieu à un ensemble de points qui constituent l'image finale.

Néanmoins, les électrons pénètrent très faiblement dans la matière, afin de récupérer le faisceau transmis, un amincissement de la couche est nécessaire. Un amincissement utilisant un faisceau d'ion (Focus Ion Beam) a été effectué. L'échantillon est placé dans une enceinte placée sous un vide secondaire et un canon d'atomes d'argon ionisé par une forte tension bombarde la surface de l'échantillon, dont les atomes sont arrachés. Afin d'améliorer l'uniformité de l'amincissement, un double canon est utilisé (pour chacune des faces), ainsi qu'une rotation de l'échantillon. (Collaboration avec IEMN-Lille 1, FIB utilisé Fei Strata DB 235).

L'avantage du TEM par rapport à la XRD est que le microscope apporte des informations sur la structure cristalline pratiquement à l'échelle de l'atome, là où la diffraction des rayons X donne des informations sur un volume macroscopique. La différence est que le faisceau d'électrons incidents remplace le faisceau X. Il sera également diffracté sous un angle nommé 2θ par les plans (hkm) du réseau. Deux images vont apparaître aux indices de Miller h, k et l et de l'autre côté aux indices -h, -k et -l. avec les paramètres géométriques il est possible de remonter jusqu'à la distance réticulaire :

$$d_{hkl} = \frac{2L\lambda}{D}$$

Avec L la distance entre l'échantillon et le plan film (focale), et D la demi-distance entre les 2 images formées. C'est de cette façon qu'un cliché de diffraction par électrons donne une représentation réelle du réseau réciproque.

D. Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à forces atomiques est utilisé pour imager la rugosité de surface de l'échantillon étudié ou pour mesurer des épaisseurs très faibles.

Il utilise un transducteur pour déplacer une pointe qui est maintenue avec un cantilever (ou un levier). C'est par ce cantilever qu'il est possible de définir la surface de l'échantillon

examiné. Les forces subies par la pointe vont créer une déflexion du cantilever, qui en utilisant la loi de Hooke, ($F = k \Delta z$, avec k la raideur du levier et z la déflexion de celui-ci) va déterminer les variations de hauteur de l'échantillon. Ces variations sont déterminées à l'aide d'une boucle d'asservissement. En effet, une distance à maintenir entre la pointe et l'échantillon est fixée, et l'asservissement permet de maintenir cet écart, pour cela, le cantilever change de hauteur et c'est par ce moyen que sont connues ces variations de hauteur. La déflexion du cantilever est suivie avec un faisceau laser positionné sur sa face supérieure, ce faisceau sera alors réfléchi sur un miroir puis capté par des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les différents déplacements suivant les trois directions sont assurés par des céramiques piézo-électriques.

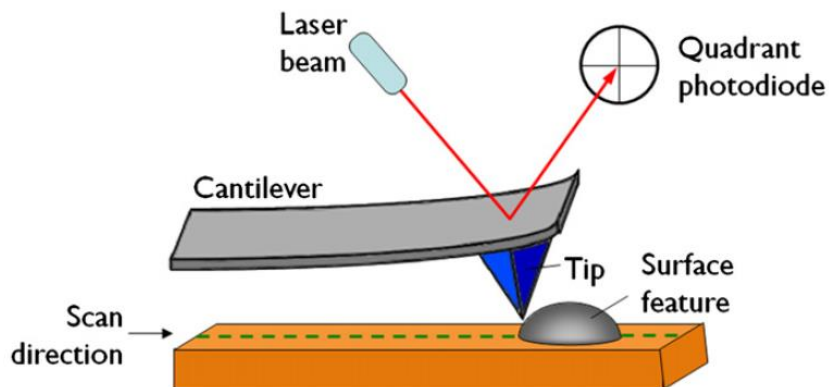


Figure II.15: Schéma de fonctionnement de l'AFM [13]

Les forces qui s'appliquent sur la pointe se répartissent en deux catégories : les forces de contact et les forces de longue portée. En fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon, les forces n'agissent pas de la même façon.

Différentes forces de longue portée peuvent être des forces électrostatiques, magnétiques ou encore de capillarité. Les forces de type Van Der Waals, agissent suivant la polarisation des molécules, en fonction de si elles possèdent un moment dipolaire ou non.

L'appareil utilisé est un Dimension 3100 de la compagnie *Veeco*.

E. Spectroscopie Raman

Le principe de spectroscopie Raman repose sur l'interaction d'une source monochromatique (LASER) et d'un matériau. La susceptibilité diélectrique rencontrée par

Chapitre II

l'onde optique est modulée par les vibrations du matériau et donne lieu à l'observation des modes vibrationnels tels que :

$$\hbar\nu_{diffusé} = \hbar\nu_{incident} \pm \hbar\nu_{vibrationnel}$$

Le spectre obtenu représente la différence d'énergie (cm^{-1}) entre la longueur d'onde excitatrice et les niveaux d'émission vibrationnels. Les raies Stokes représentent l'énergie cédée par le photon au matériau pour que celle-ci passe de son niveau fondamental à son niveau de vibration. Les raies Stokes sont plus intenses.

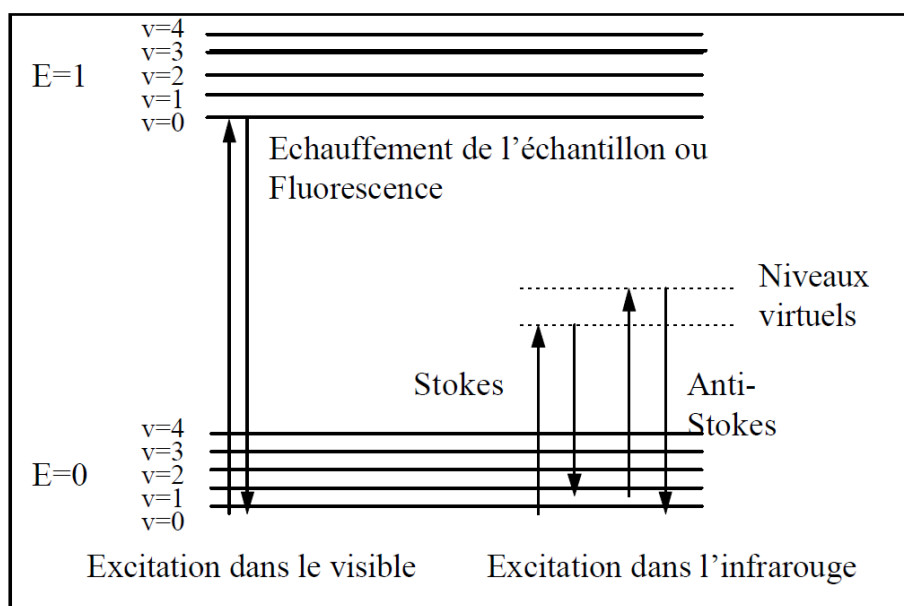


Figure II.16: Evolution de l'énergie de vibration d'une molécule par stimulation laser

Cette technique non destructive permet de caractériser la structure, la phase et les composés chimiques de l'échantillon étudié. Les résultats ont été obtenus grâce à un microspectromètre confocal LabRam (Horiba Jobin-Yvon) muni d'un laser UV (He-Cd 325 nm) et d'un laser visible 532nm)

6. Simulation de dispositif

A. Silvaco

Silicon Valley Corporation (*Silvaco*) est un environnement de logiciels dans le but de dimensionner, concevoir et simuler des structures à base de semi-conducteurs. L'environnement où est défini le programme de simulation est appelé DECKBUILD. Plusieurs logiciels sont donc associés à *Silvaco* comme l'illustre la figure 17.

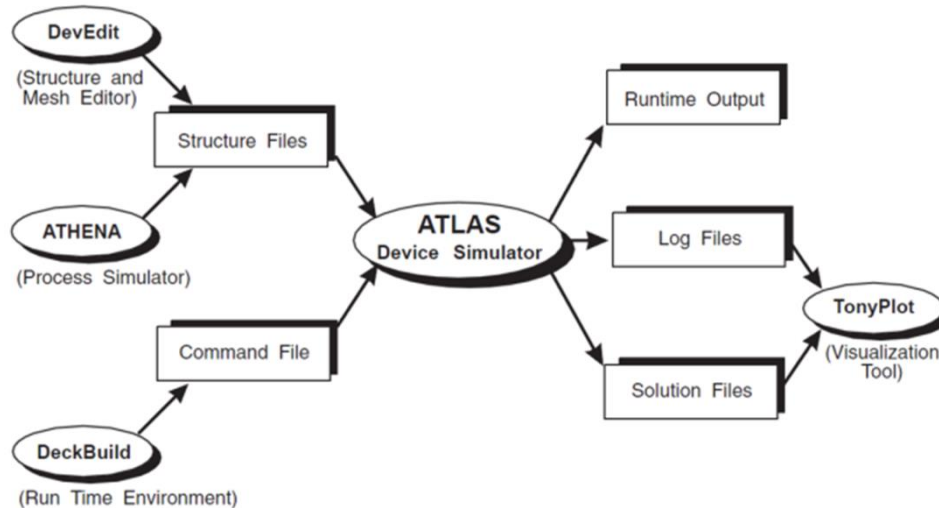


Figure II.17: Schéma des différents logiciels/modules utilisés pour Silvaco

L'un d'entre eux, *Athena*, est un logiciel de simulation de process. Il fournit un grand nombre de techniques utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs en passant par les techniques de dépôts mais aussi les étapes technologiques pour la conception finale d'un composant, comme l'oxydation, des implantations ioniques, lithographie, etc... La structure simulée finale ressort sur un autre logiciel d'imagerie appelé *Tonyplot*. Celui-ci est principalement utilisé pour la visualisation des résultats de simulation, mais permet aussi de voir des profils de paramètres physiques (concentration de porteurs, mobilité entre autres), la structure des composants ou les caractéristiques électriques. La figure 18.a. montre ce qui est obtenu avec *Tonyplot* en 2D. Il est aussi possible de simuler des structures en 3D. En amont de *Athena*, un autre logiciel, *Maskview*, permet de faire des masques utilisables sous *Athena*, afin de faire des structures plus particulières. La figure 18.b. montre ce qui est obtenu avec *Maskview*, une vue de dessus est représentée afin de bien définir les masques à effectuer en fonction du besoin.

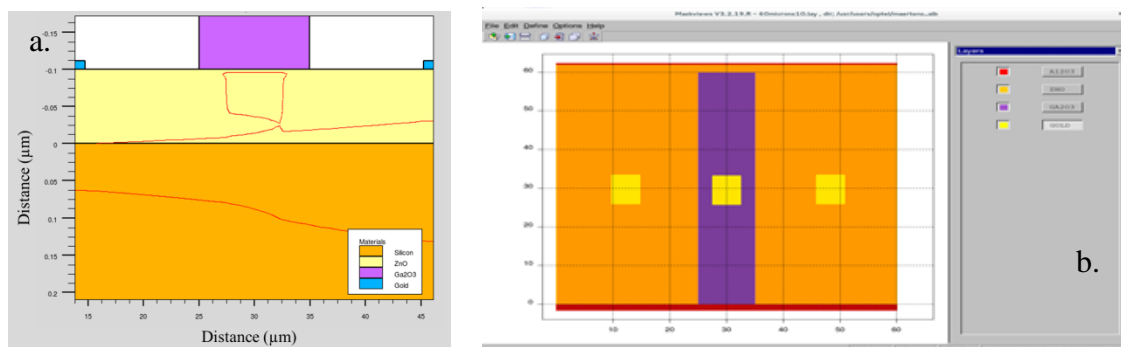


Figure II.18: Image obtenue sous *Tonyplot* illustration d'un masquage sous *Maskview*

Chapitre II

Enfin le dernier logiciel de *Silvaco* utilisé, et sans doute le plus important, est *Atlas*. Il permet de simuler toutes les propriétés électriques, thermiques et optiques d'une structure bidimensionnelle donnée en régime continu, transitoire ou fréquentiel. Il fournit également des caractéristiques I_D en fonction de V_G , mais de nombreux paramètres électriques peuvent être choisis. Il résout en tout point d'un maillage défini par l'utilisateur l'équation de Poisson :

$$\text{div}(\varepsilon \nabla \Psi) = -\rho$$

Avec ε la permittivité locale, ψ le potentiel électrostatique et ρ la densité locale de charges.

Et les équations de continuités des électrons et des trous :

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n = G_n - R_n$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p = G_p - R_p$$

Avec n et p les concentrations en électrons et trous, \vec{J}_n et \vec{J}_p les courants d'électrons et de trous, G_n et G_p le taux de recombinaisons des électrons et des trous, R_n et R_p le taux de recombinaisons des électrons et des trous et q la charge d'un électron. Les équations des densités de courant interviennent dans la résolution des équations de continuité :

$$\vec{J}_n = qn\mu_n\vec{E}_n + qD_n\nabla n$$

$$\vec{J}_p = qp\mu_p\vec{E}_p + qD_p\nabla p$$

Avec μ_n et μ_p les mobilités des électrons et des trous, \vec{E}_n et \vec{E}_p les champs électriques associées aux électrons et aux trous, D_n et D_p les coefficients de diffusion (cm.s^{-1}) défini par les relations d'Einstein $\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q}$.

Le simulateur fonctionne en deux parties, la première traite les méthodes numériques (les méthodes d'intégration, etc...). La seconde est dédiée aux calculs liés à la physique en fonction des équations demandées par l'utilisateur (recombinaisons SRH, statistiques Fermi Dirac, etc...)

B. Script de simulation

Le script se décompose en deux parties, l'une simulée sous *Athena*, la seconde avec *Atlas*.

Le logiciel *Athena* a d'abord été utilisé afin de rendre les simulations électriques les plus proches possibles de la réalisation. Une banque de matériau est déjà disponible dans l'ensemble *Silvaco*, ainsi le substrat devant être de type n le GaN a été choisi et rendu semi-infini. Ensuite la couche de ZnO est déposée par CVD, les vitesses et durée du dépôt sont choisies afin d'avoir une épaisseur comprise entre 500 et 10 nm. Pour les structures réalisées au cours de ce travail, les couches de ZnO sur substrat ont été commandées chez la société *Nanovation* qui dépose du ZnO de très bonne qualité par CVD.

Dans le programme *Athena*, l'oxyde de gallium est également déposé par CVD, plus précisément par une double évaporation qui simule au mieux le canon à électrons disponible au laboratoire. La double évaporation est caractérisée par deux angles, variation par rapport à la normale du cône formée par la vapeur. En choisissant bien les valeurs données à ces angles, il est possible d'imiter une évaporation comparable à un nuage qui se déplace vers le substrat. De même que pour le ZnO, une vitesse de dépôt a été choisie. La durée du dépôt définit ainsi l'épaisseur de la couche. Le masque préalablement préparé sous *Maskview*, a ensuite été appliqué de façon à n'obtenir un dépôt de Ga_2O_3 qu'uniquement à l'endroit désiré pour la grille. Une gravure sèche est finalement réalisée pour finaliser le process. Les deux mêmes opérations ont été répétées pour les électrodes d'or, c'est-à-dire un dépôt par CVD avec deux angles, afin de simuler au mieux l'évaporateur thermique utilisé, puis une gravure avec masquage pour ne laisser apparaître que les trois électrodes. Pour simplifier le tout, seule une moitié de la structure est d'abord réalisée avec ces techniques, puis, en fin de programme une opération de symétrie d'axe est réalisée afin d'obtenir la structure complète.

La seconde partie du programme fait ensuite appel à *Atlas*. La première étape a été de définir les propriétés des matériaux qui interviennent durant les simulations. Ainsi les concentrations de porteurs dans le GaN et le ZnO ont été définies comme égales à 10^{16} et 10^{17} cm^{-3} et de type p et n respectivement. De plus, les mobilités du ZnO sont connues dans la base de données du logiciel en faisant appel à la fonction *ozgur*, en référence à la publication du même nom [14]. L'oxyde de gallium ne faisant pas partie des matériaux définis dans la base de données du logiciel, il a été important de le définir correctement. La partie de Ga_2O_3 déposée avec *Athena* a comme but d'être isolante. De ce fait les propriétés du Ga_2O_3 sont définies comme étant celle du saphir Al_2O_3 , avec une permittivité relative de 10 [15, 16], la permittivité étant le seul paramètre des isolants utile dans ce cas (autres constantes utiles dans le cas d'une étude thermique). Les équations à résoudre (models mos print) sont incluses dans

Chapitre II

le modèle « mos » adapté pour les MOSFET. Dans ce modèle 3 statuts peuvent être choisis : cvt, srh et fermidirac. Cvt correspond au modèle Lombardi qui définit la mobilité des porteurs, c'est un modèle assez complet comprenant les effets de champs électriques parallèles et perpendiculaires entre autres et qui est adapté pour les structures non planaires. srh correspond au mode de recombinaisons Shockley–Read–Hall. Ce modèle fixe la durée de vie des porteurs minoritaires, il est utilisé dans presque toutes les simulations. Enfin le statut fermidirac, comme son nom l'indique, permet d'introduire la statistique de Fermi Dirac définit par :

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - E_F}{kT_L}\right)}$$

Avec f la probabilité de présence a un état donné d'un électron d'énergie ε , E_F l'énergie du niveau de Fermi et k la constante de Boltzmann ($= 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).

Pour la résolution analytique des équations, trois méthodes sont proposées. La technique de Gummel est une technique découplée qui résout chaque inconnue en gardant les autres variables constantes, et en répétant le processus jusqu'à l'obtention d'une solution. C'est la plus courante lorsque le système est faiblement couplé mais elle ne présente qu'une convergence linéaire. La méthode de Newton est une technique couplée, résolvant l'ensemble du système composé des inconnus en une seule fois. Cette méthode peut être plus longue que les autres, et nécessite une plus grande précision dans les données initiales pour obtenir une convergence finale. Enfin la méthode de Block résout une partie des équations qui sont couplées, alors que dans l'autre partie les équations ne le sont pas. Elle est beaucoup plus rapide que la méthode de Newton. Des combinaisons de ces 3 méthodes de résolutions peuvent également être utilisées, en appliquant la technique de Newton en dernier pour avoir une solution plus affinée. Dans le cas du programme de simulation utilisé ici, uniquement les méthodes de Gummel suivie de celle de Newton ont été utilisées.

Le statut « output » sert à intégrer et sauvegarder certains paramètres, ainsi les statuts « con.band » et « val.band » vont permettre de sauvegarder et de pouvoir visualiser les modifications liées aux bandes de conduction et de valence. Idem pour les statuts « e.mobility » et « h.mobility » qui font référence aux mobilités des électrons et des trous. Pour définir les bornes de résolution le statut « solve » est utilisé, par exemple la ligne « solve vdrain » signifie qu'il est demandé la résolution du système pour la valeur particulière où la

tension de drain est imposée à 1V. Pour connaître le comportement du courant en fonction de la tension de grille, le même statut est utilisé. Mais il est également possible de définir un pas de résolution d'une valeur initiale à une valeur finale. Ainsi la ligne « solve vgate=-0.01 vstep=1 vfinal=5 » signifie que les calculs vont se faire avec une tension de grille de -0,01 V jusque 5V par pas de 1V.

L'outil graphique *Tonyplot* est ensuite utilisé pour tracer la courbe calculée (en utilisant le statut `tonyplot ramp.log`, `ramp` étant le nom donné au fichier contenant les résultats des calculs). Le script final utilisé pour les simulations effectuées au cours de ce travail est entièrement présenté en annexe.

Conclusion intermédiaire

Deux techniques de croissance CVD ont été utilisées et présentées, l'avantage de la HWCVD par rapport au spray pyrolysis est l'obtention de couche mieux cristallisées.

Les mesures électriques permettent de savoir si les couches d'oxyde de gallium sont conductrices ou non (tests rapides en méthodes 2 pointes) avant de mieux caractériser les échantillons par les mesures par effet Hall qui permettent de connaître des propriétés importantes (densité de porteurs et mobilités de porteurs). Enfin les mesures 4 pointes permettent la caractérisation de la conductivité en température par l'utilisation d'un cryostat.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a surtout été utilisé dans l'UV (entre 250 et 550 nm) afin de valider le caractère transparent des matériaux étudiés dans les gammes spectrales désirées (<350 nm).

Les analyses chimiques donnent des informations sur la composition des films. L'EDX permet de savoir le taux de dopage présent dans les films, même si les mesures ne sont pas précises notamment pour de très faibles concentrations. Le SIMS va donner des indications sur la pénétration ou non des particules présentes dans le plasma (Ar et H₂).

Les techniques structurales à base de diffraction de rayons X combinées à la diffraction électrique (pour l'obtention d'image MET) donnent des informations très précises sur la qualité des couches, sur leur structure, sur l'apparition de défauts entre autres qui sont mises en corrélation avec les propriétés électriques et optiques mesurées.

Enfin, les simulations effectuées sous *Silvaco* sont décrites dans la seconde partie du chapitre suivant. Celles-ci permettent de connaître la faisabilité de l'étude, en validant l'obtention du pincement du canal de la structure proposée et dans quel dimensionnement.

La première partie du chapitre III est une étude sur les propriétés de photoluminescence du ZnO réalisée sur des nanocouches.

Bibliographie

- [1] J. E. Hill, R. R. Chamberlin, "Process for making conductive film", United States Pat., 3148084, 1964
- [2] R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, "Chemical Spray deposition process for inorganic films", *J. Electrochem. Soc.* 113, 86–89, 1966
- [3] A. Abrutis, A. Teiserskis, G. Garcia, V. Kubilius, Z. Saltyte, Z. Salciunas, V. Faucheux, A. Figueras, S. Rushworth, "Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique", *J. Membrane Sci.* 240, 113–122, 2004
- [4] H. Wiesmann, A. K. Ghosh, T. McMahon, M. Strongin, "a-Si:H produced by high-temperature thermal decomposition", *J. Appl. Phys.* 50, 3752, 1979
- [5] A. Abrutis, L. Silimavicus, V. Kubilius, T. Murauskas, Z. Saltyte, S. Kuprenaite, V. Plausinaitiene, "On the possibility to grow zinc oxide-based transparent conducting oxide films by hot-wire chemical vapor deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A* 32, 020602, 2014
- [6] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, "Deposition of device quality, low hydrogen content amorphous silicon", *J. Appl. Phys.* 69, 6728, 1991
- [7] H. Matsumura "Study on catalytic chemical vapor deposition method to prepare hydrogenated amorphous silicon", *J. Appl. Phys.* 65, 4396, 1989
- [8] P. Brogueira, V. Chu, J. P. Conde, "Amorphous to microcrystalline silicon transition in hot-wire chemical vapor deposition", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 377, 57, 1995
- [9] A. R. Middy, A. Lloret, J. Perrin, J. Huc, J.L. Moncel, J. Y. Parey, G. Rose "Fast deposition of polycrystalline silicon films by hot-wire CVD", *Mat. Res. Symp. Proc.*, 377, 119, 1995
- [10] J. Puigdollers, J. Bertomeu, J. Cifre, J. Andreu, J. C. Delgado "Deposition of polysilicon films by hot-wire cvd at low temperatures for photovoltaic applications", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 377, 63, 1995
- [11] R. E. I. Schropp, "Hot wire vapor deposition: recent progress, present state of the art and competitive opportunities", *ECS Trans.*, 25, 3–14, 2009

Chapitre II

- [12] J. M. Palmer “Handbook of Optics: Devices, measurements, and properties”, Volume II, Second Edition, Chap. 25 “The measurement of transmission, absorption, emission and reflection”, 1995
- [13] D. J. Billingsley, W. A. Bonass, N. Crampton, J. Kirkham, N. H. Thomson, “Single-molecule studies of DNA transcription using atomic force microscopy”, *Phys. Biol.* 9, 021001, 2012
- [14] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J. Appl. Phys.* 98, 041301, 2005
- [15] B. Hoeneisen, C. A. Mead, M. A. Nicolet, “Permittivity of β -Ga₂O₃ at low frequencies”, *Solid State Electron.* 14, 1057–1059, 1971
- [16] M. Passlack, N. E. J. Hunt, E. F. Schubert, G. J. Zydzik, M. Hong, J. P. Mannaerts, R. L. Opila, R. J. Fischer, “Dielectric properties of electron-beam deposited Ga₂O₃ films”, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2715, 1994

Figures

Figure II.1: Illustration schématique de la technique « spray pyrolysis » utilisée	48
Figure II.2: Illustration schématique de la technique hot wire CDV utilisée [5]	49
Figure II.3: Représentation schématique du montage expérimental du traitement plasma (Institut Jean Lamour)	50
Figure II.4: Représentation de mesures 4 pointes pour échantillon épais	51
Figure II.5: Représentation de mesures 4 pointes pour échantillon fin	52
Figure II.6: Photographie du porte-échantillon placé dans le cryostat	53
Figure II.7: Représentations illustrant le calcul des résistances R_A et R_B	54
Figure II.8: Schéma de principe de l'effet Hall	55
Figure II.9: Représentation schématique de l'intérieur du FTIR (a) et spectres obtenus après Transformée de Fourier en fonction de l'interférogramme obtenu (b)	56
Figure II.10: Exemple de mesure de la valeur du gap à partir d'une courbe d'absorption	57
Figure II.11: Représentation schématique des orbitales d'un atome en couches et sous couches et diagramme d'énergie de l'argent représentant les différentes transitions possibles avec leurs énergies caractéristiques	59
Figure II.12: Différence de marche de deux faisceaux réfléchis sur deux plans différents (en rouge)	61
Figure II.13: Projection d'un pôle p sur le plan tangent comprenant le pôle nord	62
Figure II.14: Représentation de la géométrie eulérienne du goniomètre avec ces 4 angles	63
Figure II.15: Schéma de fonctionnement de l'AFM [13]	65
Figure II.16: Evolution de l'énergie de vibration d'une molécule par stimulation laser	66
Figure II.17: Schéma des différents logiciels/modules utilisés pour <i>Silvaco</i>	67
Figure II.18: Image obtenue sous <i>Tonyplot</i> illustration d'un masquage sous <i>Maskview</i>	67

CHAPITRE III

ÉTUDES DE LA RÉALISATION D'UNE STRUCTURE

FET

Chapitre III : Etude de la réalisation d'une structure FET

1. Etude de la couche active de ZnO.....	80
A. Analyse des spectres de photoluminescence	80
B. Emission stimulée du ZnO	83
2. Simulation de structure FET	84
A. Etude théorique de la structure	84
B. Validation du modèle et point de fonctionnement	88
C. Optimisation des paramètres géométriques	90
a. Epaisseur du ZnO.....	90
b. Epaisseur du Ga ₂ O ₃	92
c. Distance entre électrodes.....	94
D. Définition du cahier des charges.....	96
Figures	99

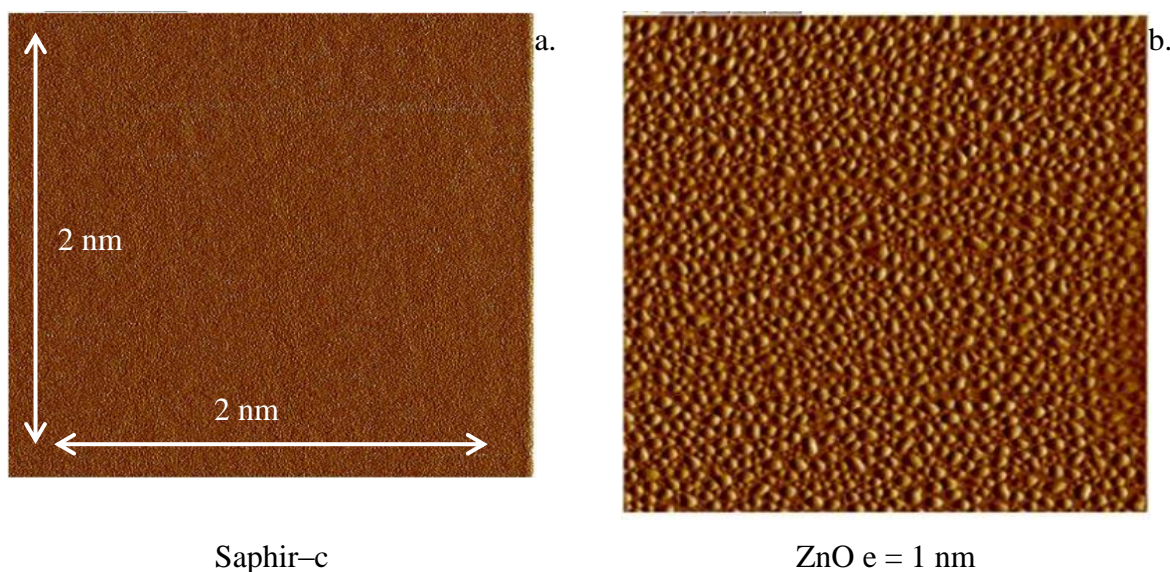
III. Etude de la réalisation d'une structure FET

La première partie de ce chapitre concerne l'étude et la réalisation de la partie active du ZnO qui correspond au canal du transistor. Des échantillons de ZnO de la société *Nanovation* ont permis d'étudier les propriétés de photoluminescence et d'émission stimulée de couches minces d'épaisseur variant entre 1 nm et 100 nm. Dans la seconde partie, la structure du transistor à effet de champ (FET) suggérée pour l'observation de l'exciton du ZnO est décrite et simulée à l'aide du logiciel *Silvaco*.

1. Etude de la couche active de ZnO

A. Analyse des spectres de photoluminescence

Les propriétés de photoluminescence ont été étudiées sur une série d'échantillons de ZnO déposés sur saphir-c d'épaisseur de 1 nm à 100 nm. La figure 1 reproduit les images AFM de la rugosité de surface des échantillons de 1 à 3 nm d'épaisseur. Lors de la fabrication de ce type d'échantillons, la croissance s'effectue par ilots nettement séparés les uns des autres pour la couche de 1 nm d'épaisseur (b.). Ces ilots sont assimilables physiquement à des boîtes quantiques, ce qui laisse supposer que la réponse spectrale sera totalement inhomogène. Lorsque l'épaisseur est de 2 nm, les ilots sont plus gros mais la distance les séparant reste relativement importante de l'ordre de quelques nanomètres. Lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO atteint 3 nm, une grande majorité des ilots coalescent et forment une couche continue.



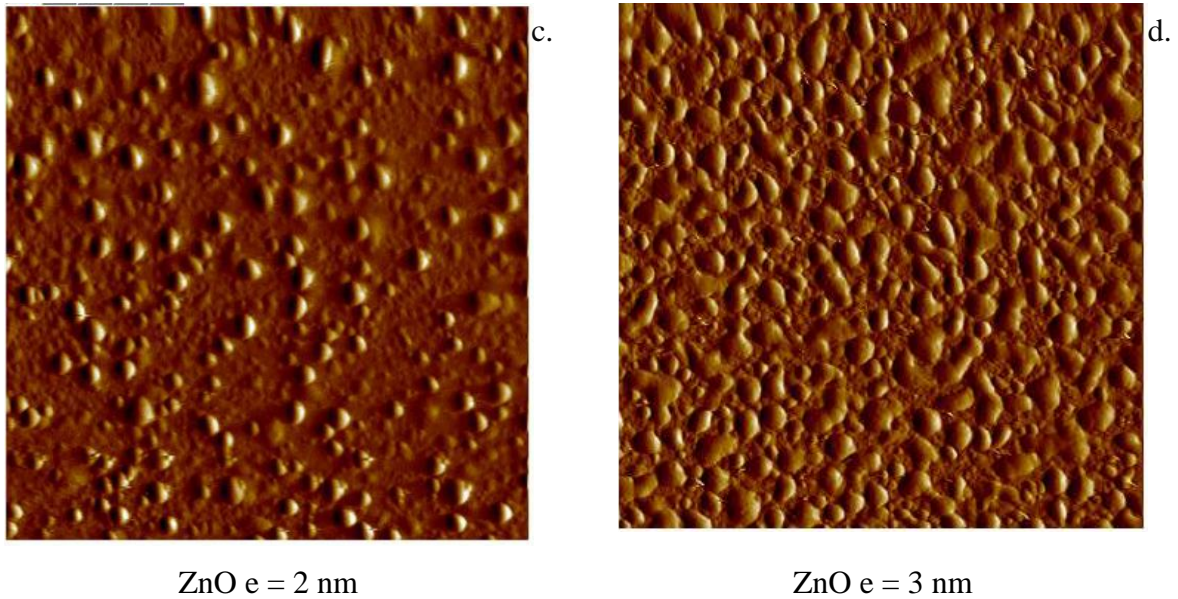


Figure III.1: Image AFM du substrat de saphir (a), des couches de ZnO de 1 (b); 2 (c); et 3 nm (d)

Pour étudier l'influence de l'épaisseur des couches sur leurs propriétés de photoluminescence, il est intéressant d'utiliser une fonction particulière nommée « stragging », qui est utilisée pour représenter les spectres asymétriques de PL [Margueron2014]. Cette fonction définit les fluctuations du nombre de collisions et de l'énergie transférée par ces collisions. En effet, l'exciton se propageant dans le réseau va perdre de l'énergie par interactions avec les particules rencontrées. Cette perte d'énergie dépend alors de plusieurs paramètres non maîtrisables, comme l'énergie cinétique, associés à l'exciton. L'application de la fonction « stragging » permet de décrire à température ambiante la forme de la photoluminescence qui est continue (perte d'énergie par valeurs discrètes pour de basses températures). La fonction « stragging » se décompose elle-même en deux fonctions. La première fonction est une lorentzienne. Cette lorentzienne définit la recombinaison de l'exciton et donne l'amplitude principale du pic. La seconde fonction est une fonction qui permet de rendre compte de l'aspect asymétrique du pic d'émission lié à l'interaction avec les phonons du matériau. La fonction totale représente assez correctement les spectres de photoluminescence spontanée obtenus notamment pour des épaisseurs ≤ 5 nm comme illustré par la figure 2.

