

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des Energies Renouvelables

Par : Allam Zehor

Sur le thème

Etude d'un photodétecteur ultraviolet (UV) à base d'Al(GaN) et simulation de ses propriétés optoélectroniques

Soutenue publiquement le 16/03/2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENMANSOURAbdelhalim
Mr HAMDOUNE Abdelkader
Mme MANSOUR-MAZARI Halima
Mr KALAIDJI Djamel
Mr SEDDIKI Omar
M ^{lle} BENSEDDIKNadia
MrHAMOUNI Mohammed
MrBERRAYAH Abdelkader

Pr.	Université de Tlemcen	Président
Pr.	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Pr.	Université de Sidi Bel-Abbes	Examinateur
Pr.	Université de Tlemcen	Examinateur
Pr.	Université de Tlemcen	Examinateur
M.C.A.	Université de Sidi Bel Abbes	Examinateur
Pr.	Université de Tlemcen	Invité
Pr.	Université de Tlemcen	Invité

Unité de recherche «Matériaux et énergies renouvelables», Faculté des Sciences, Université Abou-Bekr Belkaid, P.O. Box 119, 13000, Tlemcen, Algérie

I

Remerciements

Rédiger une thèse n'est pas un travail isolé. Cela nécessite bon nombre de qualités et j'ai été suffisamment entourée pour pallier à mes insuffisances.

Je commencerai donc par remercier mon encadreur HAMDOUNE Abdelkader pour ses vastes connaissances, son efficacité et sa méthode qui sont pour moi un modèle sans équivalent, pour son savoir mélanger fermeté et patience qui a fait des miracles. Tant du point de vue professionnel que personnel, son investissement a largement dépassé ce qui est attendu d'un encadreur ou directeur de thèse. Je suis très reconnaissante à Mr BENMANSOUR Abdelhalim professeur à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements vont également à Madame MANSOUR-MAZARI Halima professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbes ainsi que M^{lle} BENSEDDIK Nadia maitre de conférence à la même université d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur KALAIDJI Djamel, Professeur àl'Université de Tlemcen d'avoir examiné le présent travail. Je remercie également Monsieur SEDDIKI Omar, Professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Enfin mes remerciements s'adressent à Monsieur HAMOUNI Mohammed et Monsieur BERRAYAH Abdelkader d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail.

П

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié un dispositif photodétecteur AlGaN/GaN de type MSM. La modélisation et la simulation ont été effectuées en utilisant le simulateur SILVACO-TCAD : le diagramme de bandes d'énergie, le potentiel, le profil du champ électrique, les taux de génération et de recombinaison et la densité du courant de conduction ont été simulés. Sous obscurité, nous avons obtenu un courant inférieur à 0.2 μ A pour une tension appliquée de 10 V ; sous lumière, nous avons obtenu un courant de 4 mA pour une tension de polarisation de 10 V, et une tension de seuil de l'ordre de 4 V. La vitesse des électrons diminuait quand la température augmentait, le meilleur courant est de 2.042 nA à une intensité lumineuse de 1 W/cm² pour une longueur d'onde égale à 350 nm. Le rendement quantique externe à 350 nm était de l'ordre de 69.58% pour AlGaN dopé.

Mots-clés : Nitrure de gallium (GaN), Nitrure de gallium d'aluminium (AlGaN), photodétecteur UV.

Abstract:

In this work, we studied a photodetector device AlGaN/GaN MSM type. Modeling and simulation were performed using the SILVACO-TCAD simulator: energy band diagram, potential, electric field profile, photogeneration and recombination rates, and conduction current density were simulated. In the dark we got a current of less than 0.2 μ A for an applied voltage of 10 V. Under light, we got a current of 4 mA for a voltage of 10 V, and a threshold voltage of about 4 V; the electron velocity decreased when the temperature increased; the best current was 2.042 nA at a light intensity of 1 W / cm2 and for a wavelength of 350 nm. The 350 nm external quantum efficiency was in the order of 69.58% for doped AlGaN.

Keywords: Gallium nitride (GaN), Aluminum gallium nitride (AlGaN), UV photodetector.

Sommaire

Introduction Générale1
Chapitre I : Propriétés des matériaux III nitrurés
I.1.Introduction
I.2. Propriétés des nitrures
I.2.1. Phases cristallines
I.2.2. Polarité7
I.2.3. Propriétés mécaniques7
I.2.3. 1.Coefficients élastiques
I.2.4. Propriétés optiques9
I.2.5. Bande interdite
I.2.6. Influence de la contrainte et de la température sur le gap10
I.2.7. Défauts structuraux
I.2.7.1. Présentation des défauts structuraux dans un cristal11
I.2.8. Alliages AlGaN12
I.2.9. Masse effective des porteurs
I.2.10. Substrats
I.3. Photodétecteurs ultraviolets16
I.3.1. Matériaux pour la détection UV17
I.3.1 .1. Photodétecteurs MSM à base de silicium17
I.3.1 .2. Photodétecteurs MSM à base de SiC17
I.3.1 .3. Photodétecteurs MSM à base des matériaux III-V18
I.3.1 .4. Photodétecteurs MSM à base des matériaux II-VI18
Références

Chapitre II : Photodétecteurs ultraviolets	
II.1. Introduction	24
II.2. Détecteurs	24
II.2.1. Unités de mesures de ces appareils	25
II.3. Photodétecteurs ultraviolets	
II.3.1. Photoconducteurs	
II.3.2. Photodiodes Schottky	
II.3.3. Photodiodes métal-semiconducteur-métal (MSM)	
II.3.4. Photodiodes p-i-n	

II.4. Contacts métalliques	
II.4.1. Contacts ohmiques	
II.4.2. Contacts Schottky	
II.5. Dopage	
II.5.1. Problématique	
II.5.2. Dopage de type n	
II.5.3.Dopage de type p	
II.6. Phénomènes de transport dans les semiconducteurs	
II.6.1. Injection de charges	
II.6.2. Quasi-niveaux de Fermi	
II.7. Recombinaison et génération	
II.7.1. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)	

R	éfé	erer	nces

Chapitre III : Méthodes de Croissance4	1 9
III.1. Croissance épitaxiale : principe et procédés5	50
III.1.1. Croissance sur saphir5	50
III.1.2. Croissance sur AlN5	51
III.1.3. Croissance sur Si5	52
III.1.4. Croissance sur SiC5	53
III.1.5. Croissance sur ZnO5	55
III.1.6. Croissance sur verre	56
III.2. Techniques de croissance5	57
III.2.1. Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM)5	57
III.2.2. Epitaxie par jets moléculaires (EJM)5	59
III.3.Nitrure d'aluminium de gallium AlGaN ϵ	51
III.3.1. Introduction ϵ	51
III.3.2.Propriétés du ternaire AlxGa1-xN	51
III.3.3.Variation du gap d'AlxGa1-xN, en fonction de la fraction de mole x (Al)	51
III.3.4. Paramètre de courbure	53
III.3.5. Dopage	54
III.3.5.1. Dopage de type n	54
III.3.5.2.Dopage de type p6	54
III.3.6. Vitesse de saturation dans AlxGa1-xN en fonction de x	55

III.3.7.Mobilité des électrons dans AlxGa1-xN en fonction de x	66
III.3.8.Elaboration du ternaire AlGaN	67
III.3.9.Principe d'élaboration	67
III.3.9. Incorporation d'Al dans GaN	68
III.3.10. Incorporation de Ga dans AlN	71
III.4. Techniques de caractérisation	72
III.4.1. Photoluminescence	72
III.4.2. Réflectivité	73
III.4.3. Photoréflectivité (PR)	74

Références

Chapitre VI : Résultats et discussion	78
IV.1. Présentation du logiciel de simulation "SILVACO"	79
IV.2. Structure étudiée	81
IV.3. Diagramme de bandes d'énergie	83
IV.4. Potentiel à l'intérieur de la structure	85
IV.5. Champ électrique	86
IV.7. Taux de recombinaison et taux Tunneling	87
IV.8. Mobilité des porteurs de charge	88
IV.6. Densité de courant	89
IV.9. Résultats de simulation des performances et discussion	90
IV.9.1. Influence de la température sur le courant d'obscurité	90
IV.9.2.Influence du dopage de la couche active sur le courant d'obscurité	91
IV.9.4. Vitesse de dérive des électrons	91
IV.9.3. Caractéristique courant-tension sous lumière	92
IV.9.6. Absorption et transmission en fonction de la lumière	93
IV.9.7. Courant en fonction de la longueur d'onde	95
IV.9.5. Capacité en fonction de la tension d'anode	96
IV.9.8. Temps de réponse	96
IV.9.9. Rendement quantique	97
Conclusion	98
Références	99

Conclusion Générale et Perspectives10	.01
---------------------------------------	-----

Publications-Communications	4
-----------------------------	---

Liste des figures

Figure I.1 : Schémas de la structure wurtzite (a) et de la structure zinc-blende (b).
Figure I.2 : Séquence d'empilement des couches compactes pour (a) les plans (0001)
hexagonaux (azimut [1120]), et (b) les plans (111) zinc blende équivalents (azimut [110]).
Figure I.3 : Orientations cristallographiques [0001] et [0001] en fonction des
polarités gallium et azote du GaN wurtzite.

Figure I.4 : Structure de bandes de GaN et AlN calculée par Christensen et al.

Figure 1.5: Structure de bandes du GaN en phase wurtzite au voisinage de k = 0.

Figure I .6: Représentation schématique de la structure de bande dans le plan kx-ky autour dusommet de la bande valence (1) pour GaN hexagonal : (a) sans contrainte, (b) avec unecontrainte biaxiale, (c) avec une contrainte uniaxiale dans le plan c. (d) indique la direction dechaque contrainte. (2) pour GaN cubique avec (b) : compression biaxiale et (c) tensionbiaxiale.

Figure I.7 : A) Variation des gaps direct et indirect des alliages AlGaN cubiques en fonction de la concentration en Aluminium, les croix représentent des données expérimentales compilées d'après.

Figure I.8 : Masse effective et densité d'états dans une bande de conduction a) masse effective élevée »» courbure faible »» densité d'états élevée b) masse effective faible »» courbure élevée »» densité d'états faible.

Figure II.1 : Les différents domaines du spectre électromagnétique.

Figure II.2 : Conversion de flux lumineux pW en photon par seconde.

Figure II.3 : Réponse spectrale normalisée d'un photoconducteur GaN, mesurée pour différentes valeurs de la fréquence de modulation du signal optique incident. Les données expérimentales sont comparées avec la réponse spectrale d'une photodiode GaN à barrière Schottky, qui a été fabriquée à partir du même échantillon de GaN(Si).

Figure II.4 : (a) Structure d'un photodétecteur ; (b) Réceptivité normalisée de photodétecteurs $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la longueur d'onde, à différentes compositions

Figure II.5 : Photodiode de type Schottky.

Figure II.6 : Réponse spectrale normalisée de photodiodes à barrière Schottky en Al_xGa_{1-x}N, pour différentes valeurs de la fraction molaire d'aluminium. Encart : Variation du photocourant en fonction de la puissance lumineuse incidente, à λ = 325 nm.

Figure II.7 : (a) Structure d'une photodiode MSM ; (b) Réceptivité normalisée de photodiodes $Al_xGa_{1-x}N$ MSM en fonction de la longueur d'onde.

Figure II.8 : (a) Structure d'une photodiode p-i-n ; (b) Réceptivité d'une photodiode p-i-nAlxGal-xN/GaN en fonction de la longueur d'onde, à x=0.28 selon E. Munoz.

Figure II.10 : Transitions possibles entre les bandes de valence et de conduction et des états localisés d'énergie E_P . On distingue les phénomènes de capture et d'émission d'électrons et de trous.

Figure III-1 : Croissance épitaxiale.

Figure III.2 : Schéma de la maille élémentaire du saphir (a) rhomboédrique (b) hexagonale.

Figure III-3 : Schéma de la maille élémentaire du silicium selon les directions (a) [001],

(b) [011], et (c) [111].

Figure III-4 : Maille élémentaire de SiC avec 4 atomes de silicium et un atome de carbone en son centre, et la structure d'empilement du 2H-SiC. La direction verticale de la figure correspond à la direction [0001] du cristal.

Figure III-5 : Schéma de la séquence d'empilement des couches pour les quatre formes les plus communes de polytypes de SiC.

Figure III-6 : Position des bandes et du niveau de stabilisation du niveau de Fermi dans les composés II-VI. Les lignes pointillées représentent les positions du niveau de Fermi correspondant aux plus fortes concentrations de trous et d'électrons rapportées pour un matériau donné.

Figure III-7 : Structure cristalline d'un verre silicaté possédant des cations (Na, K ou Ca).

Figure III-8 : Schéma de principe de la croissance en épitaxie par jets moléculaires.

Figure III-1: Variation du gap dans AlxGa1-xN, en fonction de la mole Al.

Figure III-2 : A : Variation du gap de l'alliage AlxGa1-xN cubique en fonction de la concentration en aluminium [24], B : même variation calculée pour la phase hexagonale des alliages avec et sans contraintes.

Figure III-3: Vitesse de saturation des électrons dans AlxGa1-xN, en fonction de la fraction molaire Al.

Figure III-4 : Mobilité des électrons dans AlxGa1-xN, en fonction de la fraction molaire Al.

Figure III-13 : Principe d'élaboration des alliages ternaires.

Figure III-14 : Evolution des oscillations de RHEED en fonction de la température de la cellule d'Al en présence de Ga sur GaN. Pour l'ajustement des conditions riche N du GaN, la température de la cellule de Ga est fixée à 980°C, le flux de N_2 est de 0.5ccm. La température du substrat est de 700°C.

Figure III-15 : Evolution du transitoire en fonction du flux d'Al quand la surface de GaN est exposée (a) à Al seul, (b) à l'ensemble Al et Ga sur la surface de GaN. Pour ce dernier cas, la température de la cellule de Ga est fixée à 1030°C.

Figure III-16 : (a) Evolution des oscillations de RHEED en fonction de la température de la cellule de Ga en présence d'Al. La température du substrat est de 700°C et le flux de N_2 est de 0.5 ; (b) Vitesse de croissance de l'alliage AlGaN en fonction de la température de Ga en présence d'Al avec les températures suivantes 1020°C (carrés fermés), 1060°C (cercles fermés), 1100°C (losanges fermés) et transitoire avec 1100°C (losanges ouverts).

Figure III-17: Schéma du banc de photoluminescence UV.

Figure III-18 : Montage expérimental des mesures de réflectivité.

Figure IV.1 : Entrées et sorties d'Atlas.

Figure VI.2 : Structure du photodétecteur ultraviolet de type MSM étudiée.

Figure IV.3 : Maillage du photodétecteur AlGaN/GaN étudié.

Figure IV.4 : Diagramme de bandes d'énergie pour x = 0.25 et un dopage de 1e17 cm⁻³.

Figure VI.5 : Potentiel à travers la structure, sans polarisation externe.

Figure IV.6 : Profil du champ électrique en l'absence de polarisation externe.

Figure IV.7 : Taux de recombinaison et de photogénération dans la structure.

Figure IV.8 : Mobilité des porteurs de charge à travers la structure.

Figure VI.9 :Densité du courant de conduction pour un dopage de 10¹⁷ cm⁻³.

Figure IV.10 : Courant d'obscurité en fonction de la tension anode-cathode, à différentes températures.

Figure IV.11 : Courant d'obscurité en fonction du dopage et de la tension.

Figure IV.12 : Vitesse de dérive des électrons en fonction du champélectrique, pour différentes températures.

Figure IV.13 : Caractéristique courant-tension du photodétecteur UV.

Figure IV.14 : Caractéristique I-V pour différents dopages de Al_{0.25}Ga_{0.75}N.

Figure IV.15 : Absorption et transmission en fonction de la longueur d'onde optique.

Figure IV.16 : Réponse spectrale pour différentes fractions molaires x d'aluminium sous 10V.

Figure IV.17 : Réponse spectrale pour une tension de polarisation égale 10 V.

Figure IV.18 : Courant en fonction de l'intensité de la lumière.

Figure IV.19 : Capacité en fonction de la tension d'anode.

Figure IV.20 : Temps de réponse pour différents dopages

Figure IV.21 : Rendement quantique externe.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Paramètres de maille des nitrures d'éléments III cristallisés dans la phase wurtzite.

Tableau I.2 : Coefficients élastiques des III-nitrures en en phase hexagonale.

Tableau I.3 : Les bandes interdites des nitrures d'éléments III cristallisés dans la phase wurtzite.

Tableau I.4 : Masses effectives des électrons et des trous lourds dans les III-nitrures en phase hexagonale.

Tableau I.5: Quelques propriétés des substrats les plus souvent utilisés pour l'épitaxie de matériaux III-N.

Tableau II.1 : Liste des métaux les plus fréquemment utilisés comme contacts ohmiques sur GaN.

Tableau II.2 : Quelques métaux utilisés sur le GaN en tant que contact redresseur.

Tableau III-1 : Vitesse de saturation en fonction de la fraction molaire d'aluminium.

Tableau III-2 : Mobilitédes électrons dans $Al_XGa_{1-X}N$ en fonction de la fraction molaire Al.

Tableau IV-1 : Paramètres utilisés dans le logiciel de simulation.

Tableau IV.2 : Définition des couches du photodétecteur simulé.

Tableau IV.2 : Les valeurs du rendement quantique externe (AlGaN dopée et non dopée).

Introduction générale

Introduction générale

Les photodétecteurs ont attiré un intérêt considérable dans le domaine d'optoélectronique, en particulier celui de la communication [1]. On y trouve les photodétecteurs MSM (métal-semiconducteur-métal) qui sont généralement utilisés pour la détection de l'ultraviolet ;leur contact Schottky est caractérisé par une barrière significative entre le métal et le semi-conducteur, ceci estunfacteur important pour la réalisation dedispositifs de haute performance [2]. Ils sont desdétecteurs UV efficaces, solides, capables de travailler en toutes circonstances et faciles à installer dans divers instruments électroniques ; ils sont utilisésdans différentes applications comme la détection d'incendie, le guidage des missiles ... [3].

Les semiconducteurs de la famille III nitrurés tels que AIN, GaN, InN et leurs alliages cristallisent dans deux phases wurtzite et zinc-blende [4]. La qualité du contact Schottky présente un facteur important pour la réalisation des photodétecteurs de haute performance [5].

Ilsreprésentent un grand intérêt dans la détection des UV ;ils sont considéréstrès prometteurs pour les applications dans des longueurs d'onde bleues et ultraviolettes de la même manière que l'arséniure de gallium pour les longueurs d'ondeinfrarouge, rouge et jaune.

Ils permettent la détection d'un rayonnement UV entre les longueurs d'onde de 200 nm à 280 nm qui est très importante dans l'atmosphère[6].

Notrethèsecomporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la description des nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN, leurs propriétés structurales, électriques et électroniques. Un intérêt particulier est prêté à l'impact de telles propriétés sur les héterostructures à base de nitrure et particulièrement sur les hétérostructures AlGaN/GaN.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différents types de photodétecteurs ultraviolets avec la problématique du dopage.
- Au troisième chapitre, nous présentons les différentes méthodes de croissance, plus particulièrement les plus répandues actuellement et qui sont l'EPVOM pour : Epitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Métalliques et l'EJM pour : Epitaxie par Jets Moléculaires.
- Au quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus par simulation, avec interprétation et discussion.

Nous finissons notre thèse par une conclusion générale et des perspectives.

Références

[1] M. Chen, L. Hu, J. Xu, M. Liao, L. Wu, X. Fang, Small 7 (2011), pp. 2449-2453.

[2] Husam S. Al-Salman, M.J. Abdullah, Fabrication and Characterization of Undoped and Cobalt-doped ZnO Based UV Photodetector Prepared by RF-sputtering, J. Mater. Sci. Technol., (2013), pp. 1-7.

[3] G.Y. Chai , L. Chow, O. Lupan, E. Rusu, G.I. Stratan, H. Heinrich, V.V. Ursaki ,I.M. Tiginyanu, Fabrication and characterization of an individual ZnO microwire-based UV photodetector, Solid State Sciences 13 (2011), pp. 1205-1210.

[4] S.J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang, K.P. Lee, Fabrication and performance of GaN electronic devices, Materials Science and Engineering, R30 (2000),pp. 55-212.

[5]Han Cheng Lee, Yan Kuin Su Jia Ching Lin,Yi Cheng Cheng, Ta Ching Li, Kuo Jen Chang, AlInGaN ultraviolet-C photodetectors with a Ni/Ir/Au multilayer metal contact, Solid-state Elecronics,Volume 54,Issu 4,April 2010, pp. 488-491.

[6]Min Zhang, Xuehui Gu, Kaibo Lv, Wei Dong, Shengping Ruana, Yu Chen, Haifeng Zhang, High response solar-blind ultraviolet photodetector based on Zr0.5Ti0.5O2 film, Applied Surface Science 268 (2013), pp. 312–316.