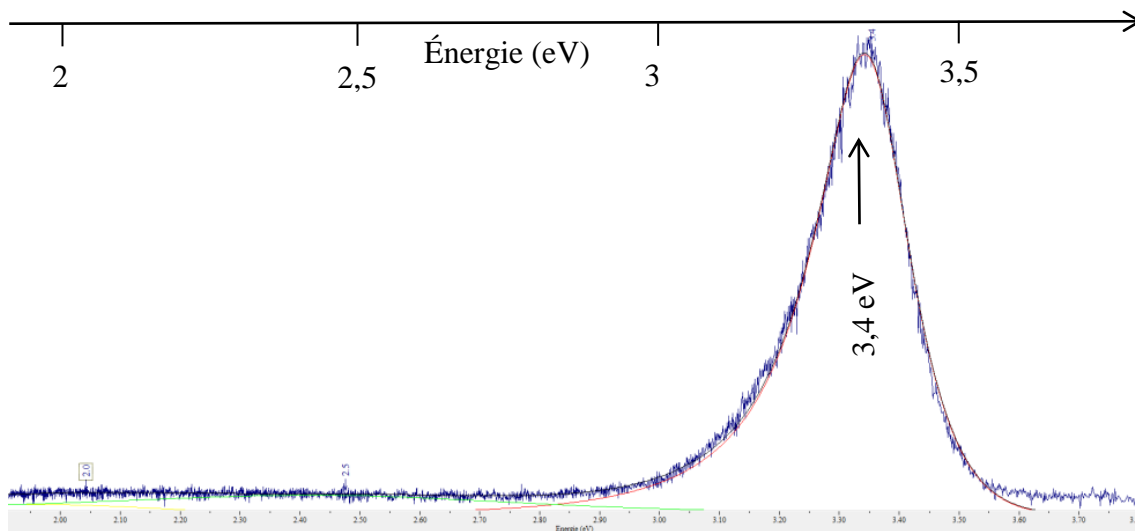


Figure III.2: En bleu, spectre de photoluminescence spontanée d'un échantillon de ZnO de 5 nm d'épaisseur. En rouge, spectres simulé obtenu avec la fonction « stragglng »

La fonction « stragglng » complète est définie par l'équation suivante :

$$a \times \exp\left(-\left(\frac{1}{2} \times \left(\frac{p-x}{\omega}\right) + \exp\left(-\left(\frac{p-x}{\omega}\right)\right)\right)\right) \times \text{loren}\left(\frac{x-p}{b}\right)$$

Les 4 variables qui définissent la fonction « stragglng » sont l'amplitude (a), la position en énergie du maximum d'émission de la photoluminescence (p), la largeur à mi-hauteur de l'ensemble (b), et un paramètre propre à la perte d'énergie (ω). La figure 3 montre l'évolution des 3 derniers paramètres cités en fonction de l'épaisseur du ZnO.

La valeur de l'énergie de l'émission émise n'est pas constante pour les couches de faibles épaisseurs. Au-delà de 10 nm, celle-ci est devenue constante. La gamme d'épaisseurs situées entre 1 et 5 nm comporte un intérêt particulier puisque dans cette gamme, l'énergie de la luminescence émise augmente avec l'épaisseur. En considérant qu'une couche complète et continue commence réellement à se former vers cette épaisseur. La largeur à mi-hauteur et le paramètre de perte d'énergie évoluent dans le même sens. Il est à noter que l'état de surface présenté en figure 1 ne permet pas d'avoir une réponse homogène sur toute la surface de l'échantillon. Certaines mesures de photoluminescence obtenues sur des surfaces de 1 à 3 nm montrent toutefois une émission stimulée avec une réponse très intense.

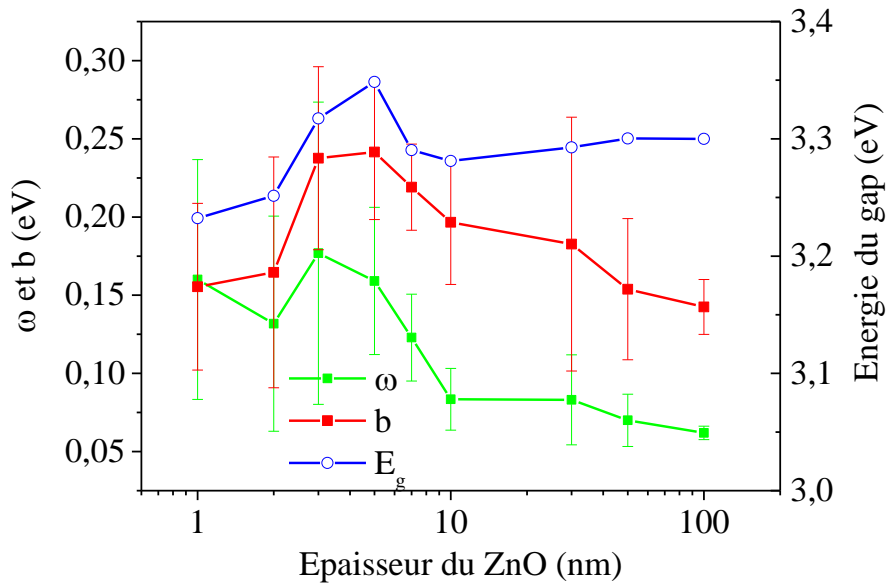


Figure III.3: Evolution de la largeur à mi-hauteur (b) de paramètre de perte d'énergie (ω) et la valeur du gap E_g

B. Emission stimulée du ZnO

Afin de modifier la puissance incidente, les mesures ont été effectuées en z -scan. Pour $z = 0$, la focalisation est optimale et la puissance incidente maximale correspond à une excitation de surface. Sur un spectre de photoluminescence, les deux données qui peuvent varier sont l'énergie et l'intensité des photons émis. Avec le z -scan, ces 3 paramètres sont représentés sur l'image 3D présentée en figure 4. La première chose visible est le changement de l'intensité émise (par le changement de couleur). Aucune échelle n'est présente sur la figure, il convient que celle-ci est normalisée, par conséquent le noir représente une intensité nulle (0), et le blanc une intensité maximale (1). Pour obtenir une idée plus précise, il convient de se référer aux échelles des mesures présentées en figure 5

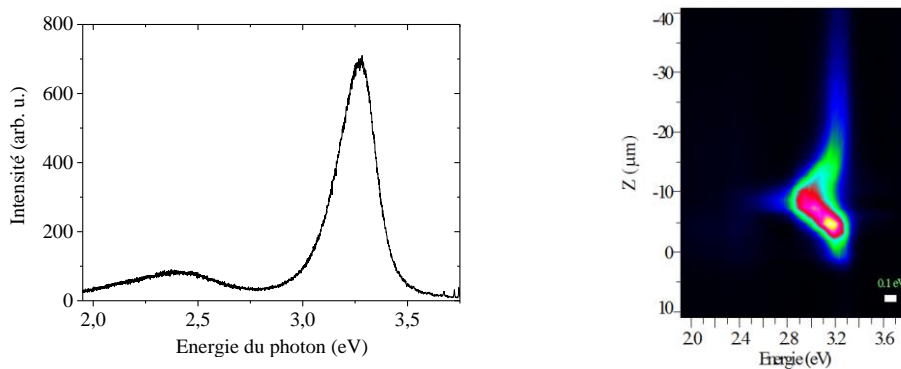


Figure III.4: Evolution de l'intensité et de l'énergie de l'émission photonique du ZnO en fonction de la puissance incidente de l'excitatrice

Chapitre III

Avec une puissance faible, l'intensité n'évolue pas sur une certaine gamme (pour un z-scan compris entre -40 et -20 environ). Lorsque la puissance augmente, l'intensité de l'émission photonique augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum, qui correspond au maximum de puissance incidente, (z -scan = -5) avant de décroître très rapidement. Pour plus de clarté, la figure 4 a été retracée en 2 graphiques 2D présentés en figure 5. Le même phénomène se produit pour l'énergie du rayonnement émis. En effet, l'énergie émise est à 3,2 eV pour une faible puissance incidente. Cette énergie n'évolue pas sur une gamme de puissance donnée, avant de décroître jusqu'à atteindre 3 eV puis de remonter jusqu'à 3,25 eV. La variation de l'énergie émise mise en évidence par ses expériences implique ainsi qu'il y existe des interactions entre les excitons conduisant à une perte d'énergie.

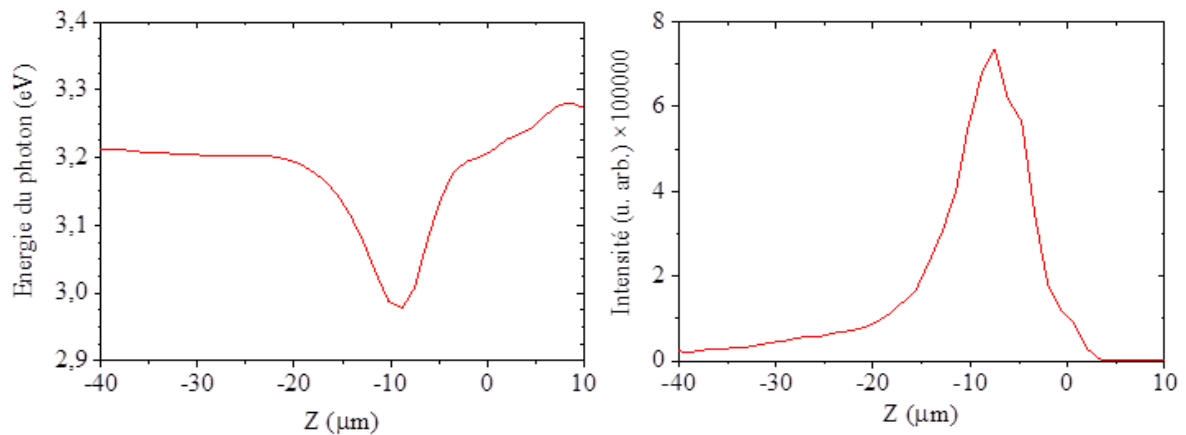


Figure III.5: Evolution de l'énergie du gap (eV) et de l'intensité émise de photoluminescence du ZnO en fonction de la puissance incidente de l'excitatrice

2. Simulation de structure FET

A. Etude théorique de la structure

Un transistor à effet de champ est composé de 3 électrodes : la source, le drain et la grille. Le principe de fonctionnement repose sur le passage du courant de la source vers le drain contrôlé par la grille. La source sert d'émetteur des porteurs majoritaires, et le drain, de receveur de ces porteurs. La grille sert de commande au passage du courant. Le passage du courant s'effectue dans un matériau conducteur qui supporte ces trois électrodes et qui est appelé canal. L'intensité du courant qui y circule est donc contrôlée par la grille. Par convention, la tension V_{DS} est définie comme la tension entre le drain et la source.

Le courant du canal I_D peut alors être défini de la façon suivante:

$$I_D = gV_{DS}$$

Avec g la conductance du canal définie comme :

$$g = \sigma \frac{S}{L}$$

Avec σ la conductivité du matériau ($\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p$, n représentant la densité d'électrons et p la densité de trous, et μ_n et μ_p leur mobilité respective), S la section du canal et L longueur de celui-ci. Le courant est généralement essentiellement dû à un seul type de porteurs.

S'il est possible de faire en sorte qu'aucun courant ne circule plus entre les électrodes, l'échauffement du matériau amené par le fort champ électrique ne sera plus problématique. Ce régime de fonctionnement est obtenu par le pincement du canal. Il s'agit d'un point de fonctionnement particulier pour lequel le canal se referme par expansion des zones de charges d'espace (ZCE) et les charges porteuses du courant ne peuvent alors plus circuler entre la source et le drain. Pour pouvoir utiliser ce régime de fonctionnement, la structure suivante a été préparée (figure 6).

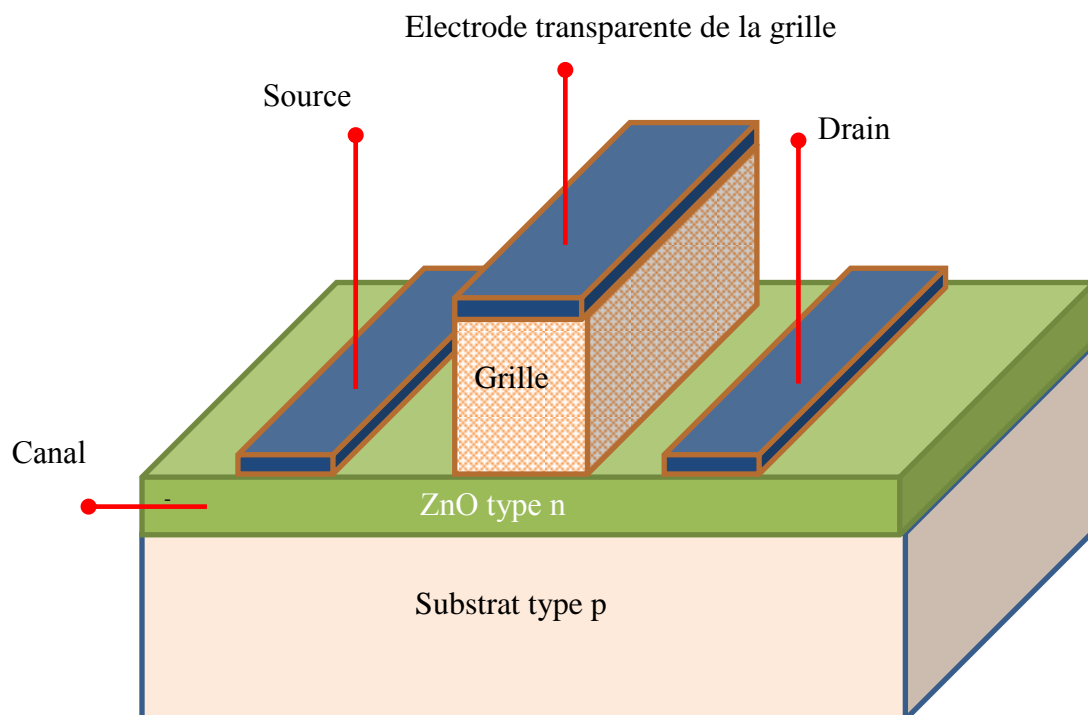


Figure III.6: Illustration schématique de la structure FET pour étudier les propriétés de l'exciton sous champ électrique

Chapitre III

Dans cette structure, le ZnO est naturellement de type n non intentionnellement dopé afin d'étudier ses propriétés. Le montage requiert une jonction pn avec le substrat, celui-ci doit alors être de type p. Les contacts source–canal et canal–drain doivent être ohmiques.

De plus, la partie inférieure de la grille (en contact avec le canal) doit être un diélectrique, afin que les porteurs introduits dans le canal à la source puissent bien circuler jusqu'au drain. La grille, quant à elle, comme déjà évoqué précédemment dans ce manuscrit, doit être optiquement transparente dans l'UV (longueur d'onde d'émission du ZnO) afin de ne pas absorber l'émission excitonique. Enfin, la partie supérieure de la grille doit elle aussi être transparente dans l'UV, pour les mêmes raisons de transmission de l'émission excitonique, mais doit également être conductrice afin qu'une tension puisse être appliquée pour jouer le rôle de commande.

Une zone de charge espace (ZCE) est une zone dépourvue de porteurs libres. Lors de la formation d'une jonction pn, les électrons présents dans le matériau dopé n proches de l'interface vont se recombiner avec les trous présents dans le matériau dopé p. Une zone s'étendant de part et d'autre de l'interface va alors se former au sein de laquelle aucun porteur libre ne sera plus présent, c'est la zone de charge d'espace. Du fait de l'absence de charges un champ électrique relativement important va alors s'appliquer dans la ZCE.

Une ZCE va donc se former à l'interface canal/substrat. De la même façon la tension négative, va polariser la partie supérieure du canal en inverse, ainsi les trous libres du canal proche de la grille vont tous se réunir à l'interface entre le canal et la grille, par recombinaisons avec les électrons et une seconde zone de charge espace va se former. Plus la tension appliquée sera importante, plus la zone de charge d'espace va s'agrandir. Lorsqu'elle sera en contact de la 2^e ZCE, créée par la jonction pn entre le ZnO et le substrat, les porteurs de charges ne pourront alors plus circuler entre les électrodes. C'est le pincement du canal (figure 7).

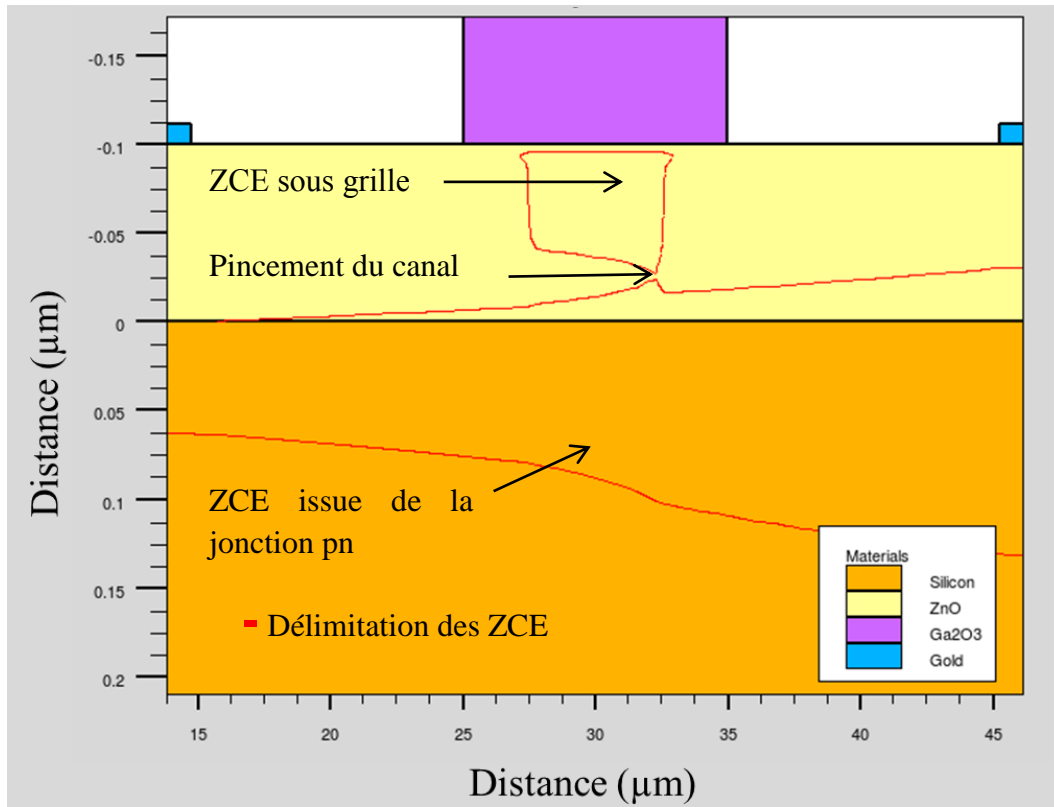


Figure III.7: Représentation du pincement du canal, image obtenue sous Silvaco

Dans cette configuration un nombre croissant d'excitons va se trouver piégé par le pincement du canal, à tel point qu'un condensat pourrait être réalisé et étudié via sa photoluminescence. Ce condensat se trouvant directement sous la grille, il est donc primordial d'avoir une grille transparente dans l'UV à 3,3 eV et une électrode transparente conductrice.

Les conditions générales sur les tensions pour avoir un fonctionnement normal d'un FET sont les suivantes (V_S est le potentiel de la source, V_G de la grille, V_D du drain) :

$$V_S = 0 \quad ; \quad V_G < 0 \quad ; \quad V_D > 0$$

Le paramètre qui va influencer sur le passage du courant est le rapport entre la V_D et V_{Dsat} , cette dernière étant la tension pour laquelle il y a pincement du canal. Trois régimes sont donc possibles, le premier dans le cas où $V_D \ll V_{Dsat}$, la conductivité est constante dans le canal, le courant de drain varie linéairement par rapport à la tension V_{DS} . Le second régime se produit dans le cas où $V_D \approx V_{Dsat}$, la conductivité diminue, I_D ne varie plus linéairement avec V_D (sous linéarité). Enfin le dernier régime arrive lorsque $V_D > V_{Dsat}$, la tension au bord du canal est environ égale à V_{Dsat} , la conductivité est constante, et I_D ne varie plus avec V_D , mais est égal et constant à une valeur propre I_{Dsat} .

B. Validation du modèle et point de fonctionnement

Pour procéder à la validation du modèle réalisé, la première étape a été de fixer les paramètres variables ajustables (épaisseurs du ZnO et du Ga₂O₃, distance entre électrodes...) à des valeurs réalistes. La figure 8 représente le dispositif avec les différents paramètres électriques et géométriques ajustables.

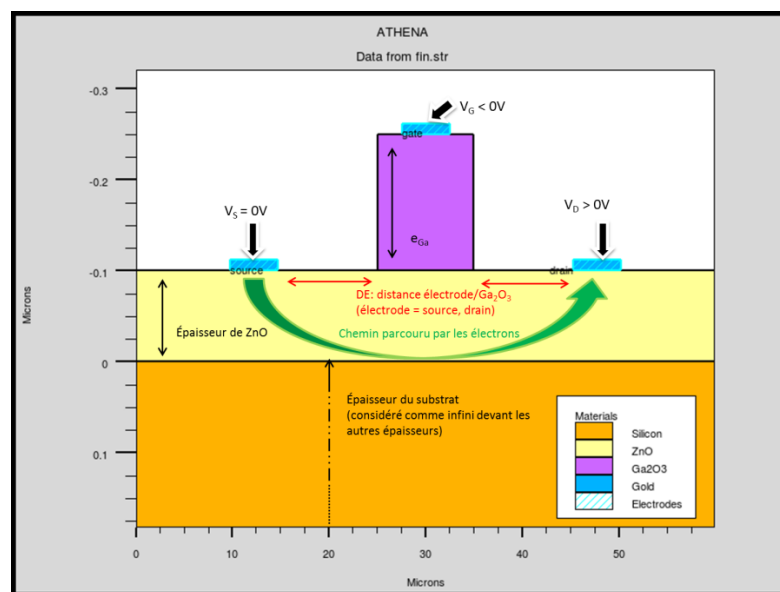


Figure III.8: Schéma de principe de la structure simulée avec les paramètres variables

Ainsi les tensions V_S et V_D sont fixées, V_S à 0V et V_D à 1V. La tension de la grille est la variable électrique la plus importante, c'est elle qui va gérer la conduction du courant entre la source et le drain, et le point de fonctionnement donnant le pincement du canal est dépendant de cette tension. Ensuite au niveau des paramètres géométriques, la dimension de la structure peut être variable en fonction des difficultés technologiques de fabrication. Elle a été fixée dans un premier temps à 60 μm . Les paramètres présentant la plus grande variabilité sont les épaisseurs de la zone active de ZnO et de la partie inférieure de la grille en Ga₂O₃, ainsi que la distance entre les électrodes appelée DE sur la figure 8. DE est la distance entre le bord de la source et le bord de la grille, ainsi que la distance entre le bord de la grille et le bord du drain. Initialement l'épaisseur du Ga₂O₃ est fixée à 15 nm, celle du ZnO à 100 nm, et la distance entre électrode DE à 10 μm .

Ainsi avec toutes ces valeurs fixes, seule la tension de la grille est variable. De ce fait, plus la tension imposée va être importante et plus le courant I_D devrait diminuer. Les courbes tracées en utilisant *Tonyplot* sont rapportées sur les figures présentées en figure 9. Le gradient de couleur représente l'intensité du courant. Malgré une très faible tension, les deux ZCE sont représentées. La ZCE sous grille bien que faible joue déjà son rôle avec une concentration de porteurs de charges plus importante impliquant une intensité du courant plus importante (illustrée par la couleur jaune).

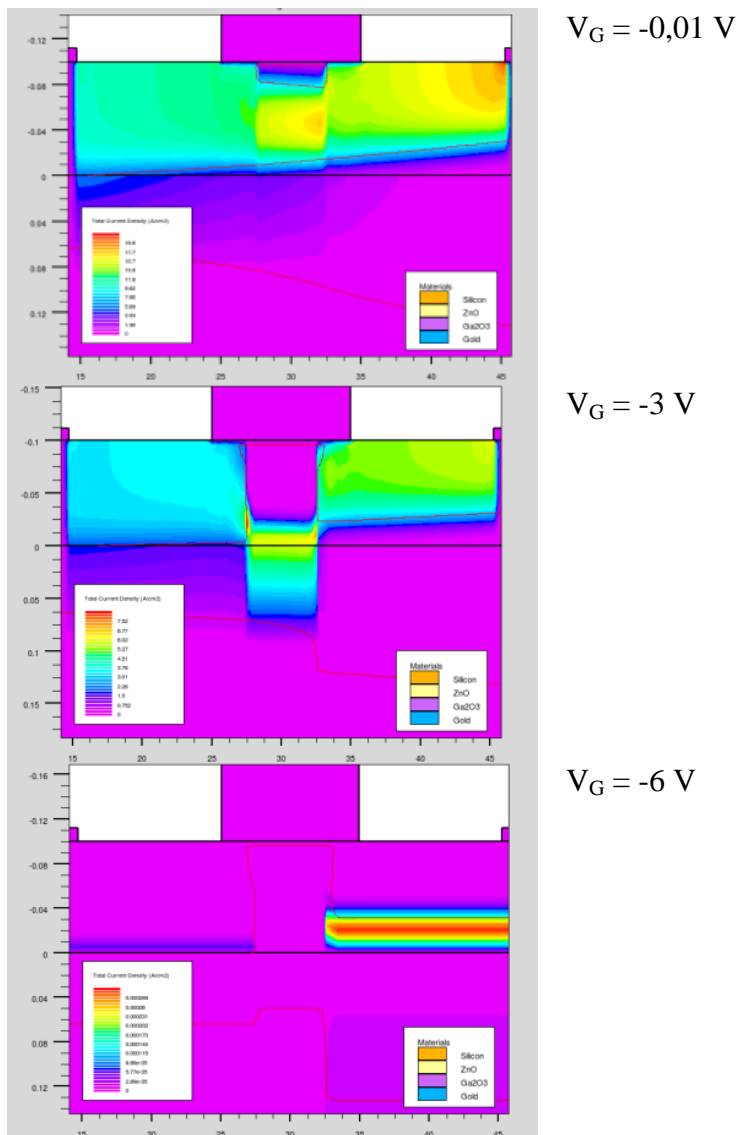


Figure III.9: Intensité du courant traversant la structure en fonction de la tension appliquée sur la grille

Lorsque la tension imposée augmente de 0,01 V à 3 V, la ZCE sous grille devient bien plus importante en taille avant d'atteindre le point où les deux ZCE soit en contact, c'est-à-dire le pincement du canal. L'intensité du courant est représentée par un gradient de couleur, mais l'échelle est différente, ainsi I_D a diminué mais n'est pas nul alors que les zones de charge

Chapitre III

espace sont en contact. La figure 10 montre clairement que pour avoir le pincement du canal, la tension sur la grille doit être plus forte que -3 V. Cette valeur se situe bien sur la partie descendante du courant de drain, cependant celui-ci n'est pas nul. Avec une tension de -6 V plus aucun courant ne circule ce qui correspond bien avec la figure 9.

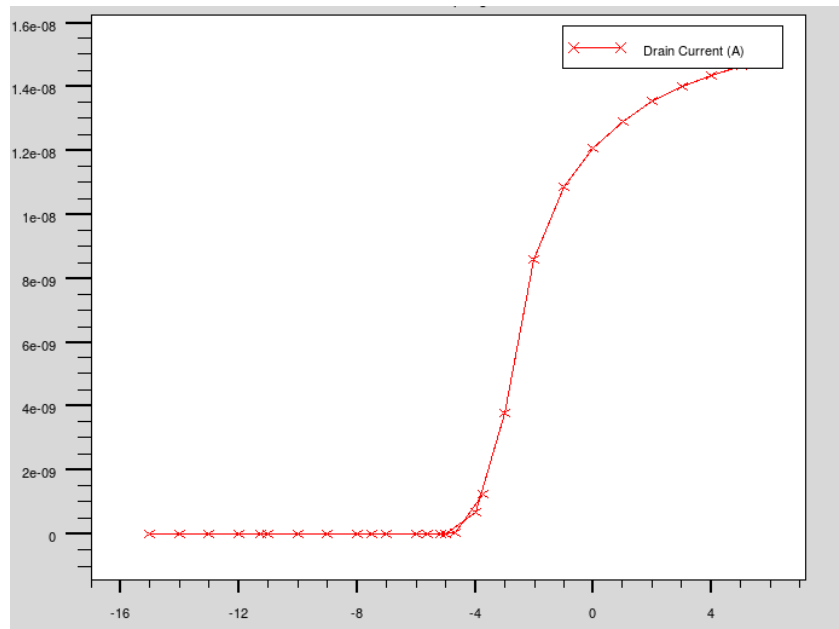


Figure III.10: Caractéristique I_D (A) en fonction de V_G (V)

Le fait qu'un courant arrive encore à circuler alors que les deux jonctions sont en contact peut être expliqué par un champ électrique très intense sur une distance très courte, si les électrons sont suffisamment accélérés par le champ électrique, ils peuvent alors traverser la ZCE en tant qu'électron ballistique, surtout si la taille de la ZCE reste relativement faible.

Le modèle est en accord avec les contraintes imposées : la tension sur la grille sert de commande au passage du courant, et à partir d'une certaine valeur, les deux ZCE se mettent en contact et permettent de bloquer totalement le passage du courant.

C. Optimisation des paramètres géométriques

a. Epaisseur du ZnO

Le premier paramètre géométrique qui peut être modifié et ajusté en fonction des besoins est l'épaisseur du ZnO. Dans le paragraphe précédent, celle-ci a été fixée à 100 nm. Si l'épaisseur du ZnO diminue, il semble logique que la tension à appliquer sur la grille pour atteindre le pincement du canal soit également plus faible, étant donnée la plus faible distance entre les deux ZCE dès le départ. Ce phénomène se vérifie avec la comparaison des

caractéristiques I_D en fonction de V_G , plus l'épaisseur est faible et plus la tension nécessaire sur la grille est faible aussi.

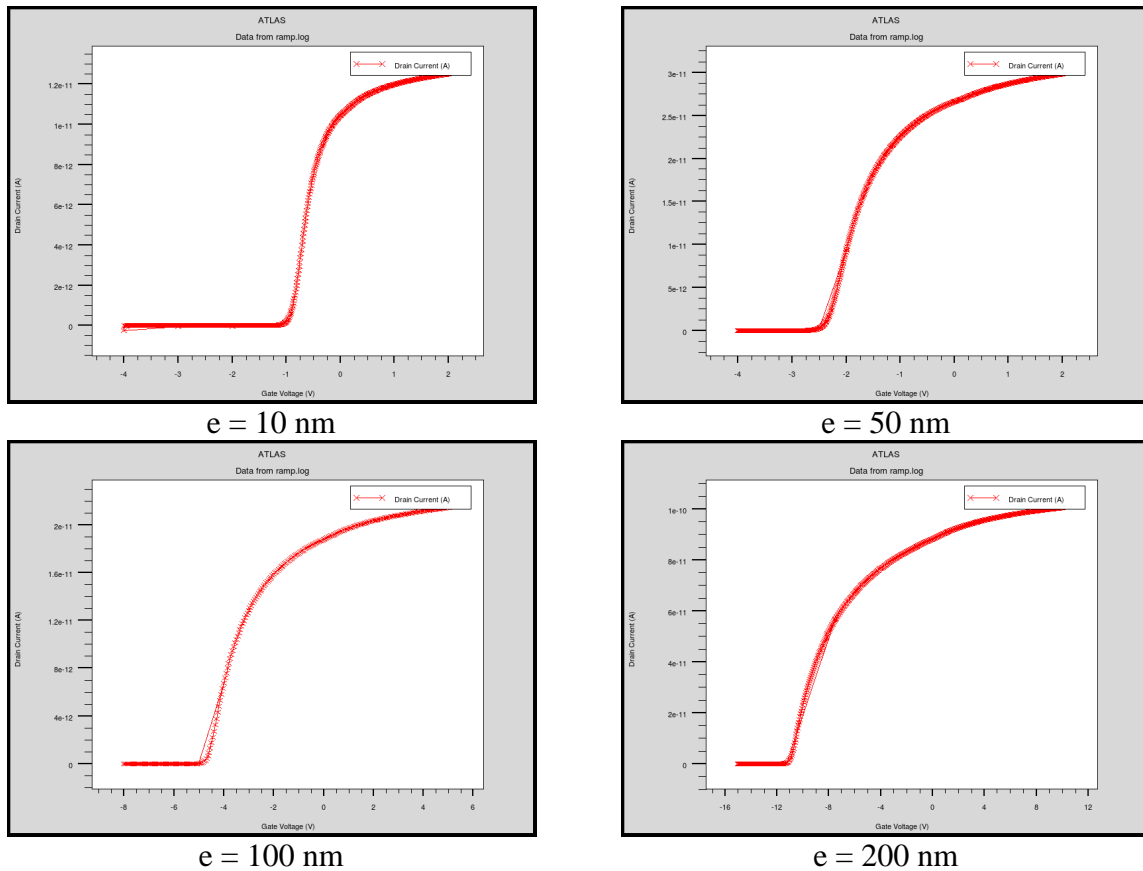


Figure III.11: Evolution de la tension V_G nécessaire pour atteindre le pincement du canal en fonction de l'épaisseur du ZnO

Pour différentes tensions de grille, l'évolution du courant de drain en fonction de l'épaisseur du ZnO a été tracée sur la figure 12. Une évolution linéaire est à noter, surtout lorsque les épaisseurs dépassent les 50 nm. Ce phénomène est prévisible. Il est possible d'établir le lien entre le courant de drain et l'épaisseur du ZnO, à partir des définitions de la résistivité et de la résistance :

$$\rho = \frac{RS}{l} \rightarrow R = \frac{l\rho}{S} = \frac{Cte}{S}$$

$$R = \frac{U}{I} = Cte$$

Avec ρ la résistivité ($\Omega.cm$), R la résistance (Ω), S la section à travers laquelle circule le courant qui est donc variable en fonction de l'épaisseur du ZnO (cm), l la longueur sur laquelle est mesurée la résistance (distance source–drain), U la tension (V) et I le courant (A).