Chapitre I : Propriétés des matériaux III nitrurés

Chapitre I : Propriétés des matériaux III nitrurés

I.1. Introduction

Les nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages sont connus en tant que semiconducteurs depuis les années 1960 et sont aujourd'hui utilisés dans des dispositifs électroniques ou optoélectroniques industriels.Ils ont été largement étudiés pour une utilisation dans les photodétecteurs ultraviolets (UV), car ils offrent une détection dans le domaine visible-ultraviolet, ce qui éliminerait la nécessité de filtres optiques coûteux [1].

I.2. Propriétés des nitrures

Les nitrures d'éléments III se présentent essentiellement sous deux structures cristallines (polytypes) différentes : phase hexagonale appelée Wurtzite et phase cubique (Zinc-blende). La majeure partie des études réalisées sur cette famille de semiconducteurs a été menée sur la phase hexagonale. Nous présentons dans ce chapitre les propriétés générales des nitrures à savoir leurs différentes structures cristallines ainsi que leurs propriétés électroniques et optiques.

I.2.1. Phases cristallines

Les nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zincblende (cubique). Ces composés, représentés sur la figure I.1, forment des structures tétracoordonnées avec des liaisons intermédiaires entre la liaison ionique et la liaison covalente.

La structure wurtzite présente une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille c correspondant à la hauteur du prisme et un paramètre de maille a correspondant au côté del'hexagone de base. Cette structure appartient au groupe d'espace P6₃mc, et résulte d'unempilement de couches compactes de type ABAB selon la direction [0001] commereprésenté sur la figure I.2(a). Le réseau cristallin complet peut être représenté par deuxréseaux hexagonaux compacts décalés de (0 0 0 3/8c), un réseau constitué d'atomes d'atomes d'atomes de gallium, d'aluminium ou encore d'indium.



Figure I.1 : Schémas de la structure wurtzite (a) et de la structure zinc-blende (b).

La structure zinc blende quant à elle présente une symétrie cubique appartenant au groupe d'espace $\overline{F43m}$. Elle peut être représentée sous forme de deux réseaux cubiques faces centrées, l'un occupé par des atomes d'azote et l'autre par des atomes d'éléments III, décalés de (1/4a, 1/4a, 1/4a), où a est le paramètre de maille correspondant au côté du cube unité. Cette structure est obtenue par un empilement de plans compacts de type ABCABC selon la direction [111] (figure I.2(b)).



Figure I.2 : Séquence d'empilement des couches compactes pour (a) les plans (0001) hexagonaux (azimut [1120]), et (b) les plans (111) zinc blende équivalents (azimut [110]).

Les paramètres cristallographiques des nitrures d'après la référence [3] sont récapitulés dans le tableau I.1.

Paramètre	GaN	AIN	InN	
a (Å)	3.189	3.112	3.545	
c	5.185	4.982	5.703	
c/a	1.626	1.601	1.608	
u/c	0.377	0.382	0.375	

Tableau I.1 : Paramètres de maille des nitrures d'éléments III cristallisés dans la phase wurtzite.

I.2.2. Polarités

Dans la structure wurtzite ; comme les directions [0001] et [0001] ne sont pas équivalentes, on définit une polarité métal et une polarité azote pour différencier les deux orientations. Par convention l'axe [0001] est orienté du métal vers l'azote. A la Figure I.3 nous avons schématisé les deux situations : les structures faites selon l'orientation [0001] sont dites à polarité métal (Ga,Al...) et celles faites selon [0001] à polarité azote. La polarité d'une couche ne nous renseigne pas sur la nature des atomes en surface, c'est la minimisation de l'énergie de surface qui contrôle ce paramètre (très dépendant des reconstructions de surface).



Figure I.3 : Orientations cristallographiques [0001] et [0001] en fonction des polarités gallium et azote du GaN wurtzite.

I.2.3. Propriétés mécaniques

Lors de l'épitaxie d'une hétérostructure, comme un puits quantique de GaN/AlGaN, on cherche à faire des couches cohérentes c'est-à-dire avec continuité du paramètre de maille pour éviter la formation de dislocations qui dégradent les propriétés optiques des échantillons. Dans ce cas il faut que le désaccord de paramètres de maille soit accommodé par une déformation du réseau cristallin. La couche déposée emmagasine alors une énergie élastique jusqu'à une épaisseur limite au delà de laquelle il est plus avantageux énergétiquement pour elle de relaxer cette contrainte en formant des dislocations (ou dans certaines conditions des boîtes quantiques). Cette épaisseur est appelée épaisseur critique, et elle est d'autant plus fine que le désaccord de paramètre de maille est grand. La différence relative de paramètre de maille entre GaN et AlN est de 2.4 % et l'épaisseur critique de quelques monocouches (variant selon les orientations). Par ailleurs, le substrat peut lui aussi induire une contrainte dans la couche épitaxiée quand il s'agit d'un matériau différent de celui de la couche tampon [4].

Les propriétés des semi-conducteurs dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres et donc du recouvrement des orbitales atomiques. Il s'ensuit une modification du diagramme de bandes et en particulier de la largeur de la bande interdite (gap).

I.2.3. 1. Coefficients élastiques

Dans le domaine d'élasticité, contraintes et déformations sont reliés par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau tableau I.2. Ceux-ci font encore l'objet de controverses, et les différentes mesures expérimentales donnent des résultats parfois très différents [5].

	GaN	AIN	InN	
C ₁₁ (GPa)	390	396	223	
C ₁₂ (GPa)	145	137	115	
C ₁₃ (GPa)	106	108	92	
C ₃₃ (GPa)	398	373	224	

Tableau I.2 : Coefficients élastiques des III-nitrures en phase hexagonale [6].

Avec :

C₁₁ : la constante élastique selon l'axe x [GPa]

 C_{12} : la constante élastique dans le plan (x,y) [GPa]

 C_{13} : la constante élastique dans le plan (x,z) [GPa]

C₃₃ : la constante élastique selon l'axe z [GPa].

I.2.4. Propriétés optiques

Les matériaux GaN et AlN en phase hexagonale sont des semi-conducteurs à bande d'énergie interdite directe. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. Les diagrammes de bande dans les nitrures ont été calculés par différents auteurs [7–12]. La figure I.4 présente la structure de bandes pour le GaN et l'AlN, calculée par Christensen *et al.* [12]en utilisant la méthode de la densité locale (LDA pour *LocalDensity Approximation*).



Figure I.4 : Structure de bandes de GaN et AlN calculée par Christensen et al. [11].

Au voisinage du point Γ , la bande de conduction (de symétrie Γ_7) est unique, alors que labande de valence est constituée de trois bandes A, B et C, qui sont aussi appelées par analogie avec les semi-conducteurs cubiques respectivement *hh* (trous lourds), *lh* (trous légers) et *ch* (trous spin-orbite), de symétrie Γ_9 , Γ_7 et Γ_7 respectivement. A cause de la moindre symétrie du réseau hexagonal comparée à celle du réseau cubique, mais aussi de l'interaction spin-orbite, la dégénérescence des bandes de valence est levée par le champ cristallin. La figure 1.5 représente schématiquement la structure de bandes au voisinage du point Γ . Les levées de dégénérescence dues au champ cristallin (Δ_{cr}) et au couplage spin-orbite (Δ_{SO}) sont dans GaN de ~10 meV et ~17 meV respectivement [6].



Figure 1.5 : Structure de bandes du GaN en phase wurtzite au voisinage de k = 0 [13].

I.2.5. Bande d'énergie interdite

La valeur de la bande d'énergie interdite Eg constitue un paramètre essentiel pour la fabrication de dispositifs. Les premières mesures de la bande interdite de GaN à basse température, qui datent des années 1970, ont donné des valeurs ~ 3.5 eV. Depuis, le gap des nitrures a été le sujet de nombreuses études. La largeur de la bande interdite d'AlN correspond aux longueurs d'onde dans l'UV profond (6.2 eV ou ~200 nm). Jusqu'à présent, il reste une incertitude sur la valeur de la bande interdite d'InN, qui est actuellement estimée entre 0.65 et 1.2 eV. Le tableau I.3 regroupe les valeurs des gaps de GaN, AlN et InN[14].

Gap	GaN	AIN	InN
E_g à 300K(eV)	3.39	6.2	0.65-1.2
Eg à 2K (eV)	3.5	6.28	0.65-1.2

Tableau I.3 : Les bandes interdites des nitrures d'éléments III cristallisés dans la phase wurtzite.

I.2.6. Influence de la contrainte et de la température sur le gap

Pour prendre en compte les effets de contraintes il est nécessaire de tenir compte de la contrainte biaxiale, différente pour chaque échantillon suivant le type de substrat utilisé ou encore la méthode de croissance employée. La contrainte modifie à la fois la largeur de la bande interdite mais également l'écartement entre les trois niveaux de la bande de valence

dans la phase hexagonale. Une évolution schématique de la structure de bande de GaN hexagonal et cubique en fonction du type de contrainte est représentée sur la figure I.6 [15].



Figure I .6: Représentation schématique de la structure de bande dans le plan kx-ky autour dusommet de la bande valence (1) pour GaN hexagonal : (a) sans contrainte, (b) avec unecontrainte biaxiale, (c) avec une contrainte uniaxiale dans le plan c. (d) indique la direction dechaque contrainte. (2) pour GaN cubique avec (b) : compression biaxiale et (c) tensionbiaxiale.

I.2.7. Défauts structuraux

Les défauts structuraux dans les nitrures sont généralement en grande densité dans les couches déposées. Ils limitent donc les performances des composants à base de nitrures et donc leur développement industriel. C'est pourquoi ils ont été activement étudiés depuis les années 1990 à l'aide de calculs *ab initio* et de mesures après implantation [16].

I.2.7.1. Présentation des défauts structuraux dans un cristal

Il existe plusieurs types de défauts dans un cristal. On peut les classer en deux catégories, les défauts ponctuels que sont :

• les lacunes (sites atomiques inoccupés).

• les anti-sites (un atome occupe le site d'un autre atome ; par exemple, un atome d'azote à la place d'un gallium ou un atome de gallium à la place d'un atome d'azote).

• les impuretés par substitution (un atome étranger occupe un site atomique ; par exemple, un atome de carbone dans un site de gallium) qui peuvent venir des précurseurs ou du gaz

porteur insuffisamment purs pour la croissance, du bâti, d'une oxydation ou d'un mauvais nettoyage de la surface du substrat, d'une diffusion d'atomes du substrat vers la couchedéposée, etc. ;

• les défauts interstitiels (un atome du matériau ou une impureté occupe un site interstitiel, par exemple, un atome d'azote dans un site interstitiel).

et les défauts étendus :

• les dislocations (discontinuité dans la structure cristalline). Il en existe trois types, coin, vis et mixte. Elles proviennent généralement de la relaxation plastique d'un matériau sous contrainte.

• les défauts d'empilement (la séquence d'empilement des atomes n'est plus respectée). Ce phénomène peut se produire sur un ou deux plans atomiques.

• les inclusions (précipité ou changement de phase cristalline dans une zone du réseau).

• les joints de grain (frontière entre deux cristaux possédant des orientations différentes). Ce type de défaut est très peu probable dans les couches déposées par épitaxie.

I.2.8. Les alliages AlGaN

Il est important de remarquer que pour le binaire AlN en phase cubique, le minimum absolu de la bande de conduction se trouve au point X d'après plusieurs études [17].Le maximum de la bande de valence étant toujours situé au point G, le binaire AlN cubique possèderait donc un gap indirect. Ce comportement est identique au couple (GaAs,AlAs). Les calculs semblent montrer que le passage entre les deux types de transitions s'opère dans l'alliage AlxGa1-xN pour une concentration en aluminium d'environ 57 % [18] (voir Figure I.7). Dans cette étude, Pugh et al. prédisent une évolution différente entre les deux types de bords de bande ; les calculs fournissent une évolution linéaire pour le gap direct alors qu'une évolution non linéaire est attendue pour le gap indirect. Peu de résultats expérimentaux sont disponibles actuellement dans la littérature, vue la difficulté rencontrée lors de la croissance d'alliages cubiques à forte concentration d'aluminium. En ce qui concerne la phase hexagonale des alliages AlGaN, un gap direct est attendu pour l'ensemble des concentrations en aluminium. L'évolution de ce gap n'est pas encore très claire actuellement ; certains, contrairement à d'autres, affirment mesurer une variation non linéaire du gap [19].

Nous remarquons donc que la détermination expérimentale du gap d'un matériau n'est pas chose aisée. Non seulement la composition du matériau va entrer en jeu mais également la contrainte présente dans la couche comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe. Ceci explique la dispersion des mesures expérimentales.



Figure I.7 : A) Variation des gaps direct et indirect des alliages AlGaN cubiques en fonction de la concentration en Aluminium [17], les croix représentent des données expérimentales compilées d'après [20].

I.2.9. Masse effective des porteurs

Dans une structure à puits quantiques, le seuil d'émission est d'autant plus élevé que la masse effective des porteurs est grande. Pour atteindre le seuil, il faut obtenir une inversion de population ; et plus la densité d'états à inverser est grande, plus l'énergie de pompe nécessaire à l'inversion est élevée. Or la masse effective est inversement proportionnelle à la courbure d'une bande qui est elle-même, pour un puits quantique, proportionnelle à la densité d'états (figure I.8). Donc plus la masse effective des porteurs est élevée, plus le seuil est élevé (le cas d'un laser par exemple) [21].



Figure I.8 : Masse effective et densité d'états dans une bande de conduction
a) masse effective élevée »» courbure faible »» densité d'états élevée
b) masse effective faible »» courbure élevée »» densité d'états faible.

Or, les masses effectives des électrons et des trous dans GaN sont 2 à 3 fois supérieures à ce qu'elles sont dans les semi-conducteurs classiques. Par conséquent les seuils dans les nitrures seront intrinsèquement plus élevés que dans les autres semi-conducteurs. Pour les trois nitrures qui nous intéressent le plus, ces masses effectives sont données dans le tableau I.4.Pour des données plus détaillées, on prendrait notamment compte des effets de l'anisotropie du cristal sur les masses effectives [3].

	GaN	AlN	InN
$m_{e-}^{*}(m_{0})$	0.2	0.3	0.07
$m_{hh}^{*}(m_0)$	0.61-1	1.14	1.63

 Tableau I.4 : Masses effectives des électrons [3] et des trous lourds [22] dans les III-nitrures en phase hexagonale.

I.2.10. Substrats

Le choix du substrat hôte pour l'épitaxie des nitrures d'éléments III est un point délicat car il va, d'une part, imposer certaines propriétés sur les couches minces épitaxiées et d'autre part, ce choix oriente plus ou moins le type d'application visée. En fait ; il s'agit de trouver un compromis entre les propriétés physiques, les considérations technologiques, la disponibilité, la taille ou bien encore le prix des différents substrats en fonction de l'application recherchée. Il n'existe pas de substrat idéal, mais plutôt un substrat adapté à une application visée. L'émergence récente de substrats GaN possédant des densités de dislocations de l'ordre de 5×10^5 à 5×10^7 cm⁻², n'a pas encore solutionné le problème du choix du substrat. En effet ; s'il semble que les substrats GaN devraient s'imposer pour la réalisation de diodes lasers performantes, ces substrats sont très chers et relativement difficiles à fabriquer. Et à moins d'une percée technologique, il sera difficile de diminuer considérablement leur prix et d'augmenter leur diamètre ; ce qui constitue un grand obstacle si on vise des applications de masse.

De nos jours, le saphir est le substrat le plus utilisé pour l'épitaxie de GaN. Historiquement, c'est aussi le saphir qui a permis de réussir les premières épitaxies de GaN grâce à la conversion en surface de l' Al_2O_3 en AlN par nitruration. Son prix abordable, sa grande disponibilité et sa transparence dans le visible, en ont fait un substrat de choix pour l'optoélectronique. Malgré un désaccord de paramètre de maille énorme entre GaN et le

saphir (16%) et une densité de défauts élevée, il s'avère que les diodes électroluminescentes à puits quantiques InGaN/GaN émettant dans le bleu fabriquées sur saphir possèdent des rendements quantiques internes proches de 100%. Ce résultat indique que la zone active (puits quantiques InGaN/GaN) du composant n'est pas ou peu sensible aux défauts. Notons que c'est là une propriété remarquable de ce type de structure et à priori indépendante de la nature du substrat. L'inconvénient notoire du substrat saphir est sa faible conductivité thermique qui rend problématique la dissipation de la chaleur et de ce fait, le saphir n'est quasiment pas utilisé dans les composants à base de GaN pour les applications de puissance.

Le carbure de silicium (SiC), dans sa phase hexagonale, est parmi les substrats usuels avec lesquels GaN et AlN ont le meilleur accord de paramètre de maille (respectivement 3.4 et 1%). Pourtant la densité de défauts dans GaN n'est pas significativement plus faible lorsqu'il est épitaxié sur SiC. De plus ; du fait d'un coefficient de dilatation thermique plus petit que celui du GaN, les couches de GaN épitaxiées sur SiC sont généralement contraintes en tension, ce qui peut engendrer la formation de fissures dès lors que l'on atteint une épaisseur critique. Ce dernier point fait qu'il n'est pas possible, comme c'est le cas sur saphir, d'augmenter sans risque l'épaisseur du film de GaN afin de réduire la densité de défauts. Enfin, son prix élevé et la difficulté de fabriquer des substrats de grande taille et d'excellente qualité sont aussi des inconvénients majeurs. Par contre, son excellente conductivité thermique en fait un substrat de choix pour les dispositifs à base de GaN délivrant de fortes puissances.

Très tôt, le substrat silicium a été proposé pour servir de substrat à l'épitaxie de GaN. Même s'il y a un désaccord paramétrique important (-17%) entre GaN et Si, le silicium est un substrat idéal. Il est largement disponible, le diamètre de référence est aujourd'hui 8, voire 12 pouces et surtout il est très bon marché. De plus, en tant que fer de lance de l'industrie de la microélectronique, les procédés technologiques tels que les gravures (sèche et humide) sont connus et parfaitement maîtrisés. Sans compter que le développement d'une filière sur silicium ouvrirait la voie à l'intégration des fonctionnalités issues des nitrures d'éléments III dans les puces microélectroniques. Malheureusement, le silicium possède un coefficient de dilatation thermique significativement plus faible que celui du GaN et de ce fait, les hétérostructures à base de GaN épitaxiées sur silicium subissent une contrainte extensive (courbure, fissures) qui rend problématique la fabrication des dispositifs. Des solutions ont été proposées et mises en œuvre pour limiter ce problème de contrainte extensive et finalement ce n'est que récemment que le substrat silicium est sérieusement considéré comme substrat potentiel pour les nitrures d'éléments III. Enfin, il est important de noter que le substrat de silicium peut être sélectivement enlevé après épitaxie ce qui est particulièrement intéressant pour les applications optoélectroniques. De plus le silicium possède une bonne conductivité thermique (identique à celle du GaN) ce qui permet de dissiper correctement la chaleur produite par les dispositifs de puissance.

	Saphir	SiC	Si (111)	GaN	AIN
Paramètre de maille (Å)	2.747	3.082	3.8401	3.1878	3.112
Désaccord paramétrique avec GaN (%)	16	3.4	-17	0.0	-2.4
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /K)	7.5	4.7	2.59	5.59	4.2
Conductivité thermique (W.K ⁻¹ .cm ⁻¹)	0.5	3.8	1.5	1.5	3
Cout €	~50	~1000	~30	~1200	

Tableau I.5: Quelques propriétés des substrats les plus souvent utilisés pour l'épitaxie de matériaux III-N [32].

I.3. Photodétecteurs ultraviolets

La détection des rayonnements ultraviolets (λ < 400nm) présente de nombreuses applications tant dans les domaines civils que militaires dont on peut citer :

- Les capteurs biologiques et chimiques : détection d'ozone, de polluants et d'agents biologiques.
- Les détecteurs de flamme : alarmes d'incendie, détection de panache de missiles, contrôle de combustion.
- Les communications optiques spatiales et inter satellitaires : transmissions sécurisées de données dans l'espace.
- La calibration des émetteurs et l'imagerie UV : instrumentation, mesure des UV d'origine solaire, études astronomiques.

Les photodétecteurs agissent pour l'essentiel comme des filtres passe-haut, et on les classe en détecteurs aveugles au visible (visible Blind) pour des longueurs d'onde de coupure comprises entre 280 et 400nm, ou aveugles à la lumière solaire terrestre (solar blind), en supposant les UVC coupés par l'absorption atmosphérique pour des longueurs d'onde de coupure typiquement inférieures ou égales à 280nm.