Chapitre III

Les tensions appliquées sont toutes constantes, les seules variables sont donc la résistance par l'intermédiaire du courant I et de la section S .

$$\frac{U}{\sigma S} = Cte \Rightarrow I = Cte \times S$$

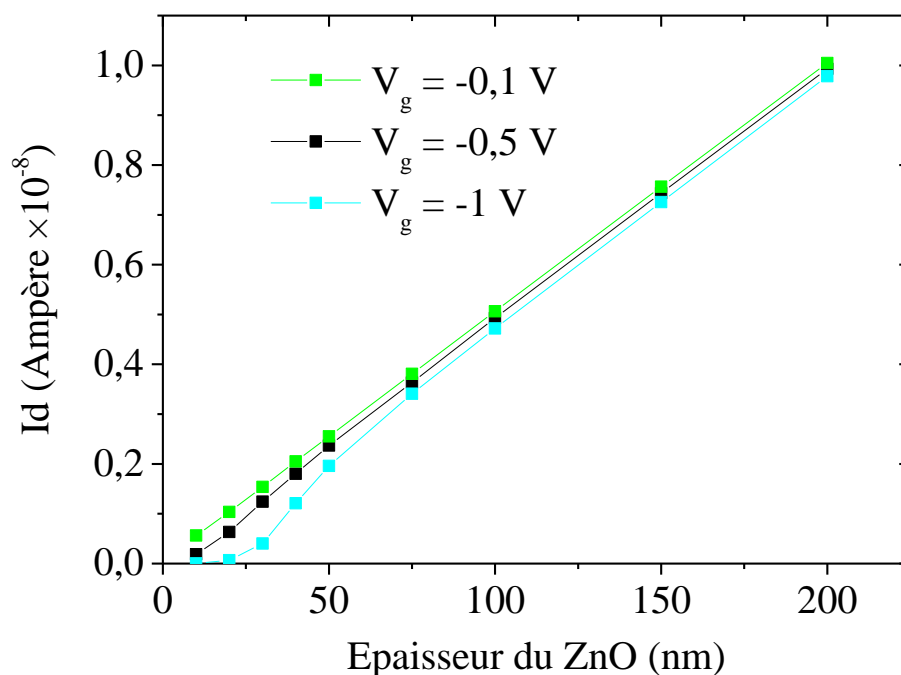


Figure III.12: Variation de I_D en fonction de l'épaisseur du ZnO

Plus la tension de grille est faible, plus le courant passe facilement, même si les écarts sont très faibles ici. De plus, pour une tension de -1 V imposée sur la grille, il semble y avoir une valeur seuil, la linéarité change quelque peu. Ce seuil est dû au fait que les deux ZCE restent en contact malgré l'augmentation de l'épaisseur du ZnO. Lorsque la tension de grille est plus faible ce seuil n'apparaît pas (ou pour de plus faibles épaisseurs qui seraient totalement incohérentes).

b. Épaisseur du Ga_2O_3

L'épaisseur de l'oxyde de gallium joue également un rôle sur la création de la ZCE sous la grille. En modifiant cette épaisseur entre 7,5 et 30 nm, la ZCE est fortement impactée. Plus l'épaisseur du Ga_2O_3 de grille diminue, plus la ZCE est grande. Autrement dit diminuer l'épaisseur du Ga_2O_3 (à V_G constante) a le même impact qu'augmenter la tension de grille sur la zone de charge espace. Ainsi la figure 13 illustre parfaitement de phénomène.

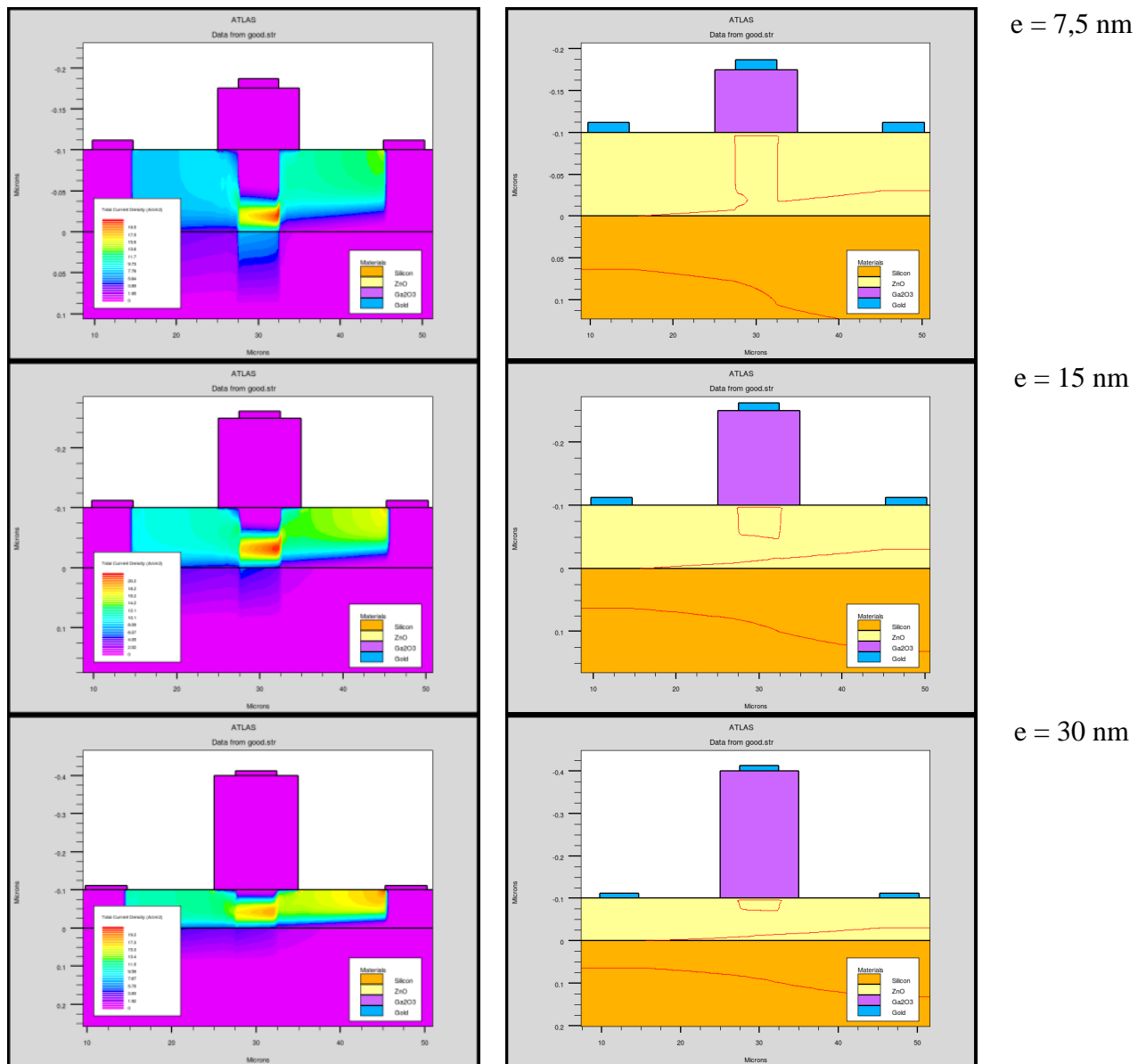


Figure III.13: Effet de l'épaisseur du Ga_2O_3 sur la densité de courant et la ZCE sous grille

Sur les figures du bas, les ZCE sont en contact et bloquent la circulation du courant pour une épaisseur faible, lorsque cette dernière augmente, la ZCE sous grille diminue, jusqu'à être très éloignée pour 30 nm. L'étude de l'évolution de la densité de courant donne la même impression. Même si le courant parvient toujours à circuler et que les porteurs de charges semblent se concentrer sous la grille pour une épaisseur de 7,5 nm, la ZCE est très négligeable pour une épaisseur de 30 nm et ne perturbe pas le passage du courant. Il est donc logique, comme l'illustre la figure 14, que lorsque l'épaisseur d'oxyde de gallium augmente le courant de la source au drain augmente également. De la même façon plus la tension de grille augmente, plus le pincement du canal se produit lorsque l'épaisseur du Ga_2O_3 augmente. Les

conditions les plus favorables pour avoir le pincement du canal sont une forte tension de grille et une épaisseur de l'oxyde faible.

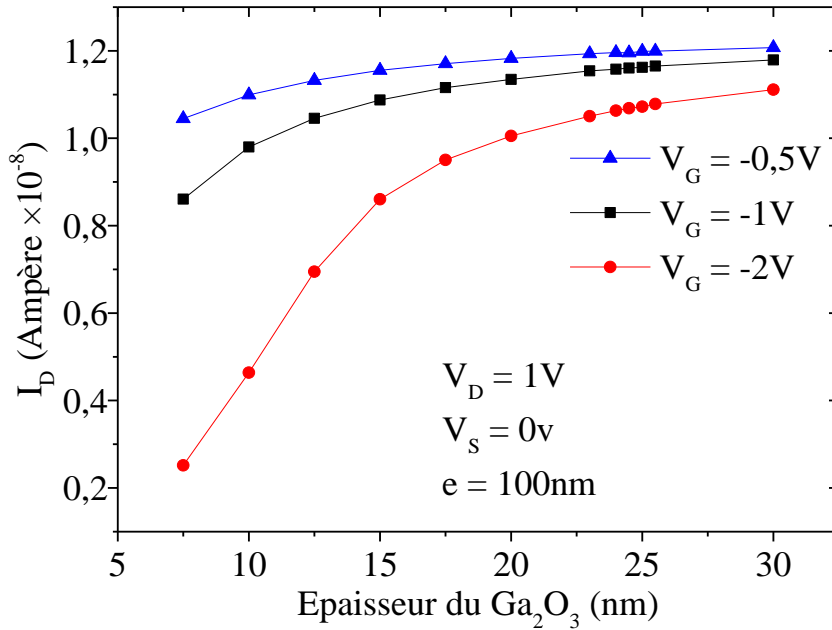


Figure III.14: Variation de I_D en fonction de l'épaisseur du Ga_2O_3 pour différentes tensions de grille

c. Distance entre électrodes

Enfin le dernier paramètre étudié est la distance entre les électrodes. La distance entre électrodes qui va être modifiée est définie comme la distance entre le bord de la source et le bord de la grille. Cette distance est égale à la distance entre le bord de la grille et le bord du drain. Plus la distance à parcourir augmente, plus le nombre d'électrons qui vont réaliser le trajet va baisser surtout avec une différence de potentiel constante. Les résultats des simulations confirment cette théorie. La figure 15 ne montre pas une variation très importante de la densité de courant. L'analyse des figures issues de *Tonyplot* est parfois délicate car les légendes sont très peu visibles. De plus, l'échelle des couleurs est différentes pour chaque image.

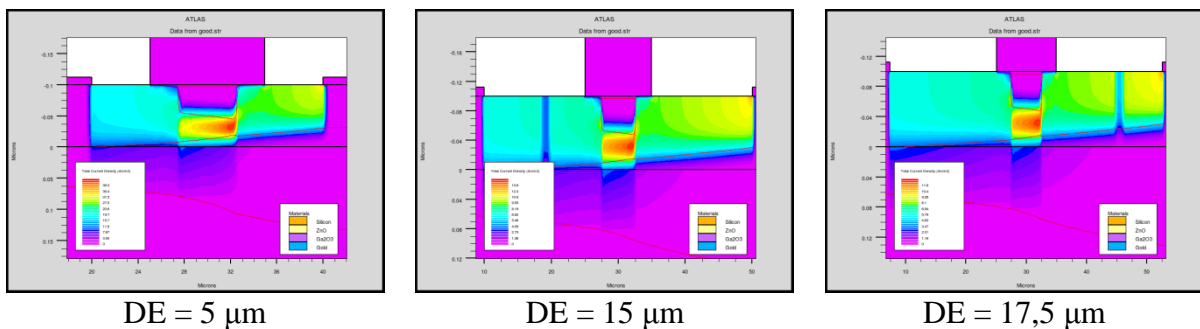


Figure III.15: Effet de la distance entre les électrodes sur la densité de porteurs

Comme pour l'épaisseur du ZnO il est possible de lier le courant à la distance DE, en considérant les mêmes équations :

$$\rho = \frac{RS}{l} \rightarrow R = \frac{l\rho}{S} = \frac{l}{Cte}$$

$$R = \frac{U}{I} = Cte$$

Cette fois-ci la section S est constante, mais la distance l varie. La relation finale est donc :

$$Il = Cte \Rightarrow I = \frac{Cte}{l}$$

Lorsque l'évolution du courant est tracée en fonction de la DE, une forme en inverse apparaît, visible sur la figure 16.

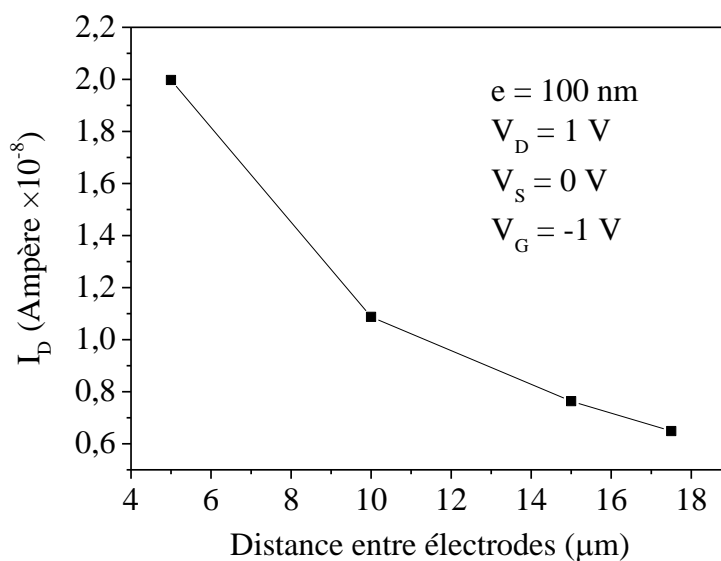


Figure III.16: Variation de I_D en fonction de la distance entre électrodes

D. Définition du cahier des charges

Le cahier des charges définit les paramètres géométriques physiquement réalisables. En fonction de la tension appliquée sur le drain, les simulations donnent la tension à appliquer sur la grille pour avoir le pincement du canal. Pour l'ensemble des paramètres définis dans le tableau 1 la tension de grille suffisante pour obtenir le pincement du canal est -6 V environ. La figure 17 confirme la validité de cette valeur, puisque le courant de drain devient nul à partir de cette tension de grille.

Tableau III.1: Ensemble des paramètres définis pour le cahier des charges

e_{Ga2O3} (nm)	e_{ZnO} (nm)	Lc (mm)	Lg (mm)	V_s (V)	V_d (V)	V_g (V)
60	40	5	1	0	1	-6

La valeur du champ électrique sous grille est donc de $7 \times 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$.

Avec la structure proposée, il est donc possible d'étudier l'influence d'un champ électrique important sur les propriétés de transport de l'exciton du ZnO.

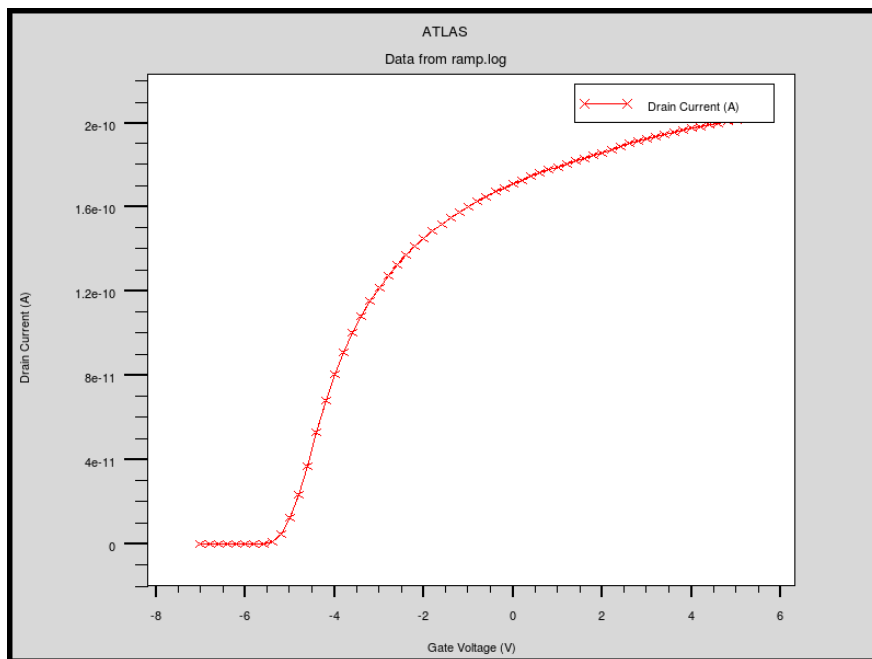
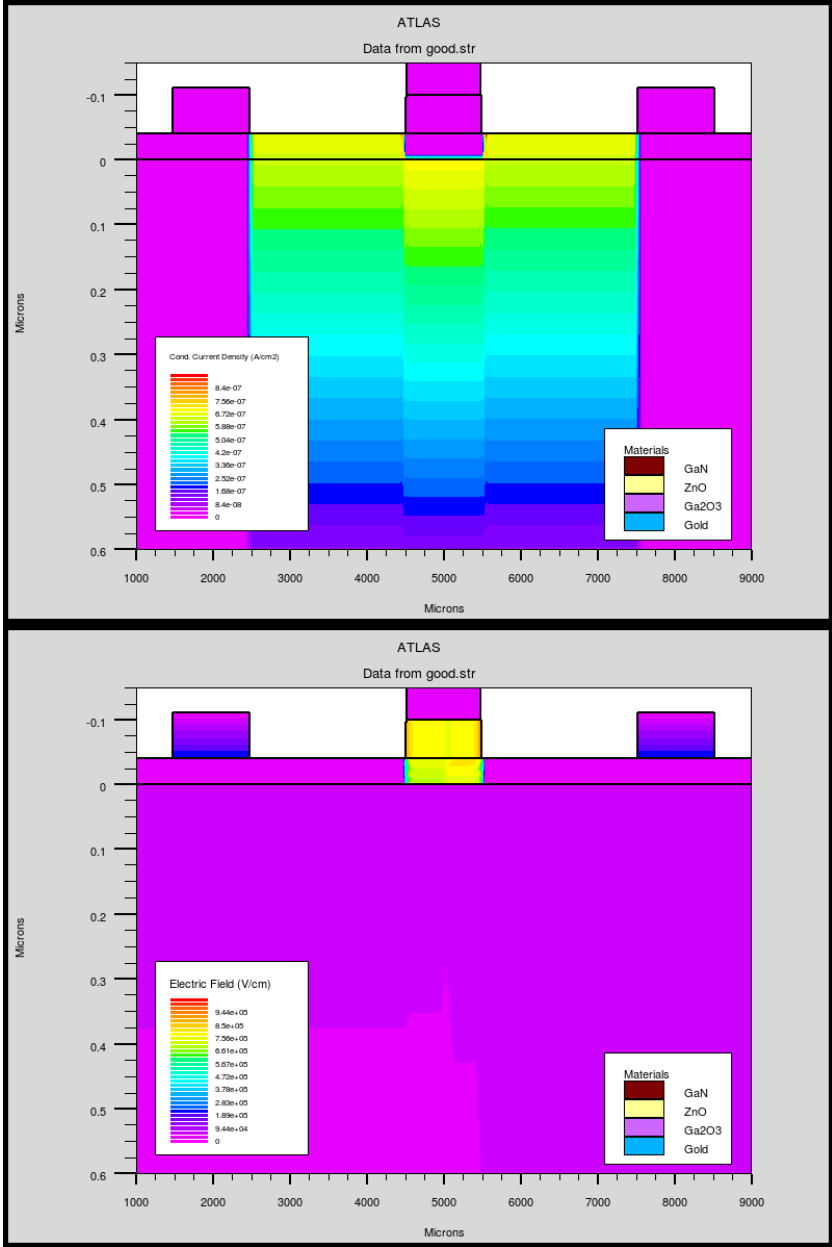


Figure III.17: Evolution du courant de drain en fonction de la tension de grille

Les figures 18 représentent la densité de courant et le champ électrique dans la structure pour les conditions établies dans le cahier des charges. Il est clair que le courant ne circule

plus (valeur de la légende de l'image nulle) et que le champ électrique très intense sous la grille attire les charges.



Densité de courant

Champ électrique

Figure III.18: Densité de courant et champ électrique à l'intérieur du transistor pour une tension de grille de -6 V

Conclusion intermédiaire

Les mesures de photoluminescence de ZnO suggèrent une émission spontanée, voir stimulée (augmentation très importante de l'intensité de l'émission) des couches en fonction de la puissance et de l'épaisseur. L'émission spontanée est asymétrique et correctement simulée par une fonction « straggling ». Un impact clair apparaît en fonction de l'épaisseur, les images AFM montrent qu'avant 3 nm d'épaisseur, le ZnO est sous la forme de boîtes quantiques sans contact disséminées sur toute la surface. Ces boîtes rendent le matériau inhomogène est la photoluminescence est alors dépendante du lieu d'excitation.

Les simulations effectuées sur *Silvaco* permettent de bien comprendre le rôle du pincement du canal, et prouvent que l'idée de base est réalisable tout en gardant des dimensions de dispositif raisonnables. Le script décrit (donné entier en annexe), permet de dresser un cahier des charges sur les propriétés géométriques visées. Même si le ZnO émet une forte luminescence avec des couches de très faibles épaisseurs (quelques nanomètres), il est préférable afin de bien contrôler son émission d'utiliser des échantillons présentant une épaisseur plus importante, de l'ordre de quelque dizaines de nanomètres. Dans ce cahier des charges, l'épaisseur de l'oxyde de gallium (grille diélectrique + conductrice transparente dans l'UV) a été fixée à 60 nm pour obtenir un pincement du canal à 6 V. Il est possible de déposer cette épaisseur avec le canon à électrons dont dispose le laboratoire. Malheureusement, une panne importante de cet équipement survenu au cours de ce travail de thèse, ne nous a pas permis de réaliser les échantillons initialement prévus.

Le chapitre suivant s'intéresse à l'oxyde de gallium et plus particulièrement à la façon dont celui-ci pourrait croître sur le ZnO.

Figures

Figure III.1: Image AFM du substrat de saphir (a), des couches de ZnO de 1 (b); 2 (c); et 3 nm (d)	81
Figure III.2: En bleu, spectre de photoluminescence spontanée d'un échantillon de ZnO de 5 nm d'épaisseur. En rouge, spectres simulé obtenu avec la fonction « straggling »	82
Figure III.3: Evolution de la largeur à mi-hauteur (b) de paramètre de perte d'énergie (ω) et la valeur du gap E_g	83
Figure III.4: Evolution de l'intensité et de l'énergie de l'émission photonique du ZnO en fonction de la puissance incidente de l'excitatrice	83
Figure III.5: Evolution de l'énergie du gap (eV) et de l'intensité émise de photoluminescence du ZnO en fonction de la puissance incidente de l'excitatrice.....	84
Figure III.6: Illustration schématique de la structure FET pour étudier les propriétés de l'exciton sous champ électrique.....	85
Figure III.7: Représentation du pincement du canal, image obtenue sous <i>Silvaco</i>	87
Figure III.8: Schéma de principe de la structure simulée avec les paramètres variables	88
Figure III.9: Intensité du courant traversant la structure en fonction de la tension appliquée sur la grille.....	89
Figure III.10: Caractéristique I_D (A) en fonction de V_G (V)	90
Figure III.11: Evolution de la tension V_G nécessaire pour atteindre le pincement du canal en fonction de l'épaisseur du ZnO.....	91
Figure III.12: Variation de I_D en fonction de l'épaisseur du ZnO	92
Figure III.13: Effet de l'épaisseur du Ga_2O_3 sur la densité de courant et la ZCE sous grille... 93	93
Figure III.14: Variation de I_D en fonction de l'épaisseur du Ga_2O_3 pour différentes tensions de grille	94
Figure III.15: Effet de la distance entre les électrodes sur la densité de porteurs	95
Figure III.16: Variation de I_D en fonction de la distance entre électrodes	95
Figure III.17: Evolution du courant de drain en fonction de la tension de grille	96
Figure III.18: Densité de courant et champ électrique à l'intérieur du transistor pour une tension de grille de -6 V	97

CHAPITRE IV
STRUCTURE CRISTALLINE DES FILMS $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Chapitre IV : Structure cristalline des films Ga₂O₃-SnO₂

1. Structure de Ga ₂ O ₃	104
A. Structures allotropiques	104
B. Optimisation des conditions de dépôts	105
2. Croissance de Ga ₂ O ₃ sur saphir	110
3. Croissance de SnO ₂ -Ga ₂ O ₃ (>5%)	117
Bibliographie	126
Figures	131
Tableaux	132

IV. Structure cristalline des films $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$

1. Structure de Ga_2O_3

A. Structures allotropiques

L'oxyde de gallium Ga_2O_3 est un composé $\text{III}_2\text{-VI}_3$. Il existe sous 5 différentes formes cristallines ($\beta\text{-}\alpha\text{-}\gamma\text{-}\delta\text{-}\epsilon$). La plus stable est sa phase β . Sa maille est alors monoclinique de symétrie $C2/m$ composée de 8 atomes de gallium et 12 atomes d'oxygène avec deux types d'atomes gallium (Ga_I et Ga_II) et trois types d'atomes oxygène (O_I , O_II et O_III). La maille primitive est ainsi composée de 4 structures Ga_2O_3 . L'atome Ga_I est en site tétraédrique et relié aux atomes d'oxygène O_II et O_III tandis que le Ga_II est en site octaédrique et lié aux trois différents atomes d'oxygène. Son plan le plus dense est le (-201) illustré en couleur rose sur la figure 1.

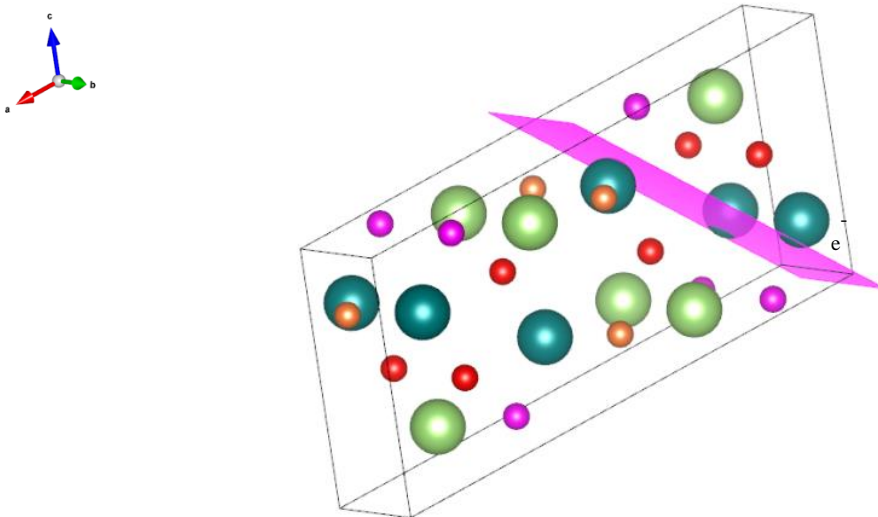


Figure IV.1: Maille élémentaire monoclinique et plan préférentiel de croissance (-201) [vesta]

Le tableau 1 regroupe les différentes phases allotropiques de Ga_2O_3 observées sous forme de cristaux, poudres et films minces. Les différentes phases sont observées sous l'effet de la pression [1, 2, 3], de la température [4], ou dans le cadre d'alliages $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [4] $\alpha\text{-(Ga,Fe)}_2\text{O}_3$ [5] ou des oxynitrures $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GaN}$ [6]. Les phases spinelles de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ ne sont pas traitées [7]. Le tableau 1 donne aussi les équivalences des phases Ga_2O_3 avec les phases allotropiques de Al_2O_3 . Certains désaccords sont toutefois observés avec les identifications initiales de Roy [4]. Les phases $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ont été proposées dans le cadre des alliages $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [8, 9].

Tableau IV.1: Structure des variétés allotropiques de Ga-O et d'alliages observés et simulés

Nomenclature	Structure	Dimension (Å)	Remarques et références
a-GaO _x	Amorphe x = 1,3 (minimum)		PLD Dépôt basse température [8, 10]
β-Ga ₂ O ₃	Monoclinique C2/m (or C2h3) Z = 4 Groupe d'espace 12	a = 12,23 b = 3,04 c = 5,80 Angle β = 103,7	Analogue à β-Al ₂ O ₃ [4] θ-Al ₂ O ₃ [6] [11] [12]
ε-Ga ₂ O ₃	Orthorhombique Pna2 ₁ Z = 8 Groupe d'espace 33	a = 5,04/5,06 b = 8,73/8,69 c = 9,26/9,31 [13, 6]	Analogue à ε-Al ₂ O ₃ [4] κ-Al ₂ O ₃ [14] κ-Ga ₂ O ₃ [6] ε-(Ga,Sn) ₂ O ₃ [8, 9]
α-Ga ₂ O ₃	Trigonal R-3C Z = 6 Groupe d'espace 167	a = 4,98 c = 13,46	Analogue à α-Al ₂ O ₃ [4] α-(Ga,Fe) ₂ O ₃ [5, 6, 12] Phase haute pression de β-Ga ₂ O ₃ [1, 2, 3]
γ-Ga ₂ O ₃	Fd-3m Z = 8	a = 8,22	Analogue à γ-Al ₂ O ₃ [4] Spinelle cubique γ-Ga ₃ O ₃ N 50% Ga ₂ O ₃ et 50% GaN [6]
γ ^o -Ga ₂ O ₃ γ ^t -Ga ₂ O ₃ (Simulations)	I4 ₁ /amd Groupe d'espace 141	a = 5,85/5,86 c = 24,38/25,06	64% Ga ₂ O ₃ et 36% GaN 83% Ga ₂ O ₃ et 17% GaN Spinelle avec occupation partielle de sites octaédriques/tétraédriques [6]

B. Optimisation des conditions de dépôts

La première série d'échantillon d'oxyde de gallium étudiée a été déposée par spray pyrolysis, sur du saphir-c chauffé à 600°C à pression atmosphérique, pour une épaisseur finale comprise entre 110 et 120 nm.

Dans cette série, plusieurs dopants ont été utilisés avec des taux de 2 ou 4 at.%. Ce taux est celui présent dans la solution initiale de précurseurs et non le dopage réel. La différence entre le taux final d'occupation et celui de la solution est significative comme le montre le tableau 2. Lors de chaque dépôt, deux substrats sont utilisés : un substrat de saphir et un substrat de silicium avec un taux d'impuretés très faible. La mesure de la concentration en dopant du film déposé est effectuée par EDX sur l'échantillon déposé sur le silicium. La composition en

Chapitre IV

dopant mesurée dans le film déposé sur silicium est considérée comme étant la même que celle du film déposé sur saphir, puisque les échantillons ont été réalisés lors du même dépôt.

Dans le but d'améliorer la conductivité du matériau, les dopants choisis sont le magnésium et le zinc qui ont la même valence (Mg^{2+} , Zn^{2+}). Ils jouent donc un rôle d'accepteur si le dopage se fait en substitution d'atome de gallium (Ga^{3+}), puisqu'une des liaisons oxygène sera pendante. Pour avoir le cas opposé, des essais ont aussi été réalisés avec le titane (Ti^{4+}) et l'étain (Sn^{4+}) qui jouent alors un rôle de donneur.

Tableau IV.2: Tableau des premiers échantillons différemment dopés de Ga_2O_3

Dopant	Dopant at.% en solution	Dopant at.% dans le film (mesuré par EDX)
Ga_2O_3-Sn	2	0,9
Ga_2O_3-Sn	2	1,2
Ga_2O_3-Sn	2	1,1
Ga_2O_3-Sn	2	0,8
Ga_2O_3-Sn	2	0,8
Ga_2O_3-Sn	2	0,6
Ga_2O_3-Sn	4	1,7
Ga_2O_3-Ti	2	0,4
Ga_2O_3-Ti	2	1
Ga_2O_3-Ti	2	0,6
Ga_2O_3-Ti	4	1,6
Ga_2O_3-Zn	2	0,0
Ga_2O_3-Zn	2	0,2
Ga_2O_3-Zn	2	0,0
Ga_2O_3-Zn	4	1,1
Ga_2O_3-Mg	2	4,3
Ga_2O_3-Mg	2	2,5
Ga_2O_3-Mg	2	5,6
Ga_2O_3-Mg	4	5,3

Comme le montre le tableau 2, les valeurs de 2 et 4 at.% de dopage sont surestimées, c'est pourquoi des mesures EDX (Energy Dispersive X-ray) ont été effectuées juste après la croissance. Cependant, certaines des valeurs de dopage mesurées se situent à la limite de résolution (limite de détection) du HITACHI Tabletop Scanning TM3000 (SwiftED3000 Oxford instruments) utilisé pour ces mesures, qui est de l'ordre du pourcent.

La variabilité des données présentées dans le tableau 2 est assez grande. En effet par exemple, pour le dopage à 2 at.% Mg, les valeurs mesurées s'étendent de 2,5 % à 5,6 %. L'écart entre les deux valeurs extrêmes est très important. L'origine de cet écart peut être tout d'abord dû à l'appareillage. En effet l'EDX n'était peut-être pas tout à fait bien calibré pour effectuer les mesures. De plus la technique du spray pyrolysis n'est pas une technique très performante en ce qui concerne la répétabilité des mesures [15]. Enfin la décomposition des précurseurs n'est pas identique pour tous. Il semble que le précurseur utilisé pour le Mg se décompose plus rapidement que celui utilisé pour le zinc, qui est pratiquement absent pour tous les dépôts.

Les résultats du tableau 2 démontrent que le EDX n'est pas l'outil idéal pour mesurer la quantité réelle de dopant, puisque les taux de dopants varient parfois de plus de 50 % entre eux.

Les différents échantillons de Ga_2O_3 déposés par spray pyrolysis ont alors été testés par diffraction des rayons X comme rapportés sur la figure 2. Les réflexions positionnées à $41,82^\circ$ et $90,84^\circ$ sont indexées au saphir (substrat). Deux autres réflexions sont bien visibles à $38,43^\circ$ et à $59,18^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (-402) et (-603) de la phase β du Ga_2O_3 . Il est également possible de voir le plan (-804) sur certains échantillons, notamment avec l'étain. Le pic présent à $30,7^\circ$ sur le diffractogramme n'est pas une réflexion du matériau mais la présence de la pâte à modeler fréquemment utilisée pour fixer l'échantillon sur un porte échantillon avant l'analyse. Une réflexion semble être présente pour tous les échantillons à $64,5^\circ$. Il est assez visible lorsque l'étain est présent, son intensité est moins importante dans le cas des autres dopants, mais un léger pic apparait tout de même. Contrairement au plan (-402) dont la position est très précise avec la fiche JCPDS, cette réflexion peut être indexée soit à (-204) dont la réflexion est à $64,2^\circ$ soit à (-712) dont la réflexion est à $64,7^\circ$. Les intensités données dans la fiche JCPDS de ces deux réflexions sont suffisamment intenses pour être prises en compte.