I.3.1. Matériaux pour la détection UV

L'utilisation des semiconducteurs pour la détection ultraviolette a commencé par les matériaux de petit gap tels que le silicium et certains matériaux III-V comme le GaP et le GaAsP. Ces matériaux présentent l'inconvénient d'être sensibles à la lumière visible ainsi qu'un vieillissement prématuré sous radiations UV. D'où la nécessite d'insérer des filtres optiques lesquels augmentent la taille et le poids du dispositif tout en réduisant le rendement quantique global du système. Depuis une vingtaine d'années, une nouvelle génération de photodétecteurs UV est apparue, fabriqués à partir de semiconducteurs de grands gaps tels que le carbure de silicium SiC, le nitrure de gallium GaN et les alliages AlGaN.

I.3.1 .1.Photodétecteurs MSM à base de silicium

Le silicium avec un petit et indirect gap, reste largement utilisé pour la fabrication des composants optoélectroniques. Il présente plusieurs avantages, tels qu'une grande résistance d'obscurité, un bon coefficient d'absorption, un processus de dépôt à basse température et à faible coût, et une intégration facile. La réponse spectrale du silicium est essentiellement dans le domaine visible et le proche infrarouge. Cependant, beaucoup de travaux ont été réalisés sur ce sujet. Li-Hang [23] a utilisé le silicium amorphe-cristallin pour réduire la densité du courant d'obscurité du c-Si MSM-PD de manière significative. Ce dernier avait une sensibilté de 0.35 AW⁻¹ et une densité de courant d'obscurité de 0.4 pAµm⁻². Medi Li [24] a amélioré le courant de fuite et la sensibilité du MSM en ajoutant des couches de a-Si: H et / ou SiO₂ sur le Si. La hauteur de la barrière de Schottky a été améliorée avec un traitement cryogénique. Le courant d'obscurité pour les films cryogéniques a été trouvé inférieur à celui des films déposés à la température ambiante de un à trois ordres de grandeur. Pour la détection ultraviolette, la sensibilité a été de 0.2 A.W^{-1} à une longueur d'onde de 475 nm [25].

La plupart des photodétecteurs MSM à base de silicium ont un courant d'obscurité plus élevé, dû au courant d'émission thermoionique élevé avec la fuite latérale du courant entre deux électrodes adjacentes.

I.3.1.2.Photodétecteurs MSM à base de SiC

Les excellentes propriétés physiques et électroniques du SiC en ont fait un bon candidat utilisé pour l'optoélectronique. La détection de la lumière dans la gamme spectrale de l'ultraviolet a attiré beaucoup d'attention dans ces dernières années, pour les applications biologiques et chimiques. Comparé au silicium, le SiC dont le gap est large, permet la production des détecteurs ultraviolets avec un courant d'obscurité très petit. Ces derniers fonctionnent à très haute température et sont insensibles au rayonnement visible/proche infrarouge. Yan-Kuin Su [26] a procédé à la fabrication d'un photodétecteur MSM UV à base de SiC en utilisant les matériaux ITO, Ni/ITO et Ni comme électrodes. Il a été constaté que le courant d'obscurité du photodétecteur MSM avec l'ITO comme contact métallique a été extrêmement important. Par ailleurs, l'insertion d'une couche de 10 nm Ni entre deux couches ITO a pu réduire considérablement le courant d'obscurité. Il est possible de réaliser un photocourant plus grand contrairement au courant d'obscurité si les épaisseurs des couches de Ni et ITO sont correctement réglées.

I.3.1.3.Photodétecteurs MSM à base des matériaux III-V

Récemment, beaucoup d'attentions ont été concentrées sur les matériaux III-V, et plus spécialement les matériaux à base de nitrure à cause de leur large et directe bande interdite, leur vitesse de saturation élevée et leur haute conductivité thermique. Ces propriétés ont rendu ces matériaux attractifs dans l'optoélectronique. Le GaN est l'un des plus importants des semiconducteurs à bande interdite large. Il est très utilisé dans de nombreux dispositifs optiques pour les applications dans l'ultraviolet-bleu. Toutefois, le GaN est généralement déposé sur les substrats de saphir ou de silicium de carbure, qui sont non seulement coûteux mais aussi difficiles d'être fusionnés dans l'industrie de la microélectronique du silicium actuel. Par conséquent, il est hautement avantageux de faire croître le GaN sur les substrats de silicium. Plusieurs photodétecteurs MSM à base de GaN ont été rapportés [27,28]. Une sensibilité élevée de 0.166 A.W⁻¹ est atteinte à une longueur d'onde de 360 nm, à une polarisation de 5V. La sensibilité a été de 0.187 A.W⁻¹ pour un photodétecteur MSM à base de GaN, déposé sur un substrat de silicium, en utilisant une couche tampon en β -SiC poreux (PSC) entre les deux [29].

I.3.1.4.Photodétecteurs MSM à base des matériaux II-VI

Parmi les semiconducteurs qui font partie des matériaux II-VI et qui ont eu un grand intérêt dans la fabrication des composants optoélectroniques, le séléniure de zinc (ZnSe) et plus particulièrement l'oxyde de zinc (ZnO). Le ZnSe avec une large et directe bande interdite (2,7 eV), a été largement étudié pour des applications en bleu / UV [30]. Peu de travaux qui ont utilisé ce matériau pour la fabrication du photodétecteur MSM, sont rapportés. Les photodétecteurs MSM à base ZnSe homoépitaxiale avec les contacts métalliques ITO, TIW et Ni/Au [31], ont eu des hauteurs de barrière de Schottky de 0.66, 0.695 et 0.715eV respectivement. A une longueur d'onde de 448 nm, les sensibilités maximales ont été de 120,

50.6 et 28.1mA/W, ce qui correspond à des rendements quantiques de 33.5, 14 et 8% respectivement.

I.4.Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre rappelé lespropriétés des nitrures (propriétés cristallines, propriétés mécaniques et propriétés optiques). Puis nous avons présenté les alliages AlGaN car notre travail est basé sur ces matériaux. Nous avons également donné un aperçu sur les matériaux utilisés pour la détection dans l'ultraviolet qu'est l'objectif de notre travail.

Références

[1]Can Bayram, and Manijeh Razeghi;"Ultraviolet detectors: Nitrides push performance of UV photodiodes"; 2009.

[2]Fabien Guillot, Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge, pp. 10-11 ; 2007.

[3] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan; J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).

[4]Fabian ROL, Étude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN, p(13-14) 2007.

[5] Fabrice Enjalbert, Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrures et application au laser UV pompé par cathode à micropointes,p(30), 2004.

[6] I. Vurgaftman, J. R. Meyer; "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors"; J. Appl. Phys.**94**, 3675 (2003).

[7]S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, R. A. Abram, Electronic structure calculations on nitride semiconductors, Semicond. Sci. Technol. **14**, 23 (1999).

[8]M. Goano, E. Bellotti, E. Ghilino, G. Ghione, and K. F. Brennan, Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part I. Binary compounds GaN, AlN, and InN,J. Appl. Phys. **88**, 6467 (2000).

[9] B. J. Min, C. T. Chan, et K. M. Ho, First-principles total-energy calculation of gallium nitride, Phys. Rev. B **45**, 1159 (1992).

[10] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, S. G. Louie, Quasiparticle band structure of AlN and GaN, Phys. Rev. B 48, 11810 (1993).

[11] J.-M. Wagner, et F. Bechstedt, Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies, Phys. Rev. B **66**, 115202 (2002).

[12] N. E. Christensen, et I. Gorczyca, Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).

[13] Bernard Gil,Group III nitride semiconductor compounds,Ed. Oxford Science Publication, (1998).

[14]Maria TCHERNYCHEVA, Physique des transitions intersousbandes des hétérostructures de GaN/AlN pour l'optoélectronique à λ = 1, 3 – 1, 55 µm,p23(2005).

[15]Suzuki, M. and Uenoyama, T.Electronic and optical properties of GaN-based quantum wells in Group III nitride semiconductor compounds: physics and applications. in B. Gil. Group III nitride semiconductor compounds. Oxford: Clarendon press, 1998,p (307-342).

[16]Vanessa Gorge, Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V,16(2012).

[17]Rubio, A., Corkill, J.L., Cohen, M.L., Shirley, E.L., and Louie, S.G. Quasiparticle band structure of AlN and GaN .Physical review B, 1993, vol.48, n°16, p. 11810-11816.

[18]Pugh, S.K., Dugdale, D.J., Brand, S., and Abram, R.A. Band-gap and k.P. parameters for GaAlN and GaInN alloys. J. Appl. Phys., 1999, vol.86, n°7, p. 3768-3772.

[19]Lee, S.R., Wright, A.F., Crawford, M.H., Petersen, G.A., Han, J., and Biefeld, M.

The band gap bowing of AlGaN alloys. Appl. Phys. Lett., 1999, vol.74, n°22, p. 3344-3346.

[20]Bergmann, M.J. and Casey, H.C. Optical-field calculations for lossy multiple-layer AlxGa1 – xN/InxGa1 – xN laser diodes .J. Appl. Phys., 1998, vol.84, n°3, p. 1196-1203.

[21]S. H. Park, S. L. Chuang "Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects" J. Appl. Phys.87, 353 (2000).

[22]J. Simon "Etude des propriétés optiques de nanostructures quantiques à base de nitrures d'éléments III" Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (2001).

[23]Li Hong Laih, Jyh-Chang Wang, Yen-Ann Chen, Tean-Sen Chen, Wen-Chin Tsay, Jyh-Wong Hong "Characteristics of Si based MSM photodetectors with an amorphous-crystalline heterojunction", Solide-states electronics vol 14, N° 11, pp 1693-1697 1997.

[24]Meiya Li, Wayne A. Anderson "Si-based metal–semiconductor–metal photodetectors with various design modifications", Solid-state electronics 51 (2007) 94–101.

[25]E. Budianu, M. Purica, F. Iacomi, C. Baban, P. Prepelita, E. Manea "Silicon metalsemiconductor-metal photodetector with zinc oxide transparent conducting electrodesThin", Solid films 516 (2008) 1629–1633.

[26]Yan-Kuin Su, Yu-Zung Chiou, Chia-Sheng Chang, Shoou-Jinn Chang, Yi-Chao Lin, JoneF. Chen "4H-SiC metal–semiconductor–metal ultraviolet photodetectors with Ni/ITO electrodes", Solid-state electronics 46 (2002) 2237–2240.

[27]M. Razeghi , P. Sandvik, P. Kung, D. Walker, K. Mi, X. Zhang, V. Kumar, J. Diaz, F Shahedipour "Lateral epitaxial overgrowth of GaN on sapphire and silicon substrates for ultraviolet photodetector applications", Materials science and engineering B74 (2000) 107–112.

[28] Man Zhao a, JinheBao a, XiuyingFan a, FengGu a, YongshengGuo a, YongZhang a, MeiZhao a, YufangSha a, FeiGuo a, JianLi b "Effects of thermal annealing on the properties of GaN MSM UV photodetectors", Physica B 404 (2009) 275–277.

[29]Shiuan-Ho Changa, Yean-Kuen Fang, Kai-Chun Hsu, Tzu-ChiehWei "GaN UV MSM photodetector on porous β -SiC/(1 1 1)Si substrates", Sensors and actuators A 147 (2008) 1–5. [30]J.L. Pau, C. Rivera, E. Mu[~]noz, E. Calleja, U. Sch[~]uhle, E. Frayssinet, B. Beaumont, J.P. Faurie, P. Gibart, J. Appl. Phys. 95 (2004) 8275.

[31]S.J. Chang, T.K. Lin, Y.K. Su, Y.Z. Chiou, C.K. Wang, S.P. Chang, C.M. Chang, J.J. Tang, B.R. Huang "Homoepitaxial ZnSe MSM photodetectors with various transparent electrodes", Materials science and engineering B 127 (2006) 164–168.

[32]Jean-Christophe Moreno ; thèse "Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN épitaxies par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures intégrées sur silicium "; 2011; p19.

Chapitre II : Photodétecteurs ultraviolets

Chapitre II : Photodétecteurs ultraviolets

II.1. Introduction

Le soleil produit une grande quantité de rayons ultraviolets (UV), dont une grande partie est absorbée par la couche d'ozone et les gaz de l'atmosphère. Seules les radiations dont la longueur d'onde est supérieure à 280nm parviennent sur terre. Les détecteurs de radiations UV produites sur terre, dits "solar blind", doivent détecter les radiations en dessous 280nm mais au-dessus de 265nm, zone présentant le moins de radiations parasites. La détection UV possède des applications civiles ou militaires comme les dosimètres personnels pour environnements riches en UV, la détection d'incendies, l'identification des missiles par leur traînée ou encore le guidage de missiles [1]. Les photo-détecteurs les plus répandus actuellement sont à base de films minces de diamant (Eg = 5.4eV ou $\lambda = 230$ nm), ou encore à base de SiC (Eg = 2.9eV ou λ = 430nm). Cependant, ils nécessitent l'usage de filtres et ne présentent pas une bonne sélectivité UV/visible. Les nitrures d'éléments de la colonne III présentent un fort intérêt pour la détection optique car, le gap des alliages AlInGaN peut varier entre 1.9eV (650 nm) et 6.2eV (200nm). La détection UV, en particulier, peut être réalisée à l'aide des alliages AlGaN; GaN ayant une absorption à 365nm et AlN à 200nm. Les nitrures III-N présentent en plus une stabilité en environnement chimique ou physique sévère [2].

Il existe plusieurs types de détecteurs UV : des plus simples qui sont les photoconducteurs aux plus complexes qui sont les photodiodes (Schottky, p-i-n, MSM).

II.2. Détecteurs

Le comptage des photons utilise des photo-détecteurs, principalement des photomultiplicateurs, ou des dispositifs à semi-conducteurs. Les performances du photodétecteur sont extrêmes lorsqu'il s'agit de faire du « comptage de photons ». Cette technique est incontournable lorsque la quantité de lumière est extrêmement faible c'est-à-dire lorsque les photons s'individualisent et que la mesure analogique classique devient extrêmement difficile à utiliser. Dans les années 2000, le concept d'une nouvelle génération

de compteurs de photons est apparu : les SiPM (Silicon-Photomultiplier), ils sont commercialisés depuis peu (janvier 2008) par Hamamatsu sous le nom de MPPC (Multi Pixel Photon Counter) et SensL sous le nom de SPM (Silicon Photomultiplier). Il s'agit de matrices de photodiodes (par exemple 32×32=1024 photodiodes) polarisées en mode Geiger, formant un seul et unique détecteur indivisible d'une surface de détection millimétrique. Chaque photon génère une impulsion de courant qui va durer le temps de transfert électronique dans le dispositif : photodiode à avalanche (APD), APD-Geiger, SiPM ou photomultiplicateur. A la sortie du détecteur, le comptage du nombre d'impulsions représentera le nombre de photons reçus. Afin de s'affranchir de différents défauts inhérents à chaque détecteur, le compteur de photons peut disposer de différents circuits : préamplificateur rapide, discriminateur de hauteur d'impulsions, circuit de remise en forme, circuit de comptage FPGA, tiroir à coïncidence... Afin de ne compter que les impulsions correspondant à l'évènement à mesurer, le discriminateur doit filtrer les impulsions « non valides » venant du détecteur. L'ensemble de la chaîne de mesure peut également être synchronisé avec l'évènement à mesurer. Les deux principales caractéristiques limitant la détection sont le « temps mort » et le « déclenchement parasite » (bruit de fond) :

- le temps mort exprime le temps de « non fonctionnement » du détecteur après une détection.
- le déclenchement parasite limite le nombre minimal de photons, mesurable à la seconde. Il est dû à différentes limites inhérentes aux détecteurs (notamment la génération thermique de paires électron-trou dans les semi-conducteurs). Il doit être faible par rapport au taux du signal.

D'autres paramètres propres à chaque détecteur et à chaque application, ont également leur importance : la surface totale de détection, le pourcentage de surface sensible, l'efficacité quantique, le gain, la résolution temporelle, le délai de mise en route qui caractérise le temps nécessaire pour que le détecteur atteigne ses performances nominales.

II.2.1. Unités de mesure de ces appareils

Le photon, vision corpusculaire d'une onde électromagnétique, est caractérisé soit par sa longueur d'onde λ , soit par sa fréquencev, ou encore par son énergie E exprimée en électron Volt (eV). Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation (II-1), qui fait intervenir la vitesse de la lumière c et la constante de Planck h.

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$
(II-1)
La figure II.1 rappelle l'ensemble du spectre électromagnétique, depuis les ondes radio jusqu'aux rayons gamma, en passant par la petite fenêtre de la lumière visible ; et la figure (II.2) les différentes unités de mesure utiles en photonique [3].



Figure II.1 : Les différents domaines du spectre électromagnétique.



Figure II.2 : Conversion de flux lumineux pW en photon par seconde.

II.3. Photodétecteurs ultraviolets

L'ultraviolet (UV) couvre une large gamme spectrale qui s'étend depuis la limite du visible (400 nm \leftrightarrow 3.1eV) jusqu'à la frontière des rayons X de basse énergie (10nm \leftrightarrow 124eV). Il est arbitrairement divisé en quatre régions :

- UV A, pour les longueurs d'onde comprises entre 400 et 320 nm (de 3.1 à 3.87eV)
- UV B, pour les longueurs d'onde comprises entre 320 et 280 nm (de 3.87 à 443eV)
- UV C, pour les longueurs d'onde comprises entre 280 et 200 nm (de 4.43 à 6.20eV)
- Ultraviolet lointain, pour les longueurs d'onde comprises entre 200 et 10 nm (de 6.2 à 124eV).

L'atmosphère terrestre ne permet pas la libre propagation de la lumière lorsque la longueur d'onde est inférieure à 200nm. Un niveau de vide élevé est alors nécessaire, et c'est la raison pour laquelle l'ultraviolet lointain est appelée « UV du vide » (vacuum UV ou VUV).

Quelques applications importantes des détecteurs UV sont les suivantes :

- Calibration d'émetteurs : dosimétrie et imagerie UV, incluant des mesures d'illumination solaire et des études astronomiques,
- Détecteurs de flammes (systèmes d'alerte de feu, détection de panaches de missiles, contrôle de combustion de moteurs),
- Communications optiques dans l'espace (communications sécurisées intra- et intersatellites),
- Détections biologiques et chimiques (détection d'ozone, détermination des niveaux de pollution dans l'air, détection d'agents biologiques, etc.).

Le photodétecteur idéal pour ces applications est généralement conçu de manière à présenter simultanément une haute réponse absolue, un bon degré de variation du photocourant en fonction de la puissance optique incidente, un faible niveau de bruit et une bonne réjection du visible (c'est-à-dire une grande sélectivité spectrale). Le degré de priorité qui est donné à ces différents facteurs dépend bien sûr fortement de la nature de l'application visée. Un temps de réponse court peut être très utile dans les applications où un traitement du signal rapide est nécessaire ;c'est généralement le cas dans le domaine de l'imagerie UV.

Une large gamme de photodétecteurs UV adaptés à ces applications est disponible aujourd'hui. Les tubes photomultiplicateurs sont utilisés depuis longtemps pour la détection UV, et ils sont encore largement répandus dans les laboratoires. Cependant ; le besoin croissant de systèmes miniaturisés de détection UV pour des applications portables ou embarquées, a suscité le développement à grande échelle des photodétecteurs à semiconducteurs. Les composants actifs y sont principalement des photododucteurs, des photodiodes à jonction Schottky, des photodiodes p-i-n ou des photodiodes de type Métal-Semiconducteur-Métal (MSM). Les semiconducteurs de petit gap ont d'abord servi pour réaliser la détection UV, tels que le silicium et certains semiconducteurs III-V (GaP, GaAsP). Leurs énergies de la bande interdite se situent typiquement dans l'infrarouge (Si) ou dans le très proche visible (rouge, GaAsP). Mentionnons cependant que l'insertion coûteuse de filtres passe-haut et de phosphores, est nécessaire dans de telles applications afin d'accorder le système de photodétection à la gamme spectrale adéquate, et dans certains cas pour éviter aussi la dégradation du matériau semiconducteur sous illumination UV. Il est de plus notoire que l'usage de filtres interférentiels est indispensable dans les applications où un taux de réjection très élevé (de plusieurs ordres de grandeur par nanomètre) est nécessaire.

Plus récemment ; une nouvelle génération de photodétecteurs UV à semi-conducteurs a vu le jour, elle met en jeu des semi-conducteurs à large bande interdite tels que le carbure de silicium (SiC), le diamant ainsi que le nitrure de gallium (GaN) ou les alliages AlGaN. Les nitrures d'éléments III représentent aujourd'hui l'une des solutions techniques les plus intéressantes et les plus flexibles pour ce type d'applications [4].