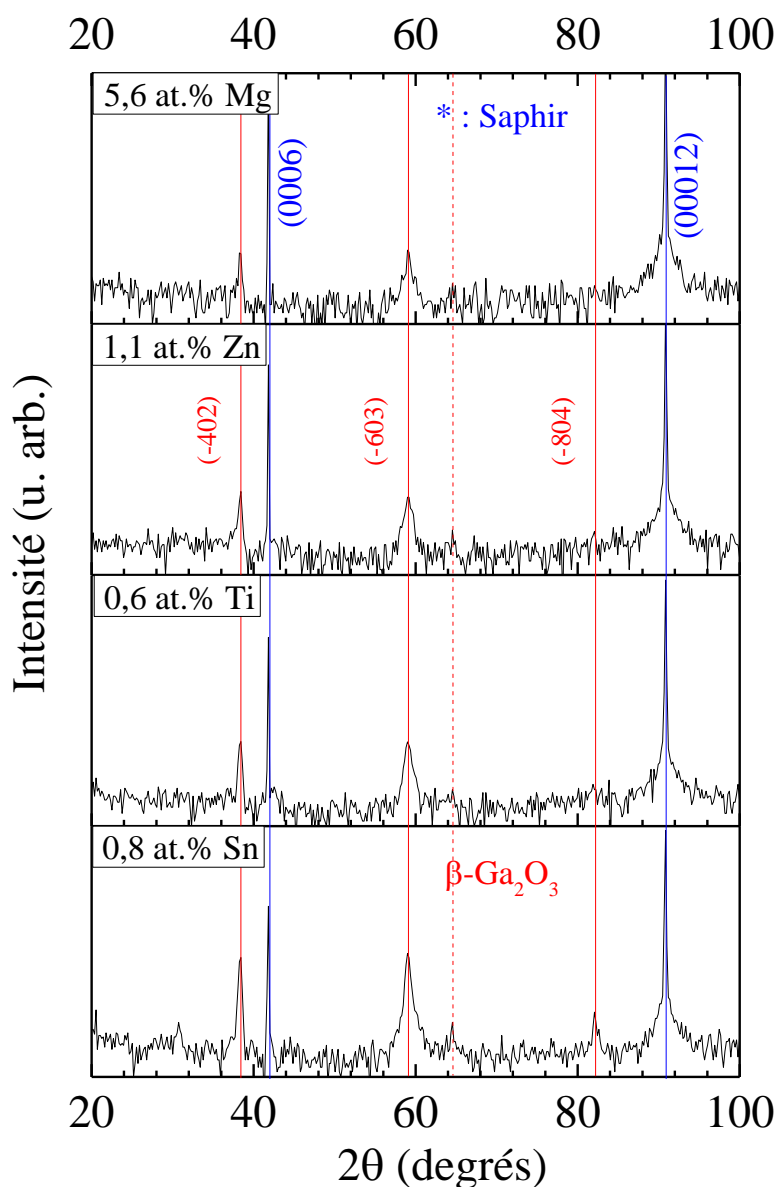


Figure IV.2: DRX des Ga₂O₃ différemment dopés

Enfin d'autres pics sont visibles, entre 20° et 40° pour l'échantillon dopé Mg, mais ceux-ci peuvent aussi faire partie du bruit de fond très intense dans ces mesures.

Dans un troisième temps, des caractérisations par spectroscopie Raman ont alors été effectuées afin de vérifier si un éventuel changement de structure apparaissait en fonction du dopage. Les modes les plus intenses sont associés au substrat de saphir, en noir sur la figure 3. Les autres modes sont associés à la structure β-Ga₂O₃ [16]. Il est à noter que certaines variations en fonction des dopants apparaissent à 650 cm⁻¹, entre B_g⁵ et A_g⁹. Pour Mg et Zn, qui ont la même valence, la présence des deux modes est visible avec une intensité du même

ordre. Lorsque les dopants sont Sn et Ti, seul le pic B_g^5 est présent avec une intensité plus importante que pour les autres dopants. Il en est de même pour le mode A_g^{10} confondu avec celui du saphir à 750 cm^{-1} . Une légère déformation est visible pour les couches dopées Mg et Zn, celle-ci est beaucoup moins prononcée pour le Ti et le Sn.

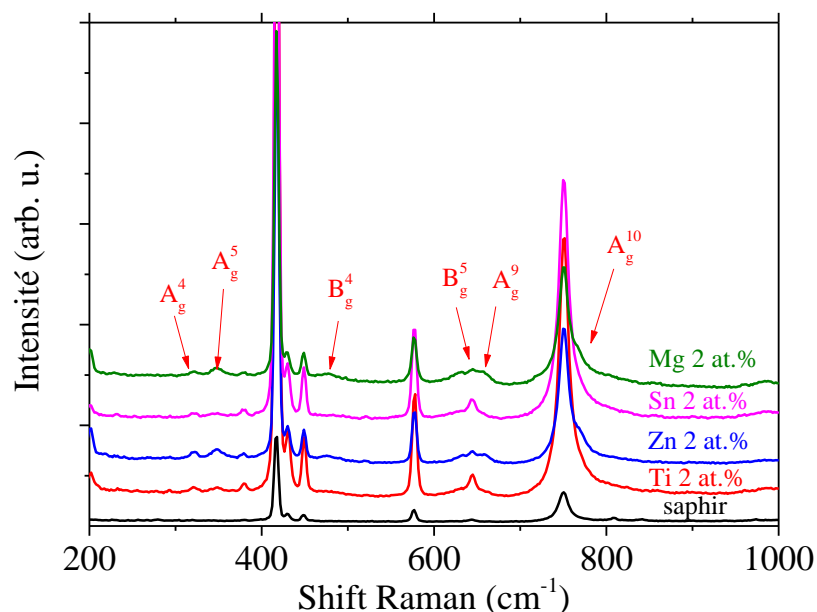


Figure IV.3: Spectres Raman obtenus sur les échantillons d'oxydes de gallium avec différents dopants

Conclusion intermédiaire

L'oxyde de gallium obtenu est sous sa forme β . Le faible dopage obtenu ici reste incertain avec les mesures EDX. Les propriétés structurales mesurées par DRX et spectroscopie Raman prouvent toutefois la présence de dopants. Malgré tout, ceux-ci ne modifient pas les propriétés électriques. Aucune conductivité électrique n'a pu être mesurée sur les échantillons. Les propriétés optiques ne semblent également pas modifiées par ce type de dopage. Aussi, dans le chapitre V seront étudiés les propriétés électriques et optiques du Ga_2O_3 alliés au SnO_2 avec une concentration plus importante (taux de 0 à 21 at.%).

Dans la suite de ce chapitre nous allons comparer nos résultats aux différentes études du Ga_2O_3 non dopé sur saphir. L'étude structurale pourrait expliquer les origines du comportement isolant des échantillons, ainsi que l'influence des différents modes de croissance dans la littérature. De plus, la structure FET nécessitant une interface Ga_2O_3 sur ZnO, la croissance de l'oxyde de gallium sur l'oxyde de zinc est également étudiée.

2. Croissance de Ga_2O_3 sur saphir

Le tableau 3 rassemble les relations d'épitaxies observées entre Ga_2O_3 et différentes orientations du saphir. Les dépôts sur saphir-C (Al_2O_3 (0001)) montrent en général une croissance (-201). Les figures de pôles indiquent toutefois que la croissance sur l'axe C_3 du saphir présente une structure C_6 [17]. Nakagomi *et al.* [18, 19] ont étudié cet aspect en détail par DRX et MET et proposent l'existence de différents variants de croissance donnant lieu à 6 types de cristaux autour de (-201) avec rotation autour de [110]. Par ailleurs, ils ont observé que les interfaces entre les projections des vecteurs [1-32] et [-1-3-2] donnent lieu à des macles (« twins »).

Orita *et al.* [8] ont étudié la croissance de films $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Leur étude est assez peu détaillée structurellement, toutefois, ils présentent la croissance de $\varepsilon\text{-(Ga,Sn)}_2\text{O}_3$ par PLD à haute température. Cette structure se réfère à la structure de $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]. Ollivier [14] et Kroll [6] attribuent cette phase à celle de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tableau IV.1).

Gogova *et al.* [20] ont par ailleurs étudié la croissance de Ga_2O_3 dopé Si par hétéroépitaxie sur saphir-C et par homoépitaxie Ga_2O_3 (100). L'intensité des réflexions (-2n 0 n) diminue lorsque n est pair. Les auteurs attribuent cet effet au désordre d'empilement suivant l'axe de croissance et la présence de défauts. En particulier, ils observent par MET un glissement suivant l'axe $c/2$. Toutefois, il faut noter que les auteurs ont obtenus leurs couches par MOVPE à 800°C avec une concentration de précurseur en Si de 4%, et mesurent une concentration inférieure à 1% dans les films. Un tel effet semble surprenant vis-à-vis de nos résultats et peut résulter d'un problème de calibration de leur méthode par fluorescence X.

Tableau IV.3: Résumé bibliographique des dépôts épitaxiaux effectués sur substrat de saphir

Substrats ou Films	Relation épitaxiale $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Méthode de croissance	Références
Al_2O_3 (0001)	Phase amorphe <380°C Epitaxie $\beta\text{-(Ga,Sn)}_2\text{O}_3$ 380 – 410°C Nouvelle phase $\varepsilon\text{-(Ga,Sn)}_2\text{O}_3$ >410°C	PLD	[8]
Al_2O_3 (0001)	Phase β epitaxie sur (0001) et (11-23)	Vapour	[21]
Al_2O_3 (11-23)	Al_2O_3 et phase α epitaxie sur (11-20)	containing	
Al_2O_3 (11-20)	(-201) $_{\beta\text{Ga}_2\text{O}_3}$ (0001) $_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (310) $_{\beta\text{Ga}_2\text{O}_3}$ (11-23) $_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (-112) $_{\beta\text{Ga}_2\text{O}_3}$ (11-23) $_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (111) $_{\beta\text{Ga}_2\text{O}_3}$ (11-20) $_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ \Leftrightarrow <132> $_{\beta\text{Ga}_2\text{O}_3}$ <1-100> $_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (11-20) $_{\alpha\text{Ga}_2\text{O}_3}$ (11-20) $_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ \Leftrightarrow <0001>	volatile gallium suboxide	

	$\alpha\text{Ga}_2\text{O}_3 \parallel \langle 0001 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$		
Al_2O_3 (0001)	Phase amorphe à basse température	PLD	[10]
Al_2O_3 (0001)	$(-201)_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	RF-plasma MBE	[22]
Al_2O_3 (0001)	Epitaxie majoritaire $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ~1/6ème Symétrie d'ordre 6 de rotation de domaines = ordre 3 du saphire $(0001)_x$ ordre 2 de $\{020\}$ de Ga_2O_3	MBE	[17]
Al_2O_3 (0001)	7,8 Mn at.% spinelle Orientations	PLD 500°C	[7]
Al_2O_3 (0001)	Contraintes résiduelles, dislocations	Mist chemical vapor deposition	[23]
Al_2O_3 (0001) Al_2O_3 (11-20)	$(-201)_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ et $(-201)_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel (11-20)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ XRD+TEM 6 types de cristaux autour de (-201) avec rotation autour de [110] pour saphir C et rotation autour de [1-10] ou [-110] pour saphir A Macles sur la projection des vecteurs [1-32] et [-1-3-2]	RF- évaporation 600–800°C	[18, 19]
Al_2O_3 (0001)	Plan de croissance (-201) avec des plans (-110) à pression partielle d'oxygène élevée	PLD 400–650°C	[24]
Al_2O_3 (0001) Ga_2O_3 (100)	Ga_2O_3 dopé Si L'intensité des réflexions (-2n 0 n) diminue pour n pair, effet de désordre d'empilement suivant l'axe de croissance + défauts (image TEM c/2 glissement)	MOVPE 800°C précurseur 4% mais Si film <1%.	[20]
Al_2O_3 (0001)	$(-201)_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $\langle 102 \rangle_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel \langle 1 -1 0 0 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $\langle 010 \rangle_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel \langle 1 1 -2 0 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	MOCVD	[25]
M- Al_2O_3 (10-10) R- Al_2O_3 (10-12)	Plusieurs plans de croissance et inclinés	RF- évaporation 600–800°C	[26]
Al_2O_3 (0001) avec off- angle 10°	$(-201)_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, et $\langle 102 \rangle_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel \langle 1 1 -2 0 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (310) restes effacés grâce au off-angle	halide vapor phase epitaxy	[27]
Al_2O_3 (0001)	$(-201)_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $\langle 010 \rangle_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel \langle 1 -1 0 0 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $\langle 102 \rangle_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \parallel \langle 1 1 -2 0 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	MOCVD	[28]

Chapitre IV

L'image TEM présentée sur la figure 4, provient d'un échantillon de Ga_2O_3 non dopé, celle-ci montre que les couches sont texturées. Le substrat parfaitement cristallisé est orienté suivant l'axe c (0001) du saphir. La couche de Ga_2O_3 est orientée selon le plan (-201), ceci est confirmé par la diffraction des RX. Ce plan se retrouve suivant la même direction que l'axe c du saphir. Deux grains sont visibles sur la figure. Le premier est situé dans le haut de l'image, positionné à un angle de 54° par rapport au plan préférentiel de croissance (-201). Ce plan est indexé au plan (-401) d'après la théorie. De la même façon en faisant tourner l'échantillon de 120° par rapport au plan de la figure, le 3^{ème} grain de l'image TEM est repéré (en bas de l'image 4). Celui-ci est indexé au plan (-3-10) à 1° degré d'écart avec la théorie. Ce léger écart peut provenir de nombreux paramètres lors de la réalisation de l'imagerie (préparation de la lame, lame non parfaitement droite lors de la coupe, etc...). La présence de ces plans indique la présence de variants de croissance. La théorie a été calculée à partir du software *WinWULFF*.

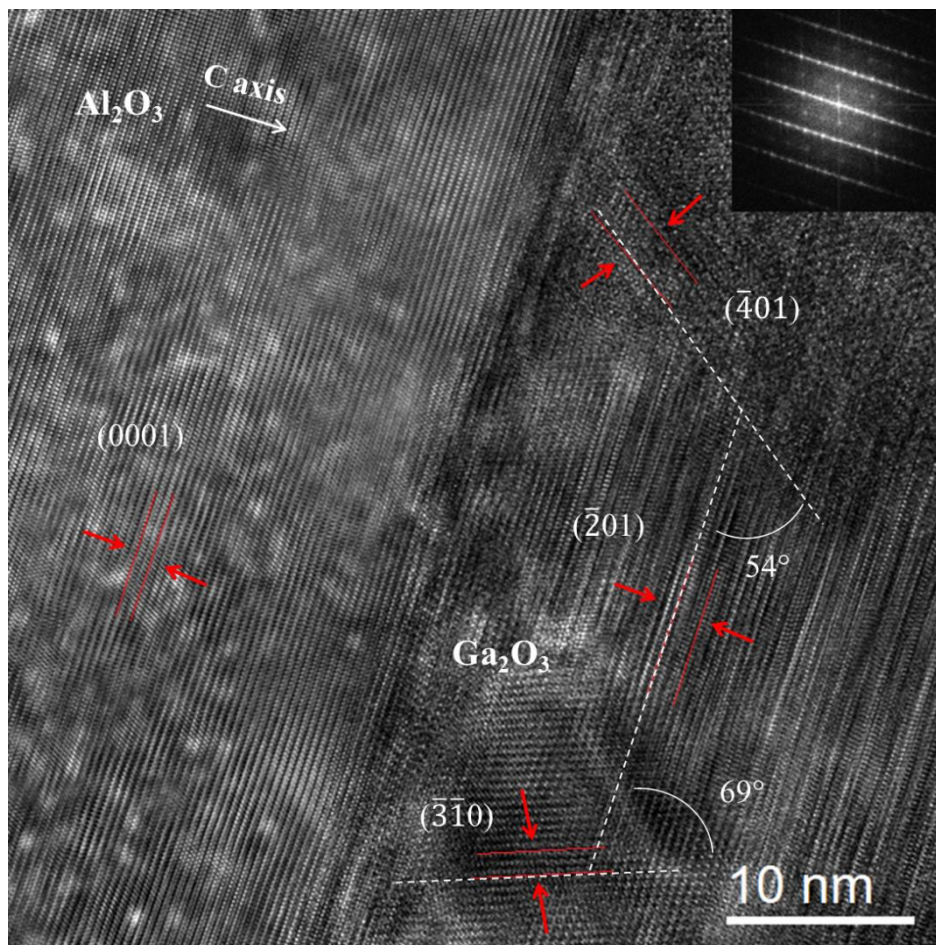


Figure IV.4: Images TEM en cross-section du Ga_2O_3 non dopé à l'interface Al_2O_3 - Ga_2O_3

Il est possible que la couche soit épitaxiée sur le saphir, en effet à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, les plans successifs sont visibles et semblent se superposer les uns par rapport aux autres. Afin d'éclaircir cette situation, une figure de pôle a été réalisée. Sur la figure 5 trois axes verts correspondent à l'axe a du saphir. Ensuite toutes les petites tâches de diffractions indexées (en vert) par exemple par (012) sont associées au substrat de saphir. Ainsi les plans (0-11) et (012) sont sur la même direction qui s'avère être l'axe m du saphir. Cette direction coïncide avec l'axe b du Ga_2O_3 . Les indexations rouges sont celles de l'oxyde de gallium. De plus, les tâches indexées à l'oxyde de gallium sont diffractées par 6 pour des angles $\chi = 14, 40$ et 80° . En théorie avec un groupe d'espace $C2/m$ et les paramètres de maille du $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, seules deux tâches doivent apparaître à chaque fois. *WinWULFF* permet d'obtenir les projections stéréographiques d'un matériau défini sur lequel le groupe d'espace et le paramètre de maille de la structure étudiée sont donnés par l'utilisateur. Il suffit par la suite de définir les bornes en 2θ désirées pour voir les tâches de diffraction à obtenir théoriquement. Ainsi les plans (202), (40-2) et (-311) sont confondus pour $\chi = 14$ puisque leurs d respectifs sont $d = 2,34$; $d = 2,339$ et $d = 2,3426$. La figure de pôle étant réalisée suivant le plan (-202) il ne doit y avoir que deux tâches de diffraction. Cela signifie que la structure de grain est orientée suivant trois directions différentes dans le plan, ce qui est confirmé par Nakagomi *et al* [19].

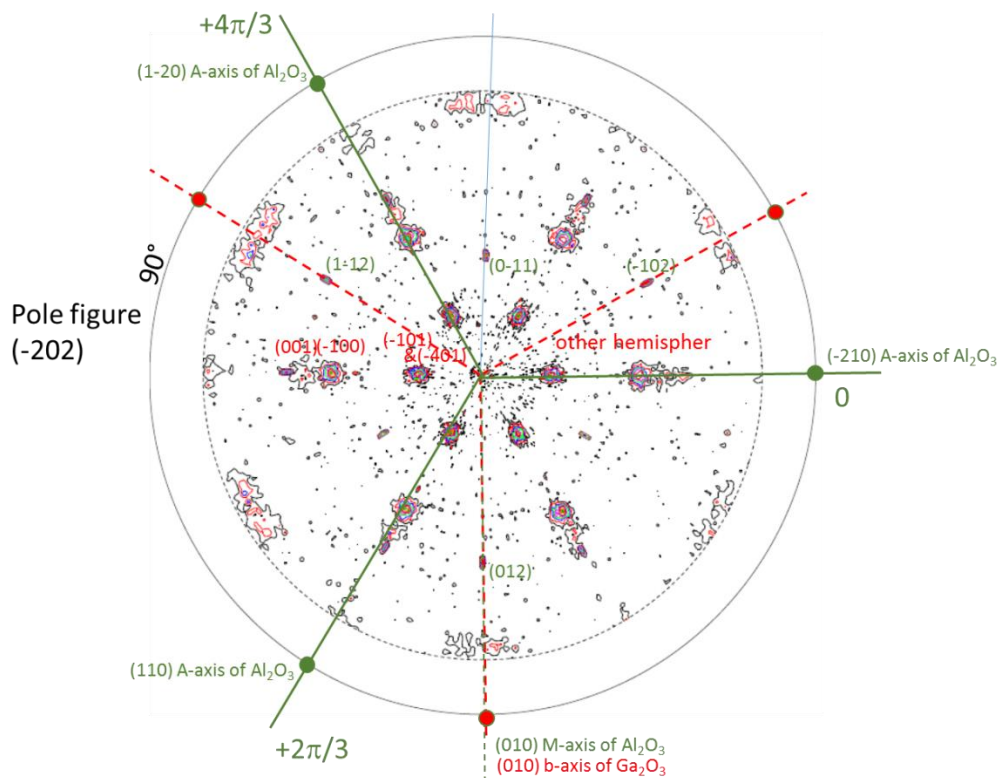


Figure IV.5: Figure de pôle du plan (-202) du Ga_2O_3 (indexés en rouge) sur Al_2O_3 (indexés en vert)

Chapitre IV

Pour confirmer ces observations, le désaccord de maille entre $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est calculé. Le paramètre de maille du saphir est $a = 4,144 \text{ \AA}$. Or l'axe qui est représenté sur la figure de pôle est l'axe m . Ce dernier, perpendiculaire à y , peut être indexé comme l'axe $[-12-10]$ qui est différent de l'axe a défini comme $[01-10]$, illustré par la figure 6. Le paramètre de maille est donc la distance entre deux atomes successifs suivant la direction a . Pour définir le paramètre de maille suivant l'axe m , l'expression suivante est utilisée :

$$a_m = a_a \sin 60 = 4,785 \times \sin 60 = 4,144 \text{ \AA}$$

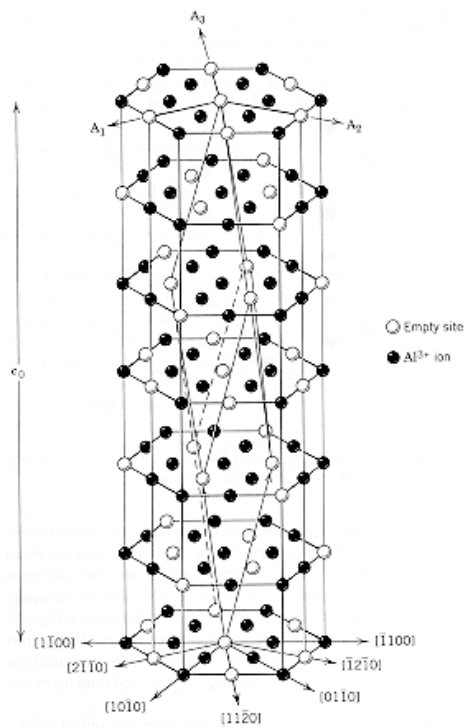


Figure IV.6: Illustration de la maille primitive du saphir Al_2O_3 et des directions cristallographiques

Le paramètre de maille du $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est de $3,04 \text{ \AA}$ suivant l'axe b (axe perpendiculaire au plan (-201)). Une relation d'épitaxie est ainsi possible. En effet la distance entre 5 atomes de Ga_2O_3 (soit $4 \times a_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$) est très proche de la distance entre 4 atomes de Al_2O_3 (soit $3 \times a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) comme indiqué ci-dessous:

$$b_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \times 4 = 3,04 \times 4 = 12,16 \text{ \AA}$$

$$a_{m\text{-Al}_2\text{O}_3} \times 3 = 4,144 \times 3 = 12,43 \text{ \AA}$$

Ceci permet alors de calculer le désaccord de maille du réseau ("coincidence lattice mismatch") défini comme étant [29] :

$$\delta = \frac{m d_{sub} - n d_{epi}}{m d_{sub}} = \frac{4,144 \times 3 - 3,04 \times 4}{4,144 \times 3} = 0,0217$$

Ce relativement faible désaccord de maille obtenu permet de conclure que les énergies des grains seront elles aussi très faibles, et donc que la structure epitaxiale est possible et ne doit pas introduire de nombreux défauts. Cette relation epitaxiale avait déjà été constatée par de nombreux auteurs [18, 21, 22, 25, 27, 28].

L'épitaxie sur saphir vient d'être démontrée dans le cas de la croissance par CVD. D'autres substrats permettent également l'épitaxie de Ga₂O₃. Néanmoins aucune étude n'a porté sur l'épitaxie de Ga₂O₃ sur ZnO.

Tableau IV.4: Résumé bibliographique de dépôts homo/hétéro-épitaxie effectués sur différents substrats (sauf saphir)

Substrats ou Films	Relation épitaxiale β-Ga ₂ O ₃	Méthode de croissance	Références
Ga ₂ O ₃ (100)	(100) homoépitaxie avec dégradation de la qualité et dopage en Sn (0 à 12%)	MOCVD	[20, 34]
Film GaN (c-plane)	(100) _{Ga2O3} (0001) _{GaN} <0 1 0> _{Ga2O3} <1 1 -2 0> _{GaN} <0 0 1> _{Ga2O3} <-1 1 0 0> _{GaN} Modèle amélioré <0 1 1> _{Ga2O3} <10-10> _{GaN} avec des contraintes 2,6% et rotation de 1°	MBE	[35, 36]
MgO(100)	(100) _{Ga2O3} (100) _{MgO}	RF-plasma MBE	[22]
MgO(111)	(-201) _{Ga2O3} (111) _{MgO} et [010] _{Ga2O3} <110> _{MgO} 6 orientations dans le film	MOCVD 650°C	[37]
MgO(110)	(100) _{Ga2O3} (110) _{MgO} et [100] _{Ga2O3} <110> _{MgO} dopage Sn	MOCVD 700°C	[38]
MgAl ₆ O ₁₀ (100)	(100) _{Ga2O3} (100) _{MgAl6O10} et [001] _{Ga2O3} <011> _{MgAl6O10}	MOCVD 650°C	[39]

Le tableau 4 montre les relations épitaxiales sur d'autres substrats que le saphir. L'homoépitaxie du Ga₂O₃ est réalisée par MOCVD. Dans ce cas, lorsqu'un dopage est appliqué la qualité de l'épitaxie se dégrade, ce qui est tout à fait logique puisque l'incorporation d'impuretés dans le réseau va créer des contraintes au niveau local et à l'interface. Le GaN dont les paramètres de maille sont a = 3,189 Å et c = 5,178 Å [30], peut également permettre une bonne épitaxie, essentiellement par MBE. Le Ga₂O₃ peut alors servir

Chapitre IV

de couche passivante sur ce semi-conducteur. Villora *et al.* ont étudié cette possibilité. Initialement les directions $\langle 0\ 1\ 0 \rangle_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ et $\langle 0\ 0\ 1 \rangle_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ s'épitaixiaient respectivement sur $\langle 1\ 1\ 1 \rangle_{\text{GaN}}$ et $\langle -1\ 1\ 0\ 0 \rangle_{\text{GaN}}$. Ce modèle a ensuite été amélioré avec une contrainte de 2,6 % calculée pour une rotation de la direction $\langle 0\ 1\ 1 \rangle_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ par rapport à $\langle 1\ 0\ -1\ 0 \rangle_{\text{GaN}}$. MgO a aussi été étudié en tant que substrat, des relations épitaxiales ont été observées, pour différentes orientations de MgO.

Le GaN possède une structure très proche de celle du ZnO. De plus ce dernier peut s'épitaxier sur du GaN [31]. Enfin, le GaN [32], le ZnO [33] et le Ga_2O_3 s'épitaxient sur Al_2O_3 , il est alors possible d'imaginer que le Ga_2O_3 puisse aussi s'épitaxier sur le ZnO, même si cette étude n'a pu être menée à bien durant cette thèse en raison de problèmes techniques.

Tableau IV.5: Quelques références bibliographiques de nanostructure et dépôts polycristallins effectués sur différents substrats

Substrats ou Films	Phases observées	Méthode de croissance	Références
Films polycristallins			
6H-SiC	Polycristallin avec $(-2\ 0\ 1)$ orientation préférentielle	sputtering magnetron RF à 500°C	[41]
ITO(sputter)/verre (corning)	β - Ga_2O_3 polycristallin	Dip-coating de solution aqueuse chauffée à 700°C 30 min	[42]
BeO céramique	Polycristalline macles (TEM)	Sputtering + recuit 1100°C 1h	[40]
Si (100)	Initial amorphe + recuit 10h (Polycristallin) texturé (-110) et (-601)	Chemical Solution Deposition	[43]
Si (100)	Initial amorphe + recuit 10h (polycristallin)	Sputtering -RF 200°C	[43]

Le tableau 5 indique que lors de dépôts non épitaxiaux, le plan (-201) reste le plan de croissance préférentiel, ce qui est en accord avec le fait qu'il s'agit d'un plan dense. Il est à noter que Fleischer *et al.* [40] ont observé par MET des macles lors de la croissance sur BeO. Il s'agit probablement de macles de croissance car la différence d'expansion thermique de Ga_2O_3 et de BeO n'est pas significative (7,5 / 8 ppm/K).

3. Croissance de $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (>5%)

Dans cette partie les propriétés structurales du $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ allié avec de l'étain pour une concentration atomique supérieure à 5% sont étudiées.

Tableau IV.6: Références bibliographiques sur la croissance de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$

Substrats ou Films	Phases observées	Méthode de croissance	Références
Nanostructures			
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ / SnO_2 Multifils (multiwires)	Autres phases or Présence de défauts donnant lieu à de faibles modifications dans les distances interatomiques des deux premiers voisins	Vapor-solid evaporation analyse XANES	[44]
Ga_2O_3 dopé SnO_2	2/98 wt% et 8/92 wt% Nanofils (20-100 nm) par TEM présentent une structure orthorhombique $\varepsilon\text{-(Ga,Sn)}_2\text{O}_3$	Vapour-Solid Liquid 900°C	[9]

Les nanofils de Ga_2O_3 alliés à 10% en SnO_2 montrent selon Mazeina *et al.* [9] une structure orthorhombique dénommée $\varepsilon\text{-(Ga,Sn)}_2\text{O}_3$ différente de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Cette structure ε fait référence à la structure $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4, 13]. Ollivier *et al.* [14] et Kroll *et al.* [6] proposent plutôt une analogie avec la structure $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dans le cadre de notre étude, une seconde série d'échantillon a été réalisée avec un dopage à l'étain allant de 0 à 21%. Les résultats des DRX sont illustrés sur la figure 7. Les réflexions à $41,6^\circ$ et $90,8^\circ$ sont associées au substrat de saphir. La calibration a été faite à partir de la première réflexion du saphir. Certains pics visibles à $28,8^\circ$ ne font pas partie de la couche, ils sont caractéristiques de la présence de pâte à modeler typiquement utilisée pour fixer les échantillons sur le porte-échantillon.

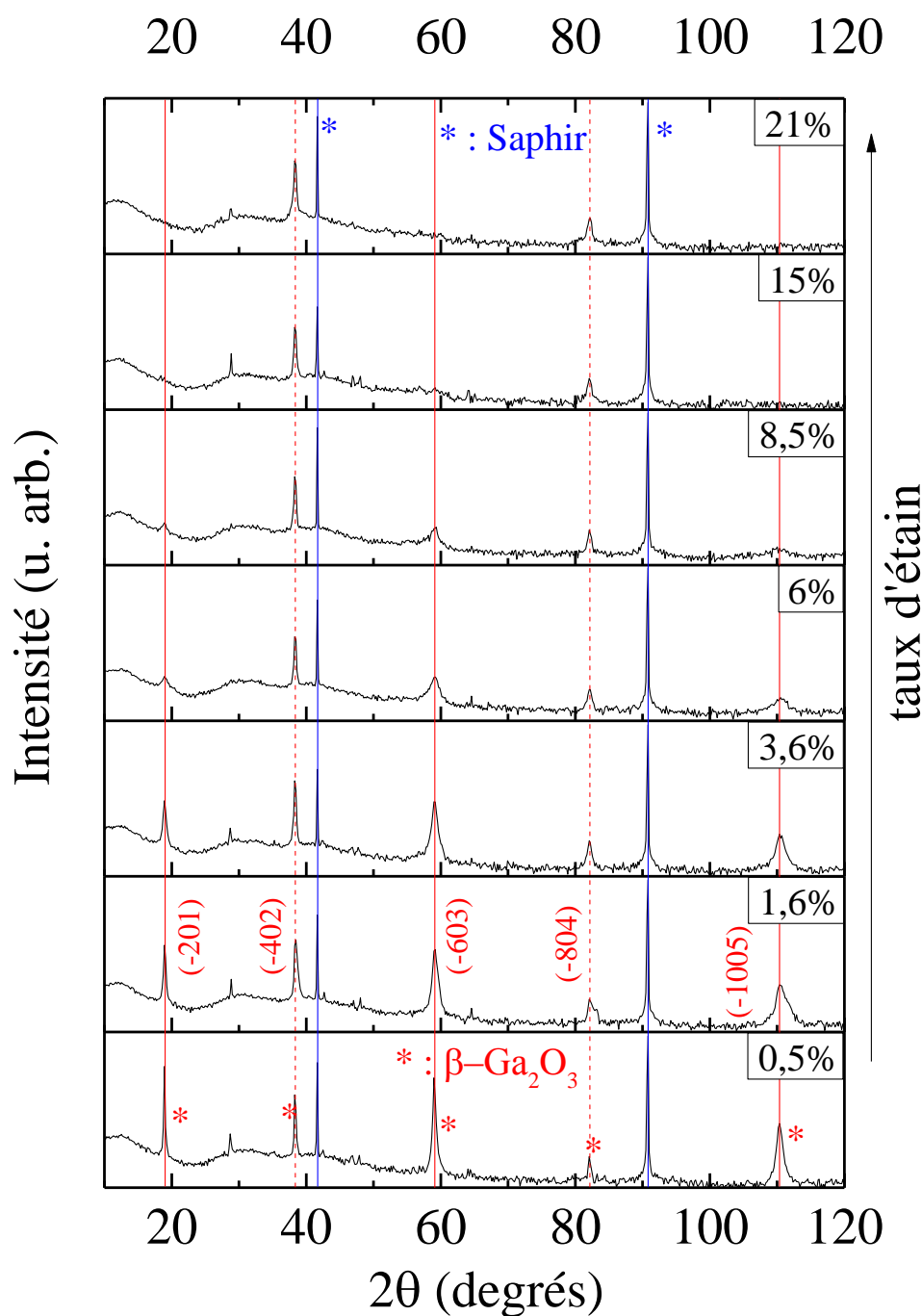


Figure IV.7: DRX des couches de Ga_2O_3 dopés par différent taux d'étain

Tous les autres pics de réflexions sont associés à la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, et plus particulièrement au plan (-201) à $18,9^\circ$, (-402) à $38,2^\circ$, (-603) à 59° , (-804) à $82,2^\circ$ et (-1005) à $110,5^\circ$. Malgré l'augmentation de la concentration en étain, aucun décalage ne se crée sur la position des réflexions qui sont parfaitement alignées suite à la calibration sur la raie du saphir. Ce qui signifie qu'aucune modification de la distance interatomique n'apparaît, donc

pas de nouvelle phase. De même, l'intensité du pic diffracté et la largeur de celui-ci sont similaires pour tous les échantillons présentés sur la figure 8.