II.3.1. Photoconducteurs

Les photoconducteurs à base de GaN ou AlGaN dopé au silicium se caractérisent par une réponse absolue qui dépend beaucoup de la puissance lumineuse incidente P, et qui est proportionnelle sur plus de 5 décades à P^{γ}, avec 0.5 < γ < 0.95 [5, 6]. Ce comportement est indépendant de la longueur d'onde d'excitation. La valeur de γ dépend cependant de l'échantillon, et d'une manière générale, décroît en fonction de la résistivité électrique. En raison d'effets de photoconductivité persistante (PPC), les détecteurs montrent une réponse transitoire extrêmement lente et non exponentielle, ce qui a aussi été observé par d'autres auteurs [7]. L'effet de la fréquence sur la réponse spectrale photoconductrice est représenté sur la figure II.3. Ces résultats mettent en évidence le fait que la réponse spectrale des photoconducteurs est dominée par un mécanisme de détection particulièrement lent (responsable des effets de PPC), et qu'elle présente un faible degré de sélectivité spectrale. Lorsque l'influence de ce mécanisme de détection (relié à la charge d'espace autour des dislocations) diminue par augmentation de la fréquence de modulation du signal optique incident, la coupure spectrale devient plus franche et tend sous le gap vers une forme de réponse photovoltaïque. Toutefois ; on voit sur la figure II.3 que le facteur de réjection UV- visible de la photodiode Schottky, reste notablement supérieur à celui du photoconducteur, même alors que la fréquence de modulation est de 700Hz [5].



Figure II.3 : Réponse spectrale normalisée d'un photoconducteur GaN, mesurée pour différentes valeurs de la fréquence de modulation du signal optique incident. Les données expérimentales sont comparées avec la réponse spectrale d'une photodiode GaN à barrière Schottky, qui a été fabriquée à partir du même échantillon de GaN(Si).

La structure des photoconducteurs est constituée d'une couche épitaxiée AlGaN non dopée ou très faiblement dopée, sur laquelle reposent deux électrodes (Figure II.4 (a)).



Figure II.4 : (a) Structure d'un photodétecteur ; (b) Réceptivité normalisée de photodétecteurs Al_xGa_{1-x}N en fonction de la longueur d'onde, à différentes compositions [8].

De nombreux auteurs ont étudié ce type de détecteur UV, étant donné la simplicité de sa réalisation [9].L'absorption optique dans la couche semi-conductrice produit une paire électron-trou.

L'application d'un courant de polarisation permet de séparer les trous et les électrons, afin de créer un courant mesurable, proportionnel au flux de photons incidents [2]. Comme le montre la figure II.4 (b) ; en faisant varier la composition de la couche semi-conductrice $Al_xGa_{1-x}N$, on fait varier la zone de longueur d'onde de détection. La longueur d'onde de coupure passe de 360nm pour x = 0, à 265 nm pour x = 0.5 [9].

La réceptivité de ces photoconducteurs est très variable suivant les auteurs. Elle varie $de10^{-6}A.W^{-1}$ à 100A.W⁻¹ pour une proportion en aluminium x = 0.5. Elle est plus élevée pour x = 0, de l'ordre de 1000A.W⁻¹. Ces disparités semblent être dues d'une part à la différence de qualité cristalline des couches épitaxiées Al_xGa_{1-x}N (plus x augmente, moins les couches sont de bonne qualité), d'autre part à des problèmes liés aux contacts ohmiques entre les électrodes et la couche AlGaN [2, 9].

De plus ; on remarque une absorption non négligeable à des longueurs d'ondes au-dessus du gap, issue des effets de photoconductivité persistante (PPC). Ce phénomène n'est pas encore bien connu mais semble être lié à la création de zone de charges d'espace dans la couche, par des défauts comme les dislocations [9]. La sélectivité, soit le contraste entre le domaine UV et le visible ou l'infrarouge(IR), est un facteur à prendre en compte dans les performances des photo-détecteurs.Elle est bonne et varie entre 10^3 et 10^4 suivant la qualité des couches, à x = 0.

Cependant, il n'a pas encore été possible de réaliser de bon détecteur UV "solar blind" avec les photodétecteurs. En effet ; ils présentent un inconvénient majeur, leur temps de réponse est de l'ordre de la milliseconde, ce qui est beaucoup trop élevé. Ce temps de réponse lent est attribué soit à une recombinaison très rapide des porteurs, qui ne participent ainsi pas au courant, soit à la présence de pièges en équilibre thermique avec les porteurs [10].

II.3.2. Photodiodes Schottky

Les photodiodes Schottky illuminées par la face avant et équipées de contacts Schottky semi-transparents produisent un photocourant qui dépend linéairement de la puissance incidente dans une large gamme couvrant plusieurs ordres de grandeur (10mW/m² à 2kW/m²) (encart de la figure II.6) [11].



Figure II.5 : Photodiode de type Schottky.

La figure II.6 rassemble aussi les réponses spectrales pour des diodes Schottky en Al_xGa_{1-x}N(Si) de teneurs en aluminium variées (x = 0 - 0.19 - 0.26 - 0.35). Un contraste UV/visible supérieur à 3 décades y est mesuré. La longueur d'onde de coupure évolue de 362 à 293nm lorsque la fraction molaire d'aluminium augmente. La réponse spectrale est très sensiblement constante dans le domaine des longueurs d'onde plus courtes que celle du gap. La réponse absolue au-dessus du gap décroît légèrement quand la teneur en aluminium augmente : les maxima de réponse absolue des composants de la figure II.6 sont respectivement de 54, 45, 30 et 10 mA/W pour x = 0 - 0.19 - 0.26 - 0.35. Cette diminution de la réponse absolue en fonction de x traduit une décroissance de la longueur de diffusion des porteurs lorsque la fraction molaire d'aluminium augmente. La transition abrupte du front de coupure est la signature claire du fait que dans le cas des photodétecteurs à barrière Schottky, la limitation du contraste UV/visible est liée aux seuls défauts profonds. Ceci n'est pas le cas des photoconducteurs.



Figure II.6 : Réponse spectrale normalisée de photodiodes à barrière Schottky en Al_xGa_{1-x}N, pour différentes valeurs de la fraction molaire d'aluminium.
Encart : Variation du photocourant en fonction de la puissance lumineuse incidente,

à λ= 325 nm [11].

Le temps de réponse de ces composants est limité par la constante de temps résultante RC du composant et de son circuit de mesure. Une constante de temps minimale de 69ns a été mesurée lorsque le diamètre des diodes est égal à 1mm. Elle descend à 15ns pour un diamètre de 240mm.

Des puissances équivalentes de bruit (noise équivalent power ou NEP) de 8 pW.Hz^{-1/2} et de 41pW.Hz^{-1/2} ont été respectivement mesurées pour une polarisation en inverse de – 2V sur des photodiodes Schottky à contact en or, réalisées sur GaN et Al_{0,22}Ga_{0,88}N. Les détectivités correspondantes sont respectivement de 6.1×10^9 cm.W⁻¹.Hz^{1/2} et 1.2×10^9 cm.W⁻¹.Hz^{1/2}. Notons en conclusion qu'une détectivité de 5×10^{11} cm.W⁻¹.Hz^{1/2} caractérise les photodiodes Schottky basées sur GaN [12], ce qui montre le rôle déterminant de la densité de dislocations sur les valeurs de ce paramètre. Un contraste UV/visible de 4 ordres de grandeur et un faible temps de réponse sont également mesurés.

II.3.3. Photodiodes métal-semiconducteur-métal (MSM)

La structure d'une diode MSM est symétrique mais peut dans certains cas avoir un comportement comparable aux photodiodes p-i-n. Les contacts métalliques doivent être bloqués afin de prévenir toute injection de courant. Avec un espace entre électrodes assez petit, il n'y a pas de recombinaison entre les trous et les électrons avant leur collecte par les électrodes [10].

La figure II.17 présente (a) la structure d'une photodiode MSM réalisée par Monroy et al [9] et (b) sa réceptivité normalisée. Comme pour les photodiodes p-i-n, on peut ajuster la longueur d'onde de coupure en faisant varier la composition. A composition constante, l'application d'un courant de polarisation permet de diminuer la réceptivité au-delà de la zone de coupure, et ainsi d'augmenter la sélectivité [9].



Figure II.7 : (a) Structure d'une photodiode MSM ; (b) Réceptivité normalisée de photodiodes $Al_xGa_{1-x}N$ MSM en fonction de la longueur d'onde [9].

En théorie, ce type de détecteurs présente potentiellement des temps de réponses très courts estimés à 10ps. En pratique ; ils présentent des temps de réponse de l'ordre de 10ns, ce qui est au moins aussi bien que ceux des détecteurs UV précédemment décrits, des détectivités et des NEP de l'ordre de 2.3Hz^{1/2}W⁻¹cm et 24×10^{10} Hz^{1/2}W⁻¹ sous une polarisation de 28V [9].

Ces dispositifs sont techniquement difficiles à réaliser à cause de la mise en œuvre des contacts Schottky ; de ce fait, leur réalisation n'est actuellement qu'en voie de développement.

II.3.4. Photodiodes p-i-n

Les photodiodes p-n et p-i-n (avec i pour intrinsèque) montrent le même comportement que les photodiodes Schottky au niveau de la réceptivité, du contraste, de la linéarité, du temps de réponse et du bruit à basse fréquence. Un bon contraste UV/visible supérieur à 10^3 est fréquemment obtenu, ainsi que des temps de réponse de l'ordre de 10ns. La figure II.8 donne (a) la structure d'une photodiode p-i-n AlGaN/GaN réalisée par Monroy et al [9], et (b) sa réceptivité. On remarque qu'avec l'utilisation d'une fenêtre Al_xGa_{1-x}N, la réceptivité présente une diminution à des longueurs d'onde proches du gap de GaN. En effet ; quand la longueur d'onde diminue, l'absorption des photons est plus superficielle, et un plus grand nombre de porteurs se recombinent avant d'être collectés [9].



Figure II.8 : (a) Structure d'une photodiode p-i-n ; (b) Réceptivité d'une photodiode p-i-n AlxGa1-xN/GaN en fonction de la longueur d'onde, à x=0.28 selon E. Munoz [9].

II.4. Contacts métalliques

II.4.1. Contacts ohmiques

Pour réaliser des composants électroniques, il est nécessaire de créer un contact ohmique. En effet, il faut pouvoir récupérer ou injecter un courant dans la zone d'intérêt, sans apporter de résistance à la circulation de ce courant.

Un bon contact ohmique sur un semi-conducteur de type n nécessite que ce dernier soit suffisamment dopé, et que le travail de sortie du métal (caractéristique intrinsèque à chaque métal) soit faible pour ne générer aucune barrière fâce à la circulation des électrons. Les contacts ohmiques sur GaN ont fait l'objet de nombreuses études [13], souvent autour d'un même couple de métaux, en général une association de titane et d'aluminium. Les épaisseurs utilisées se situent en général autour de 20nm pour le Ti et une à plusieurs centaines de nanomètres pour l'Al.

Métal	Type de GaN	Epaisseur en nm	Recuit (°C) en atmosphère	Durée de recuit	Résistance spécifique de contact (Ω.cm ²)
TiAl	Ν	300/700	600	φ	φ
TiAl	Ν	20/100	900, N ₂	30s	8.10 ⁻⁶
TiAl	Ν	φ	600, N ₂	60s	5-8.10 ⁻⁸
TiAlReAu	Ν	15/60/20/50	750, N ₂	60s	1.3.10 ⁻⁶
TiAlTiAu	Ν	20/100/40/100	750-900, N ₂	60s	3.10 ⁻⁵
TiAlTiWAu	Ν	20/100/40/100	750-900, N ₂	60s	2.3.10 ⁻⁵
NiAu	Р	5/5	500, N_2O_2	10min	4.10^{-6}
NiAu	Р	10/40	500, N ₂	20min	7.10 ⁻³
AuNiAu	Р	4/2/4	500, N ₂	10min	1.2-1.4.10-1
PtAu	Р	50/50	φ	φ	5.10-4
PtAl	Р	2/150	ф	φ	1.10 ⁻³
pt	Р	150	ф	φ	$2.8.10^{-4}$

Tableau II.1 : Liste des métaux les plus fréquemment utilisés comme contacts ohmiques sur GaN.

De manière générale, la résistance spécifique de contact obtenue, oscille entre 1×10^{-4} et $1 \times 10^{-6} \Omega. \text{cm}^2$, pour des recuits s'échelonnant de 400°C à 900°C. Ces valeurs nous permettent d'envisager la réalisation de composants avec un contact ohmique de bonne qualité et les paramètres expérimentaux s'accordent parfaitement avec les procédés standards utilisés dans l'industrie micro-électronique.

Les quelques travaux effectués sur le contact ohmique sur GaN dopé p ont rarement abouti à des résistances de contacts inférieures à $1 \times 10^{-4} \Omega. \text{cm}^2$ (Tableau II.1), ce qui pose problème pour la réalisation de composants performants et de tailles réalistes, ou plus simplement lors de l'optimisation de structures de diodes Schottky.

II.4.2. Contacts Schottky

Le contact Schottky est le cœur de notre structure. C'est ce contact qui va définir la hauteur de la barrière faisant fâce aux porteurs de charge. Ce contact devra laisser passer les porteurs dans un sens pour une tension de polarisation donnée, en opposant le moins de résistance possible à leur passage. Dans l'autre sens, cette barrière devra être suffisamment imperméable à la circulation des porteurs, pour une polarisation la plus élevée possible.

Les hauteurs de barrières rapportées dans la littérature prennent des valeurs variant assez fortement. Ces variations semblent être liées à plusieurs mécanismes de conduction, mais aussi à des facteurs concernant le matériau et les procédés de fabrication, comme les défauts de la couche épitaxiée, la qualité de nettoyage ou la rugosité. Les études menées ont permis d'obtenir des hauteurs de barrières plus ou moins fortes. De manière générale, les métaux choisis comme candidats pour une barrière Schottky sont ceux possédant un travail de sortie important (q Φ m > 4.5eV).

Binari et al. ont mentionné une hauteur de barrière de 0.59eV pour un contact en titane qui présente un travail de sortie plutôt bas ($q\Phi m = 4.3eV$) donc inexploitable pour un composant Schottky 600V.

Mohammad et al. ainsique d'autres équipes de recherche ont travaillé sur la barrière « platine », qui d'après son travail de sortie élevé ($q\Phi m = 5.65eV$) est censée engendrer de fortes valeurs de barrières Schottky, ils ont rapporté des hauteurs de barrières de l'ordre de 1.1eV [14]. La barrière « Or » ($q\Phi m = 5.1eV$) a été étudiée par Khan et al. [14], avec une hauteur à 0.91eV.

De manière moins récurrente, d'autres barrières comme le rhodium ($q\Phi m = 5eV$), le ruthénium ($q\Phi m = 4.7eV$), le palladium ($q\Phi m = 5.12eV$), le cobalt ($q\Phi m = 5eV$), le chrome ($q\Phi m = 4.5eV$), l'iridium ($q\Phi m = 5.46eV$), le molybdène ($q\Phi m = 4.6eV$), le cuivre ($q\Phi m = 5.46eV$), le molybdène ($q\Phi m = 4.6eV$), le cuivre ($q\Phi m = 5.46eV$), le molybdène ($q\Phi m = 4.6eV$), le cuivre ($q\Phi m = 5.46eV$), le molybdène ($q\Phi m = 4.6eV$), le cuivre ($q\Phi m = 5.46eV$), le molybdène ($q\Phi m = 4.6eV$), le cuivre ($q\Phi m = 5.46eV$), le molybdène ($q\Phi m = 4.6eV$), le cuivre ($q\Phi m = 5.46eV$), le molybdène ($q\Phi m = 4.6eV$), le cuivre ($q\Phi m = 5.46eV$), le cui

4.65eV), l'argent (q Φ m = 4.26eV), le tungstène (q Φ m = 4.5eV) ou encore le plomb (q Φ m = 4.25eV) ont été étudiés [14].

Les principales valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau II.2.

Concernant le nickel ($q\Phi m = 5.15 \text{eV}$), plusieurs travaux ont été réalisés avec comme résultats, des hauteurs de barrière s'échelonnant de 0.6 à 1.15 eV [14]. Plus récemment, il a été établi que les nitrures ou les siliciures de W, Ni, Ta ou TiW pouvaient être de bons candidats pour une barrière Schottky sur GaN [14].

Métal	Type de GaN	Epaisseur en nm	Recuit (°C) en atmosphère	Durée de recuit	Hauteur de barrière (eV)	Facteur d'idéalité n
Cr	Ν	100-150	Ø	Ø	0.53	1.05
Au	Ν	100-150	Ø	Ø	1.03	1.15
Ni	Ν	100-150	Ø	Ø	1.15	1.17
Ti	Ν	50	Ø	Ø	0.59	Ø
Au	Ν	65	300-500, N ₂	60s	0.73-0.83	1.29-1.84
Au	Ν	Ø	Ø	Ø	0.91	1.04
Pt	Ν	Ø	Ø	Ø	1.03-1.13	1.10-1.21
Pd	Ν	Ø	Ø	Ø	0.91-1.11	1.10-1.14
Rh	Ν	50	300-500 , N ₂	60s	0.51-0.56	1.20-1.25
Rh/Au	Ν	25/25	300-500, N ₂	60s	0.62-0.84	1.12-1.73
Ni/Au	Ν	10/330	500, N ₂	5min	0.88	1.18
Ni/Pt/Au	Ν	10/30/300	500, N ₂	5min	1.09	1.12
Ni/Pd/Au	Ν	10/30/300	500, N ₂	5min	0.78	1.14
Ni/Mo/Au	Ν	10/30/300	500, N ₂	5min	0.54	1.02
Ni/Ir/Au	Ν	10/30/300	500, N ₂	5min	1.05	1.13

Ru/Au	Ν	25/25	300, N ₂	60s	0.99	1.28
Cu/Au	Ν	50/25	300, N ₂	60s	0.77	1.20
W/Pt/Au	Ν	70/20/80	600, N ₂	Ø	Ø	Ø
TiWN _x	Ν	200	650-850, N ₂	10s	0.62-0.76	1.14-1.54
WN _x	Ν	200	650-850, N ₂	10s	0.8	1.09
WN	Ν	Ø	300-800	60s	1.07-1.21	1.24-1.42
NiSi	Ν	Ø	600	1h	0.8-1	1.15
Pd/Mo	Ν	30/30	300-600, N ₂	60s	0.78	1.4
Pd/Au	Ν	30/30	(-)183(+)137	Ø	0.23-0.97	3.5-1.9
Pt/Au	Ν	80/120	300-500, N ₂	60s	0.79-0.96	1.80-1.16
Pt/Au	Ν	30/100	300	Ø	1.05	1.01
Pt/Ti/Au	Ν	30/5/100	300	Ø	1.18	1.02
Ag	Ν	150	Ø	Ø	0.7	1.57
Pb	Ν	150	Ø	Ø	0.72	1.28
TaN	Ν	Ø	400-800, N ₂	10min	0.67-0.81	1.79-2.66

Tableau II.2 : Quelques métaux utilisés sur le GaN en tant que contact redresseur [14].

II.5. Dopage

II.5.1. Problématique

La fabrication de dispositifs optoélectroniques à base de semi-conducteurs nécessite le contrôle de la concentration d'impuretés résiduelles dans le matériau ainsi que la maîtrise de l'incorporation d'impuretés spécifiques pour les dopages n et p. Le dopage s'effectue habituellement par trois techniques : l'incorporation lors de la croissance, la diffusion à l'état solide et l'implantation ionique. Toutefois des problèmes spécifiques, notamment dans le cas des nitrures, font encore l'objet d'une intense recherche. En effet, la grande complexité du

dopage de type p constitue un obstacle au développement de diodes et détecteurs dans l'ultraviolet lointain.

II.5.2. Dopage de type n

Les nitrures d'éléments du groupe III ont un dopage résiduel de type n auquel correspond une concentration en porteurs libres de l'ordre de 10^{16} cm⁻³ [15]. Ce dopage résiduel est principalement dû à certaines impuretés (Si et O). Divers éléments peuvent être utilisés pour le dopage de type n mais le plus courant est le silicium. Dans GaN, les atomes de Si se logent principalement sur les sites du gallium car Si a un rayon de covalence plus proche de celui de Ga que de celui de N [16].

Dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ non dopés, l'effet de localisation des porteurs augmente avec la concentration en aluminium ; et au-delà d'une concentration de 50%, l'alliage n'est plus semiconducteur mais isolant. Lorsque l'on dope avec du silicium ces alliages à forte teneur en aluminium, on constate une forte augmentation de la conductivité à partir de [Si] > 10^{18} cm⁻³. On sait à l'heure actuelle doper n, les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ pour toutes les teneurs en aluminium y compris 100% (AlN) [17]. Il est toutefois important de noter qu'il existe une limite supérieure dans le dopage de type n de l'AlN par le silicium. Si la concentration atomique de ce dernier dépasse 3×10^{19} cm⁻³ un phénomène d'auto-compensation se produit et AlN devient à nouveau résistif [18].

II.5.3.Dopage de type p

Le dopage p des nitrures est particulièrement complexe. Divers accepteurs ont été étudiés (notamment Li, Na, K, Be, Zn et Ca) mais le seul efficace semble être le magnésium du fait de sa plus grande solubilité dans GaN [19]. Le problème majeur du magnésium est que son énergie d'activation est élevée et augmente avec la concentration en aluminium [20]. Ainsi à température ambiante, seulement quelques pourcents des atomes de Mg sont ionisés. Pour une concentration typique de magnésium de 10¹⁹ cm⁻³, la concentration de trous est de l'ordre de quelques 10¹⁷ cm⁻³ [16]. Par ailleurs ; les atomes de magnésium ont tendance à s'accumuler sur les cœurs des dislocations, ce qui laisse autour de celles-ci des régions appauvries en magnésium dont les propriétés électriques sont altérées. La qualité cristalline du matériau dopé est également dégradée car le magnésium facilite l'apparition de défauts structuraux (inclusions, domaines d'inversion) [21].

L'hydrogène souvent présent pendant la croissance, joue aussi un rôle important lors du dopage au magnésium. Dans le cas de la croissance par dépôt en phase vapeur avec

précurseurs organométalliques (MOCVD), les atomes de magnésium doivent être activés par irradiation électronique ou par recuit thermique sous N_2 pour dissocier les complexes Mg-H. Au contraire ; dans le cas de la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE), la présence d'atomes d'hydrogène catalyse l'incorporation du magnésium sans que l'hydrogène soit lui-même incorporé. Le taux d'incorporation dépend également beaucoup de la polarité de la surface ; et le cas le plus favorable est la polarité gallium (jusqu'à 30 fois plus d'atomes incorporés par rapport à la polarité azote) [22].

Les progrès dans le dopage p sont toutefois très encourageants et l'état de l'art évolue rapidement. Dès 1999, une équipe américaine a annoncé avoir réussi à doper $Al_{0.09}Ga_{0.91}Navec$ une concentration de magnésium de 5×10^{19} cm⁻³ [23]. En 2002, d'autres chercheurs américains ont rapporté le dopage p réussi pour des teneurs en aluminium variant de 0 à 27%. En 2003, une diode contenant une couche $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ dopée p a vu le jour également aux Etats-Unis. Enfin ; en 2004, des chercheurs japonais ont réussi à rendre conductrices en les dopant au magnésium, des couches $Al_xGa_{1-x}N$ dont la concentration en aluminium est supérieure à 53% [24].

Toutefois, la progression vers des concentrations encore plus élevées reste incertaine et des essais de dopage p de l'AlN ont montré qu'une très faible fraction d'atomes de magnésium (environ 10^{-9}) était activée à température ambiante [25].

Diverses techniques ont été, et continuent d'être étudiées pour améliorer le dopage au magnésium dans les nitrures.

4 Codopage

Dans GaN, le codopage Mg-O permet de gagner un ordre de grandeur sur la concentration en trous libres $(2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ par rapport au dopage simple au magnésium. La résistivité chute alors de 8 Ω cm à 0.2 Ω cm. Cette concentration plus élevée de trous est due à une diminution de l'énergie d'ionisation de l'accepteur [26].

En ce qui concerne les alliages ; dans $Al_{0.08}Ga_{0.92}N$ le codopage Mg-O a permis d'atteindre des concentrations de dopants [Mg] =1.3×10²⁰ cm⁻³ et [O] = 3.4×10¹⁸ cm⁻³ correspondant également à une concentration en trous de 2×10¹⁸ cm⁻³ [27].

Dopage modulé spatialement

Le dopage modulé spatialement (également appelé δ -dopage) augmente la conductivité dans l'échantillon et améliore la qualité du matériau (réduction de la densité de

défauts de compensation et de dislocations). Une concentration en trous de 2×10^{18} cm⁻³ a été obtenue par cette technique dans Al_{0.27}Ga_{0.73}N [28].

4 Réalisation de super-réseaux

Dans un super-réseau, les effets de la polarisation spontanée et du champ piézoélectrique créent une oscillation périodique des bandes qui entraîne l'ionisation des accepteurs profonds. Il en résulte une accumulation de porteurs dans des nappes de trous (hole sheets). La concentration de porteurs est augmentée d'un ordre de grandeur par rapport au matériau massif. Ainsi dans $A_{10.2}$ Ga $_{0.8}$ N, une concentration de trous supérieure à 2.5×10^{18} cm⁻³ a été obtenue [29].

II.6. Phénomènes de transport dans les semiconducteurs

A l'équilibre thermodynamique, les porteurs peuvent se déplacer librement selon les trois degrés de liberté. Afin que l'équilibre soit maintenu, leur énergie cinétique doit être équivalente à leur énergie thermique. Selon le théorème d'équipartition de l'énergie, une valeur de ½ kT d'énergie par degrés de liberté est obtenue. On a alors l'équilibre traduit par l'équation suivante :

$$\frac{1}{2}m_n v_n^2 = \frac{3}{2}kT$$
 (II-3)

Où v_n est la vitesse thermique moyenne des électrons (10⁷ cm/s) et m_n la masse effective d'un électron.

Dans un semiconducteur, outre l'agitation thermique, il existe deux phénomènes de transport principaux liés au mouvement des porteurs de charge (électrons et trous). Ces mouvements sont provoqués soit par l'influence d'un champ électrique, soit par un gradient de concentration de charges. Dans le premier cas il s'agit d'une dérive des charges, et dans le deuxième cas il s'agit de phénomène de diffusion. La mobilité μ et la diffusivité D sont les paramètres qui caractérisent ces deux types de transports, elles sont liées selon l'équation II-4.

$$\mu_{n,p} \equiv q \frac{\tau_c}{m_{n,p}} [cm^2/V_s] \tag{II-4}$$

où q est la charge élémentaire de l'électrons, $m_{n,p}$ la masse effective du porteur selon son type $(m_p \approx 3m_n)$ et τ_c le temps moyen écoulé entre deux collisions, appelé "le temps libre moyen" (1 ps environ).

La mobilité est un paramètre qui décrit l'importance de l'influence d'un champ électrique appliqué sur le mouvement d'un porteur.

Les mécanismes de collision considérés ici sont les interactions avec les vibrations du réseau cristallin et avec les impuretés ionisées. Le terme collision signifie ici toute interaction qui modifie la trajectoire des porteurs et qui s'accompagne généralement d'un échange d'énergie avec les atomes du réseau cristallin.

La mobilité permet de lier la vitesse de dérive d'un électron au champ électrique ζ appliqué :

$$v_D = \mu_{n,p}.\,\xi\tag{II-5}$$

La densité de courant de dérive J_{Dérive} totale se calcule de la manière suivante :

 $J_{D\acute{e}rive} = (qn\mu_n + qp\mu_p).\xi$ (II-6) Le processus de diffusion est lié quant à lui, non pas à la présence d'un champ électrique mais à l'existence d'une variation spatiale de concentration de charges. Le mouvement des charges a lieu d'une région à haute concentration vers une région de concentration inférieure.

Le coefficient de diffusion D décrit l'importance de l'influence d'un gradient de concentration dn/dx sur le flux de charges résultant. La densité de courant de diffusion J_{Diff} se calcule comme suit :

$$J_{Diffn,p} = q D_{n,p} \cdot \frac{d_{n,p}}{dx}$$
(II-7)

Les paramètres μ et D qui caractérisent les deux mécanismes de transport sont liés par la relation d'Einstein :

$$D_{n,p} = \left[\frac{KT}{q}\right] \cdot \mu_{n,p} \tag{II-8}$$

Sous l'influence commune d'un champ électrique et d'un gradient de concentration, la densité de courant totale se calcule en additionnant les contributions liées à la dérive et la diffusion, pour le cas des trous et des électrons respectivement.

II.6.1.Injection de charges

La relation $n.p = n_i^2$ est valable à l'équilibre thermodynamique. Si des charges électriques supplémentaires sont introduites dans le semiconducteur alors $p.n > n_i^2$. Le processus durant lequel un excédent de charge est introduit est dit "injection de charges ". Il existe plusieurs moyens d'introduire des charges, tels que l'excitation optique, la polarisation directe d'une jonction, etc. La différence de charges injectées est identique pour les trous et les électrons, c'est-à-dire que $\Delta p = \Delta n$.

Il s'agit de faible injection lorsque l'excédent de charges est négligeable par rapport au dopage, soit $\Delta p = \Delta n \ll N_{D,A}$ suivant le type de couche en question.

II.6.2. Quasi-niveaux de Fermi

Les quasi-niveaux de Fermi sont utilisés pour exprimer les concentrations de porteurs libres dans des conditions hors équilibre thermodynamique,c'est-à-dire lorsqu'il y a injection ou extraction d'électrons ou de trous par voie optique ou électrique.

Ces quasi-niveaux de Fermi représentent la position que devrait avoir le niveau de Fermi (usuel) pour avoir à l'équilibre thermodynamique une même densité de porteurs libres (qu'à l'état hors équilibre). Ils représentent la compensation du déséquilibre.

Lorsqu'une tension de polarisation V est appliquée à une jonction p-n, les conditions d'équilibre sont modifiées. En effet ; de chaque côté de la jonction, les énergies des électrons ne sont plus égales mais diffèrent d'une quantité qV. En dehors de la zone de déplétion les quasi-niveaux de Fermi des trous et des électrons sont séparés par cette même différence d'énergie, soit E_{Fp} – $E_{Fn} = qV$.

II.7. Recombinaison et génération

II.7.1. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)

Ce modèle s'applique à la génération-recombinaison indirecte de porteurs via des états localisés dans la bande interdite.

Il existe plusieurs transitions possibles (Figure II.10) entre les bandes de valence et de conduction et les centres de génération-recombinaison.

Les états localisés en question sont soit vides soit occupés par un électron.



Figure II.10 : Transitions possibles entre les bandes de valence et de conduction et des états localisés d'énergie E_P. On distingue les phénomènes de capture et d'émission d'électrons et de trous.

Pour le cas de la capture d'un électron de la bande de conduction par un centre d'énergie E_p , il est possible de déterminer un taux de capture par unité de temps et de volume Cn. Ce dernier est proportionnel à la densité d'électrons libres n et de centres disponibles (N_t(1-F)). Soit :

$$C_n = n v_n \sigma_n N_t. [1 - F]$$
(II-11)

Où v_n est la vitesse thermique d'un électron, N_t la densité d'états localisés à l'énergie E_p . F est la fonction de distribution de Fermi qui décrit la probabilité qu'un centre d'énergie E_p soit occupé par un électron. La section efficace de capture d'un électron σ_n décrit quant à elle l'efficacité d'un centre à capturer un électron. Elle est donc une mesure de la distance à laquelle doit s'approcher un électron afin d'être piégé.

Pour la capture d'un trou de la bande de valence, cela donne :

$$C_p = p v_p \sigma_p N_t. F \tag{II-12}$$

Cette fois c'est de la densité de sites occupés par un électron (N_t.F) et de la densité des trous libres p qu'il faut tenir compte. Le terme σ_p étant la section efficace de capture d'un trou. Le taux d'émission d'un électron vers la bande de conduction est proportionnel à la densité de centres occupés par un électron :

$$Ex_n = e_n N_t F \tag{II-13}$$

Où e_n est la probabilité d'émission d'un électron ;elle se calcule en admettant qu'à l'équilibre thermodynamique, le taux de capture et d'émission d'un type de porteur est identique. En posant $C_n = Ex_n$ et en utilisant pour la densité d'électrons n l'équation II.14, la probabilité e_n d'émission peut être déterminée par l'équation II.15.

$$n = N_c. \exp\left[-\frac{E_c - E_f}{kT}\right] \tag{II-14}$$

$$e_n = v_n \sigma_n N_c. \exp\left[-\frac{E_c - E_p}{kT}\right] \tag{II-15}$$

Le dernier cas est celui de l'émission d'un trou vers la bande de valence, ce qui en réalité correspond à la capture d'un électron de la bande de valence par un centre vide. L'électron manquant dans la bande de valence laisse la place à un trou. De la même manière que précédemment :

$$Ex_{p} = e_{p}N_{t}(1-F)$$
(II-16)
$$e_{p} = v_{p}\sigma_{p}N_{V}.exp\left[-\frac{E_{p}-E_{V}}{kT}\right] = v_{p}\sigma_{p}N_{V}.exp\left[\frac{E_{i}-E_{p}}{kT}\right]$$
(II-17)

Plus le centre d'énergie E_p s'éloigne du milieu du gap Ei et s'approche de la bande de conduction (ie. valence), plus la probabilité et donc le taux d'émission des électrons (ie. trous) deviennent grands. En effet la probabilité d'émission croît de manière exponentielle avec la différence d'énergie $E_i - E_p$.

Dans le cas où E_p est loin du milieu du gap, un des processus d'émission devient de plus en plus probable au détriment de l'autre. Ceci aura pour effet de réduire l'efficacité du centre de recombinaison. Cela est compréhensible car après la capture d'un électron par un centre d'énergie E_p , afin de compléter le processus de recombinaison, un trou doit être capturé juste après.

Par contre si le centre E_p se situe proche de la bande de conduction par exemple, alors il sera plus probable qu'après sa capture l'électron soit réémis vers la bande de conduction. Dans ce cas le processus de recombinaison n'est pas complété.

Il s'en déduit qu'un centre de recombinaison est plus efficace si les deux probabilités d'émission sont similaires, c'est-à-dire que son niveau d'énergie E_p se situe proche du milieu du gap [30]. Ces mêmes centres seront également plus efficaces pour la génération de charges.

Hors équilibre thermodynamique ; afin de maintenir l'équilibre électrique, il faut que la différence des taux de capture et d'émission de chaque porteur soit égale :

$$C_n - Ex_n = C_p - Ex_p \tag{II-18}$$

La valeur de la fonction d'occupation F est donnée par l'équation (II-19) :

$$F = \frac{nv_n\sigma_n + e_p}{nv_n\sigma_n + pv_p\sigma_p + e_p + e_n}$$
(II-19)

Le taux net de recombinaison se calcule facilement :

$$R_{SRH} = C_n - E_n \quad ou \quad C_p - E_p \tag{II-20}$$

Cette dernière équation sera bien utile par la suite, afin de calculer la densité de courant d'obscurité d'une diode [30].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents types des photodétecteurs ultraviolets :

- ✓ Photoconducteurs.
- ✓ Photodiodes Schottky.
- ✓ Photodiodes métal-semiconducteur-métal (MSM).
- ✓ Photodiodes p-i-n.

Pour réaliser des composants électroniques, il est nécessaire de créer un contact métallique ohmique ou Schottky.

Références

[1]E. MUNOZ, E. MONROY, J. L. PAU, F. CALLE, F. OMMÈS and P. GIBART, J. Phys. Condens. Matter, 13(2001) pp. 7115-7137.

[2]G. M. SMITH,J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998, Publication INSPEC,Datareview series n°23, pp. 634-639.

[3] PELLION Denis, Thèse de doctorat «Modélisation, fabrication et évaluation des photodiodes à avalanche polarisées en mode Geiger pour la détection du photon unique dans les applications Astrophysiques» décembre 2008 ;pp. 9-11.

[4] Franck Omnès, Mémoire d'Habilitation«Couches minces de nitrures d'éléments III et de diamant la croissance par CVD des semiconducteurs de grandgap aux applications», Octobre 2008,pp. 29-30.

[5]E.Monroy, F.Calle, E.Muñoz, F.Omnès, B.Beaumont, P. Gibart «Visible-blindness in Photoconductive and Photovoltaic AlGaN Ultraviolet Detectors », J.Electron.Mater.28, 238 (1999).

[6]E.Muñoz, E.Monroy, J.A.Garrido, I.Izpura, F.J.Sanchez, M.A.Sanchez-Garcia, E.Calleja, B.Beaumont, P.Gibart, "Photoconductor gain mechanisms in GaN ultraviolet detectors", Appl. Phys. Lett. 71, 870 (1997).

[7]B.Shen, K.Yang, L.Zhan, Z.Chen, Y.Zhou, P.Chen, R.Zhan, Z.Huang, H.Zhou, and

Y.Zheng, "Study of photocurrent properties of GaN ultraviolet photoconductor grown on 6HSiCsubstrate", Jpn.J.Appl.Phys. 38,767 (1999).

[8]E. Muñoz, E. Monroy, F. Calle, M. A. Sanchez, E. Calleja, F. Omnès, P. Gibart, F. Jaque, I.Aguirre de Carcer, «AlGaN-based photodetectors for solar UV applications», SPIE Proc. 3629, 200(1999).

[9] E. MUNOZ, E. MONROY, J. L. PAU, F. CALLE, F. OMMÈS and P. GIBART,III nitrides and UV detection, J. Phys. Condens. Matter, 13(2001), pp. 7115-7137.

[10] J.-Y. DUBOZ and M. ASIF KHAN, Transistors and detectors based on GaN-related materials, Group III nitride semiconductor compounds – physics and applications, 1998, B. GIL, Oxford Science Publication, pp. 343-390.

[11] E.Monroy, F.Calle, E.Muñoz, F.Omnès, P.Gibart, and J.A.Muñoz, "AlxGa1-xN:Si Schottky barrier photodiodes with fast response and high detectivity", Appl.Phys.Lett. 73, 2146 (1998).

[12]E.Monroy, F.Calle, E.Muñoz, B.Beaumont, F.Omnès, P.Gibart, "High UV/visible contrast photodiodes based on epitaxial lateral overgrown GaN", Electron.Lett.35, 1488 (1999).

[13]Y. Koide, T. Maeda, T. Kawakami, S. Fujita, T. Uemura, N. Shibata, and M. Murakami, "Effects of annealing in an oxygen ambient on electrical properties of ohmic contacts to ptype GaN," Journal of Electronic Materials, vol. 28, no. 3, pp. 341 – 346, 1999.

[14] Olivier MENARD ; Thèse de doctorat« Développement de briques technologiques pour la réalisation de diodes schottky sur nitrure de gallium» ; 25 Novembre 2010,pp. 54-57.

[15]K. H. Ploog, O. Brandt "Doping of group III nitrides", J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1609 (1998).

[16] J. K. Sheu, G. C. Chi "The doping process and dopant characteristics of GaN", J. Phys.: Condens. Matter 14, R657 (2002).

[17] H.X. Jiang, J.Y. Lin, "AlGaN and InAlGaN alloys – Epitaxial growth, optical and electrical properties, and applications", Opto-electron.Rev. 10, 271(2002).

[18] Y. Taniyasu, M. Kasu, N. Kobayashi, "Intentional control of n-type conduction for Sidoped AlN and Al xGa1-xN (0.42<x<1)", Appl. Phys. Lett.81, 1255 (2002).

[19]C. Stampfl, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle "Doping of AlxGa1-xN alloys" Mater. Sci. Eng., B59, 253 (1999).

[20] J. Li, T. N. Oder, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang "Optical and electrical properties of Mg-doped p-type AlxGa1-xN" Appl. Phys. Lett. 80, 1210 (2002).

[21]B. S. Simpkins, E. T. Yu, U. Chowdhury, M. M. Wong, T. G. Zhu, D. W. Yoo, R. D. Dupuis"Local conductivity and surface photovoltage variations due to magnesium segregation in p-type GaN", J. Appl. Phys. 95, 6225 (2004).

[22] A. J. Ptak, T. H. Myers, L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. E. Northrup

"Magnesium incorporation in GaN grown by molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett.78, 285 (2001).

[23] M. J. Bergmann, Ü. Özgür, H. C. Casey Jr., J. F. Muth, Y. C. Chang, R. M. Kolbas, R. A. Rao, C. B.Eom, M. Schurman, "Linear optical properties of a heavilyMg-doped Al0.09Ga0.91N epitaxial layer", Appl. Phys. Lett. 74, 3188 (1999).

[24] H. Hirayama, Y. Aoyagi, "Quaternary InAlGaN-based deep-UV LED with high-Alcontent p-type AlGaN", Proc. of SPIE, 5359, 422 (2004).

[25] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, H. Jiang, "Time-resolved photoluminescence studies of Si- and Mg-doped AlN epilayers", Proc. of SPIE, 5352, 188 (2004).

[26]R. Y. Korotkov, J. M. Gregie, B. W. Wessels, "Electrical properties of p-type GaN:Mg codoped with oxygen", Appl. Phys. Lett. 78, 222 (2001).

[27]G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, Yu. Kudryavtsev, R. Asomoza, S. Nikishin, H. Temkin, "Mg and O codoping in p-type GaN and AlxGa1-xN (0<x<0.08)", Appl. Phys. Lett. 80, 2910 (2002).

[28]M. L. Nakarmi, K. H. Kim, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, "Enhanced p-type conduction in GaN and AlGaN byMg-δ-doping", Appl. Phys. Lett. 82, 3041 (2003).

[29] P. Kozodoy, M. Hansen, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, "Enhanced Mg doping efficiency in Al0.2Ga0.8N/GaN superlattices", Appl. Phys. Lett. 74, 3681 (1999).