Lorsque le taux d'étain s'accroît certaines réflexions diminuent jusqu'à totalement disparaître à 15 at.% Sn. C'est le cas pour les plans (-201), (-603) et (-1005). Ceci n'est pas lié à la formation d'une nouvelle phase entre le gallium, l'étain et l'oxygène, puisque dans ce cas, de nouvelles réflexions seraient visibles puisque le paramètre de maille serait modifié. Ce qui n'est visiblement pas le cas.

Afin de confirmer qu'aucune nouvelle réflexion ne se produit, des mesures de détecturation ($\lambda_{Co} = 1,789 \text{ \AA}$) ont été effectuées sur l'échantillon non dopé et sur l'échantillon dopé à 15 at.% Sn. Les résultats sont présentés sur la figure 8. En ce qui concerne l'échantillon non dopé, les réflexions liées aux plans (-201) et (-402) sont les plus visibles. Si l'échantillon tourne, d'autres plans vont diffracter mais ils seront alors issus du plan (-201) en configuration normale. Il en est de même pour l'échantillon à 15%, seule la réflexion associée au plan (-402) est présente. En conclusion, les mesures par détecturation confirment qu'aucune nouvelle phase n'est présente et ce malgré l'introduction de dopants. Cela n'explique pas pourquoi une extinction de certains plans est apparue dans les mesures DRX. Il est nécessaire de retourner à l'origine de la diffraction des plans. Pour une structure de symétrie $C2/m$, les conditions de réflexion sur les indices de Miller (hkl) sont les suivantes :

$$h + k = 2n$$

dans notre cas, k est toujours nul, ce qui implique que h est pair. Ce qui est bien vérifié puisque les seuls plans qui diffractent sont la famille de plans {-201}. Pour avoir une réflexion il est nécessaire que le facteur de structure existe pour des combinaisons d'indices de Miller particuliers.

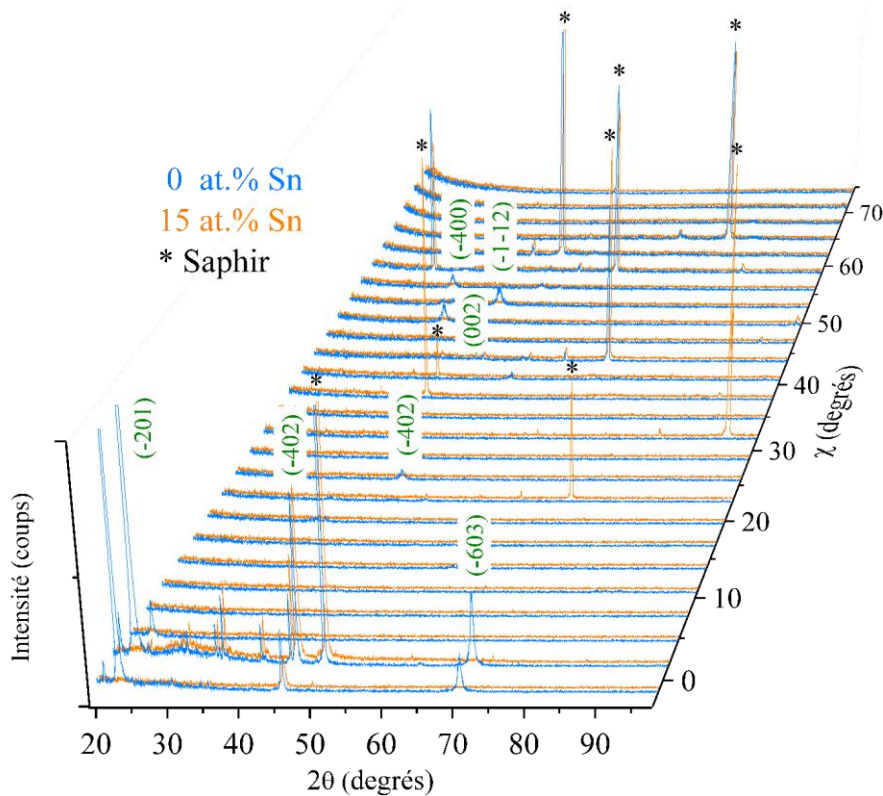


Figure IV.8: Figures de détecturation sur Ga_2O_3 non dopé et dopé à 15 at.% Sn

Une des explications pour l'extinction des plans (-201), (-603) et (-1005) est alors un changement du groupe de symétrie. Un groupe proche de $C2/m$ (N°12), en partant de cette la symétrie peut évoluer afin de donner le groupe $C2/c$ (N°15). Pour passer du groupe d'origine au groupe final, une translation s'effectue, par l'intégration d'un plan de glissement supplémentaire. Les deux groupes ont le même réseau de translation, mais $C2/c$ est de symétrie moindre par rapport à $C2/m$ [Müller2008]. Ce groupe a comme conditions de réflexions sur les indices de Miller (hkl) les relations suivantes :

$$h + k = 2n$$

$$(h0l): l = 2n$$

La première condition est la même que précédemment, ce qui explique qu'il n'y a pas de réflexion supplémentaire. La seconde condition, $k = 0$, indique également que l'indice l doit être pair. C'est pourquoi il n'y a plus de réflexion suivant les plans (-201), (-603) et (-1005) qui ont tous des indices l impairs et ne peuvent donc plus diffracter.

Une seconde explication possible est la transition ordre-désordre. Classiquement cette transition se produit dans des composés binaires. Au-delà d'une température critique T_C , les

atomes sont distribués aléatoirement, ne respectant ainsi plus la maille primitive établie à température ambiante. Ce désordre créé par la distribution aléatoire des atomes donne lieu à des extinctions du diagramme de diffraction (la figure de diffraction correspondant à la transformée de Fourier de l'espace du milieu diffractant). Comme la maille primitive a été modifiée et agrandie, la périodicité se retrouve elle aussi agrandie. La densité de tâches de diffraction est donc réduite ce qui implique moins de conditions de réflexion.

Les résultats ont été simulés grâce au logiciel Crystallographica de chez *Oxford CryoSystem*. Les galliums I et II ont été substitués partiellement par des atomes d'étain Sn. Ces modifications induisent un changement du facteur de structure et par conséquent des conditions de diffraction. Les résultats montrent une extinction de la réflexion (-201) lorsque Ga_I est substitué par Sn. Ces résultats sont bien en accord avec les résultats expérimentaux. La substitution désordonnée d'atomes d'étain permet d'obtenir une extinction des raies avec l impair. Toutefois, sur la figure 9, la comparaison est effectuée entre les aires des raies de diffraction et l'intensité des raies simulées. L'accord est donc partiel du fait de l'effet de la largeur des raies de diffraction.

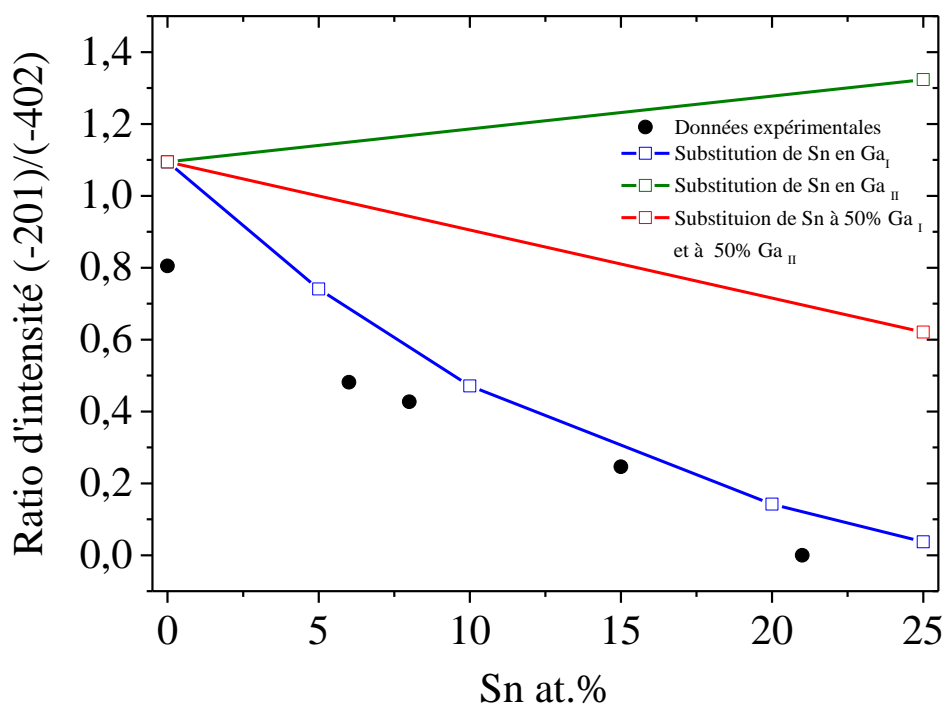


Figure IV.9: Ratio d'intensité des pics de diffraction (-201) et (-402) expérimentales et simulées

Chapitre IV

Par la suite, des mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées afin de voir corroborer les hypothèses structurales de diffraction des rayons. Les spectres mesurés sur les couches de 0 à 21 at.% Sn, ainsi que celui du substrat de saphir sont présentés sur la figure 10. Les modes associés à la phase β -Ga₂O₃ (0 at.%) disparaissent avec l'incorporation d'étain. En effet les modes B_g² et B_g⁵ disparaissent dès 8,5 at.%, alors que les modes A_g² et A_g⁵ sont encore présents à 8,5 at.% mais disparaissent à 15 at.% Sn. Le mode A_g³ est toujours visible à 21 at.% mais son intensité a fortement décliné. D'autre part, le mode B_g⁵ (~659 cm⁻¹) présente un déplacement lorsque le taux d'étain augmente, celui-ci se déplaçant vers les plus basses énergies. Cette bande Raman est associée à l'élongation asymétrique de la liaison entre un atome de gallium et un atome d'oxygène (respectivement Ga_I et O_{II}) [16]. Cet allongement serait alors associé à une déformation locale due à la présence des ions Sn. La diminution de l'intensité des modes Raman semble donc plutôt corrélée à une transition ordre-désordre donnant lieu à la destruction de la symétrie translationnelle de la structure β -Ga₂O₃.

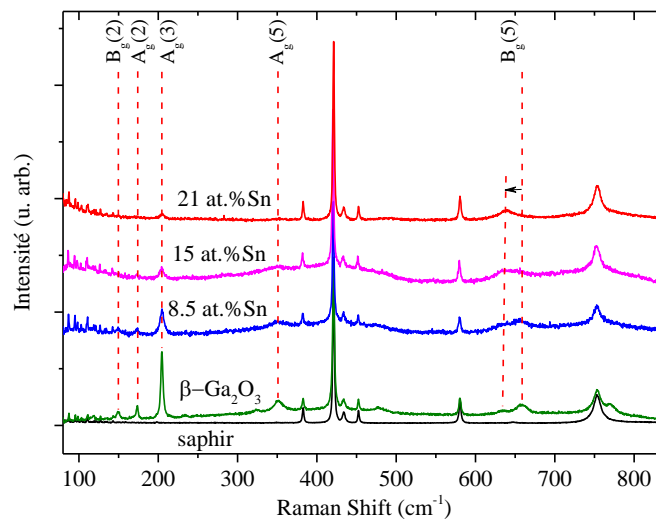


Figure IV.10: Spectre Raman du β -Ga₂O₃ non dopé et dopé à différent taux avec du Sn

Les images TEM présentées en figure 11 montrent les couches de Ga₂O₃ déposées à 0, 8,5 et 15 at.% Sn. Les images permettent d'estimer une épaisseur des couches de l'ordre de 120 nm. La rugosité augmente toutefois très fortement avec l'incorporation d'atomes d'étain en lien avec une croissance colonnaire de plus en plus marquée. La couche à 0 at.% montre des empilements qui semblent être à l'origine de cette croissance colonnaire.

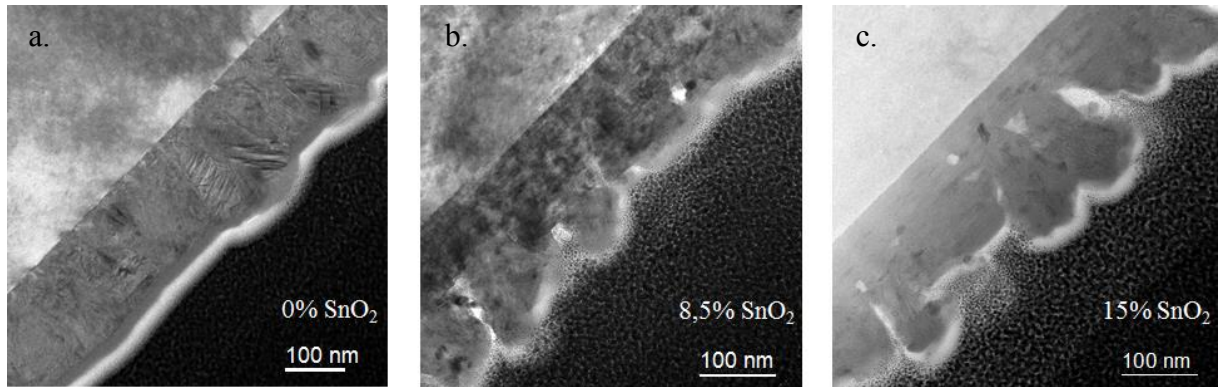


Figure IV.11: Images TEM en cross-section de l'épaisseur du $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ avec différentes concentration

Des images TEM ont également été réalisées sur les échantillons dopés à 8 et 15 at.% Sn. Tout d'abord les figures 12.a. et 12.b. représentent l'interface entre le substrat et la couche. Toutes les images montrent que les couches présentent une croissance orientée sur le plan (-201). Dans le premier insert en haut à droite, il est possible de voir une image améliorée d'une zone où les plans (-201) sont très visibles. Aucun défaut n'apparaît, et les atomes sont très bien ordonnés et alignés. Comme pour l'échantillon non dopé, un grain apparaît, ici à 48° par rapport à l'axe c du saphir.

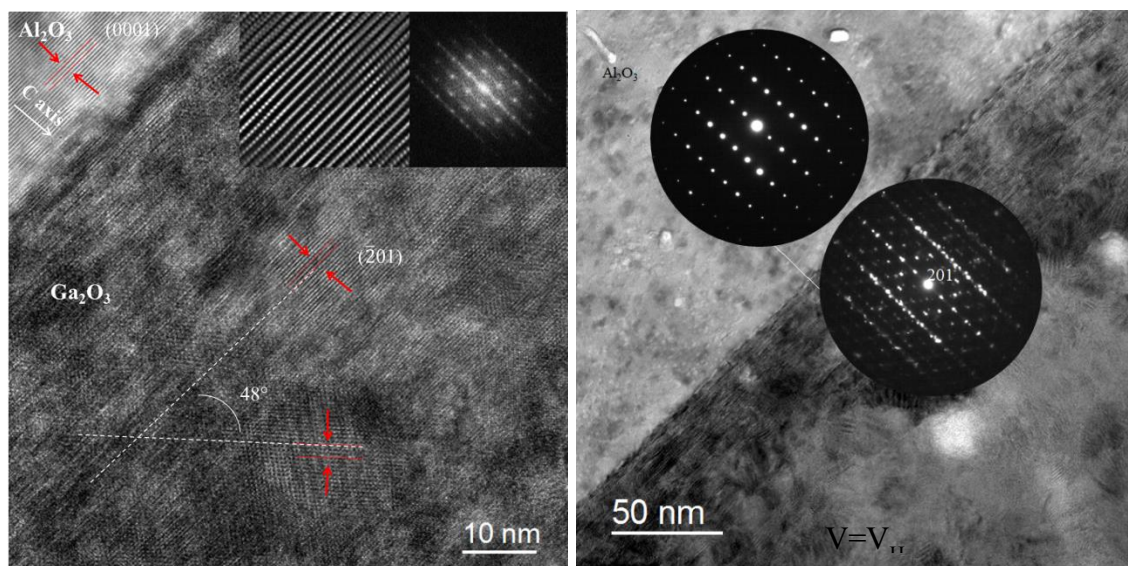


Figure IV.12: Images TEM en cross-section du Ga_2O_3 8 at.% à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

La figure 12.b. montre également des clichés à l'interface avec le saphir. La tâche centrale représente le plan (-201), les plans sont tous parallèles puisqu'il est possible de passer d'un cliché à l'autre et constater que les lignes tracées par les tâches de diffractions sont espacées par la même distance. Sur la ligne du milieu, deux tâches se dissocient l'une de l'autre en s'éloignant du centre, cela signifie que deux structures de distance interatomique d se

Chapitre IV

séparent. Malgré le paramètre de maille très proche entre le saphir et le Ga_2O_3 , ils ne sont pas rigoureusement identiques et c'est ce phénomène qui est visible ici et qui peut être à l'origine de défauts de croissance. Les autres tâches qui apparaissent sont associées aux variants et aux autres grains présents dans l'échantillon.

L'échantillon dopé à 15 at.% Sn est présenté sur la figure 13. La figure ne montre pas de grains mais le plan de croissance (-201) reste très marqué. Le cliché de diffraction obtenu est toutefois très diffus, comme typiquement rencontré dans une phase amorphe. Cependant la figure 7 ne présentant de phase amorphe, il est probable que la découpe au FIB ait amorphisé la couche.

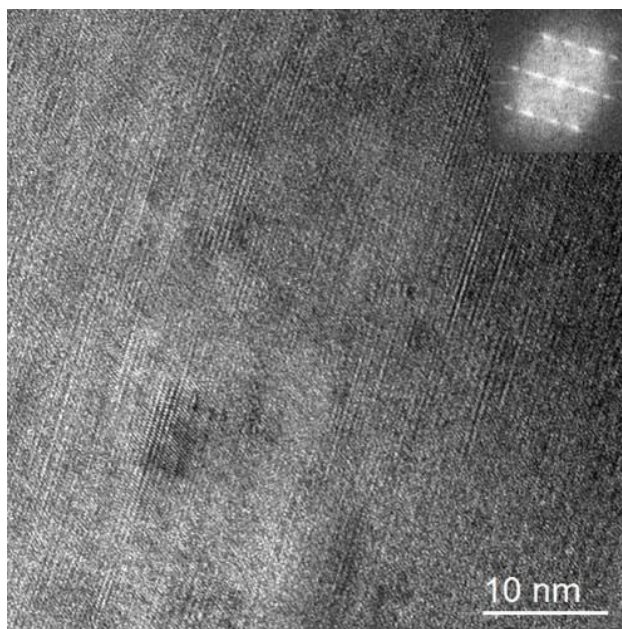


Figure IV.13: Image TEM en cross-section du Ga_2O_3 15at.%

Conclusion intermédiaire

Finalement, les couches de Ga_2O_3 obtenues sont toutes très orientées présentant toutes une croissance préférentielle suivant la direction $[-201]$. Le plan (-201) présente la particularité de pouvoir s'épitaxier sur le saphir- c ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Néanmoins, malgré une croissance cristalline claire, les structures comportent des défauts, sans doute dues à des fautes d'empilement. Ces fautes peuvent alors entraîner différents variants, orientations de grains voire l'apparition de macles. La croissance des films tend à donner des structures colonnaires. Même si cette structure n'est pas tout à fait certaine pour le Ga_2O_3 non dopé, l'ajout d'étain dans la structure rend ce phénomène beaucoup plus visible. De plus, comme les structures cristallines du GaN et du ZnO sont très similaires, et que ces deux matériaux peuvent s'épitaxier sur le substrat saphir, tout comme le Ga_2O_3 , il est supposé que le Ga_2O_3 s'épitaxie lui aussi sur le ZnO.

Les couches obtenues par méthode chimique sont isolantes quel que soit le dopant et la concentration employés. Ces résultats diffèrent des résultats sur les films obtenus par des méthodes physiques. Nous suspectons que la stœchiométrie en oxygène puisse être à l'origine de ces différences. Le prochain chapitre présente une étude de la modification de la stœchiométrie à l'aide de traitement plasma ainsi que l'étude du dopage des films avec de l'hydrogène.

Bibliographie

- [1] J. P. Remeika, M. Marezio, “Growth of α -Ga₂O₃ single crystals at 44 kbars”, Appl. Phys. Lett. 8, 87, 1966
- [2] D. Machon, P. F. McMillan, B. Xu, J. Dong, “High-pressure study of the β -to- α transition in Ga₂O₃”, Phys. Rev. B 73, 094125, 2006
- [3] K. E. Lipinska-Kalita, P. E. Kalita, O. A. Hemmers, T. Hartmann, “Equation of state of gallium oxide to 70 GPa: Comparison of quasihydrostatic and nonhydrostatic compression”, Phys. Rev. B 77, 094123, 2008
- [4] R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn, “Polymorphism of Ga₂O₃ and the System Ga₂O₃-H₂O”, J. Am. Chem. Soc. 74, 719, 1952
- [5] M. Marezio, J. P. Remeika, “Bond Lengths in the α -Ga₂O₃ Structure and the High Pressure Phase of Ga_{2-x}Fe_xO₃”, J. Chem. Phys. 46, 1862, 1967
- [6] P. Kroll, R. Dronskowski, M. Martin, “Formation of spinel-type gallium oxynitrides: a density-functional study of binary and ternary phases in the system Ga-O-N”, J. Mater. Chem. 15, 3296-3302, 2005
- [7] R. Huang, H. Hayashi, F. Oba, I. Tanaka, “Microstructure of Mn-doped γ -Ga₂O₃ epitaxial film on sapphire (0001) with room temperature ferromagnetism” J. Appl. Phys. 101, 063526, 2007
- [8] M. Orita, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, “Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β -Ga₂O₃ thin films at low deposition temperatures”, Thin Solid Films 411, 134-139, 2002
- [9] L. Mazeina, Y. N. Picard, S. I. Maximenko, F. K. Perkins, E. R. Glaser, M. E. Twigg, J. A. Freitas Jr, S. M. Prokes, “Growth of Sn-Doped β -Ga₂O₃ Nanowires and Ga₂O₃-SnO₂ Heterostructures for Gas Sensing Applications”, Crystal Growth & Design 9, 2009
- [10] M. D. Heinemann, J. Berry, G. Teeter, T. Unold, D. Ginley, “Oxygen deficiency and Sn doping of amorphous Ga₂O₃” Appl. Phys. Lett. 108, 022107, 2016
- [11] S. Geller, “Crystal Structure of Ga₂O₃”, J. Chem. Phys. 33, 676, 1960

- [12] H. He, R. Orlando, M. A. Blanco, R. Pandey, “First-principles study of the structural, electronic and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases”, *Phys. Rev. B* 74, 195123, 2006
- [13] K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, “Field-induced current modulation in epitaxial film of deep-ultraviolet transparent oxide semiconductor Ga₂O₃”, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 092106, 2006
- [14] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, G. Férey, “Crystal structure of κ-alumina: an X-ray powder diffraction, TEEM and NMR study”, *J. Mater. Chem.* 7, 1049–1056, 1997
- [15] P. S. Patil, “Versatility of chemical spray pyrolysis technique”, *Mater. Chem. Phys.* 59, 185–198, 1999
- [16] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, Y. Itoh, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda, “Polarizes Raman spectran in β-Ga₂O₃ single crystals”, *J. Cryst. Growth* 401, 330–333, 2014
- [17] T. Oshima, T. Okuno, S. Fujita, “Ga₂O₃ thin film growth on c-plane sapphire substrates by molecular beam epitaxy for deep-ultraviolet photodetectors”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 46, 7217–7220, 2007
- [18] S. Nakagomi, Y. Kokubun, “Crystal orientation of β-Ga₂O₃ thin films formed on c-plane and a-plane sapphire substrate”, *J. Cryst. Growth* 349, 12–18, 2012
- [19] S. Nakagomi, Y. Kokubun, “Cross-sectional TEM imaging of β-Ga₂O₃ tin films formed on c-plane and a-plane sapphire substrates”, *Phys. Status Solidi A* 210, 1738–1744, 2013
- [20] D. Gogova, G. Wagner, M. Baldini, M. Schmidbauer, K. Irmischer, R. Schewski, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Fornari, “Structural properties of Si-doped β-Ga₂O₃ layers grown by MOVPE”, *J. Cryst. Growth* 401, 665–669, 2014
- [21] G. V. Chaplygin, S. A. Semiletov, “Preparation, structure and electrical properties of epitaxial films of Ga₂O₃ on sapphire substrates”, *Thin Solid Films*, 32, 321, 1976
- [22] E. G. Villora, K. Shimamura, K. Kitamura, K. Aoki, “RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy of β-Ga₂O₃”, *Appl. Phys. Lett.* 88, 031105, 2006

Chapitre IV

- [23] K. Kaneko, H. Kawanowa, H. Ito, S. Fujita, “Evaluation of Misfit relaxation in α -Ga₂O₃ epitaxial growth on α -Al₂O₃ substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 020201, 2012
- [24] S. Müller, H. von Wenckstern, D. Splith, F. Schmidt, M. Grundmann, “Control of the conductivity of Si-doped β -Ga₂O₃ thin films via growth temperature and pressure”, *Phys. Status Solidi A.* 211, 34–39, 2014
- [25] Y. Chen, H. Liang, X. Xia, P. Tao, R. Shen, Y. Liu, Y. Feng, Y. Zheng, X. Li, G. Du, “The lattice distortion of β -Ga₂O₃ film grown on c-plane sapphire”, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 26, 3231–3235, 2015
- [26] S. Nakagomi, S. Kaneko, Y. Kokubun, “Crystal orientations of β -Ga₂O₃ thin films formed on m-plane and r-plane sapphire substrates”, *Phys. Status Solidi B* 252, No. 3, 612–620, 2015
- [27] Y. Oshima, E. G. Villora, K. Shimamura, “Quasi-heteroepitaxial growth of β -Ga₂O₃ on off-angled sapphire (0001) substrates by halide vapor phase epitaxy”, *J. Cryst. Growth* 410, 53–58, 2015
- [28] Y. Lv, J. Ma, W. Mi, C. Luan, Z. Zhu, H. Xiao, “Characterization of β -Ga₂O₃ thin films on sapphire (0001) using metal-organic chemical vapor deposition technique”, *Vacuum* 86, 1850–1854, 2012
- [29] A. Trampert, O. Brandt, K. H. Ploog, “Crystal structure of group III nitrides”, *Semiconduct. Semimet.* 50, Chap. 7–VI, Academic Press, 1997
- [30] W. Qian, M. Skowronski, G. R. Rohrer, “Structural defects and their relationship to nucleation of GaN thin films” *MRS Proceedings* 423, 1996
- [31] R. D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. Salamanca-Riba, A. A. Iliadis, K. A. Jones, “Heteroepitaxy of ZnO and GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices”, *Appl. Phys. Lett.* 73, 348, 1998
- [32] D. K. Wickenden, K. R. Faulkner, R. W. Brander, B. J. Isherwood, “Growth of epitaxial layers of gallium nitride on silicon carbide and corundum substrates”, *J. Cryst. Growth* 9, 158, 1971

- [33] Y. Chan, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, “Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization”, *J. Appl. Phys.* 84, 3912, 1998
- [34] X. Du, Z. Li, C. Luan, W. Wang, M. Wang, X. Feng, H. Xiao, J. Ma, “Preparation and characterization of Sn-doped β -Ga₂O₃ homoepitaxial films by MOCVD”, *J. Mater. Sci.* 50:3252–3257, 2015
- [35] E. G. Vllora, K. Shimamura, K. Aoki, K. Kitamura, “Molecular beam epitaxy of c-plane wurtzite GaN on nitridized a-plane β -Ga₂O₃”, *Thin Solid Films* 500, 209–213, 2006
- [36] E. G. Vllora, K. Shimamura, K. Kitamura, K. Aoki and T. Ujiie, “Epitaxial relationship between wurtzite GaN and β -Ga₂O₃”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 234102 2007
- [37] W. Mi, J. Ma, C. Luan, Y. Lv, H. Xiao, Z. Li, “Characterization of β -Ga₂O₃ epitaxial films grown on MgO (111) substrates by metal-organic chemical vapor deposition”, *Mater. Lett.* 87, 109–112, 2012
- [38] W. Mi, X. Du, C. Luan, H. Xiao, J. Ma, “Electrical and optical characterizations of β -Ga₂O₃:Sn films deposited on MgO (110) substrat by MOCVD”, *RSC Adv.* 4, 30579, 2014
- [39] W. Mi, C. Luan, Z. Li, C. Zhao, H. Xiao, J. Ma, “Synthesis of monoclinic structure gallium oxide epitaxial film on MgAl₆O₁₀ (100)”, *Mater. Lett.* 107, 83–85, 2013
- [40] M. Fleischer, L. Hollbauer, E. Born, and H. Meixner, “Evidence for a Phase Transition of β -Ga₂O₃ at Very Low Oxygen Pressures” *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 2121–2125, 1997
- [41] Chang S H, Chen Z Z, Huang W, Liu X C, Chen B Y, Li Z Z and Shi E W, “Band alignment of Ga₂O₃/6H-SiC heterojunction”, *Chin. Phys. B*, Vol. 20, 116101, 2011
- [42] Y. Ohya, J. Okano, Y. Kasuya, T. Ban, “Fabrication of Ga₂O₃ thin films by aqueous solution deposition, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117, 973–977, 2009
- [43] M. Bartic, C.-I. Baban, H. Suzuki, M. Ogita, M. Isai, “ β -Gallium Oxide as Oxygen Gas Sensors at High Temperature”, *J. Am. Ceram.Soc.* 90, 2879, 2007
- [44] G. Martínez-Criado, J. Segura-Ruiz, M. -H. Chu, R. Tucoulou, I. López, E. Nogales, B. Mendez, and J. Piqueras, “Crossed Ga₂O₃ /SnO₂ Multiwire Architecture: A Local Structure Study with Nanometer Resolution”, *Nano Lett.* 14, 5479–5487, 2014

Chapitre IV

[45] U. Müller, “Symmetry relation between crystal structures”, Summer School on Mathematical and Theoretical Crystallography, Italie, 2008

Figures

Figure IV.1: Maille élémentaire monoclinique et plan préférentiel de croissance (-201) [vesta] 104

Figure IV.2: DRX des Ga₂O₃ différemment dopés 108

Figure IV.3: Spectres Raman obtenus sur les échantillons d'oxydes de gallium avec différents dopants 109

Figure IV.4: Images TEM en cross-section du Ga₂O₃ non dopé à l'interface Al₂O₃-Ga₂O₃. 112

Figure IV.5: Figure de pôle du plan (-202) du Ga₂O₃ (indexés en rouge) sur Al₂O₃ (indexés en vert) 113

Figure IV.6: Illustration de la maille primitive su saphir Al₂O₃ et des directions cristallographiques 114

Figure IV.7: DRX des couches de Ga₂O₃ dopés par différent taux d'étain 118

Figure IV.8: Figures de détexturation sur Ga₂O₃ non dopé et dopé à 15 at.% Sn..... 120

Figure IV.9: Ratio d'intensité des pics de diffraction (-201) et (-402) expérimentales et simulées 121

Figure IV.10: Spectre Raman du β- Ga₂O₃ non dopé et dopé à différent taux avec du Sn ... 122

Figure IV.11: Images TEM en cross-section de l'épaisseur du Ga₂O₃-SnO₂ avec différentes concentration 123

Figure IV.12: Images TEM en cross-section du Ga₂O₃ 8 at.% à l'interface Al₂O₃-Ga₂O₃.... 123

Figure IV.13: Image TEM en cross-section du Ga₂O₃ 15at.% 124

Tableaux

Tableau IV.1: Structure des variétés allotropiques de Ga-O et d'alliages observés et simulés	105
Tableau IV.2: Tableau des premiers échantillons différemment dopés de Ga ₂ O ₃	106
Tableau IV.3: Résumé bibliographique des dépôts épitaxiaux effectués sur substrat de saphir	110
Tableau IV.4: Résumé bibliographique de dépôts homo/hétéro-épitaxie effectués sur différents substrats (sauf saphir)	115
Tableau IV.5: Quelques références bibliographiques de nanostructure et dépôts polycristallins effectués sur différents substrats	116
Tableau IV.6: Références bibliographiques sur la croissance de Ga ₂ O ₃ :Sn	117

CHAPITRE V

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE Ga₂O₃ ALLIÉ À
SnO₂**

Chapitre V : Propriétés de transport de Ga₂O₃ allié à SnO₂

1. Propriétés du Ga ₂ O ₃	136
A. Propriétés électriques en fonction du dopage.....	136
B. Propriétés optiques en fonction du dopage.....	143
2. Influence du plasma.....	145
3. Influence sur les propriétés optiques.....	149
4. Stabilité thermique.....	153
A. Mécanismes de conductivité à basse température	153
B. Stabilité thermique de l'alliage Ga ₂ O ₃ -SnO ₂	155
Bibliographie	159
Figures	164
Tableaux	165

V. Propriétés de transport de Ga_2O_3 allié à SnO_2

L'oxyde de gallium est le meilleur candidat pour la réalisation de la grille du FET définie précédemment au chapitre III. Pour l'obtention d'une électrode transparente sur le dessus de la grille, deux procédés sont proposés ; le dopage et le traitement plasma de surface. La conclusion du chapitre IV est que le dopage n'a pas fonctionné sur nos échantillons. Dans ce chapitre, est donc étudiée l'influence du traitement plasma sur les propriétés électriques et optiques et les propriétés électriques de l'alliage $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$. L'objectif est d'obtenir une conduction suffisante afin de pouvoir appliquer une tension, et une transparence optique dans l'UV afin de ne pas absorber l'émission du ZnO.

Les tableaux 1, 2 et 3 dressent une liste de certaines propriétés observées dans la littérature. Il semble à présent établi que les monocristaux NID (non intentionnellement dopé) présentent une conductivité liée aux impuretés de silicium. La non-stœchiométrie en oxygène semble également avoir un effet sur la conductivité. Beaucoup d'auteurs pensent que des phénomènes de compensation donneur-accepteur jouent aussi un rôle important. Depuis 2010, les propriétés de transport de Ga_2O_3 ont été étudiées par simulations par Varley *et al.* [1]. Les auteurs se sont basés sur des calculs de DFT (Density Functionnal Theory) dont voici l'essentiel des conclusions :

- V_O est un donneur profond situé à 1 eV de la BC
- Si donneur (mais aussi Sn, Cl, Ge et F)
- H est un défaut peu profond et agit en donneur

En ce qui concerne nos propres échantillons, les résultats préliminaires avec dopages Ti, Sn, Mg, Zn par MOCVD n'ont cependant conclu à aucun effet des dopants (voir Chapitre IV) sur la conductivité électrique. Une relation avec la stœchiométrie en oxygène pourrait être envisagée.

1. Propriétés du Ga_2O_3

A. Propriétés électriques en fonction du dopage

Avant de discuter des propriétés de nos échantillons de Ga_2O_3 , une synthèse bibliographique, détaillée en tableau 1, a été effectuée sur les propriétés électriques de ce type

d'oxyde. La conductivité mesurée est très faible pour tous les échantillons, sauf dans le cas de Petitmangin [11] où la structure est un peu plus particulière. Pour les échantillons NID, l'origine des problèmes de conductivité est liée à la non-stœchiométrie en oxygène qui génère des défauts profonds dans la structure. La présence de certaines impuretés peut parfois également jouer le même rôle. Lorenz [2] fut le premier à mettre en avant la relation entre les conditions de dépôt, l'oxygène et la conduction du matériau.

La conductivité électrique dans ce type de matériau est également anisotropique suivant les résultats de Ueda *et al.* [3]. L'axe c présente ainsi une conductivité ($\sigma = 2,2 \text{ S.cm}^{-1}$) d'un ordre de grandeur plus faible que suivant l'axe b ($\sigma = 38 \text{ S.cm}^{-1}$). Pour Ueda *et al.* ce résultat est dû à la différence de structure de bandes suivant les directions k_y par rapport à k_z . La masse effective (courbure de k_y) est plus faible pour la direction b(y) que pour c(z). Cette dernière propriété est liée selon les auteurs à la connectivité des chaînes d'octaèdres GaO_6 suivant l'axe b. Intrinsèquement, certains auteurs ont réussi à synthétiser des oxydes conducteurs, en dépit d'une faible mobilité de porteurs.

Tableau V.1: Liste de propriétés électriques obtenues sur des cristaux et films NID et sous l'effet de la non-stœchiométrie en oxygène

Doping	Propriétés	Croissance	Mécanisme	Référence
NID	$\sigma = 1 \text{ S.cm}^{-1}$ ($< 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ croissances sous oxygène) $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	Méthode de Verneuil	Espèces dominante de donneur est la lacune d'anions	[2]
NID	$\sigma = 10^{-5}$ à $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ pour les phases α et β	Vapor containing volatile gallium suboxide		[4]
NID	Conductivité à 300 K $n \sim 5,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Axe b $\sigma = 38 \text{ S.cm}^{-1}$ $\mu = 46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ Axe c $\sigma = 2,2 \text{ S.cm}^{-1}$ $\mu = 2,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	Floating zone method		[3, 5]
NID	Conductivité à 300 K $\sigma = 0,9$ à 10 S.cm^{-1} $n \sim 6 \times 10^{16}$ à $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	Impuretés de silicium	CZ Effet de compensation, deux types de donneurs Défauts Trois niveaux profonds	[6]

Chapitre V

NID, Dopés Si	Conductivité à 300 K NID(001) $\sigma = 2,1 \text{ S.cm}^{-1}$ $n \sim 7,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 172 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dopé Si (100) $\sigma = 71,4 \text{ S.cm}^{-1}$ $n \sim 4,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	Floating zone et edge defined film fed growth	V_o	[7]
NID	H augmentera la concentration de porteurs en tant que donneurs interstitiels	Simulations	Énergie de formation des lacunes ioniques faibles => agit comme accepteurs => réduit conductivité électronique	[1]
Lacunes d'oxygène	$\sigma = 10^{-1}$ à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ de 10^{-15} à 10^0 (P_{O_2} in Pa) à 1000°C Energie d'activation 2,1 eV (mid gap)	Mesurés dans N_2/H_2 et CO/CO_2	Lacunes d'oxygène ionisé une fois V_o (loi en puissance $\sigma = p_{O_2}^{-1/4}$) Mesures effectuées dans le régime intrinsèque ?	[8, 9]
Lacunes d'oxygène $Ga_2O_{2,7}$	Lacunes d'oxygènes non thermodynamiquement stables $\sigma = 142 \text{ S.cm}^{-1}$	PLD sur saphir-c 400°C 10^{-4} à 10^{-7} mbar O_2	Mécanisme de formations des clusters de Ga Comportement métallique (<230K) des Ga_2O_x dans lesquels la déficience d'oxygène est suffisante pour shifter le niveau de Fermi au-delà de la mobilité	[10, 11]

Logiquement en fonction de la valence de l'élément choisi, le dopage peut être de type p (élément mono et bivalent, Zn ou Mg par exemple) ou de type n (éléments quadrivalents, Ti ou Sn par exemple). Différents dopages (Zr, Ti, Mg) ont alors été testés (entre 0,1 et 10 at.%), une modulation de la conductivité de 10^{-6} à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a été observée en fonction des dopants choisis [12]. Les éléments les plus convaincants et les plus utilisés sont l'étain [13, 14, 15] et le silicium [16, 17, 18], qui peuvent augmenter la conductivité. Les données présentées dans le tableau 2 sont les propriétés électriques de l'oxyde de gallium dopé par différents éléments. Ceci est confirmé par l'étude théorique de Varley, qui tend à prouver que ces dopants sont les plus efficaces pour améliorer la conductivité [1]. Les atomes d'étain, de silicium, mais aussi de germanium sont en substitution des atomes de gallium. Les atomes de fluor ou de chlore peuvent eux substituer les atomes d'oxygène afin, d'augmenter la conductivité. Un avantage

pour le silicium et l'étain est toutefois à noter avec une efficacité plus importante comme l'expérience l'a montré. Malgré tout la conductivité, reste généralement faible, avec pour cause principale une mobilité très faible également des porteurs (maximum $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [Zhang2015], surtout si la comparaison se porte sur les TCO plus classiques.

Tableau V.2: Liste des propriétés électriques obtenus avec des dopages Si, Zn, Ti

Doping	Propriétés	Croissance	Mécanisme	Référence
Si ⁴⁺ (<1%)	N type $\sigma = 10^{-1}$ à 10^2 S.cm^{-1} de 10^{-5} à 10^{-1} mol.% Si (power law with concentration)	Monocristal par floating zone technique	Si ⁴⁺ avec taille similaire à Ga ³⁺ et substitutions de type Ga _{Si}	[19, 20]
Si	N type (d'après critère de Mott Si $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	STM à 5K	Si donneur Confirmé [Varley2010]	[21]
Si (<1%)	Conductivité à 300 K $\sigma = 0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ $n \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 0,05$ à $0,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	PLD à 450–600°C Pression 2×10^{-2} à $3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$	Maximum de conductivité dépend de la pression de O ₂ et de la température de dépôt	[16]
Si (1,6 à 9,3 at.%)	$\sigma = 2,4 \times 10^{-7}$ à 2 S.cm^{-1} $n \sim 3,9 \times 10^{11}$ à $9,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1,1$ à $10,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	PLD 500°C Pression $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$	Substitution de Ga par Si => donneurs peu profonds Riche en Oxygène=> isolant	[18]
Zn ²⁺	P-type	Simulations	Niveau accepteur 0,07 eV ZnGa(I) et 0,05 eV ZnGa(II) au-dessus de la VB	[22]
Zn (0 à 7 at.%)	$n \sim 7,16 \times 10^{11}$ et $6,35 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ $\sigma = 1,4 \times 10^{-4}$ et $1,4 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ $\mu = 6,67$ à $0,52 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	PLD 500°C Pression: $3,7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$	accepteurs Zn _{Ga} produisent la conductivité p-type	[23]
Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺	Contacts Schottky avec Pt, ITO	aqueous solution deposition	Caractère rectificateur n'est pas compris	[24]

Chapitre V

Zr ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Mg ²⁺ (0,1 – 10 at.%)	$\sigma_{\text{undoped}} = 5 \times 10^{-5}$ S.cm ⁻¹ $\sigma_{\text{Zr}^{4+}} = 3 \times 10^{-4}$ S.cm ⁻¹ $\sigma_{\text{Ti}^{4+}} = 5 \times 10^{-4}$ S.cm ⁻¹ $\sigma_{\text{Mg}^{2+}} = 1,1 \times 10^{-5}$ S.cm ⁻¹	Sputtering réactif	Donneurs Zr ⁴⁺ _{Ga3+} et Ti ⁴⁺ _{Ga3+} [12] accepteur fort Mg ²⁺ _{Ga3+}
---	---	-----------------------	---

Pour cette étude, notre choix s'est porté sur l'étain et non sur le silicium. Ce choix se justifie par le fait que le matériau est déposé par dépôt chimique en phase vapeur par décomposition de métalloorganique à partir de trimethylgallium et que le silicium requiert une famille de précurseur différente alors que l'étain nécessite du tetraméthylétain comme précurseur.

Les résultats du dopage à l'étain sont encourageants, une conductivité est mesurée pour chaque essai, mais elle reste faible avec une valeur maximale mesurée de 46 S.cm⁻¹ et qui date d'une étude très récente [29]. En cause, la mobilité qui augmente très peu. Ainsi elle est comprise entre 50 cm²/Vs et 80 cm²/Vs pour des matériaux massifs réalisés par floating zone method [15 ,25], pour une couche mince elle peut atteindre 30 cm²/Vs en homoépitaxie [26] mais se contente plus généralement d'une valeur aux alentours de 10 cm²/Vs.

Toutefois, en ce qui nous concerne, à la suite des dépôts effectués au chapitre IV, aucune conductivité n'a pu être mesurée sur les couches Ga₂O₃-SnO₂ déposées par CVD. Ce résultat tend à mettre en évidence la différence importante entre les dépôts par méthode physique et par méthode chimique. Cette dernière présente probablement une stœchiométrie en oxygène plus forte, comme présentée en introduction. Il se peut aussi que l'hydrogène participe au processus jouant sur la conductivité.

Tableau V.3: Liste de propriétés électriques obtenues avec un dopage Sn

Doping	Propriétés	Croissance	Mécanisme	Référence
Sn ⁴⁺ (0 et 3% mol)	$\sigma = 10^{-9}$ à 38 S.cm ⁻¹ (dépend de l'atmosphère N ₂ /O ₂)	Monocristal par floating zone	Sn ⁴⁺ et lacunes d'oxygène	[3, 5]
Sn ⁴⁺ (1% mol cible)	$\sigma = 1$ S.cm ⁻¹ $n \sim 1,4 \times 10^{19}$ cm ⁻³ $\mu = 0,44$ cm ² /Vs	PLD 800°C Glass et Al ₂ O ₃ (0001)	Donneur d'électrons Energie d'activation de 10 meV Hopping à basses températures	[13]
Sn ⁴⁺ (0-5% mol cible)	$\sigma = 8,2$ S.cm ⁻¹ (dépôt 380°C)	PLD 325–500°C Verre et Al ₂ O ₃ (0001)	Sn ⁴⁺ donneur pression d'oxygène dans la chambre diminue la densité de porteurs	[13]
Sn ⁴⁺ (<1%)	$\sigma = 7-23,4$ S.cm ⁻¹ $n \sim 5 \times 10^{17}$ à $7,1 \times 10^{18}$ cm ⁻³ $\mu = 49$ à 87 cm ² /Vs	Floating zone method	Concentration de Sn n'est pas connue Phase β -Ga ₂ O ₃	[15]
Sn ⁴⁺ (2-10%)	$\sigma =$ de 12,6 à 15,3 S.cm ⁻¹ $n \sim 0,98$ à $1,15 \times 10^{18}$ cm ⁻³ $\mu = 80,4$ à $82,9$ cm ² /Vs	Floating zone method (100)		[25]
Sn ⁴⁺ (0-12%)	$\sigma = 8$ S.cm ⁻¹ à 10% Sn $n \sim 9,54 \times 10^{17}$ cm ⁻³ $\mu = 12,03$ cm ² /Vs	MOCVD Homoépitaxie Ga ₂ O ₃ (100)		[27]
Sn ⁴⁺ (0-12%)	19,2 S cm ⁻¹ à 10% Sn $n \sim 3,71 \times 10^{19}$ cm ⁻³ $\mu = 3,35$ cm ² /Vs	MOCVD Epitaxy sur MgO(110)		[28]
Sn ⁴⁺ (<1%)	$\sigma = 0,8$ à $9,6$ S cm ⁻¹ (calculée) $n \sim 2 \times 10^{17}$ à 3×10^{19} cm ⁻³ $\mu = 10-30$ cm ² /Vs	Ga ₂ O ₃ (100) homoépitaxie MOVPE Précuseurs TMGa/TEGa et TeSn	Dopage Ga _{Sn} ^o mais compensation par V _{Ga} et hydrogénation	[26]
Sn ⁴⁺ (<1%)	$\sigma = 46$ S.cm ⁻¹ (calculée) $n \sim 3,9 \times 10^{18}$ cm ⁻³ $\mu = 74$ cm ² /Vs	Monocristale (-201) Edge denied film-fed growth	Niveau d'impuretés dans le gap	[29]
Lacunes d'oxygène	N-type Sn a peu d'effet en phase amorphe (Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺) déterminé par spectroscopie d'absorption de RX	α -GaO _x (amorphe) PLD basse température	Band gap diminue au niveau des défauts profond de V _o	[30, 31]
Sn ⁴⁺ (3 mol.%)	$\sigma = 20$ S.cm ⁻¹ $n \sim 10^{17}$ 10 ¹⁸ cm ⁻³	Monocristal par floating zone	-basses T ^o (<50 K): tunnel entre les lacunes	[32]

Chapitre V

		method	d'oxygènes (donneurs électrons), le modèle chevauche la fonction d'onde de l'électron dans l'état de donneur (critère de Mott) –hautes T° (>50 K) : Arrhenius associé à activation thermique du polaron par hopping
Sn ⁴⁺ (7×10 ¹⁷ cm ⁻³)	Energie activation ~60–80 meV	Ozone MBE	[33]
Sn ⁴⁺ (0,1 – 0,5 et 3 at.%)	10 ⁻⁵ S.cm ⁻¹ X = 0,1 n~10 ²⁰ cm ⁻³	Sputtering magnetron	Génération de défauts donneurs : Ga ^{III} _{2-2x} Ga ^{II} _x Sn ^{IV} _x O ₃ Mais à cause de la faible énergie de potentiel, la localisation des électrons sera plutôt Sn ^{III} ou Sn ^{II} , avec des défauts respectifs : Ga ^{III} _{2-x} Sn ^{III} _x O ₃ et Ga ^{III} _{2-x} Sn ^{II} _x O ₃

B. Propriétés optiques en fonction du dopage

De nombreuses études concernant les propriétés optiques du Ga₂O₃ dopé et hors stœchiométrie en oxygène sont référencées dans le tableau 4. En effet, les propriétés d’absorption et d’émission permettent de détecter les centres profonds chargés. Le tableau 4 donne la liste des processus impliqués pour différents types de dopage. La présence d’oxygène implique la création de centres profonds, comme cela a été démontré par Varley *et al* [1]. Toutefois, d’après le tableau 1, il y a des précautions à prendre lorsque les auteurs font référence à des échantillons non intentionnellement dopés, puisque ceux-ci peuvent finalement présenter un certain nombre d’impuretés

Tableau V.4: Propriétés optiques de Ga₂O₃ et en fonction du dopage, de la non-stœchiométrie et des conditions d’élaboration

Absorption	Luminescence	Dopage	Méthode et modèle	Références
E _g = 3,9 eV (200°C) E _g = 4,95 eV (500°C)		Non dopé Vide 5×10 ⁻⁶ Pa + recuit 0,1 Pa O ₂	PLD source Ga ₂ O ₃ température 200 à 600°C	[35]
E _g = 5,02 eV (source Ga ₂ O ₃) E _g = 4,96 eV (source Ga)		NID	MBE gap direct	[36]
Anisotropie du gap E//a,b,c UV 3,2–3,6 eV Bleu 2,8–3 eV Vert 2,4 eV	Corrélation luminescence Bleu (440 nm) et les vacances d’oxygène V _O	NID, Si, Mg	UV recombinaison d’un électron libre et d’un trou auto-piégé (STH) Bleu Paires Accepteur donneur (DAP)	[7]
E _g = 4 eV (GaO _{x=1.3}) E _g = 4,9 eV (Ga ₂ O ₃)		Non- stœchiométrique en oxygène Phase amorphe	Dépôt PLD basse température (300–425°C)	[30]
E _g =5,04 eV E _g = 4,84 eV (pression partielle oxygène 5×10 ⁻⁴ mbar)		Dépend de la stichométrie en oxygène	Evaporation à température ambiante Augmentation de l’extinction avec la sous stœchiométrie	[37]
260 nm (gap) 273 nm (V _{Ga})	Vert (440–500) auto- piégé, exciton lié, V _O Bleu (350–400 nm) transition donneur- accepteur	stœchiométrie en O ₂ /N ₂	Floating zone method Possible Cr impureté à 692 nm	[38, 39, 40, 41]
Anisotropie E//b~255 nm	UV1 340–350 nm UV2 380–400 nm	Non dopé / Dopé Si	Donneur V _O Accepteur V _{Ga}	[42]

Chapitre V

$E/c \sim 270$ nm	bleue 440–500 nm		(V_O, V_{Ga}) pairs Couplage fort électron-phonon
	380–400 nm cathodoluminescence	Effet du recuit	Floating zone method [25] (100)
Absorption diminue de 800°C à 950°C puis augmente à 1000°C		recuit sous atmosphère N_2 (800 à 1000°C)	Basse pression MOCVD + recuit [43] Diminution de la qualité au-dessus de 1000°C
Variation de l'absorption de 5,1 eV à 4,5 eV		W	Sputtering magnetron RF à 10^{-6} Torr [44]
	Bleu-vert 458 nm Rouge 690 nm	N	Lacunes d'oxygène et lacunes de gallium-oxygène responsable émission UV [35, 45] Rouge => changement de structure autour du gap ? à cause du N => induit niveaux accepteur profonds dans le gap
Anisotropie absorption Défaut N: transition band N à conducteur ~3,3 eV		N	DFT [46] N forme un niveau profond accepteur à 1,73 eV en Z
=>absorption red-shifted par le dopage => bord d'absorption blue-shifted		N Co-dopé N-Zn	[47]
Visible uniforme		Sn^{4+}	Absorption visible due à la non-stichométrie en oxygène [13]
Blue-shift du coefficient d'absorption de 259 à 254 nm (de 5 à 10 mol.% Sn)	Bleu-shift de l'émission de 400 à 380 nm (de 5 à 10 mol.% Sn) – Sn^{4+} empêchent la formation de défauts responsables de cette émission	Sn^{4+} 5 et 10 mot.%	Floating zone method [48]

2. Influence du plasma

Les premiers échantillons, déposés par spray pyrolysis n'ont montré aucun signe de conduction électrique. C'est d'ailleurs une des raisons pour laquelle, un dopage plus important a été utilisé, au point de ne plus qualifier l'ajout d'étain de dopage mais plutôt d'alliage. Dans la suite de ce chapitre, les échantillons évoqués sont uniquement ceux déposés par hot wire CVD et formant un alliage avec l'oxyde d'étain identiques à ceux étudiés dans la dernière partie du chapitre IV.

Il s'avère que, contrairement à ce qui est décrit dans la littérature, l'ajout d'étain n'a pas rendu l'oxyde de gallium conducteur dans notre cas comme mentionné au chapitre IV. C'est pourquoi le traitement plasma a été étudié.

Plusieurs traitements plasma ont été réalisés sur différentes périodes. En effet, les premières séries de mesure (100 sccm Ar + 100 sccm H₂) étaient constituées de traitements de courtes durées s'étalant entre 60 et 120 secondes avec une puissance incidente aux alentours de 100 W et une puissance réfléchie quasi-nulle (1 W). Mais ces conditions n'ont pas modifié les propriétés électriques ni optiques des échantillons.

Après une nouvelle série d'expériences réalisées dans le but d'étalonner la durée du traitement avec une puissance entre 150 et 200 W injectée, celle-ci a finalement été fixée à 10 minutes. Un test a été réalisé avec une puissance injectée de 300 W pour une durée de 5 minutes mais l'échantillon est ressorti très brun (presque noir) ce qui avait clairement modifié l'absorption dans le visible, mais aussi activé la conductivité. La puissance utilisée apparaissait toutefois excessive. Après cette optimisation des conditions d'expériences du montage, une nouvelle série de mesures a été effectuée avec une puissance de 200 W pendant 10 min et un plasma composé d'argon et d'hydrogène (100 sccm chacun).

Il est apparu en première constatation que certains échantillons avaient bruni pendant ce traitement. En fait, plus la composition en d'étain de l'échantillon était élevée, plus sa couleur avait changé. En effet, l'échantillon à 15 at.% semblait « brulé », alors que celui à 8,5 at.% étant encore transparent dans le visible. L'échantillon à 4 at.%, quant à lui, n'avait pas été modifié. L'origine de ce changement de couleur sera discutée en corrélation avec les propriétés d'absorption dans le paragraphe 3 de ce chapitre.

Chapitre V

Les premières mesures électriques en 2 pointes avec contact en or, nous ont appris que l'échantillon Ga_2O_3 à 15 at.% de SnO_2 était devenu conducteur après un traitement plasma AR + H_2 à température ambiante mais également à 77 K. Le comportement ohmique de ces mesures est illustré par la figure 1. La conductivité, mesurée par effet Hall, reste assez faible ($25 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) mais dans la moyenne des valeurs citées dans la bibliographie du tableau 3. La mobilité reste elle aussi très faible, avec une valeur de $4,5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, la mobilité de porteur étant de $n = 3,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. L'influence du plasma sur le film devenu conducteur semble du coup à une augmentation de porteurs libres plutôt qu'une augmentation de la mobilité des porteurs, puisque cette dernière reste très faible.

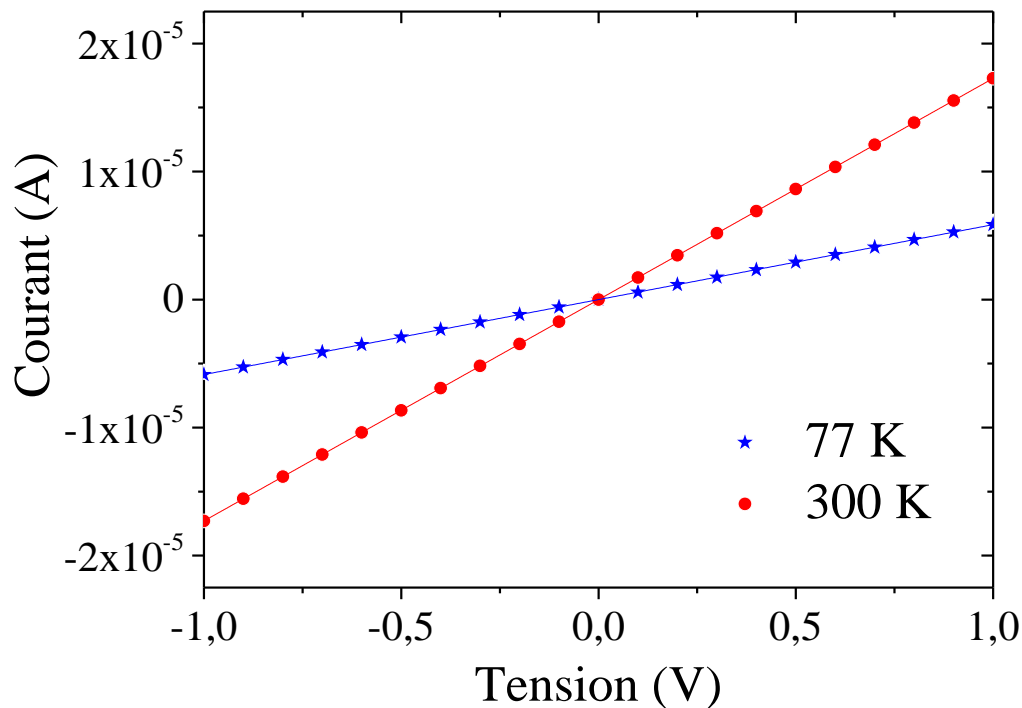


Figure V.1: Mesures I(V) du Ga_2O_3 - SnO_2 15 at.% à température ambiante et 77 K avec des contacts métalliques d'or

Lorsque le taux d'étain est inférieur à 15 at.%, les couches présentent une conductivité plus faible. En effet, suite à un traitement composé uniquement d'hydrogène cette fois, la conduction a été divisée par un facteur 100 entre le 15 at.% et le 8 at.%. Lorsque la concentration diminue encore (4 at.%) la conductivité chute à nouveau d'un facteur 100. Pour l'échantillon non dopé, aucune conductivité n'a pu être mesurée avec le matériel utilisé.

La figure 2 indique alors un effet important dû à l'étain sur les propriétés de conduction post-plasma.

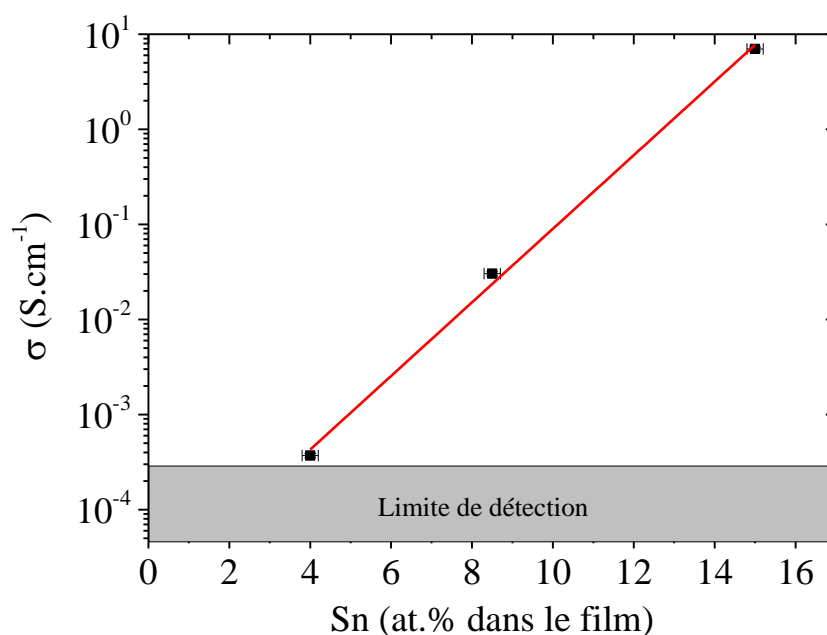


Figure V.2: Conductivité mesurée à température ambiante par mesure 4 pointes d'échantillons $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ après traitement plasma RF composé d'argon (100 sccm) et d'hydrogène (100 sccm) de 10 min sous 200 W

Afin de vérifier que le dopage s'effectuait bien en volume, des mesures SIMS en profil ont été réalisées sur chaque échantillon. La figure 3 présente le profil SIMS d'un échantillon contenant 8 at.%. La première remarque concerne l'interface entre le Ga_2O_3 et Al_2O_3 . Une légère augmentation du niveau de l'oxygène apparaît à l'interface, qui coïncide avec l'augmentation du niveau d'aluminium et la diminution de celui du gallium. Malgré une stœchiométrie qui devrait être identique en gallium et en aluminium, mais aussi en oxygène, les coups mesurés sont différents. Cette technique ne permet pas de mesurer la stœchiométrie, c'est pourquoi des mesures optiques sont présentées dans la partie suivante. Lors de la mesure, les ions césium incidents sur la surface de l'échantillon n'interagissent pas de la même façon sur le gallium et sur l'aluminium. Le gallium, étant légèrement plus lourd que l'aluminium (27 contre 70 g.mol^{-1}), nécessite une énergie plus importante pour s'arracher du matériau, et donc un temps lui aussi plus important. Comme les atomes d'oxygène sont éjectés de la surface en même temps que ceux de gallium et d'aluminium ceci explique pourquoi le niveau est légèrement différent.

La seconde remarque concerne la différence entre l'argon et l'hydrogène qui ont participé au traitement plasma. L'hydrogène, étant l'élément le plus léger, est assez difficile à observer avec cette technique. Cependant, le niveau du bruit varie pendant les mesures. En considérant que celui-ci n'a pas diffusé jusque dans le substrat, il est possible de tracer le bruit moyen

Chapitre V

dans la partie substrat et de retracer ce bruit dans la partie traitée pour y laisser voir que l'hydrogène est bien rentré à l'intérieur de la structure et pas uniquement en surface. Alors que l'argon ne semble pas présent dans tout le volume mais plutôt en surface, avec une décroissance très rapide en surface. En effet, ce dernier se retrouve piéger en surface ce qui interdit les interactions avec le matériau.

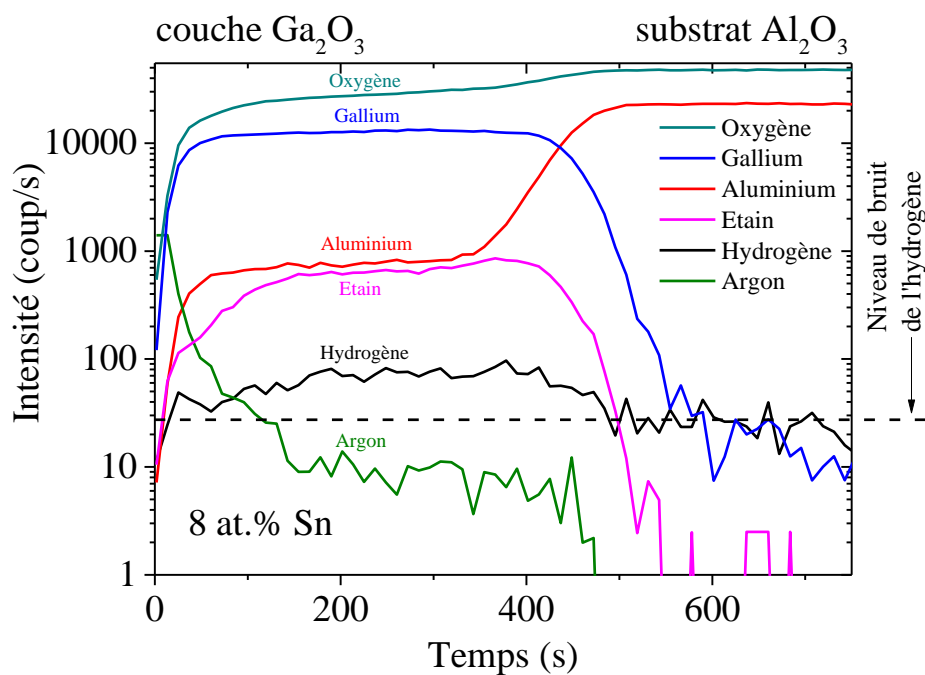


Figure V.3: Secondary Ion Mass Spectrum réalisé sur l'échantillon de Ga₂O₃ avec 8 at.% après traitement plasma composé d'argon (100 sccm) et d'hydrogène (100 sccm) pendant 10 min et sous 200 W

3. Influence sur les propriétés optiques

Un des avantages de l'oxyde de gallium est son grand gap ce qui lui permet d'être transparent dans une gamme étendue de l'IR jusqu'au proche UV. L'effet de l'étain est assez important sur les propriétés optiques des échantillons de Ga_2O_3 . Lorsque celui-ci est peu présent (0,5 at.% Sn) les courbes de transmission sont pratiquement identiques. A partir de 15 at.%, la transmittance diminue de plus en plus. Pour avoir une meilleure idée de ce qui se passe réellement, les courbes d'absorption associées ont été tracées pour ainsi mesurer la valeur du gap. La valeur du gap de Ga_2O_3 sans dopage/alliage avec le SnO_2 est de 5,06 eV environ. Cette valeur diminue lorsque l'étain est de plus en plus présent comme le montre la figure 4. Les modifications de structure de bandes consécutives à l'ajout d'atomes d'étain, diminuent la valeur de l'énergie du gap (jusqu'à 4,7 eV pour 15 at.% Sn). L'énergie du gap tend alors à se rapprocher de plus en plus d'un alliage avec le semi-conducteur dont la valeur du gap de 3,6 eV [49].