[30]S. M. Sze, Semiconductor Devices: Physics and Technology, Wiley, Singapour, 1985.

Chapitre III : Méthodes de Croissance

Chapitre III : Méthodes de Croissance Introduction

Au cours des dernières années, des détecteurs de rayons ultraviolets ont attiré beaucoup d'attention [1]. La détection UV possède des applications civiles comme les dosimètres personnels pour environnements riches en UV et la détection d'incendies, ou militaires comme l'identification des missiles par leur traînée ou encore leur guidage [2–4]. Les nitrures des éléments de la colonne III présentent un fort intérêt pour la détection optique car le gap des matériaux GaN,AlN et leurs alliages AlGaN peut varier entre 1.9eV (650nm) et 6.2eV (200nm), et ils possèdent de bonnes performances [5,6].

Les méthodes de croissance se sont beaucoup diversifiées. Les plus répandues actuellement pour déposer les nitrures sont l'EPVOM pour : Epitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Métalliques, et l'EJM pour : Epitaxie par Jets Moléculaires. Nous nous limiterons à présenter ces deux techniques.Cependant avant toute croissance il est nécessaire de choisir un substrat adapté du mieux possible à la couche que l'on désire épitaxier.

III.1.Croissance épitaxiale : principe et procédés

L'épitaxie est le dépôt d'un film monocristallin sur un cristal également monocristallin, tout en fixant l'alignement des deux cristaux (relation d'épitaxie). Plusieurs procédés d'épitaxie existent, aux caractéristiques différentes. L'épitaxie en phase liquide (Liquid Phase Epitaxy) où les éléments à déposer sont dissous dans un liquide - gallium fondu



Figure III-1 : Croissance épitaxiale.

III.1.1.Croissance sur saphir

Le premier substrat utilisé pour l'hétéroépitaxie du GaN était le saphir (Al_2O_3), par Maruskas et Tietjen's en 1969, en utilisant l'épitaxie en phase vapeur hybride (*HVPE*) [7].

Malgré un paramètre de maille et un coefficient d'expansion thermique très éloignés de ceux du GaN, le saphir est devenu son substrat le plus largement utilisé. Ces différences provoquent des défauts dans le matériau GaN comme des dislocations, des défauts d'empilement, etc., réduisant la qualité des couches. A ce jour, la solution pour pallier à ce problème consiste à déposer des couches très épaisses (plusieurs microns) afin de s'éloigner de l'interface. En outre, le saphir est un matériau relativement cher rendant impossible son utilisation à grande échelle.



Figure III.2 : Schéma de la maille élémentaire du saphir (a) rhomboédrique (b) hexagonale [8].

III.1.2.Croissance sur AlN

Le nitrure d'aluminium (AIN) est un substrat idéal, car il possède une large bande interdite(6.2 eV), de bonnes propriétés diélectriques et piézoélectriques, une conductivité thermique élevée, ainsi qu'unebonne stabilité et une faible dilatation à des températures élevées. Cependant, le plus grand défaut de l'AlN est qu'il n'est pas disponible sous forme massive industriellement. On ne peut le trouver que sous forme de couche épitaxiée sur saphir ;c'est pourquoi, il reste principalement utilisé comme couche tampon.Les films d'AlN sont également utilisés dans la fabrication de dispositifs à ondes acoustiques de surface, les résonateurs mécaniques, des transducteurs piézo-électriques et des capteurs de gaz [9].

III.1.3.Croissance sur Si

Ses propriétés physiques, sa haute qualité cristalline et son faible coût font du silicium (Si) un substrat très attractif pour des composants à base de GaN. De plus, il ouvre la possibilité d'une intégration de composants optoélectroniques à base GaN avec les composants électroniques à base de silicium.

Le silicium à une structure cubique, en maille diamant et appartient à l'espace de symétrie. Sa structure peut être représentée par deux sous-réseaux cubiques à face centrée (*cfc*) interpénétrés et décalés d'une distance équivalente à un quart de la diagonale de la maille élémentaire. La Figure III-3 représente la structure du cristal de silicium selon différentes directions. Pour la croissance du GaN sous forme wurtzite, Si(111) est le substrat le plus utilisé.



Figure III-3 : Schéma de la maille élémentaire du silicium selon les directions (a) [001], (b) [011], et (c) [111] [8].

Le GaN sur Si présente un important désaccord de maille (17 %) et de coefficient d'expansion thermique ($2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre $5.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le GaN [8]) provoquant d'importants cracs au refroidissement à la température ambiante après la croissance [10]. Néanmoins, le silicium présente une forte réactivité avec l'azote créant une couche de SiNx amorphe à la surface du substrat [10]. Ceci provoque ensuite une croissance polycristalline du GaN avec de nombreux défauts. Afin de pallier à ce problème ; une couche tampon, généralement en AlN, est déposée avant le GaN. Elle permet d'éviter la couche de SiNx amorphe et réduit la différence de coefficient d'expansion thermique entre le Si et le GaN.

La croissance directe du GaN sur le Si(111) donne une polarité N, alors que l'introduction d'une couche tampon en AlN donne une polarité Ga [8].

Romanyuk *et al.* [10] ont réussi à faire croître InxGa1-xN (0 - 0.32) sur un substrat de Si(111) avec une couche tampon intentionnelle en SixNy fabriquée par la technique d'épitaxie par jet moléculaire assisté par plasma. La qualité cristalline du InGaN était haute et l'incorporation de l'indium élevée. Ces observations ont été expliquées par la réduction de la déformation élastique locale à l'interface et la polarité N de la surface.

III.1.4.Croissance sur SiC

Le carbure de silicium (SiC) est souvent mentionné comme substrat alternatif au saphir. Il existe plus de 250 polytypes (variations unidimensionnelles de la séquence d'empilement des plans biatomiques) de SiC. La maille élémentaire de tous les polytypes est un tétraèdre de carbone avecun atome de silicium en son centre, ou vice-versa, voir Figure III-4.

Figure III-4 : Maille élémentaire de SiC avec 4 atomes de silicium et un atome de carbone en son centre, et la structure d'empilement du 2H-SiC. La direction verticale de la figure correspond à la direction [0001] du cristal [8].

Les polytypes se différencient par leur séquence d'empilement comme le montre la Figure III-5.

Figure III-5 : Schéma de la séquence d'empilement des couches pour les quatre formes les plus communes de polytypes de SiC [8].

Parmi ces polytypes, 6H-SiC est le substrat le plus utilisé pour la croissance du GaN car il appartient au même groupe de symétrie, et il est largement disponible. Il a également l'avantage de présenter un désaccord de maille avec GaN bien inférieur à celui du saphir, d'environ 3 % pour les couches orientées selon la direction [0001], et d'avoir un coefficient de dissipation thermique plus grand (3.8 W.cm⁻¹.K⁻¹). Il peut également devenir conducteur en fonction du dopage, et ainsi devenir le contact arrière simplifiant la conception de composants. Enfin, ce substrat peut se présenter sous les deux polarités, Si et C, permettant ainsi de contrôler la polarité de la couche GaN épitaxiée.

Par ailleurs, SiC présente certains inconvénients :

- Le premier est sa faible mouillabilité avec GaN limitant une croissance directe. Pour remédier à ce problème, il est possible de faire croître une couche tampon d'AlN ou d'AlGaN, mais cette dernière augmente la résistivité entre la couche GaN et le substrat.

- Le deuxième inconvénient du SiC est son désaccord de maille avec GaN. Même s'il est bien inférieur à celui du saphir, il reste suffisant pour créer de nombreux défauts dans la couche épitaxiée.

- Le troisième désavantage de SiC est sa rugosité importante, de l'ordre de 1 nm RMS (0.1nm RMS pour le saphir), qui peut être source de défauts dans la couche de GaN. Il est possibled'aplanir la surface et de réduire la quantité de défauts à l'aide de gravure chimique ou de recuit àhaute température sous hydrogène, mais ces procédés rajoutent des étapes de fabrication etaugmentent le coût du substrat [10].

Enfin, le coût du SiC est élevé ce qui limite son développement àgrande échelle. Ces inconvénients expliquent pourquoi le SiC ne s'est pas généralisé comme substratpour l'épitaxie du GaN.

III.1.5.Croissance sur ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) apparaît également comme un substrat possible grâce à son paramètre de maille proche de celui du GaN (3.25 Å, soit 1.9 % de désaccord de maille). Il se présente sous la structure wurtzite.

L'énergie de stabilisation du niveau de Fermi se trouve seulement à 0.2 eV sous la bande de conduction du ZnO, conduisant à une forte densité d'électrons sans dopage intentionnel, comme dans les nitrures [13]. Le diagramme de bande du ZnO, et des autres semiconducteurs II-VI, est montré dans la Figure III-6. Le ZnO peut alors servir de contact N pour la collection des électrons.

On peut trouver maintenant dans le commerce le ZnO sous forme de substrat massif mais il reste très cher [11], ce qui limite son utilisation à grande échelle. Pour réduire les coûts tout en gardant les avantages de ce matériau, il est possible de l'utiliser en tant que couche tampon entre GaN et un autre substrat.

Un avantage du ZnO est sa particularité à réduire la densité de défauts (dislocations) en provenance du désaccord de maille avec le substrat, grâce à l'inclinaison des dislocations de 30° permettant leur annihilation lorsque deux dislocations se rencontrent. C'est pourquoi le ZnO est utilisé dans les structures en tant que couche tampon entre le substrat et GaN.

Un autre avantage du ZnO est le fait qu'InGaN avec 17 % d'indium, est en accord de maille avec le ZnO; Li et al. [12] rapportèrent la croissance de couches d'InGaN avec 43 % d'indium sur ZnO sans ségrégation de phase, pouvant ainsi permettre d'obtenir des couches d'InGaN de bonne qualité cristalline.

Figure III-6 : Position des bandes et du niveau de stabilisation du niveau de Fermi dans les composés II-VI. Les lignes pointillées représentent les positions du niveau de Fermi correspondant aux plus fortes concentrations de trous et d'électrons rapportées pour un matériau donné [13].

III.1.6.Croissance sur verre

La croissance de cellules solaires sur verre est très intéressante puisqu'elle permet de réduire le coût des matériaux, et ouvre un grand champ d'applications, comme par exemple, des panneaux photovoltaïques intégrés au bâtiment.

Il existe une multitude de verres différents allant du verre sodocalcique utilisé dans les bouteilles ou les vitrages, à l'oxynitrure d'aluminium qui sert de verre blindé, en passant par le verre borosilicate (Pyrex) ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [14]. Dans la suite, nous allons décrire seulement le verre sodocalcique et le verre borosilicate parce qu'ils sont les moins coûteux.

Le verre possède une structure amorphe avec de nombreux défauts et impuretés. Sa structure microscopique est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance. La Figure III-7 présente un schéma de la structure cristalline d'un verre silicaté possédant des cations (Na, K, ou Ca).

Figure III-7 : Structure cristalline d'un verre silicaté possédant des cations (Na, K ou Ca) [15].

Le verre peut être caractérisé par sa température de transition vitreuse, Tg, c'est-à-dire la température à laquelle le verre passe de l'état solide à l'état fluide visqueux. Elle vaut environ 570 °C pour le verre sodocalcique, et 820 °C pour le verre borosilicate [14].

On peut donc identifier trois difficultés principales pour la croissance du GaN sur verre. La première est l'épitaxie d'un matériau sur un substrat amorphe. Cela entraîne généralement une grande densité de défauts et des couches multi-cristallines [16]. La seconde est la faible température de transition des verres par rapport à la température de croissance du GaN. En effet ; la température de croissance du GaN est au moins de 800 °Cpour obtenir une bonne qualité cristalline, ce qui est au dessus de la température de transition desverres. Les substrats se déformeront alors et changeront de structure cristalline limitant la qualitédes couches déposées. Enfin, la troisième difficulté est la diffusion des impuretés contenues dans leverre qui peuvent migrer dans les couches de GaN créant ainsi des défauts ponctuels.

Des LEDs à base de GaN quasiment monocristallin sur verre ont été réalisées par des chercheurs de Samsung, paru dans *Nature Photonics* [17].

III.2.Techniques de croissance

III.2.1. Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM)

Cette technique consiste à mettre en œuvre la pyrolyse de l'ammoniac, source d'azote, et d'un composé organométallique à la surface d'un substrat chauffé. Les organométalliques

utiliséspour GaN sont généralement le triméthylgallium (TMGa) ou le triéthylgallium (TEGa), et pour AlN le triméthylaluminium (TMAl). L'usage de ces composéscomme précurseurs, peut toutefois provoquer la contamination en carbone de la couche épitaxiée en raison de la très forte réactivité des radicaux méthyles. Certains défauts électriquement actifs provenant de cette contamination semblent même être liés directement à l'emploidu TMGA comme précurseur. Le magnésium et le silicium sont couramment employés en EPVOM pour réaliser respectivement les dopages de type p et de type n. La source de magnésium est généralement le biscyclopentadienyl (Cp₂Mg) et celle du silicium le méthyle silane (MeSiH₃). Un des paramètres déterminant pour la croissance d'une couche de bonne qualité est le départ de croissance. Ainsi Yoshida et al ont mis en évidence que le dépôt d'une couche tampon d'AlN sur le substrat saphir avant la couche de GaN, améliorait la qualité de cette dernière. En reprenant cette idée Amano, Hiramatsu, Akasaki et leurs collaborateurs ont montré par la suite qu'une couche de GaN sur saphir de bonne qualité pouvait être obtenue enutilisant un procédé en deux étapes. La première étape consiste en un dépôt à basse température d'une fine couche tampon d'AlN ou de GaN. La couche principale est ensuite déposée à plus haute température. La faible température de croissance pour la couche tampon permet de limiter la désorption des espèces chimiques et d'améliorer leur diffusion en surface. Ceci permet d'obtenir une distribution homogène des atomes sur la surface du substrat, générant ainsi une forte densité de sites de nucléation permettant une bonne croissance latérale de la couche principale. Dans ces conditions de dépôt ; la couche tampon est amorphe, et ce n'est que lors de la croissance de la couche principale à plus haute température qu'elle va cristalliser.

Les éléments déterminants pour l'obtention d'une couche de qualité par cette méthode sont l'épaisseur de la couche tampon, la rampe de montée en température ainsi que la température finale de croissance de la couche principale. Une couche tampon trop épaisse ne cristallisera pas entièrement. Une rampe de température mal choisie dégrade la couche tampon. Une température de croissance trop élevée augmente la mobilité des atomesde surface favorisant un regroupement en îlot donc une croissance 3D non homogène.

Le substrat est tout d'abord porté à une haute température au dessus de 1000°C pour réorganiser et améliorer son état de surface. Il est soumis à cette température, à un flux d'ammoniac ou d'hydrogène produisant une "nitruration" de la surface qui améliorera la nucléation de la couche tampon. Après ce traitement, la couche tampon GaN ou AlN est déposée à une température située autour de 550°C. L'échantillon est alors chauffé sous flux d'ammoniac pour stabiliser sa surface jusqu'à la température de dépôt de la couche principale de nitrure, typiquement 1050°C. Les paramètres importants à contrôler pour le dépôt de la

couche finale sont alors la température, la vitesse de croissance, le contrôle de la stœchiométrie et l'épaisseur de la couche. La fenêtre des conditions de croissances de ces couches est finalement assez étroite.

Pour conclure sur cette méthode de croissance nous rappellons qu'elle permet d'obtenir des vitesses de dépôt très élevées (0.5 µm/min), des coûts de fonctionnement relativement faibles et une qualité du matériau à l'état de l'art. Elle présente cependant le désavantage de produire des résidus provenant de la décomposition des précurseurs, ce qui peut être une source d'impuretés dans les couches. Cette méthode nécessite l'utilisation de températures très élevées pour dissocier la molécule d'ammoniac, elle semble donc peu adaptée à la croissance de la phase cubique de GaN qui, de part sa nature métastable, demande des températures de croissance plus faibles. Malgré cela, plusieurs groupes sont parvenus à déposer des couches cubiques à l'aide de cette technique en travaillant à basse pression et basse température. Certains ont utilisé GaAs comme substrat, d'autres ont employé des pseudo-substrats 3C-SiC/Si [19].

III.2.2. Epitaxie par jets moléculaires (EJM)

Lors d'une croissance par EJM, les éléments constituants du matériau à épitaxier viennent se déposer sur un substrat porté à haute température. Ces éléments issus de l'évaporation ou de la sublimation de sources solides sont véhiculés jusqu'au substrat sous forme de jets moléculaires ;cette technique nécessite donc la mise en œuvre d'un ultra vide dans le bâti. Les particules arrivant avec une certaine énergie sont adsorbées à la surface, sur laquelle elles vont pouvoir se mouvoir (voir Figure III-8). Le temps pendant lequel les atomes restent sur la surface du substrat dépend de la température de celui-ci : une température trop élevée va favoriser la désorption des atomes. Les atomes en surface se déplacent pour rejoindre soit un autre petit groupe d'atomes et former un nucleus, soit un bord de marche déjà existant. Les nucléi continuent de se former (phase de nucléation) pour atteindre une densité critique à partir de laquelle on assiste à la formation de petits îlots. Les îlots vont ensuite coalescer pour former une monocouche épitaxiale. Le processus ainsi répété donne le film épitaxié final.

Figure III-8 : Schéma de principe de la croissance en épitaxie par jets moléculaires.

Dans le cas des nitrures, le gallium et l'aluminium atomiques sont obtenus par sublimation de sources solides. L'azote quant à lui est obtenu à partir d'un précurseur gazeux qui peut être soit de l'ammoniac (NH3) soit la molécule N2. Dans ce dernier cas, la molécule N2 très stable chimiquement est dissociée par radio-fréquence (source d'azote RF) ou par résonance électron-cyclotron (ECR). La température de substrat pour le dépôt de nitrures par EJM est classiquement comprise entre 450°C et 850°C.

Ces températures relativement basses par rapport à l'EPVOM sont bien adaptées à la croissance de nitrures cubiques qui nécessitent une température comprise entre 630°C et 700°C.

Cette technique présente plusieurs avantages comme la possibilité d'un contrôle in-situ de la qualité structurale et de l'épaisseur de la couche par mesure RHEED (diffraction d'électrons en incidence rasante).

Elle est également très bien adaptée à la croissance d'hétérostructures nécessitant des interfaces abruptes car elle permet un contrôle très précis de la quantité de chaque espèce incorporée. Les dopages p et n peuvent être relativement bien maîtrisés car l'EJM utilise des sources solides de magnésium et de silicium très pures. Aucun résidu provenant d'une décomposition chimique ne va être incorporé de façon involontaire dans la couche. Cette technique présente cependant l'inconvénient de fournir des vitesses de croissance relativement basses (quelques monocouches par minute). Un autre inconvénient est le coût élevé de l'entretien d'un bâti.

III.3.Nitrure d'aluminium de gallium AlGaN

III.3.1. Introduction

Devant les enjeux économiques et stratégiques importants générés par les multiples applications de semiconducteurs nitrurés dans les domaines civils et militaires, un effort s'est porté sur les matériaux à base de nitrure d'éléments III (le nitrure de gallium : GaN, le nitrure d'indium de gallium : InGaN et le nitrure d'aluminium de gallium : AlGaN).

La solution solide (Al,Ga)N est utilisée dans de nombreux dispositifs : couche de confinement optique dans les lasers, couche d'étalement du courant dans les DEL, couche active de photodétecteurs UV, couches génératrices d'électrons dans les transistors à effet de champ à gaz bidimentionnel, dispositifs à ondes acoustiques de surface, etc....

Les effets de contrainte hétéroépitaxiale et de variation du paramètre de champ cristallin avec la composition, ne sont pas encore connus. La proximité des trois sommets de la bande de valence dans les nitrures, ainsi que l'inversion de signe du champ cristallin entre GaN et AlN, indiquent qu'il faut en effet prendre en compte les coefficients de courbure des trois gaps.

III.3.2.Propriétés du ternaire Al_xGa_{1-x}N

AlGaN a reçu le plus d'attention des alliages de la famille des nitrures (III-N), en raison de son potentiel d'applications en hétérostructure AlGaN/GaN. Depuis le premier rapport d'une solution solide GaN-AlN en 1976 [20], de nombreux groupes ont fait la synthèse d'AlGaN. Baranov [21] a pu obtenir en1978, $Al_xGa_{1-x}N$ avec une concentration atteignant 45% d'aluminium. Les mesures par rayons X ont montré que tous les échantillons sont de conductivité de type n, ayant une mobilité décroissante en fonction de la fraction molaire x ; et ils contiennent de petites régions d'AlGaN cubiques [22].