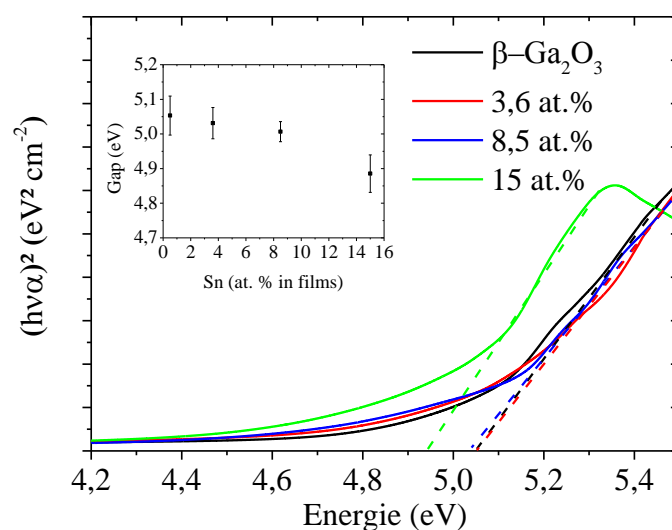


Figure V.4: Evolution de la courbe d'absorption et de l'énergie de gap de couches minces Ga_2O_3 après croissance en fonction du taux d'étain dans la couche

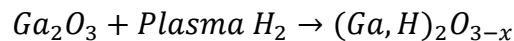
Comme précisé précédemment, le traitement au plasma d'argon (100 sccm) s'est effectué pendant une durée de 10 minutes, avec une puissance de 200 W (et une puissance réfléchie d'environ 25 W). Les propriétés optiques post-traitement plasma à l'argon sont illustrées sur la figure 5. Une très faible modification des propriétés est à signaler. Le principal enseignement de cette figure est que l'effet du traitement plasma à l'argon est plus marqué lorsque l'échantillon contient plus d'étain. Lorsque l'échantillon ne contient que 4 at.%, seule

Chapitre V

une très faible diminution de la transparence apparaît entre 275 et 325 nm alors que le gap reste inchangé. Lorsque le taux atteint 8.5%, une légère augmentation de la transmission de 1,5% apparaît sur tout le spectre. Cette différence semble être plutôt due à un effet d'épaisseur que liée au traitement en lui-même. Les courbes convergent ensuite toutes vers le même point, le même comportement est alors observé lors des résultats préliminaires sans aucun traitement.

Le traitement plasma Ar seul n'a eu aucun effet sur les échantillons $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ à 4 et 8,5 at.%. L'effet est beaucoup plus important sur l'échantillon à 15 at.%. La diminution de transparence est plus clairement prononcée, il en est de même pour le changement de l'énergie de gap qui décroît elle aussi. En conclusion, l'incorporation d'étain joue un rôle, lorsque le traitement plasma est effectué, sur les propriétés optiques mais également électriques comme mentionné dans le paragraphe précédent.

L'association du plasma sur le Ga_2O_3 doit donner lieu à la formation de structure complexe créant des lacunes d'oxygène :



Néanmoins l'incorporation d'un pourcentage assez important d'étain est nécessaire pour rendre le matériau conducteur.

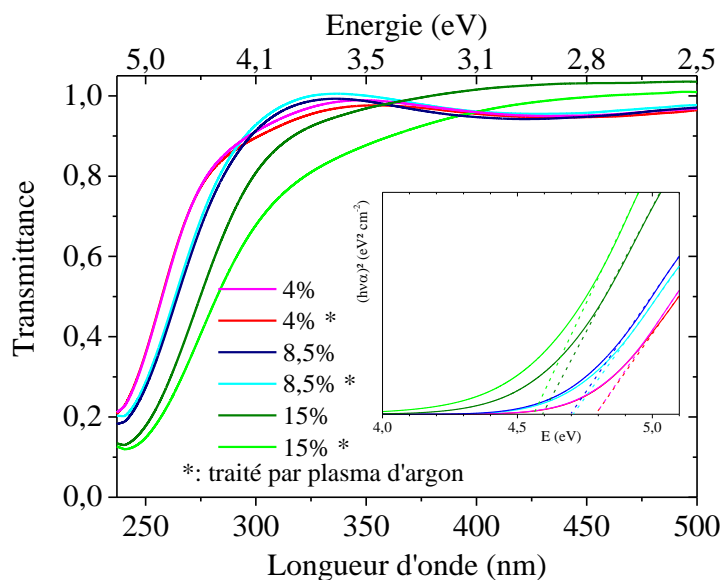


Figure V.5: Evolution de la courbe d'absorption et de l'énergie de gap de couches minces Ga_2O_3 et après traitement plasma RF d'argon 100 sccm

Il vient d'être démontré que l'argon influe légèrement sur les propriétés optiques. Il est maintenant intéressant de chercher à connaître l'effet d'un traitement avec un plasma composé uniquement d'hydrogène. Les conditions de traitement avec le plasma uniquement composé d'hydrogène ont été légèrement changées. En effet, si la durée de traitement est toujours de 10 minutes et le débit d'hydrogène à 100 sccm, la puissance a été modifiée. Afin d'activer le plasma, la puissance était réglée à 200 W avec une injection de gaz d'argon (100 sccm) et d'hydrogène (100 sccm). Dès lors que le plasma est activé, l'injection d'argon est fermée, et la puissance augmente régulièrement pour atteindre 250 W au bout d'environ 20 s. Cette modification de puissance est nécessaire sinon la forte puissance dégagée instantanément lors de l'activation du plasma rejette l'échantillon vers la pompe à vide et trop loin du plasma.

Comme pour le traitement exclusivement à l'argon, l'effet du plasma sur les propriétés optiques est moindre lorsque l'échantillon contient peu d'étain. Ainsi la figure 6 montre que l'échantillon à 0 at.% subit une diminution de transparence de 18 %, celui de 8,5 at.% une diminution d'environ 60 % et celui à 15 at.% une diminution de l'ordre de 70 %. Seul l'échantillon à 4 at.% n'a subi qu'une baisse beaucoup moins importante de l'ordre de quelques pourcents. Ceci peut s'expliquer par l'instabilité du plasma lors du traitement. En effet, bien que la puissance injectée est de 250 W, la puissance réfléchie, qui était comprise entre 1 et 3 W pour les autres traitements, apparaît dans ce cas-là de l'ordre 25 W avec parfois des pics beaucoup plus importants, 80 W réfléchis ayant été mesurés au maximum. La diminution de transmission pour les échantillons les plus dopés est expliquée par l'apparition d'une couleur brune sur la surface des échantillons suite au traitement. Toutefois, si aucune couleur n'apparaît en surface aucune conduction électrique n'est mesurée, donc le traitement n'est pas efficace. Cette couleur explique aussi l'augmentation de l'absorption dans le visible par simple conclusion faite à l'œil nu. Elle est en fait physiquement reliée à la stœchiométrie en oxygène. Comme mentionné dans le tableau 4 pour des oxydes de gallium non dopés, Heinemann [Heinemann2016], a remarqué que la valeur du gap varie de 4 eV à 4,9 eV lorsque la composition de son film passe de $\text{Ga}_2\text{O}_{x=1,3}$ à Ga_2O_3 . Al-Kuhaili [Al-Kuhaili2003] a observé le même phénomène mais avec une variation plus faible. Le cas présenté ici rejoint les résultats de Orita [Orita2000], dont l'étude porte sur le dopage à l'étain du Ga_2O_3 , qui conclut de la même façon sur l'importance de la stœchiométrie en oxygène qui augmente l'absorption dans le visible.

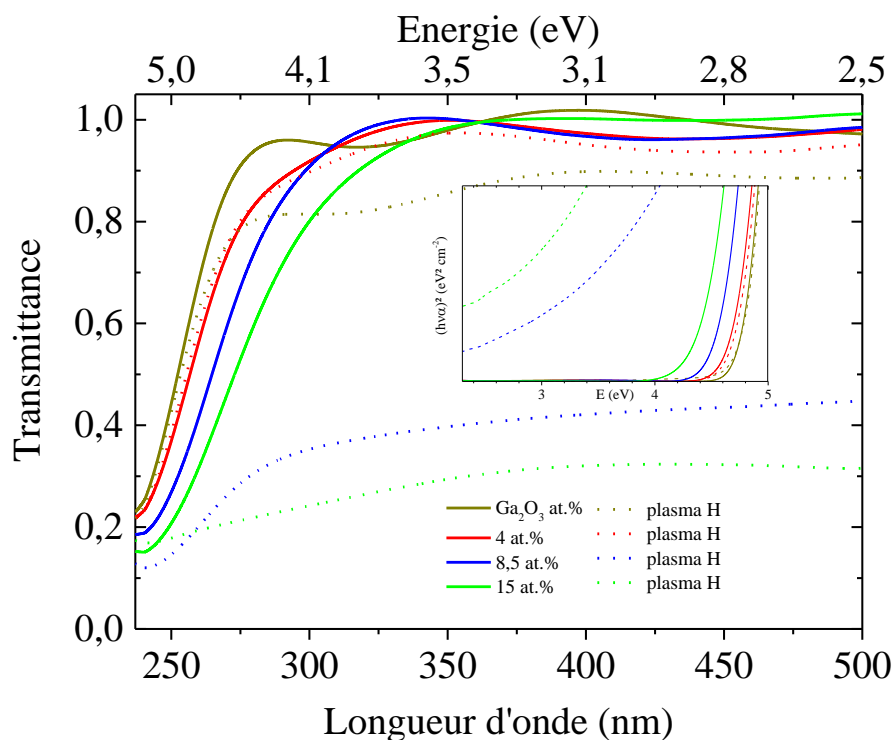


Figure V.6: Transmission optique en fonction de la longueur d'onde de couches minces de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ après différents traitements plasma

Les deux propriétés importantes dans le cas présenté ici, conduction électrique, et transparence optique dans le visible-UV, sont dépendantes principalement de l'oxygène. Le traitement plasma à l'hydrogène pur augmente la conductivité (par l'intermédiaire de la mobilité des porteurs) mais diminue énormément la transmission. L'origine est donc la stœchiométrie en oxygène. Les lacunes d'oxygène permettent d'avoir une conductivité, mais ce sont également ces lacunes qui augmentent l'absorption du visible. Les atomes d'hydrogène agissant sur le Ga_2O_3 , doivent donc être générateurs de lacunes d'oxygène mais aussi donneur d'électrons. Un compromis entre les deux propriétés est nécessaire.

4. Stabilité thermique

Cette dernière étude concerne la stabilité de la conductivité des électrodes en température.

A. Mécanismes de conductivité à basse température

Les mécanismes de conduction ont été étudiés dans une gamme de température comprise entre 10 et 300 K. Dans cet intervalle, l'énergie d'activation a été calculée à environ 7 meV, ce qui est assez proche de la valeur mesurée par Villora *et al.* [20]. La conductivité décroît linéairement de la température ambiante jusqu'à 120 K environ. Ensuite la décroissance suit plutôt une loi exponentielle décroissante.

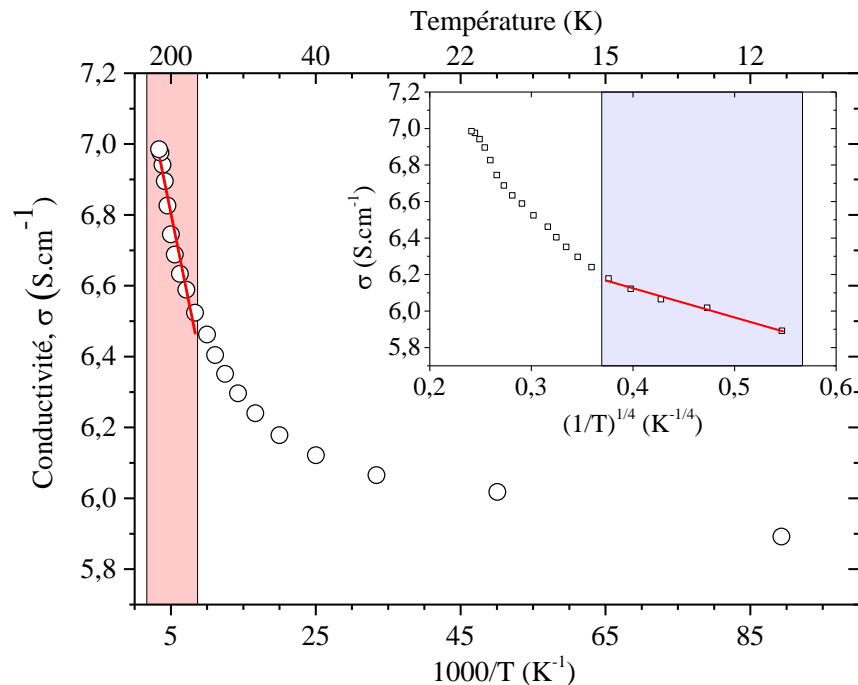


Figure V.7: Conductivité, mesurée en 4 pointes, en basses températures du Ga_2O_3 (15 at.% Sn) traité par un plasma d'hydrogène. L'inset représente la conductivité en fonction de la température $(1/T^4)$ décrivant un mécanisme de hopping en basses températures

L'énergie d'activation du Ga_2O_3 , inférieure à celle à température ambiante (~ 25 meV à 290 K), implique que la conductivité à température ambiante est majoritairement due à l'excitation thermique des électrons et, par leur passage du niveau donneur intra bande, à la bande de conduction. La conductivité à basses températures, illustrée par la courbe en $(1/T)^{1/4}$ peut alors être décrite par la loi de Mott :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/(n+1)}}$$

Chapitre V

avec n le nombre de dimension du système étudié, ici au nombre de 3 [50], et T_0 la température de Mott définie par la relation $kT_0 = \lambda \alpha^3 / \rho_0$, avec α le coefficient de décroissance exponentielle des états localisés, ρ_0 la densité d'états au niveau de Fermi et λ une constante dimensionnelle. Le comportement linéaire obtenu dans cette gamme de température signifie que le mécanisme dit de « hopping » devient dominant [51]. Ce mécanisme de transport d'électrons se produit dans des matériaux amorphes ou désordonnés, il est très fréquent qu'il domine la conduction à très basses températures dans ce type de matériau dans lesquels les états d'énergie sont proches du niveau de Fermi. Il est décrit comme un transfert inélastique sous forme d'effet tunnel entre deux états électroniques locaux situés à des endroits différents. Lorsqu'une distance est trop importante pour qu'un électron se déplace par effet tunnel, cette distance peut être dépassée en réalisant une multitude de hopping comme illustré par la figure 8.

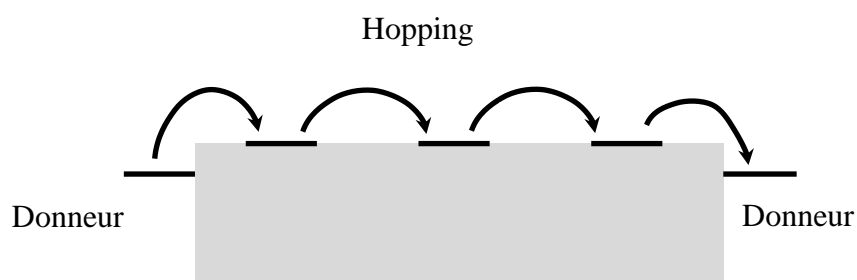


Figure V.8: Représentations schématiques des processus par hopping entre deux atomes donneurs

Dans le cas présent, le hopping se produit grâce aux électrons apportés par les atomes d'hydrogène, dont le niveau très peu profond peut être mis en corrélation avec l'énergie d'activation calculée de 7 meV. Si l'énergie d'activation correspond bien à la valeur du niveau des hydrogènes, le processus de hopping se produit alors entre les niveaux peu profonds de l'hydrogène (et/ou de l'étain) et la bande de conduction comme l'illustre la figure 9, où le niveau d'oxygène est sans doute trop éloigné pour que les électrons piégés puissent atteindre la bande de conduction y compris par hopping.

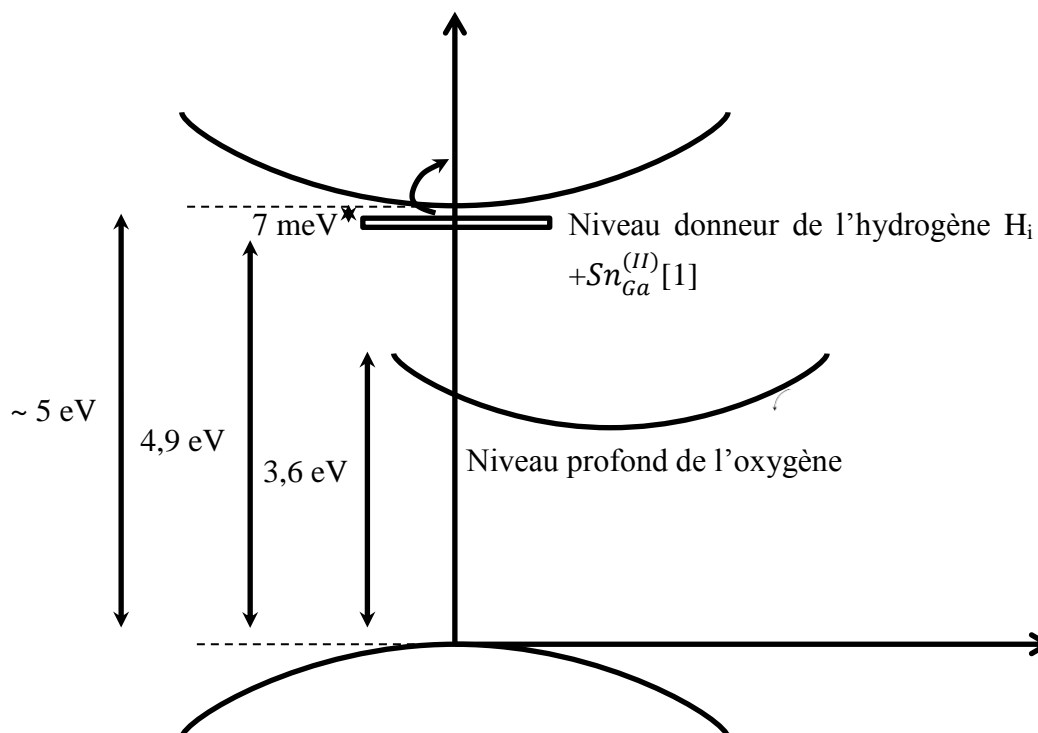


Figure V.9: Représentation des niveaux de défauts dans la structure de bande du Ga_2O_3

B. Stabilité thermique de l'alliage $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

D'après la théorie, si la température augmente, la conductivité de l'oxyde de gallium dopé à 15 at.% d'étain évolue selon les régimes décrits dans le chapitre I. Néanmoins, dans la gamme de température où les présentes mesures ont été faites (300 à 500 K), c'est le régime extrinsèque qui devrait s'appliquer. Les premiers résultats laissent suggérer qu'il faut se placer dans la première partie de ce régime extrinsèque puisque la conductivité augmente de manière linéaire avec la température comme illustré par la figure 10.

Ce qui est le plus remarquable sur cette figure, c'est le changement de conductivité, mais non pas avec la température mais plutôt lorsque des cycles de température qui lui sont appliqués. En effet, après une première augmentation de température de 300 à 550 K sous une atmosphère d'air, la conductivité augmente également mais lors du refroidissement et du retour de la température à 300 K la conductivité passe de 59 à 17 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Lorsque l'opération se répète, le même comportement se produit, même si la diminution est moins importante une fois la température de retour à 300 K, et ainsi de suite durant 4 cycles. La conductivité suite à ce 4^e cycle est descendue à 9,12 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, soit une diminution d'environ 85% par rapport à la conductivité initiale. Une partie linéaire apparaît où la conductivité reste identique. Lors du second cycle, la conductivité est identique lors de la montée de ce cycle que lors de la

Chapitre V

descente du cycle précédent. Ce qui signifie donc que l'effet de conductivité activée par traitement plasma disparaît lorsque la température monte.

Afin de confirmer que la température, via un traitement thermique, est responsable de la diminution de conductivité, des mesures optiques de transmissions associées à des traitements thermiques plus importants ont été réalisés.

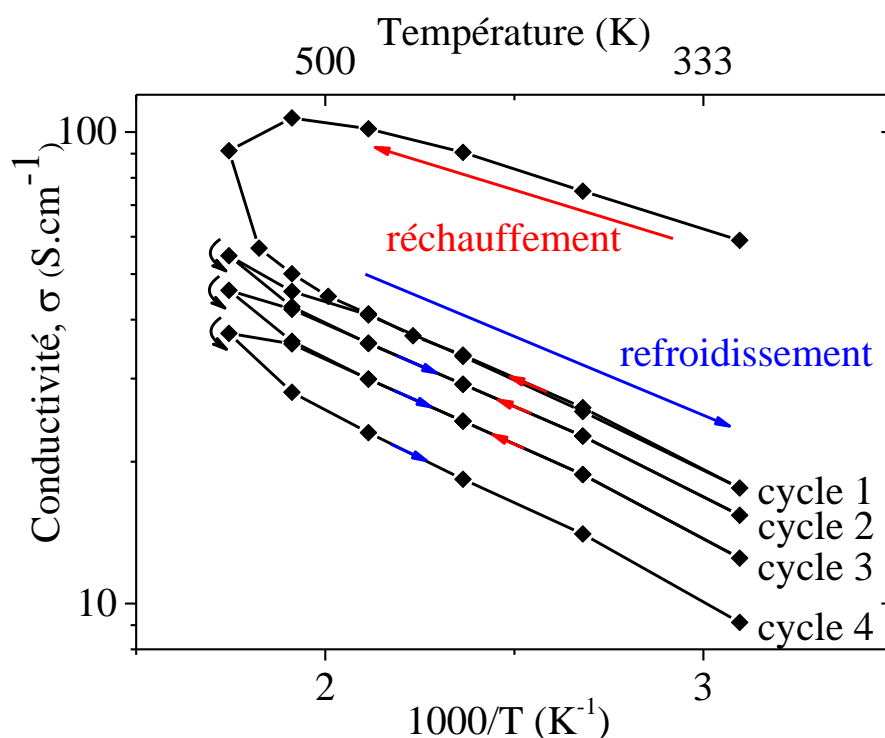


Figure V.10: Evolution de la conductivité du $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ à 15 at.% après traitement plasma suivant le même cycle répété de température (320 – 570 K)

Pour vérifier l'influence d'un recuit sur le traitement plasma argon–hydrogène, la transmission optique a été mesurée suite au traitement. Une nette diminution de transmittance est observée dans le proche UV, la valeur de l'énergie du gap est elle aussi modifiée. Après les cycles de mesures précédemment décrits (intitulés "300°C" dans la figure 11), la transmittance a ré-augmenté pour se situer à mi-chemin environ entre les transmittances avant et après traitement plasma. Des recuits dans un four dédié ont ensuite été réalisés aux températures suivantes 400°C, 600°C et 1000°C. Une remontée progressive de la transmittance vers la valeur initiale se produit régulièrement jusqu'à y parvenir. Il en est de même pour la valeur de l'énergie du gap qui est elle aussi graduellement restaurée.

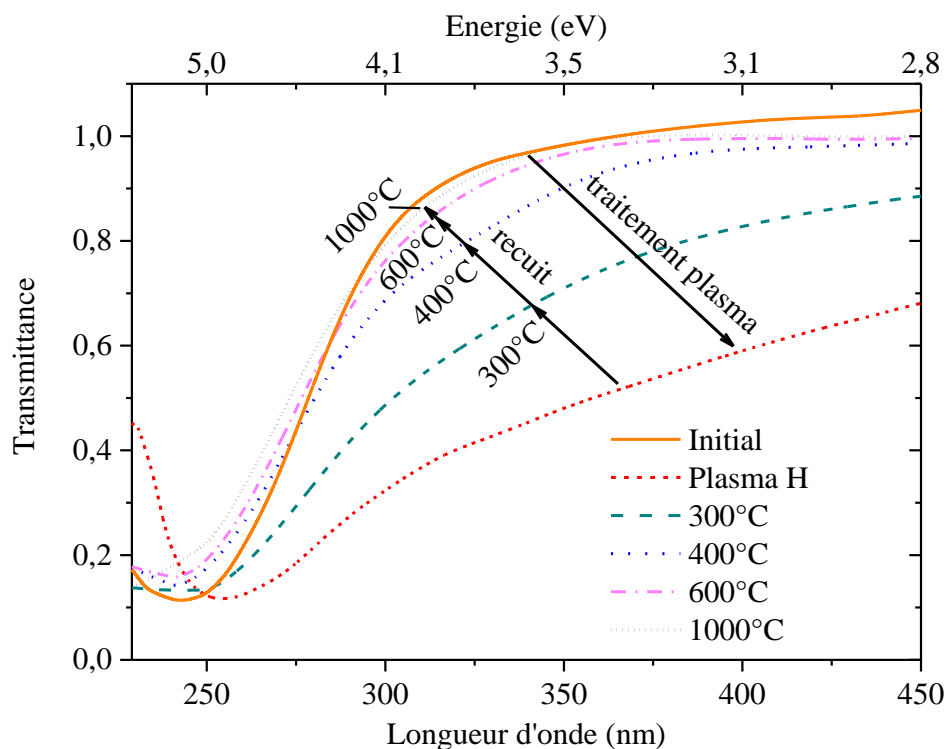


Figure V.11: Transmission optique UV du Ga₂O₃ (15 at.% Sn) après recuit (orange), traitement plasma argon + hydrogène de 10 min sous 200 W (pointillés rouges), et après recuit à 300, 400, 600 et 1000°C pendant 1 heure

L'effet du recuit est donc confirmé. Les augmentations successives de températures ont lentement déplacé la transmission optique vers sa valeur initiale. Ceci est attribué à une élimination de l'hydrogène incorporé par le traitement. En effet, l'hydrogène est l'atome le plus petit et les liaisons qu'il crée avec le reste du réseau sont sans doute des liaisons hydrogène qui sont en terme d'énergie les plus faibles. Ce comportement est prédit par Varley *et al.* [1], il justifie la facilité d'enlever l'hydrogène de la structure par la faible énergie de dissociation (1,33 eV) du proton H_O⁺ (lié à un atome d'oxygène). Celui-ci se dissocie alors en un proton H_i⁺ (atome interstitiel) et une vacance V_O⁰. Cette énergie de dissociation est considérée comme la somme des énergies de liaison (0,99 eV) et de la migration barrier (0,34 eV). Une valeur faible de barrière indique si les particules H_O⁺ et H_i⁺ sont mobiles et peuvent se libérer du matériau avec un traitement à température modeste (250-300°C).

Conclusion intermédiaire

Sans traitement l'oxyde de gallium déposé par CVD est transparent dans le visible et l'UV avec une valeur de gap mesurée à 5 eV. Le dopage à l'étain permet de moduler cette valeur, mais ne permet pas de modifier la conductivité, ainsi le comportement diélectrique des couches reste inchangé. Le traitement plasma à l'hydrogène a modifié ces données. En effet, une conductivité a pu être mesurée sur les échantillons contenant le plus d'étain.

Le caractère isolant du Ga_2O_3 est notamment lié aux conditions de dépôts et aux lacunes d'oxygène présentes dans la structure. Le dopage à l'hydrogène permet à la fois d'apporter des électrons mais aussi d'influer sur la stœchiométrie de l'oxygène. La structure cristallisée est conductrice mais avec une sous stœchiométrie en oxygène. La modification de cette stœchiométrie a aussi pour conséquence de modifier l'absorption. En effet, dans la littérature, il a été démontré que celle-ci augmente l'absorption dans le visible et l'ultraviolet.

La stabilité du traitement a été étudiée en fonction de la température. Il s'avère que l'hydrogène incorporé dans la structure par le traitement plasma ne résiste pas à de haute température comme prédit par Varley [1]. Cela peut en outre poser un problème selon l'application désirée. Dans le cas de cette thèse et l'utilisation du FET cela, ne devrait pas avoir un impact de très grande importance.

Enfin, dans le dernier paragraphe les mécanismes de conduction ont été étudiés. A température ambiante l'énergie thermique apportée est suffisante pour exciter les électrons de conduction. A basses températures, un processus de hopping se produit entre les électrons apportés par l'hydrogène entre le niveau donneur et la bande de conduction. Les électrons piégés dans les puits de l'oxygène sont cependant trop éloignés en énergie pour participer à la conduction.

Bibliographie

- [1] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, C. G. Van de Walle, “Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃”, *Appl. Phys. Lett.* 97, 142106, 2010
- [2] M. R. Lorenz, J. F. Woods, R. J. Gambino, “some electrical properties of the semiconductor β -Ga₂O₃”, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 403–404, 1967
- [3] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, “Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* 71, 933, 1997
- [4] G. V. Chaplygin, S. A. Semiletov, “Preparation, structure and electrical properties of epitaxial films of Ga₂O₃ on sapphire substrates”, *Thin Solid Films*, 32, 321, 1976
- [5] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, “Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga₂O₃ single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3561, 1997
- [6] K. Imscher, Z. Galazka, M. Pietsch, R. Uecker, R. Fornari, “Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method”, *J. Appl. Phys.* 110, 063720, 2011
- [7] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda, “Correlation between blue luminescence intensity and resistivity in Ga₂O₃ single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 041910, 2013
- [8] M. Fleischer, L. Höllbauer, E. Born, H. Meixner, “Evidence for a phase transition of β -gallium oxide at very low oxygen pressure”, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 2121, 1997
- [9] M. Bartic, C. I. Baban, H. Suzuki, M. Ogita, M. Isai, “ β -gallium oxide as oxygen gas sensors at a high temperature”, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 2879, 2007
- [10] A. Petitmangin, B. Gallas, C. Hebert, J. Perrière, L. Binet, P. Barboux, X. Portier, “Characterization of oxygen deficient gallium oxide films grown by PLD”, *Appl. Surf. Sci.* 278, 153, 2013
- [11] A. Petitmangin, C. Hebert, J. Perrière, B. Gallas, L. Binet, P. Barboux, P. Vermaut, “Metallic clusters in nonstoichiometric gallium oxide films”, *J. Appl. Phys.* 109, 013711, 2011

Chapitre V

- [12] J. Franck, M. Fleischer, H. Meixner, “Electrical doping of gas-sensitive, semiconducting Ga_2O_3 thin films, *Sensor Actuator B*, 373–377, 1996
- [13] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, “Deep-ultraviolet transparent conductive- Ga_2O_3 thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 77, 4166, 2000
- [14] J. Zhang, C. Xia, Q. Deng, W. Xu, H. Shi, F. Wu, J. Xu, “Growth and characterization of new transparent conductive oxides single crystals $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ”, *J. Phys. Chem. Solids* 67, 1656–1659, 2006
- [15] N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, “Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped Ga_2O_3 single crystal”, *Phys. Stat. Sol.* 4, 2310–2313, 2007
- [16] S. Muller, H. von Wenckstern, D. Splith, F. Schmidt, M. Grundmann, “Control of the conductivity of Si-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films via growth temperature and pressure” *Phys. Status Solidi A*. 211, 34–39, 2014
- [17] D. Gogova, G. Wagner, M. Baldini, M. Schmidbauer, K. Imscher, R. Schewski, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Fornani, “Structural properties of Si-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ layers grown by MOVPE”, *J. Cryst. Growth* 401, 6658–669, 2014
- [18] F. Zhang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, Q. Guo, “Electrical properties of Si doped Ga_2O_3 films grown by pulsed laser deposition” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 26, 9624, 2015
- [19] E. G. Vıllora, K. Shimamura, T. Ujiie, K. Aoki, “Electrical conductivity and lattice expansion of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ below room temperature”, *Appl. Phys. Lett.* 92, 202118, 2008
- [20] E. G. Vıllora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, K. Aoki, “Electrical conductivity and carrier concentration control in of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by Si doping”, *Appl. Phys. Lett.* 92, 202120, 2008
- [21] K. Iwaya, R. Shimizu, H. Aida, T. Hashizume, T. Hitosugi, “Atomically resolved silicon donor states of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 98, 142116, 2011
- [22] L. Chao, Y. Jin-Liang, Z. Li-Ying, Z. Gang, “Electronic structures and optical properties of Zn-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ with different doping sites”, *Chin. Phys. B* 21, 127104, 2012

- [23] X. H. Wang, F. B. Zhang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, Q. X. Guo, “Electrical properties and emission mechanisms of Zn-doped β -Ga₂O₃ films”, *J. Phys. Chem. Solids* 75, 1201, 2014
- [24] Y. Ohya, J. Okano, Y. Kasuya, T. Ban, “Fabrication of Ga₂O₃ thin films by aqueous solution deposition”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 117, 973, 2009
- [25] S. Ohira, N. Suzuki, N. Arai, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, “Characterization of transparent and conducting Sn-doped β -Ga₂O₃ single crystals after annealing”, *Thin Solid Films* 516, 5763, 2008
- [26] X. Du, Z. Li, C. Luan, W. Wang, M. Wang, X. Feng, H. Xiao, J. Ma, “Preparation and characterization of Sn-doped β -Ga₂O₃ homoepitaxial films by MOCVD”, *J. Mater. Sci.* 50, 3252, 2015
- [27] W. Mi, X. Du, C. Luan, H. Xiao, J. Ma, “Electrical and optical characterizations of β -Ga₂O₃: Sn films deposited on MgO (110) substrate by MOCVD”, *RSC Adv.* 4, 30579, 2014
- [28] M. Baldini, M. Albrecht, A. Fiedler, K. Irmischer, D. Klimm, R. Schewski, G. Wagner, “Semiconducting Sn-doping β -Ga₂O₃ homoepitaxial layers grown by metal organic vapour-phase epitaxy”, *J. Mater. Sci.* 51, 3650, 2016
- [29] T. Oishi, K. Harada, Y. Koga, M. Kasu, “Conduction mechanism in highly doped β -Ga₂O₃ (-201) single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their Schottky barrier diodes”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 030305, 2015
- [30] M. D. Heinemann, J. Berry, G. Teeter, T. Unold, D. Ginley, “Oxygen deficiency and Sn doping of amorphous Ga₂O₃”, *Appl. Phys. Lett.* 108, 022107, 2016
- [31] S. C. Siah, R. E. Brandt, K. Lim, L. T. Schelhas, R. Jaramillo, M. D. Heinemann, D. Chua, J. Wright, J. D. Perkins, C. U. Segre, R. G. Gordon, M. F. Toney, T. Buonassisi, “Dopant activation in Sn-doped Ga₂O₃ investigated by X-ray absorption spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* 107, 252103, 2015
- [32] M. Yamaga, E. G. Villora, K. Shimamura, N. Ichinose, M. Honda, “Donor structure and electric transport mechanism in β -Ga₂O₃”, *Phys. Rev. B* 68, 155207, 2003