III.3.3.Variation du gap d'Al_xGa_{1-x}N, en fonction de la fraction de mole x (Al)

Une des propriétés clés d'un alliage est la dépendance du gap sur la composition. Ce gap augmente avec la fraction molaire Al, selon la relation (III.1).

$$Eg(x) = xEg(AlN) + (1-x)Eg(GaN) - bx(1-x)$$
(III.1)

En remplaçant Eg (AlN) et Eg (GaN) par leurs valeurs à 300K, avec un paramètre de courbure b = 1, dans la relation (III.1), nous trouvons les équations suivantes [23] qui donnent le gap de l'Al_xGa_{1-x}N en fonction de x :

$$E\left\{ (1) = x^{2} - 1.64x + 3.3 \text{ eV (cubique)} \right\}$$
(III.2)
$$Eg2(x) = x^{2} + 1.98x + 3.43 eV$$
 (hexagonal) (III.3)

L'énergie du gap augmente, et le sommet de la bande de valence au point Γ , se déplace vers le bas quand le taux d'aluminium augmente.

Dans la figure III.9, nous représentons la variation du gap d' $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la fraction de mole Al.



Figure III-5: Variation du gap dans AlxGa1-xN, en fonction de la mole Al [23].

Pour le gap direct, il ya une variation linéaire par rapport à la composition ; tandis que pour le gap indirect, il ya une variation non linéaire. Les deux courbes se croisent pour une composition de 57% d'aluminium comme le montre la figure III.10, représentant la variation des énergies des vallées Γ et X en fonction de x (a), ainsi que la variation de l'énergie de gap en fonction de x avec et sans contraintes (b).



Figure III-6: A : Variation du gap de l'alliage AlxGa1-xN cubique en fonction de la concentration en aluminium [24], B : même variation calculée pour la phase hexagonale des alliages avec et sans contraintes [25].

III.3.4. Paramètre de courbure

Le paramètre de courbure (bowing parameter, en anglais)estgénéralementpositifpourlesalliagesIII-V,c'est-à-direquelegapde l'alliageestplus résultatdel'interpolationlinéaire, et peutenprincipeêtre fonction petitquele delatempérature.L'originephysiquedubowingpeutêtreattribuéeàdetroubleseffets créés parlaprésencededifférentscations-anions.Lebowingparameter aétégénéralisépourlestermes quadratiquesdanslacompositiondel'alliage.Ilexprimelesextensionsdeplusieurs paramètres debande;ainsi,dans certainscasilpeutêtreattribuéàdesmécanismes physiques spécifiques. Maisparfois, il peut simplement correspondreaux paramètres empiriques ou données expérimentales.

Lespremièresétudesdeladépendanceénergétiquesurlacomposition,ontsignaléun paramètre de courbure petit.Commepourtout alliage,lamesureduparamètredecourburedugapest difficileetdonnedesvaleursdifférentesselonlesconditionsdecroissance.Ilfautnoterque labarred'incertitudeestlarge,etunedesraisonssupplémentairesdecetteincertitudeest l'élargissementinhomogènedestransitionsoptiques,quisuituneloisimpledueàl'effetde désordred'alliage[26],[27].D'aprèslesspectresdePLetlesmesuresd'absorption,le paramètredecourbureestde1.0eV [28] ;cettevaleurcontinued'êtrelargementutiliséedansles calculsdelastructuredebandes,mêmesiuncertainnombred'étudesplusrécentesmettent enquestionles conclusions deces travaux.

III.3.5.Dopage

Du fait de laprofondeur des niveaux donneurs et accepteurs avec la composition en Al, le dopage du (Al,Ga)N est plus difficile que celui du GaN. Il ne pose cependant pas de problème jusqu'à $x_{Al} = 0.42$ pour le dopage n, et jusqu'à $x_{Al} = 0.13$ pour le dopage p [29].

III.3.5.1. Dopage de type n

Les nitrures d'éléments du groupe III ont un dopage résiduel de type n, avec une concentration en porteurs libres supérieure ou égale à 10¹⁶ cm⁻³. Ce dopage résiduel est principalement dû à certaines impuretés (Si et O). Divers éléments peuvent être utilisés pour le dopage de type n mais le plus courant est le silicium. Dans GaN, les atomes de Si se logent principalement sur les sites du Ga, car Si a un rayon de covalence plus proche de celui de Ga que de celui de N [29, 30].

Dans l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ non dopé, l'effet de localisation des porteurs augmente avec la concentration en aluminium ; et au-delà de 50%, l'alliage n'est plus semi-conducteur mais isolant. Lorsqu'on dope avec du silicium, cet alliage à forte teneur en aluminium ; on constate une forte augmentation de la conductivité type n à partir d'une concentration de Si dépassant 10^{18} cm⁻³. On sait à l'heure actuelle doper n les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ pour toutes les teneurs en aluminium, y compris 100% (AIN). Il est toutefois important de noter qu'il existe une limite supérieure dans le dopage de type n par le silicium. Si la concentration atomique de ce dernier dépasse 3×10^{19} cm⁻³, un phénomène d'auto-compensation se produit, et AlN devient à nouveau résistif.

III.3.5.2.Dopage de type p

Le dopage de type p des nitrures est particulièrement complexe [29]. Divers accepteurs ont été étudiés (notamment Li, Na, K, Be, Zn et Ca) mais le seul efficace semble être le magnésium (Mg) du fait de sa plus grande solubilité dans GaN. Le problème majeur du Mg est son énergie d'activation élevée, et qui augmente encore avec la concentration en aluminium. Ainsi à la température ambiante, seulement quelques pourcents d'atomes de Mg sont ionisés. Pour une concentration typique de 10^{19} cm⁻³, la concentration des trous est de l'ordre de quelques 10^{17} cm⁻³ [31]. Par ailleurs ; les atomes de Mg ont tendance à s'accumuler sur les cœurs des dislocations, ce qui laisse autour de celles-ci des régions appauvries en Mg dont les propriétés électriques sont altérées. La qualité cristalline du matériau dopé est également dégradée, car Mg facilite l'apparition de défauts structuraux (inclusions, domaines d'inversion). L'hydrogène souvent présent pendant la croissance, joue un rôle important lors

du dopage au Mg. Dans le cas de la croissance par dépôt en phase vapeur avec précurseurs organométalliques (MOCVD), les atomes de Mg doivent être activés par irradiation électronique ou par recuit thermique sous N₂ pour dissocier les complexes Mg-H. En outre ; dans le cas de la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE), la présence d'atomes d'hydrogène catalyse l'incorporation du Mg, sans que l'hydrogène soit lui-même incorporé. Le taux d'incorporation dépend également beaucoup de la polarité de la surface, le cas le plus favorable est la polarité gallium (jusqu'à 30 fois plus d'atomes incorporés par rapport à la polarité azote). Les progrès dans le dopage p, sont toutefois très encourageants.

III.3.6. Vitesse de saturation dans AlxGa1-xN en fonction de x

Selon l'adaptation faite par Anwar et al. [32] ; la vitesse de saturation est donnée par le tableau III-1, où les constantes a, b et c dépendent du dopage.

$V_{s}(x) = a + bx + cx^{2}(\times 10^{7} \text{ cm/s})$				
$N_D (cm^{-3})$	Al _x Ga _{1-x} N			
	а	b	с	
10 ¹⁷	1.3425	0.574	- 0.3215	
10 ¹⁸	1.3045	0.646	- 0.3545	
10 ¹⁹	1.290	0.3708	- 0.3632	

Tableau III-1 : Vitesse de saturation en fonction de la fraction molaire d'aluminium.

Avec l'augmentation de la fraction molaire d'aluminium, la vitesse de saturation augmente indépendamment de la température. Elle montre une faible dépendance sur la concentration de dopage [23].



Figure III-7: Vitesse de saturation des électrons dans AlxGa1-xN, en fonction de la fraction molaire Al [23].

III.3.7.Mobilité des électrons dans AlxGa1-xN en fonction de x

A faible champ ; selon l'ajustage fait par Anwar et al. [25], la courbe décrivant la mobilité des électrons dans ces alliages, est approchée par l'équation donnée dans le tableau III.2 où lesparamètres a, b et c dépendent de la température.

	$\mu(x) = a + bx + cx^2 + dx^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$			
Т	, Al _x Ga _{1-x} N			
-	a	b	С	d
100K	1787.9	- 1925.6	1071.4	- 520.8
300K	1157.9	- 1329.6	- 283.7	671.3
500K	815.6	- 1331.6	427.6	298.4

Tableau III-2 : Mobilitédes électrons dansAl_xGa_{1-x}N en fonction de la fraction molaire Al.

Sous condition faible champ ; en augmentant la fraction de mole Al, la mobilité chute (figure III.12). Cela est dû en partie à la masse effective qui est plus grande dans la vallée centrale dans AlN, comparée au GaN. De plus ; quand x augmente, la dispersion des phonons acoustiques augmente pendant que la dispersion des phonons optiques polaires décroît. La dispersion des impuretés ionisées reste le troisième processus compétitif.



Figure III-8: Mobilité des électrons dans AlxGa1-xN, en fonction de la fraction molaire Al.

III.3.8.Elaboration du ternaire AlGaN[31]

La performance des dispositifs électroniqueset optoélectroniques, est optimisée au moyen d'hétérostructures obtenues à partir des alliages. Les dispositifs à base de nitrures des éléments III consistent par exemple, en une structure de puits quantiques AlGaN/GaN ou InGaN/GaN. L'élaboration des alliages ternaires est intéressante pour les applications en optoélectronique puisque l'énergie du gap des nitrures peut être modulée. Les applications potentielles du GaN à la réalisation des dispositifs optoélectroniques dans la gamme du bleu à l'UV du spectre, dépendent fortement de l'élaboration des alliages contenant du GaN avec InN et AlN.

III.3.9.Principe d'élaboration

Le principe d'élaboration des alliages ternaires à partir d'un composé binaire est illustré par la figure III.13. Partant de la couche binaire (BC), on se place dans des conditions riches en élément C (N dans le cas des nitrures) et on envoie ensuite l'autre métal A (In ou Al) pour compléter le déficit du métal B (Ga dans le GaN).

En changeant le rapport des deux matériaux concernés, il est possible d'avoir des alliages dans toute la gamme de composition. Mais le mécanisme est complexe, et implique la mobilité des espèces en surface, la dépendance du coefficient d'incorporation à la température de substrat, les possibles effets surfactants...Ces facteurs rendent difficile le contrôle de l'élaboration des alliages, à la fois pour une composition désirée et pour une bonne qualité optique.



Figure III-13 : Principe d'élaboration des alliages ternaires [31].

III.3.9. Incorporation d'Al dans GaN[31]

Etant donné que GaN et AlN hexagonaux sont thermiquement stables dans la gamme de température 600 à 750°C, on peut supposer que le coefficient d'incorporation de Ga et d'Al est grand dans des conditions de déficit de métal, à une température donnée. On ajuste le flux de Ga pour déposer GaN dans des conditions riche N, puis on ajoute un flux supplémentaire d'Al pour déposer AlGaN. Les oscillations de RHEED permettent d'estimer la vitesse de croissance de cet alliage et de suivre le comportement de ces espèces quand elles sont sur le front de croissance. L'évolution des oscillations de REED dans le cas de l'alliage AlGaN est représentée sur la figure III.14.



Figure III-14 : Evolution des oscillations de RHEED en fonction de la température de la cellule d'Al en présence de Ga sur GaN. Pour l'ajustement des conditions riche N du GaN, la température de la cellule de Ga est fixée à 980°C, le flux de N₂ est de 0.5ccm. La température du substrat est de 700°C [31].

A faible flux d'Al ; pour une température d'aluminium supérieure à 1090°C, la période dans l'ensemble des oscillations RHEED est constante. Ceci permet de déterminer la vitesse de croissance d'AlGaN en prenant l'inverse de la période des oscillations de RHEED.

Pour des températures inférieures ou égales à 1090°C, il y a apparition de trois transitions au début de la variation de l'intensité de RHEED. Dans la gamme de températures (1100-1130°C) de la cellule d'Al, on n'observe que ce transitoire. Pour un flux d'Al plus grand et une température supérieure à 1130°C, on remarque à nouveau les oscillations au-delà du transitoire, avec une période plus grande que ce dernier. Cette différence des oscillations de RHEED pour différentes températures d'Al, indique une modification de la cinétique des espèces en surface. Dans la figure (III.15 a), on remarque que le transitoire d'une seule oscillation est présent quand la surface de GaN est exposée à l'aluminium seul ; tandis que lorsqu'elle est exposée à l'ensemble d'Al et Ga, il y a trois oscillations (Figure III.15 b).



Figure III-15 : Evolution du transitoire en fonction du flux d'Al quand la surface de GaN est exposée (a) à Al seul, (b) à l'ensemble Al et Ga sur la surface de GaN. Pour ce dernier cas, la température de la cellule de Ga est fixée à 1030°C [33].

La variation de l'inverse du temps du transitoire correspond à la variation de pression de vapeur d'Al qui change quand on varie la température de la cellule. En effet ; quand la quantité d'Al devient importante sur la surface de GaN, Al a tendance à s'accumuler sans s'incorporer.

La vitesse de croissance est déterminée à partir des oscillations de période constante. Pour les faibles flux d'Al, la vitesse de croissance est similaire à celle du binaire même si le flux de Ga est important, car l'incorporation d'Al complète le déficit de Ga et mène vers le binaire.

Lorsque la quantité d'Al est importante sur le front de croissance, l'aluminium ne s'incorpore pas entièrement et il a tendance à s'accumuler en surface. Ceci est dû au fait que la réduction d'Al peut être induite par le Ga.

En conclusion, la variation de la vitesse de croissance observée par les oscillations de RHEED jusqu'au plateau, reflète une variation de la composition de l'alliage. Au delà du plateau, un transitoire dû à la formation d'une couche métallique perturbe l'analyse des oscillations RHEED. A fort flux d'Al en présence de Ga, l'incorporation de Ga est fortement réduite due à sa grande taille ; et l'incorporation d'Al devient préférentielle, due à sa petite taille. Ceci implique que pour les forts flux d'Al, on aura tendance à déposer AlN plutôt que AlGaN.

III.3.10. Incorporation de Ga dans AlN[33]

Dans la situation inverse, onincorpore Ga dans AlN ; les résultats d'oscillations de RHEED sont reportés sur la figure III.16.



Figure III-16 : (a) Evolution des oscillations de RHEED en fonction de la température de la cellule de Ga en présence d'Al. La température du substrat est de 700°C et le flux de N₂ est de 0.5 ; (b) Vitesse de croissance de l'alliage AlGaN en fonction de la température de Ga en présence d'Al avec les températures suivantes 1020°C (carrés fermés), 1060°C (cercles fermés), 1100°C (losanges fermés) et transitoire avec 1100°C (losanges ouverts) [33].

On remarque une grande similitude avec le cas précédent. La période des oscillations reste constante pour une température de Ga donnée, et elle augmente quand TGa augmente. Ce comportement est observé jusqu'à une température de Ga équivalente au plateau de la stœchiométrie. Donc ; la croissance de l'alliage en présence d'Al se fait dans le mode couche par couche, et l'incorporation de Ga n'est pas limitée par la présence d'Al. Lorsque TGa est petite et TAl est élevée, la vitesse de croissance atteint le plateau de la stœchiométrie, car l'incorporation de Ga complète le déficit de métal jusqu'à la vitesse de saturation (losanges fermés et carrés fermés sur la figure III.16 b).

Pour un fort flux de Ga et une température TGa \geq 1040 °C, les oscillations disparaissent et seul le transitoire est observé.

En conclusion, les remarques sur l'ajout de Ga dans AlN sont similaires à celles observées dans le cas de l'ajout de l'Al dans GaN. L'augmentation de la vitesse de croissance jusqu'au

plateau doit correspondre à une variation de la composition de l'alliage, alors que le transitoire observé à fort flux de Ga reflète une accumulation de métal en surface.

La croissance d'AlxGa1-xN est relativement complexe car la mobilité des atomes d'Al en surface est plus faible que celle des atomes de Ga ; et Al tend à réagir préférentiellement avec l'azote. De plus, les fluctuations locales dans la composition de l'alliage sont relativement importantes. Premièrement ; l'alliage peut subir un réarrangement atomique pendant la croissance, générant spontanément une succession de super réseaux AlN/GaN de périodicité variable selon les rapports des flux des différentes espèces [27]. Deuxièmement, Al a tendance à s'accumuler autour des dislocations, ce qui crée des régions appauvries en Al à quelques nanomètres des cœurs des dislocations [34]. Les zones riches en Al ont des teneurs jusqu'à 70% supérieures aux zones appauvries.

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1. Photoluminescence

Les semi-conducteurs sont des matériaux susceptibles d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont soumis à une excitation extérieure. Il existe plusieurs types de sources excitatrices: un faisceau lumineux (photoluminescence), un faisceau électronique (cathodoluminescence) ou encore un courant électrique (électroluminescence).

La photoluminescence estune technique très répandue dans le domaine des semiconducteurs,pour sonder les couches.

Plus précisément, cette technique consiste à éclairer l'échantillon à l'aide d'un laser dont la longueur d'onde est inférieure à celle correspondant au gap des matériaux. Les photons issus du laser sont alors absorbés dans la couche sur une épaisseur fonction de la longueur d'onde et de la nature du matériau. Chaque photon génère alors une paire électron-trou. Ces deux particules initialement excitées vont relaxer (thermalisation), dans un laps de temps de l'ordre de la femto-seconde, vers des états minimisant leur énergie. Ces deux particules se recombinent alors soit de façon non radiative en émettant des phonons ou par transition électronique (effet Auger), soit de façon radiative conduisant à l'émission d'un photon.

Le signal de photoluminescence émis par l'échantillon est focalisé par une lentille sur les fentes d'entrée d'un monochromateur (HR 640) à l'intérieur duquel il va être dispersé par un réseau de diffraction 600 traits/mm blazé à 400nm. Le signal optique est ensuite converti en signal électrique au travers d'un photomultiplicateur, puis filtré au moyen d'une détection synchrone, et finalement envoyé sur un système d'acquisition interfacé à un micro-ordinateur où est enregistré le spectre. L'utilisation d'un cryostat refroidi à l'hélium liquide permet la

réalisation de spectres pour des températures d'échantillons comprises entre 8K et 300K. Le dispositif est schématisé par la Figure III-17.

Les spectres ainsi obtenus nous permettent de remonter aux propriétés intrinsèques (énergie de gap) et mais aussi à certaines propriétés extrinsèques du matériau (niveau de dopage, défauts structuraux...).

En résumé la photoluminescence est une technique non destructive et rapide à mettre en œuvre pour percevoir la qualité optique d'une couche semi-conductrice.



Figure III-17: Schéma du banc de photoluminescence UV.

III.4.2. Réflectivité

Pour une étude de réflectivité sur les alliages AlGaN cubiques, la méthode est présentée par la Figure III-18 dans le domaine de l'ultra-violet et du visible. Les mesures sont effectuées à température ambiante. Le faisceau sonde est issu d'une lampe Xe de 150 W dispersée au travers d'un monochromateur Jobin-Yvon HR 640 par un faisceau 600 traits/mm. Le faisceau est haché par un chopper qui pilote la détection synchrone. Une première lentille permet d'obtenir la condition de faisceau parallèle nécessaire aux mesures. Un diaphragme permet de sélectionner une partie du faisceau incident afin de s'assurer que l'intégralité du faisceau incident est réfléchie sur l'échantillon de petite taille. Le faisceau réfléchi sous incidence normale est redirigé par une lame séparatrice vers le photodétecteur silicium. Le signal est enfin enregistré et traité sur le système d'acquisition afin de tenir compte des différentes réponses spectrales de l'ensemble des composants du banc expérimental.



Figure III-18 : Montage expérimental des mesures de réflectivité.

III.4.3. Photoréflectivité (PR)

La photoréflectivité est une technique de modulation dérivée de la réflectivité. Elle permet de caractériser les transitions optiques de couches épaisses de semi-conducteurs, d'hétérostructures à base de puits quantiques, et même de dispositifs. Elle est non destructive et ne demande pas de préparation spécifique de l'échantillon si ce n'est un nettoyage de la surface, ceci fait d'elle une technique attrayante au même titre que la photoluminescence. De la même façon que cette dernière, elle peut être réalisée à température ambiante ou à basse température. En revanche, ce qui différencie ces deux techniques est la nature des transitions optiques que chacune va pouvoir sonder. La PR permet de mesurer l'énergie de création d'une paire électron-trou, c'est à dire l'absorption du matériau, énergie de bande interdite pour un matériau massif ou niveaux d'énergie quantifiés pour un puits. La photoluminescence quant à elle permet la mesure de l'énergie de recombinaison radiative des paires électron-trou, cette énergie peut être inférieure à l'énergie de gap du matériau si les porteurs relaxent sur des niveaux dans la bande interdite avant de se recombiner [19].

Références

[1]S.V. Averine,P.I. Kuznetzov, V.A. Zhitov, N.V. Alkeev, "Solar-Blind MSM-Photodetectors Based on AlxGa1–xN/GaN Heterostructures Grown by MOCVD," Solid-State Electronics 52, (2008),pp. 618–624.