- [33] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, “Recent progress in Ga₂O₃ power devices”, *Semicond. Sci. Technol.* 31, 034001, 2016
- [34] J. Frank, M. Fleischer, H. Meixner, A. Feltz, “Enhancement of sensitivity and conductivity of semiconducting Ga₂O₃ gas sensors by doping with SnO₂”, *Sensor Actuator. B* 49, 110, 1998
- [35] F. B. Zhang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, Q. X. Guo, “Structural and optical properties of Ga₂O₃ films on sapphire substrates by pulsed laser deposition” *J. Cryst. Growth* 378, 96, 2014
- [36] S. Ghose, M. S. Rahman, J. S. Rojas–Ramirez, M. Caro, R. Droopad, A. Arias, N. Nedev, “Structural and optical properties of β–Ga₂O₃ thin films grown by plasma–assisted molecular beam epitaxy”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 34, 02L109, 2016
- [37] M. F. Al–kuhaili, S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja, “Optical properties of gallium oxide films deposited by electron–beam evaporation” *Appl. Phys. Lett.* 83, 4533, 2003
- [38] E. G. Villora, M. Yamaga, T. Inoue, S. Yabasi, Y. Masui, T. Sugawara, T. Fukuda, “Optical spectroscopy study on β–Ga₂O₃”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 622, 2002
- [39] J. Zhang, B. Li, C. Xia, G. Pei, Q. Deng, Z. Yang, W. Xu, H. Shi, F. Wu, Y. Wu, J. Xu, “Growth and spectral characterization of β–Ga₂O₃ single crystals”, *J. Phys. Chem. Solids* 67, 2448, 2006
- [40] A. I. Kuznetsov, V. N. Abramov, T. V. Uibo, “X–ray luminescence and thermoluminescence evidence for exciton self–trapping in Y₂O₃ and β–Ga₂O₃”, *Opt. Spectrosc. (URSS)* 58, 368, 1985
- [41] V. I. Vasil’tsiv, Y. M. Zakarko, “Effects of electron capture by impurity centers on the luminescent parameters of β–Ga₂O₃: Cr crystals”, *J. Appl. Spectro.* 39, 1037, 1983
- [42] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, K. Aoki, “Excitation and photoluminescence of pure and Si–doped β–Ga₂O₃ single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* 92, 201914, 2008

- [43] Y. Liu, X. Xia, H. Liang, H. Zhang, J. Bien, Y. Liu, R. Shen, Y. Luo, G. Du, “Improvement of crystal quality and UV transparence of dielectric Ga₂O₃ thin films via thermal annealing in N₂ atmosphere”, *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.* 23, 542, 2012
- [44] E. J. Rubio, C. V. Ramana, ““Tungsten–incorporation induced red–shift ion the bandgap of gallium oxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 191913, 2013
- [45] H. Woo Kim, N. Ho Kim, “Annealing effects on the properties of Ga₂O₃ thin films grown on sapphire by the metal organic chemical vapor deposition”, *Appl. Surf. Sci.* 230, 301, 2004
- [46] Z.LI–Ying, Y. Jin–Liang, Z. Yi–Jun, L. Ting, “Effects of N–doping concentration on the electronic structure and optical properties of N–doped β–Ga₂O₃”, *Chin. Phys. B* 21, 067102, 2012
- [47] J. L. Yan, Y. N. Zhao, “Electronic structure and optical properties of N–Zn co–doped β–Ga₂O₃”, *Sci. China Phys. Mechanics and Astronomy* 55, 654, 2012
- [48] J. Zhang, C. Xia, Q. Deng, W. Xu, H. Shi, F. Wu, J. Xu, “Growth and characterization of new transparent conductive oxides single crystals β–Ga₂O₃ : Sn” *J. Phys. Chem. Solids* 67, 1656, 2006
- [49] M. Batzill, U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide”, *Prog. Surf. Sci.* 79, 47–154, 2005
- [50] N. F. Mott, “Conduction in non-crystalline material”, *Phil. Mag.*, 19, 835, 1969
- [51] S. R. Elliott, “Physics of Amorphous Materials”, Longman London Edition, Chap. 5, 1983

Figures

Figure V.1: Mesures I(V) du Ga ₂ O ₃ -SnO ₂ 15 at.% à température ambiante et 77 K avec des contacts métalliques d'or.....	146
Figure V.2: Conductivité mesurée à température ambiante par mesure 4 pointes d'échantillons Ga ₂ O ₃ -SnO ₂ après traitement plasma RF composé d'argon (100 sccm) et d'hydrogène (100 sccm) de 10 min sous 200 W	147
Figure V.3: Secondary Ion Mass Spectrum réalisé sur l'échantillon de Ga ₂ O ₃ avec 8 at.% après traitement plasma composé d'argon (100 sccm) et d'hydrogène (100 sccm) pendant 10 min et sous 200 W	148
Figure V.4: Evolution de la courbe d'absorption et de l'énergie de gap de couches minces Ga ₂ O ₃ après croissance en fonction du taux d'étain dans la couche.....	149
Figure V.5: Evolution de la courbe d'absorption et de l'énergie de gap de couches minces Ga ₂ O ₃ et après traitement plasma RF d'argon 100 sccm	150
Figure V.6: Transmission optique en fonction de la longueur d'onde de couches minces de Ga ₂ O ₃ -SnO ₂ après différents traitements plasma	152
Figure V.7: Conductivité, mesurée en 4 pointes, en basses températures du Ga ₂ O ₃ (15 at.% Sn) traité par un plasma d'hydrogène. L'inset représente la conductivité en fonction de la température ($1/T^4$) décrivant un mécanisme de hopping en basses températures	153
Figure V.8: Représentations schématiques des processus par hopping entre deux atomes donneurs	154
Figure V.9: Représentation des niveaux de défauts dans la structure de bande du Ga ₂ O ₃	155
Figure V.10: Evolution de la conductivité du Ga ₂ O ₃ -SnO ₂ à 15 at.% après traitement plasma suivant le même cycle répété de température (320 – 570 K)	156
Figure V.11: Transmission optique UV du Ga ₂ O ₃ (15 at.% Sn) après recuit (orange), traitement plasma argon + hydrogène de 10 min sous 200 W (pointillés rouges), et après recuit à 300, 400, 600 et 1000°C pendant 1 heure	157

Tableaux

Tableau V.1: Liste de propriétés électriques obtenues sur des cristaux et films NID et sous l'effet de la non-stœchiométrie en oxygène 137

Tableau V.2: Liste des propriétés électriques obtenus avec des dopages Si, Zn, Ti..... 139

Tableau V.3: Liste de propriétés électriques obtenues avec un dopage Sn..... 141

Tableau V.4: Propriétés optiques de Ga₂O₃ et en fonction du dopage, de la non-stœchiométrie et des conditions d'élaboration..... 143

CONCLUSION

Conclusion générale

Le but initial de la thèse était la réalisation d'un transistor à effet de champ afin d'explorer les propriétés des excitons du ZnO sous champ électrique. Un point de fonctionnement particulier de cette structure permet de bloquer la conductivité qui circule entre deux électrodes du canal. La grille, sert de commande pour laisser circuler ou non le courant. Ainsi dans le chapitre III une étude de cette structure a été effectuée par simulation sous Silvaco®. Ces simulations ont permis de déterminer la tension de grille nécessaire au pincement du canal, point de fonctionnement à partir duquel la conductivité est bloquée entre la source et le drain. De plus, les simulations ont permis un dimensionnement réaliste du composant à réaliser. Malheureusement, le dispositif final n'aura pas pu être réalisé dans les temps à cause de la panne de la machine de dépôt.

Néanmoins, la réalisation d'une telle structure a nécessité le développement d'un matériau de grille transparent dans l'ultraviolet avec une couche superficielle conductrice. Le chapitre IV s'intéresse aux propriétés de l'oxyde de gallium qui est un semi-conducteur transparent dans l'ultraviolet (gap de 4,9 eV). Des couches de Ga₂O₃ dopées avec différents ions et à l'étain entre 0 à 21 at. % obtenues par MOCVD et fournies par Prof. A. Abrutis de l'Université de Vilnius montrent que les couches obtenues sont épitaxiales sur saphir-c (0001). La croissance est colonnaire et présente des défauts d'empilements. Toutefois, même avec l'incorporation de dopants, les couches sont isolantes.

Dans le chapitre V, nous sommes intéressés aux propriétés optiques et électriques de l'oxyde de gallium. Des traitements plasma ont permis de rendre l'oxyde de gallium conducteur. La présence d'hydrogène dans le plasma est importante ainsi que le taux d'étain. Toutefois, on observe la dégradation des propriétés optiques. Il semble que les défauts apportés par l'hydrogène rendent le matériau en sous stœchiométrie en oxygène ce qui augmente considérablement son absorption. Un compromis est à établir afin d'optimiser le traitement. Dans le but de confirmer que l'hydrogène est bien responsable de la conductivité, des traitements plasma composés uniquement d'argon ont aussi été réalisés. La conductivité n'a alors pas été activée. Toutefois, les traitements plasma avec l'hydrogène ne sont pas permanents, un recuit à 300°C diminue la résistance ce qui contraint technologiquement la

Conclusion générale

méthode. L'étude à basse température de Ga_2O_3 dopé à l'étain et traité au plasma d'hydrogène confirme que H présente une énergie d'activation de 7 meV et une conductivité par hopping, ce qui explique la faible mobilité des couches.

Lexique

σ : conductivité d'un matériau

ρ : résistivité d'un matériau ($= 1/\sigma$)

μ : mobilité de porteur (n pour électron, p pour trou)

e : charge élémentaire de l'électron : $-1,6 \times 10^{-19}$ C ($q = 1,6 \times 10^{-19}$ C)

n, p : concentration de porteurs libres (n pour électron, p pour trou)

N_C : densité d'états dans la bande de conduction

N_V : densité d'états dans la bande de valence

E_C, E_V : niveau énergétique de la bande de conduction (C) et de la bande de valence (V)

E_F : niveau de Fermi, dernier niveau rempli ou partiellement rempli d'électrons

E_g : énergie de gap (eV)

ϵ : constante diélectrique

E_b : tension de claquage (MV/cm)

AcAc : acethylacetone

thd : 2,2,6,6-tetraméthyle-3,5-heptanedionate

OiPr : iso-propoxide

n-Bu : n-butyle

R : résistance (Ω)

R_S : résistance carrée ($\Omega, \Omega/\square$ ou $\Omega/\text{surface}$)

I : intensité du courant (A)

V : différence de potentiel (V)

V_H : tension de Hall

Lexique

\vec{E} : champ électrique

\vec{v} : champ de vitesse

\vec{B} : champ magnétique

α, t, r : coefficient d'absorption, de transmission et de réflexion

h : constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

δ : différence de marche

θ : angle de Bragg

d_{hkl} : distance inter réticulaire, avec h,k et l les indices de Miller

ψ : potentiel électrostatique

$\vec{J}_{n,p}$: densité de courant de porteurs

$G_{n,p}$: taux de génération de porteurs

$R_{n,p}$: taux de recombinaison de porteurs

$D_{n,p}$: coefficient de diffusion

$\alpha, \beta, \varepsilon, \gamma$: différentes phases allotropiques du Ga_2O_3

Annexes

Annexe 1 : Fiches JCPDS



Pattern : 01-087-1901		Radiation = 1.540598					Quality : High					
Ga ₂ O ₃		2 θ	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>			
Gallium Oxide		14.928	1	2	0	100.814	8	-8	2	3		
Also called: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$		15.728	39	0	0	101.281	7	-1	3	1		
		18.940	96	-2	0	101.893	18	-11	1	3		
		24.242	41	2	0	102.256	38	1	3	1		
		30.116	456	4	0	*102.256	38	-5	2	4		
		30.355	80	1	0	102.411	49	2	0	0		
		30.506	558	-4	0	*102.411	49	12	0	0		
		31.762	853	0	2	103.523	2	3	3	0		
		*31.762	853	-2	0	103.941	2	4	0	0		
		33.492	253	-1	1	104.228	22	-12	0	3		
		35.217	999	1	1	*104.228	22	-3	3	1		
		37.478	348	4	0	105.547	7	3	1	5		
		38.421	591	-3	1	106.237	22	11	1	1		
		*38.421	591	-4	0	*106.237	22	-2	0	0		
		42.905	90	3	1	107.284	5	3	3	1		
		43.102	79	-1	1	107.494	3	-1	3	2		
		44.780	49	-6	0	107.954	23	6	2	3		
		45.842	215	1	2	108.428	12	-3	3	2		
		47.136	6	-2	0	*108.428	12	-3	3	2		
		48.282	19	-5	1	110.222	3	-8	0	8		
		48.888	186	5	1	110.354	2	0	0	0		
		49.864	51	4	0	110.783	23	12	0	1		
		50.949	35	-4	0	*110.783	23	-10	0	5		
		52.588	17	8	0	111.333	2	-5	3	1		
		53.442	3	3	1	111.843	13	5	3	0		
		*53.442	3	-5	1	112.006	11	-11	1	4		
		54.515	164	0	2	112.236	13	7	1	4		
		54.968	36	0	1	*112.236	13	9	1	3		
		56.534	28	-1	1	112.819	1	4	2	4		
		57.881	257	-3	1	113.545	1	-3	1	8		
		59.186	81	-6	0	*113.545	1	-2	2	0		
		59.989	220	1	1	113.980	1	-12	0	4		
		60.822	117	-8	0	114.281	1	8	0	4		
		60.963	196	0	2	114.581	1	-4	2	5		
		61.316	10	-7	1	115.828	12	-1	1	8		
		62.746	114	7	1	*115.828	12	-6	1	8		
		63.197	3	2	2	115.821	8	10	0	3		
		*63.197	3	-5	1	116.127	18	-10	2	3		
		63.389	2	0	2	116.884	5	5	3	1		
		63.605	3	5	0	*116.884	5	0	2	5		
		64.202	143	-2	0	118.542	4	-1	3	3		
		64.714	334	-7	1	118.782	6	-13	1	1		
		64.806	330	4	0	*118.782	6	10	2	1		
		*64.806	330	5	1	118.917	9	-13	1	2		
		66.361	5	0	0	*118.917	9	2	0	8		
		*66.361	5	-4	0	119.209	3	5	1	5		
		66.597	4	2	2	119.625	45	6	0	5		
		67.543	7	3	1	*119.625	45	-3	3	3		
		69.203	62	0	3	119.963	28	-8	2	5		
		69.489	83	4	2	121.924	27	1	3	3		
		69.700	74	-4	2	122.210	4	-7	1	8		
		*70.390	131	0	2	123.317	1	-7	3	1		
		*70.390	131	-2	0	123.676	3	13	1	0		
		70.913	12	-6	0	124.081	4	-13	1	3		
		72.472	20	-6	0	124.436	9	-14	0	2		
		72.588	51	2	0	124.704	27	2	2	2		
		*72.588	51	-3	1	*124.704	27	12	0	0		
		73.802	87	4	2	124.842	21	7	3	0		
		74.419	17	-2	2	*124.842	21	-14	0	1		
		*74.419	17	-4	2	126.548	10	8	2	3		
		76.625	4	-5	1	127.022	60	5	3	2		
		*76.625	4	1	4	*127.022	60	-7	3	2		
		76.881	3	-9	1	128.184	7	-11	1	5		
		78.090	30	8	0	*128.184	7	-10	2	4		
		78.745	18	-6	2	129.328	2	-14	0	0		
		*78.745	18	5	1	130.336	1	3	0	0		
		79.167	14	7	1	130.585	2	-8	2	5		
		*79.167	14	9	1	131.684	11	-12	2	2		
		79.535	6	8	2	132.484	10	-12	2	2		
		79.835	1	-10	0	132.680	5	10	2	2		
		*79.835	1	8	0	133.373	1	4	0	8		
		80.465	2	-2	2	134.511	45	13	1	1		
		81.008	1	10	0	*134.511	45	-9	1	8		
		81.494	1	0	2	134.856	32	3	1	6		
		82.377	19	4	0	135.373	4	-13	1	4		
		*82.377	19	-8	0	135.805	15	9	1	4		
		83.374	11	-2	0	136.848	36	12	2	0		
		*83.374	11	-4	2	*136.848	36	-4	0	7		
		84.444	48	-7	1	138.532	1	-2	0	7		
		84.582	19	3	1	139.073	1	4	2	5		
		*84.582	19	8	2	139.518	2	-12	2	3		
		85.388	2	-9	1							
		85.741	28	9	1							
		*85.741	28	-10	0							
		86.348	13	2	2							
		*86.348	13	0	0							
		88.058	2	10	0							
		89.129	25	-6	0							
		90.136	26	-6	2							
		90.752	14	-3	1							
		91.378	53	-6	2							
		91.754	28	-1	1							
		93.136	16	8	2							
		*93.136	16	2	0							
		93.820	13	-5	1							
		94.019	2	6	2							
		*94.019	2	-8	2							
		94.556	72	-2	0							
		*94.556	72	8	0							
		95.079	11	4	2							
		95.365	16	-1	1							
		96.038	20	8	0							
		*96.038	20	-9	1							
		96.231	38	5	1							
		96.451	35	-11	1							
		*96.451	35	-4	2							
		96.590	50	1	1							
		*96.590	50	9	1							
		97.820	2	-8	0							
		98.599	18	-12	0							
		*98.599	18	11	1							
		99.207	42	8	2							
		*99.207	42	-12	0							
		99.575	2	2	0							
		100.408	1	-7	1							

Lattice : Base-centered monoclinic		Mol. weight = 167.44
S.G. : C2/m (12)		Volume [C0] = 208.85
a = 12.21400	beta = 103.83	Dx = 5.961
b = 3.03710		
c = 5.79810	Z = 4	Moor = 2.31
a/b = 4.02160		
c/b = 1.90909		

ANX: A2X3. Analysis: Ga2 O3. Formula from original source: Ga2 O3. ICSD Collection Code: 83645. Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 923 K (2nd ref., Tomaszewski). Temperature of Data Collection: 273.2 K. Wyckoff Sequence: IS(C12/M1). Unit Cell Data Source: Single Crystal. Data collection flag: Non ambient temperature.	
Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004) Ahman, J., Svensson, G., Albertsson, J., Acta Crystallogr., Sec. C., volume 52, page 1336 (1996)	

Radiation : CuK α	Filter :
Lambda : 1.54060	d-sp : Calculated spacings
SS/FOM : F30=168(0.0045,39)	



04-008-8217

Mar 2, 2016 3:12 PM (boulet)

Status Alternate **QM:** Prototyping **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ga₂O₃
Empirical Formula: Ga₂O₃ **Weight %:** Ga74.39 O25.61 **Atomic %:** Ga40.00 O60.00 **ANX:** A2X3
Compound Name: Gallium Oxide **Common Name:** β -Ga₂O₃

Radiation: CuK α 1 **λ :** 1.5406 Å **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **I/Ic:** 2.21 **I/Ic - ND:** 0.27

SYS: Monoclinic **SPGR:** C2/m (12)

Author's Cell [AuthCell a: 12.23 Å **AuthCell b:** 3.04 Å **AuthCell c:** 5.8 Å **AuthCell β :** 103.6°

AuthCell Vol: 209.59 Å³ **AuthCell Z:** 4.00 **AuthCell MolVol:** 52.40]

Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.474 **a/b:** 4.023 **c/b:** 1.908]

Density [Dcalc: 5.94 g/cm³ **Dmeas:** 5.95 g/cm³ **Dstruc:** 5.94 g/cm³ **SS/FOM:** F(30) = 117.7(0.0067, 38)

Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) **Color:** Gray faint

Space Group: C2/m (12) **Molecular Weight:** 187.44

Crystal Data [XtlCell a: 12.230 Å **XtlCell b:** 3.040 Å **XtlCell c:** 5.800 Å **XtlCell α :** 90.00°

XtlCell β : 103.60° **XtlCell γ :** 90.00° **XtlCell Vol:** 209.59 Å³ **XtlCell Z:** 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.474 **a/b:** 4.023 **c/b:** 1.908]

Reduced Cell [RedCell a: 3.040 Å **RedCell b:** 5.800 Å **RedCell c:** 6.301 Å **RedCell α :** 103.19°

RedCell β : 103.96° **RedCell γ :** 90.00° **RedCell Vol:** 104.80 Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	2	-x,-y,-z	3	x,-y,z	4	-x,y,-z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Ga	1	4i	m	0.0904	0.0	0.2948	1.0		4-a
O	2	4i	m	0.1674	0.0	0.6011	1.0		3#a
O	3	4i	m	0.1721	0.0	0.0635	1.0		4-a
Ga	4	4i	m	0.3414	0.0	0.1857	1.0		6-a
O	5	4i	m	0.5043	0.0	0.2447	1.0		3#a

Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related **Prototype Structure [Formula Order]:** Ga₂O₃

Prototype Structure [Alpha Order]: Ga₂O₃ **LPF Prototype Structure [Formula Order]:** Ga₂O₃,mS20,12

LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Ga₂O₃,mS20,12 **Pearson Symbol:** mC20.00

Cross-Ref PDF #'s: 00-011-0370 (Alternate), 00-041-1103 (Primary), 00-043-1012 (Primary), 01-078-4449 (Alternate), 01-082-3838 (Primary), 01-082-3840 (Alternate), 01-082-3842 (Alternate), 01-082-3844 (Alternate), 01-087-1901 (Alternate), ✓ 04-002-2603 (Alternate), ✓ 04-003-1858 (Alternate), ✓ 04-007-0499 (Alternate), ✓ 04-007-1397 (Alternate), ✓ 04-013-5869 (Alternate), ✓ 04-014-1586 (Alternate), ✓ 04-014-8420 (Alternate)

Entry Date: 09/01/2005 **Last Modification Date:** 09/01/2011 **Last Modifications:** Reflections

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		"CHARACTERIZATION OF β -Ga ₂ O ₃ AND ITS ALUMINA ISOMORPH, θ -Al ₂ O ₃ ". Kohn J.A., Katz G., Broder J.D. Am. Mineral. 42, 398 (1957).

Database Comments: ANX: A2X3. Color: gray faint. LPF Collection Code: 2050182. Sample Preparation: Compound Preparation: heated at 1373 K for 3 h, slowly cooled, byproduct of reaction aimed to form GaP. CRUCIBLE: sealed silica tube. ATMOSPHERE: vacuum. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (159) - Ga₂O₃ - 04-008-8217 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Co K α 1 1.78896 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
17.3114	5.943540	1	2	0	0		55.3256	1.926650	6	-2	0	3	
18.2594	5.637370	35	0	0	1		56.6651	1.884750	21	-5	1	1	
22.0572	4.675830	83	-2	0	1		57.0617	1.872740	171	5	1	0	
28.1288	3.680800	44	2	0	1		58.1593	1.840400	47	4	0	2	
35.0344	2.971770	452	4	0	0		58.2866	1.836730	22	-6	0	2	
35.3607	2.945210	70	1	1	0		59.9738	1.789670	28	-4	0	3	
35.5730	2.928200	541	-4	0	1		61.6675	1.745160	17	6	0	1	
37.0041	2.818690	822m	0	0	2		62.9589	1.712930	3m	3	1	2	
37.0041	2.818690	m	-2	0	2		62.9589	1.712930	m	-5	1	2	
39.0676	2.675180	257	-1	1	1		64.0724	1.686250	50	5	1	1	
41.0669	2.550160	999	1	1	1		64.2687	1.681650	35	2	0	3	
43.6530	2.405830	352	4	0	1		66.6685	1.627740	24	-1	1	3	
44.9060	2.342030	588m	-3	1	1		68.1099	1.597320	222	-3	1	3	
44.9060	2.342030	m	-4	0	2		70.0447	1.558610	60	-6	0	3	
50.1421	2.110910	86	3	1	1		70.8122	1.543890	198	1	1	3	
50.4629	2.098360	79	-1	1	2		71.6561	1.528100	100	-8	0	1	
52.4578	2.023900	45	-6	0	1		72.0975	1.520000	178	0	2	0	
53.7790	1.977750	188m	1	1	2		72.5300	1.512170	8	-7	1	1	
53.7790	1.977750	m	-3	1	2		74.2200	1.482530	105	7	1	0	

© 2016 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

04-008-8217

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
74.9883	1.469540	3	-5	1	3		116.5817	1.051430	7	8	0	3	
75.1586	1.466700	3m	0	2	1		116.9806	1.049180	56	-2	2	4	
75.1586	1.466700	m	6	0	2		117.4988	1.046290	8	4	2	3	
76.1777	1.450000	132	-2	0	4		118.0494	1.043260	14	-11	1	1	
76.7014	1.441610	281m	4	0	3		119.1100	1.037540	27m	5	1	4	
76.7014	1.441610	m	5	1	2		119.1100	1.037540	m	-10	0	4	
76.8349	1.439490	287	-7	1	2		119.6035	1.034930	32m	9	1	2	
78.7925	1.409340	4m	0	0	4		119.6035	1.034930	m	-9	1	4	
78.7925	1.409340	m	-4	0	4		119.8516	1.033630	29m	1	1	5	
79.0889	1.404920	4	2	2	1		119.8516	1.033630	m	-11	1	2	
80.1720	1.389080	6	3	1	3		122.3018	1.021220	1	-8	0	5	
82.2393	1.360150	54	8	0	1		122.9177	1.018220	11	11	1	0	
82.7496	1.353260	53	4	2	0		123.1148	1.017270	8	-12	0	1	
83.0634	1.349070	62	-4	2	1		123.8877	1.013590	30m	8	2	1	
83.9159	1.337870	112m	0	2	2		123.8877	1.013590	m	10	0	2	
83.9159	1.337870	m	-2	2	2		124.2371	1.011950	6	-12	0	2	
84.7453	1.327220	10	-8	0	3		124.7282	1.009670	1	1	3	0	
86.6043	1.304200	31	2	0	4		126.4277	1.002000	1	-7	1	5	
86.7778	1.302110	18	-6	0	4		126.9431	0.999740	6	-8	2	3	
86.9011	1.300630	21m	-3	1	4		127.5028	0.997320	5	-1	3	1	
86.9011	1.300630	m	-7	1	3		128.7557	0.992031	15	-11	1	3	
88.2271	1.285020	58	4	2	1		129.1433	0.990430	43m	1	3	1	
89.1610	1.274350	13m	2	2	2		129.1433	0.990430	m	2	2	4	
89.1610	1.274350	m	-4	2	2		131.3209	0.981738	1	3	3	0	
92.1370	1.242040	3	-5	1	4		131.6513	0.980463	1	4	0	5	
92.2762	1.240590	2	-9	1	1		132.6049	0.976848	16m	-3	3	1	
93.6118	1.226930	25	6	0	3		132.6049	0.976848	m	-12	0	3	
94.0429	1.222620	3	-10	0	1		134.6138	0.969537	5	3	1	5	
94.4667	1.218430	6	5	1	3		135.8322	0.965300	4	11	1	1	
94.7760	1.215400	11	-6	2	1		136.3204	0.963643	13m	-2	0	6	
94.9722	1.213490	2	7	1	2		136.3204	0.963643	m	-4	0	6	
95.1891	1.211390	12m	9	1	0		138.1007	0.957795	3	3	3	1	
95.1891	1.211390	m	-9	1	2		138.4718	0.956614	2	-1	3	2	
95.7556	1.205960	5	6	2	0		139.0775	0.954714	17	6	2	3	
96.2728	1.201070	1	-10	0	2		139.7390	0.952678	2	-10	2	1	
97.1046	1.193340	2	-2	2	3		142.5896	0.944360	9m	1	3	2	
98.3820	1.181780	1	0	2	3		142.5896	0.944360	m	-3	3	2	
99.5003	1.171960	14m	4	2	2		144.6710	0.938742	5m	-6	0	6	
99.5003	1.171960	m	-6	2	2		144.6710	0.938742	m	12	0	1	
99.8483	1.168960	3	-8	0	4		146.0740	0.935166	13	-10	0	5	
101.0812	1.158540	8m	-2	0	5		146.6857	0.933659	2	-5	3	1	
101.0812	1.158540	m	-4	2	3		147.2955	0.932188	9m	5	3	0	
102.4427	1.147400	14m	3	1	4		147.2955	0.932188	m	-9	1	5	
102.4427	1.147400	m	-4	0	5		147.8672	0.930837	9m	7	1	4	
102.6645	1.145620	37m	6	2	1		147.8672	0.930837	m	9	1	3	
102.6645	1.145620	m	-7	1	4		148.7526	0.928798	6	-11	1	4	
103.9963	1.135140	9m	9	1	1		149.7284	0.926625	2	-8	2	4	
103.9963	1.135140	m	-9	1	3		152.3263	0.921213	1m	-2	2	5	
104.4014	1.132020	16	-10	0	3		152.3263	0.921213	m	-3	1	6	
104.9785	1.127630	11m	0	0	5		153.8091	0.918363	1	-12	0	4	
104.9785	1.127630	m	2	2	3		155.2299	0.915792	1	-4	2	5	
107.1639	1.111560	2	10	0	1		157.2975	0.912326	5	10	0	3	
109.2440	1.097050	20	-6	0	5		158.7550	0.910076	9m	-5	1	6	
110.5672	1.088200	24	-6	2	3		158.7550	0.910076	m	-5	3	2	
111.4336	1.082560	10	-3	1	5		160.2752	0.907897	13	-10	2	3	
112.2033	1.077650	39	-8	2	1		161.4362	0.906347	4	5	3	1	
112.7754	1.074060	22	-1	1	5		173.0894	0.896109	6m	2	0	6	
114.6076	1.062900	12m	2	0	5		173.0894	0.896109	m	11	1	2	
114.6076	1.062900	m	8	2	0		175.1553	0.895280	3m	-8	0	6	
115.7420	1.056240	11m	6	2	2		175.1553	0.895280	m	-13	1	2	
115.7420	1.056240	m	-5	1	5								

Annexe

Annexe 2 : Fichier cif (β -Ga₂O₃)

```
#          Pearson's Crystal Data          #
#  Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM)  #
#          Release 2013/14          #
#          Editors: Pierre Villars and Karin Cenzual          #
#  Copyright (c) ASM International & Material Phases Data System (MPDS), #
#  Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan, 2013 #
#  (Data generated pre-2002: Copyright (c) ASM International & MPDS & NIMS; #
#  post-2001: Copyright (c) ASM International & MPDS)          #
#          All rights reserved.          #
#  This copy of Pearson's Crystal Data is licensed to:          #
#  Pascal Boulet Universite De Lorraine Institut Jean Lamour UMR          #
#          #          #
```

Standardized crystallographic data

```
_cell_length_a          12.34
_cell_length_b          3.08
_cell_length_c          5.87
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        103.9
_cell_angle_gamma       90
_cell_volume            216.6
_cell_formula_units_Z   4
_symmetry_Int_Tables_number 12
_symmetry_space_group_name_H-M C12/m1
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, y, z'
```

2 '-x, -y, -z'

3 '-x, y, -z'

4 'x, -y, z'

5 '1/2+x, 1/2+y, z'

6 '1/2-x, 1/2-y, -z'

7 '1/2-x, 1/2+y, -z'

8 '1/2+x, 1/2-y, z'

loop_

_atom_type_symbol

_atom_type_oxidation_number

Ga 0

O 0

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_Wyckoff_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_occupancy

Ga1 Ga i 4 0.091 0 0.294 1

O1 O i 4 0.163 0 0.609 1

O3 O i 4 0.174 0 0.064 1

Ga2 Ga i 4 0.342 0 0.186 1

O2 O i 4 0.505 0 0.243 1

Annexe 3 : Script simulation sous *Silvaco*

```
go athena
# wafer de GaN init material=sapphire two.d
init material=GaN two.d
struc outfile= wafer.str
#tonyplot wafer.str
# simulation de depot de ZnO par cvd, nb division= maillage suivant y #
rate.depo machine=ZnO material=ZnO n.m sigma.dep=0.20 unidirec dep.rate=10 \
    angle1=0.00
# depot intrinseque
deposit machine=ZnO time=240 seconds divisions=5
struc outfile =zno.str
#tonyplot zno.str
# depot de ga2o3 par evap double direction
#
rate.depo machine=Ga2O3 material=Ga2O3 a.m sigma.dep=0.20 dualdirec dep.rate=100.0 \
    angle1=30.00 angle2=-30.00
#
deposit machine=Ga2O3 time=6 minutes divisions=15
struct outfile = gallium.str
#tonyplot gallium.str
# masquage de la zone
mask name="GA2O3"
struct outfile=maskgallium.str
#tonyplot maskgallium.str
# gravure du Ga2O3 non masque

rate.etch machine=etchgallium material=Ga2O3 a.s rie isotropic=00.00 dir=00.00 \
    chem=100.00 div=0.01
```

```
# etch machine=etchgallium time=250 seconds
etch material=Ga2O3 dry thick=1.00
struct outfile=gravure1.str
#tonyplot gravure1.str
# enlever le masquage
strip
# depot d'or par evap
rate.depo machine=gold material=gold a.s sigma.dep=0.50 dualdirec \
    dep.rate=1.0 angle1=5.00 angle2=-5.00
deposit machine=gold time=700 seconds divisions=1
struct outfile=or.str
#tonyplot or.str
# depot masque pour or
mask name="GOLD"
struct outfile= maskor.str
#tonyplot maskor.str
#gravure or non masque
etch material=Gold dry thick=0.3
struct outfile=gravure2.str
#tonyplot gravure2.str
# suppression du masquage
strip
struct outfile=gravure2e.str
#tonyplot gravure2e.str
# suppression définitive des masques d'or
strip
struct outfile=maillagebis.str
#tonyplot maillagebis.str
# symetrie de la partie cree pour avoir la device entier
```

Annexe

```
struct mirror right
# definition des electrodes
electrode name= source x=2000
electrode name = gate x = 5000
electrode name = drain x = 8000
struct outfile=fin.str
#
tonyplot fin.str

go atlas

# definition des differentes regions selon leur comportement electrique et eventuellement
definition du dopage
doping region=1 uniform conc=1.0e17 p.type
doping region=2 uniform conc=1.0e17 n.type
mobility ozgur.n
mobility ozgur.p
material material=Ga2O3 user.group=insulator user.default= Al2O3 permittivity=10
# definition des equations a resoudre
models mos print
# definition de la methode de resolution numerique method newton
# Initial solution Bias drain
solve init
save outfile=init.str
#tonyplot init.str
# Bias source
method gummel newton
output con.band val.band e.mobility h.mobility
solve vdrain=1
```

```
save outfile=bias.str
#tonyplot bias.str
tonyplot rampvsource.log
# Gate ramp
log outf=ramp.log
method newton
#
solve vgate=-7 vstep=0.2 name=gate vfinal=2
tonyplot ramp.log
struc outfile=good.str
#
tonyplot good.str
```