[2]E. Monroy, F. Omnes, F. Calle, "Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors," Semicond.Sci. Technol., 18 (2003), pp. R33–R51.

[3] M.A. Khan, M. Shatalov, H.P. Maruska, H.M. Wang, E. Kuokstis,III–Nitride UV Devices, Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005), pp. 7191–7206.

[4] M. Razeghi, A. Rogalsky, Semiconductor ultraviolet detectors, J. Appl. Phys., 79 (1996), p. 7433.

[5] Yuan Tian, Soo-Jin Chua, Hong Wang, Theoretical study of characteristics in GaN metal semiconductor metal photodetectors, Solid-State Electronics 47 (2003),pp. 1863–1867.

[6] Reine M B, Hairston A, Lamarre P et al. Solar-blind AlGaN 256×256 p-i-n detectors and focal plane arrays. Proc SPIE,2006, 6119,pp.1-15.

[7] Maruskas, H.P. and Tietjen, J.J. The preparation and properties of vapor-deposited singlecrystalline GaN. Applied Physical Letters. 1969, Vol. 15, 327.

[8] Liu, L. and Edgar, J.H. Substrates for gallium nitride epitaxy. Materials Science and Engineering, R. 2002, Vol. 37, 61.

[9]Cagla Ozgit, Inci Donmez, Mustafa Alevli, and Necmi Biyikli, "Self-limiting low-temperature growth of crystalline AlN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition, Thin Solid Films", Vol. 520, Issue 7, 31 January 2012, pp. 2750–2755.

[10]Romanyuk, Y.E., et al. Molecular beam epitaxy of InGaN thin films on Si(111): Effect of substratenitridation. Thin Solid Films. 2009, Vol. 517, pp. 6512-6515.

[11]MTI Corporation. Crystals substrates: A-Z. [Online] [Cited: 11 16, 2011.]

http://www.mtixtl.com/crystalssubstratesa-z.aspx.

[12] Li, N., et al. Suppression of phase separation in InGaN layers grown on lattice-matched ZnO substrates. Journal of Crystal Growth.2009, Vol. 311, 4628.

[13] Walukiewicz, W. Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors. PhysicaB. 2011, Vols. 302-303, pp. 123-134.

[14]Barton, J. and Guillemet, C. Le Verre, Science et Technologie. s.l. : EDP Sciences, 2005.ISBN 2- 86883-789-1.

[15]Bertrand, H. and Dequincey, O. Obsidienne / bordure figée : physique et chimie des laves.Eduscol. [Online] ENS de Lyon. [Cited: 01 31, 2012.] http://planet-terre.enslyon.

fr/planetterre/XML/db/planetterre/metadata/LOM-obsidienne.xml.

[16]Tampo, H., et al. Growth of hight-quality polycrystalline GaN on glass substrate by gas source molecular beam epitaxy.Journal of Crystal Growth.2001, Vols. 227-228, 442.

[17] Choi, J.H., et al. Nearly simgle-crystalline GaN-emitting diodes on amorphous glass substrates.Nature Photonics.2011, Vol. 5, 763.

[18] Guozhen Shen, Di Chen, "One-dimensional nanostructures for electronic and optoelectronic devices", Front.Optoelectron. China 2010, 3(2), pp.125–138.

[19] Stéphane Fanget, "Matériaux et hétérostructures à base de nitrures d'éléments III en phase cubique et hexagonale pour l'optoélectronique", thèse de doctorat,Institut national des sciences appliquées de Lyon,2002.

[20] M D. Lyutaya and T.S. BArtnitskaya, Inorg. Mater.9, 1052 (1973).

[21] B. Burgov, L.Daweritz, V. B. Gutan, G. Jungk, H.Neuman and H.Raidt, Phys. Status Solidi AZ 49, 629 (1978).

[22] S. Strite and H. Morkoç. GaN, AlN, and InN: A Review, Materials Research Laboratory and Coordinated Science Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, 1992.

[23] Hamdoune AEK. « Elaboration du nitrure de gallium ; Etude de ses propriétés et Applications ». Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2006.

[24] Martinez Guerrero, Esteban Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d'éléments III en phase cubique, Institut nationale des sciences appliquées Lyon, 2002.

[25] Stéphanie Anceau, Etude des propriétés physiques des puits quantiques d'alliages quaternaires (Al,Ga,In)N pour la conception d'émetteurs ultraviolets, thèse de doctorat, Université Montpellier, 2004.

[26] Steude G., Meyer B.K., Glödner A., Hoffmann A., (1999) Gbertram F., Christen J., Amano H., Akasaki I., Appl. Phys. Lett. 74, (1999) 2456.

[27] M. Leroux, Matériaux pour l'Optoélectronique, Traité EGEM série Optoélectronique, tome 7, édité par G.Roosen, (Hermes Science Publications, Paris, 2003).

[28] Fabrice Enjalbert, Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrures et application au laser UV pompé par cathode à micropointes, thèse de Doctorat, de Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2004.

[29]K. H. Ploog, O. Brandt, Doping of group III nitrides, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1609 (1998).

[30] J. K. Sheu, G. C. Chi, The doping process and dopant characteristics of GaN, J. Phys.: Condens. Matter 14, R657 (2002).

[31]Vurgaftman L. R. Ram-Mohan and J. R. Meyer, Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, journal of applied physics volume 89, number 11, 2001.

[32] F. M. Anwar, Senior Member, IEEE, Shangli Wu, and Richard T. Webster, Member, IEEE, Temperature Dependent Transport Properties in GaN,AlxGa1-xN, and InxGa1-xN Semiconductors, IEEE Transactions On Electron Devices, Vol. 48, No. 3, 2001.

[33]Q. Z. Liu, S. S. Lau, A review of the metal-GaN contact technology, Solid-State Electron.42, 677 (1998).

[34] Bremser M.D., Perry W.G., Zheleva T., Edwards N.V., Nam O.H., Parikh, N., Aspnes D.E., Davis R.F., MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1, (1996) 8.

Chapitre VI : Résultats et discussion

Chapitre VI : Résultats et discussion IV.1. Présentation du logiciel de simulation "SILVACO" Dans notre travail, nous avons utilisé un logiciel de simulation technologique TCAD (**Technology Computer Aided Design**) pour simuler les caractéristiques électriques et optiques d'un photodétecteur ultraviolet à base d'AlGaN/GaN.

SILVACO est une société Américaine « Silvaco International » ayant son siège à Santa Clara en Californie. Elle est un des principaux fournisseurs de chaines professionnelles de logiciels de simulation par éléments finis et de conception assistée par ordinateur pour les technologies de l'électronique TCAD. Ces outils sont employés par les compagnies de la microélectronique dans le domaine de la recherche, du développement et de la conception de dispositifs.

Le développement de Silvaco, les ventes et les équipements de soutien sont stratégiquement localisés dans le monde entier pour soutenir la clientèle. Une majeure partie du modèle des affaires de Silvaco se fonde sur la capacité de la compagnie à fournir des ingénieurs technicocommerciaux bien formés et expérimentés pour le support à la clientèle sur place dans toutes les régions principales de fabrication de semi-conducteurs [1].

Historiquement, la compagnie a été fondée en 1984 par Dr. Ivan Pesic pour répondre aux besoins des designers de circuits intégrés (IC : Integrated Circuits) et analogiques pour des modèles SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) de plus en plus précis et linéaires.

Le produit initial a été le système d'extraction des paramètres UTMOST (Universal Transistor MOdeling SofTware) qui est devenu un standard industriel pour l'extraction des paramètres, la caractérisation des dispositifs et la modélisation. L'entrée de Silvaco dans la technologie TCAD a eu lieu en 1989, et elle a été basée sur une recherche du Département des Dispositifs Physiques de l'Université de Stanford ; ainsi apparaissaient dans Silvaco : «Athena» comme simulateur des processus et «Atlas» comme simulateur des dispositifs (2D et 3D). A l'aide d'un projet de recherche de l'Université de California, Berkeley ; Silvaco a conçu son propre logiciel de simulation comportementale SPICE, en 1992.

Ainsi «Smart Spice» devient partie de la chaine TCAD de Silvaco, il permet des simulations des circuits électroniques avec les modèles physiques des composants créés à l'aide d'Atlas tout en utilisant une logique SPICE. Ecrit en C++, «SmartSpice» permet facilement l'introduction des modèles nouveaux de simulation et permet une amélioration des algorithmes numériques pour une meilleure convergence. En 1997, Silvaco introduit IC CAD (Integrated Circuit Computer Aided Design) analogue qui est un outil pour capture schématique (Schematic Capture), disposition sur circuits imprimés (layout) et vérification physique. L'ensemble de ces outils avec le simulateur des circuits «SmartSpice» fournit une

structure complète, à faible coût et d'une très grande productivité pour la conception des circuits intégrés analogiques. En 2004 enfin, Silvaco propose un outil d'extraction de signaux parasites qui permet la conversion directe des données des masques et des informations intéressantes aux processus des schémas électriques (netlists).

Sur cet ensemble complet de simulation TCAD, nous avons utilisé la partie dénommée «Atlas» pour créer le modèle bidimensionnel de la photodiode. En incluant des modèles plus généraux de la physique des semi-conducteurs, il permet des simulations plus étendues en balayant toute une gamme de composants électroniques.

«Atlas» est un simulateur 2D et 3D pour les dispositifs, basé sur la physique des semiconducteurs. Il prédit le comportement électrique de structures semi-conductrices spécifiées, et permet de mieux comprendre les mécanismes physiques associés à l'exploitation interne des dispositifs. Il peut être utilisé indépendamment ou comme un outil dans la simulation de l'environnement du noyau appelé VWF (Virtual Wafer Fab.) de Silvaco, comme le montre la Figure IV.1. Afin d'envisager l'impact des variables de processus sur le comportement de l'appareil, la simulation a été attachée à la simulation du modèle de processus et l'extraction par SPICE (Programme de simulation avec Integrated Circuit Emphasis) [2].



Figure IV-1 : Entrées et sorties d'Atlas.

ATLAS est un simulateur électronique capable de prédire les caractéristiques électriques de la plupart des composants semi-conducteurs en régime continu, transitoire ou fréquentiel.

En plus du comportement électrique "externe", il fournit des informations sur la distribution interne des variables telles que les concentrations des porteurs, le champ électrique ou le potentiel, etc., autant de données importantes pour la conception et l'optimisation des procédés technologiques.

Ceci est réalisé en résolvant numériquement l'équation de poisson et les équations de continuité des électrons et des trous à deux dimensions en un nombre fini de points formant le maillage de la structure définie par l'utilisateur ou par un autre programme donné par le logiciel.

Ce simulateur est composé de deux parties :

- Une partie traitement numérique (méthode d'intégration, de discrétisation...),

- Une partie formée des modèles physiques des composants semi-conducteurs les plus récents
: modèles de recombinaison, d'ionisation par impact, de mobilité dépendant du dopage et ou de température etc...

ATLAS est un simulateur qui travaille en conjonction avec d'autres outils interactifs qui sont : DeckBuild, TonyPlot et DevEdit. Il prédit les caractéristiques électriques de structures physiques proposées, il permet de simuler les différentes caractéristiques internes du dispositif comme l'énergie de bandes, le champ électrique, le potentiel...

Ces simulations peuvent être réalisées d'une manière beaucoup plus rapide et économique que l'expérimental et peuvent fournir une base d'informations sur le dispositif, notamment sur le photodétecteur ultraviolet que nous étudions [3].

IV.2. Structure étudiée

La structure étudiée du photodétecteur UV à base d'AlGaN/GaN de type MSM est représentée sur la figure IV.2. Les paramètres utilisés dans la simulation sont donnés par le tableau IV-1.

	mobilité	mobilité	affinité	densité d'états	densité d'états	permittivité
	des	des trous	électronique	effective des	effective des	
	électrons	(cm^2/Vs)	(eV)	électrons à 300K	trousà 300K	
	(cm ² /Vs)			(cm^{-3})	(cm^{-3})	
AlGaN	600	10	3.82	2.07×10^{18}	1.16×10 ¹⁹	10.32
GaN	900	10	/	1.07×10^{18}	1.16×10 ¹⁹	9.5

Tableau IV-1 : Paramètres utilisés dans le logiciel de simulation.



Figure VI.2 : Structure du photodétecteur ultraviolet de type MSM étudiée.

Nous avons défini la structure du dispositif dans deux dimensions (x et y). ATLAS a été utilisé pour évaluer les caractéristiques optoélectroniques sous lumière et sous obscurité. ATLAS ne contient pas toutes les propriétés nécessaires de matériaux composés comme AlGaN.

Généralement l'instruction **MESH** sert à spécifier le maillage (étant donné qu'ATLAS résout des équations par la méthode des éléments finis) ; le maillage a un rôle important dans la simulation d'un dispositif. Il est illustré par la Figure IV.3 ; il est raffiné dans les régions qui déterminent le comportement du dispositif, et il est large ailleurs.



Figure IV.3 : Maillage du photodétecteur AlGaN/GaN étudié.

IV.3. Diagramme de bandes d'énergie

Le diagramme de bandes d'énergie a été simulé en utilisant l'outil «BLAZE» qui est interfacé avec ATLAS, c'est un simulateur 2-D des dispositifs à base des matériaux III-V et II-VI ; il est illustré par la Figure IV.4. La structure de bande dépend de la position apportée par les modifications aux équations de transport de charge [2].

L'énergie de la bande interdite de l'alliage AlxGa1-xN est donnée par les équations (1) et (2), en utilisant la loi Vegard, où b est le paramètre de courbure.

$$E_{g}(Al_{x}Ga_{l-x}N) = x \times E_{g}(AlN) + (1-x) \times E_{g}(GaN) - b \times (1-x) \times x$$
(1)

$$\Rightarrow E_{g}(A_{x}Ga_{1-x}N) = 6.28x + 3.42(1-x) - 1.3 \times (1-x) \times x$$
⁽²⁾

Nous considérons à 300 K: Eg (GaN) = 3.42 eV, Eg (AIN) = 6.28 eV, et b = 1.3 eV [14]. Pour x = 0.25, on obtient Eg (Al0.25Ga0.8N) = 3.89 eV (ce qui correspond approximativement à 318-320 nm).



Figure IV.4 : Diagramme de bandes d'énergie pour x = 0.25 et un dopage de 1e17cm⁻³.

La simulation numérique du photodétecteur UV a été effectuée pour un semi-conducteur non dégénéré pour une forme parabolique de la bande de conduction. La simulation consistait à résoudre cinq équations en utilisant la technique d'itération de Newton.

$$R_{c}^{opt} = C_{c}^{opt} (pn - n_{i}^{2})$$

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_{i}^{2}}{\tau_{po} \left[n + n_{i} \times \exp\left(\frac{E_{t}}{kT}\right) \right] + \tau_{no} \left[p + n_{i} \times \exp\left(-\frac{E_{t}}{kT}\right) \right]}$$

$$R_{Auger} = C_{n} (pn^{2} - nn_{i}^{2}) + C_{p} (p^{2}n - pn_{i}^{2})$$

$$R_{surf} = \frac{pn - n_{i}^{2}}{\tau_{p}^{eff} \left[n + n_{i} \times \exp\left(\frac{E_{t}}{kT}\right) \right] + \tau_{n}^{eff} \left[p + n_{i} \times \exp\left(-\frac{E_{t}}{kT}\right) \right]}$$
(3)
$$(4)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

 C_c^{opt} est le taux de porteurs de capture ; C_n et C_p sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous, respectivement ; n et p sont les concentrations d'électrons et de trous à équilibre ; E_t est le niveau de piège de l'énergie ; n_i est la concentration intrinsèque de porteurs ; \mathcal{T}_{n0} et \mathcal{T}_{p0} sont les durées de vie des électrons et des trous, respectivement ; \mathcal{T}_n^{eff} et \mathcal{T}_p^{eff} sont les durées de vie effectives des électrons et des trous, respectivement [4]. Le courant d'obscurité du photodétecteur a été modélisé ici en considérant : I_{DIF} le courant de diffusion des porteurs générés thermiquement dans les régions neutres, I_{GR} le courant de génération-recombinaison des porteurs dans la région d'appauvrissement, et I_{TUN} le courant tunnel des porteurs à travers les barrières. Afin de généraliser l'analyse, nous avons cependant considéré à la fois le courant tunnel assisté par pièges (I_{TAT}) ainsi que le courant tunnel bande à bande (I_{BTB}).

Le courant net peut être écrit comme [4]:

$$I = I_{DIF} + I_{GR} + I_{TAT} + I_{BIB}$$
⁽⁷⁾

Couche	Matériau	Epaisseur	Dopage
1	AlGaN	2nm	Dopage variable
2	AlGaN	8nm	Non dopée
3	GaN	40nm	Non dopée
4	GaN	50nm	Non dopée
5	Saphir	300nm	Non dopée

Les paramètres des différentes couches de la structure sont donnés par le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Définition des couches du photodétecteur simulé.

IV.4. Potentiel à l'intérieur de la structure

À l'interface métal/semi-conducteur, se crée une barrière de potentiel pour les électrons, elle est déterminée par la différence de travail de sortie entre le métal et le semiconducteur. L'hétérojonction est caractérisée par la discontinuité des énergies des bandes de conduction et de valence entre les deux matériaux ; elle est d'autant plus prononcée que différence entre les bandes interdites est plus élevée.

La figure IV.5 montre la distribution du potentiel à l'intérieur de la structure simulée.

Si le dopage de la région N devient important, le mécanisme de conduction du courant à travers la jonction serapar effet tunnel à travers la barrière de potentiel à l'interface des deux matériaux. En outre cette distribution montre réellement que le contact est ohmique. Nous avons obtenu un grand potentiel pour la jonction métal-semiconducteur (Pt-AlGaN).



Figure VI.5 : Potentiel à travers la structure, sans polarisation externe.

Le champ électrique engendré à l'intérieur de la région d'appauvrissement du dispositif est provoqué par les différences dans les niveaux de Fermi des deux côtés de la jonction GaN/AlGaN.

Les photons sont absorbés par le détecteur, ceci provoque le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction où ils deviennent libres. Le photon crée ainsi une paire électron-trou, une différence de potentiel est appliquée de manière à empêcher les électrons de tomber vers le bas dans leur état le plus stable. Sous l'effet d'un champ électrique, les deux porteurs de charge libres sont séparés et poussés dans les zones où ils prédominent (l'électron vers la région N). Nous obtenons un fort potentiel avec une valeur d'environ 10V dans la couche AlGaN.

IV.5. Champ électrique

La vitesse des porteurs de charge est liée au champ électrique appliqué : à des champs électriques faibles, la vitesse de dérive dans un semi-conducteur est proportionnelle au champ électrique avec une constante de proportionnalité représentée par la mobilité qui est indépendante du champ électrique.

A grand dopage, une diminution de la vitesse de dérive est observée. Des effets non-linéaires de la mobilité peuvent être remarqués, et la vitesse est indépendante de la concentration du dopage quand celui-ci est élevé, pour lesquels une vitesse de saturation se produit [6].

Les valeurs élevées du champ électrique existent à l'interface Pt/AlGaN ; nous avons environ 3×10^5 V/cm à température ambiante.



Figure IV.6 : Profil du champ électrique en l'absence de polarisation externe.

IV.7. Taux de recombinaison et taux Tunneling

Le taux de recombinaison des porteurs de charge et celui dû à l'effet Tunnel sont représentés par Figure IV.7 quand le dispositif est illuminé.

La recombinaison et le taux Tunneling est dû à des défauts au sein de la région d'appauvrissement qui agissent comme états intermédiaires, ils produisent la recombinaison des porteurs et donc une énergie thermique.

Ces états intermédiaires sont appelés Schockley Read Centers (SRH). La composante recombinaison –Tunneling peut être approximée comme dans les références [7, 8]. Le taux de recombinaison est élevé à proximité du platine, à l'interface, en raison de la grande densité de défauts dans cette région.



Figure IV.7 : Taux de recombinaison et de photogénération dans la structure.

IV.8. Mobilité des porteurs de charge

Il est également intéressant de connaître la mobilité des porteurs de charge le long de la structure; ceci est illustré par la Figure IV.8.

On a une meilleure mobilité d'électrons dans la couche GaN qui est moins résistive que l'alliage AlGaN. Elle est de l'ordre de 200 cm²/Vs suivant l'axe Y et 800cm²/Vs suivant l'axe X.



Figure IV.8 : Mobilité des porteurs de charge à travers la structure.

Les mécanismes de diffusion dans GaN sont la diffusion des impuretés ionisées, le potentiel de déformation, les phonons acoustiques, les phonons piézoélectriques; mais le mécanisme dominant est principalement celui des phonons optiques polaires [10].

IV.6. Densité de courant

La densité du courant de conduction est présentée sur la figure VI.9.Une grande densité de courant existe près des électrodes en platine ; le contact Schottky des électrodes est très important pour une bonne performance du photodétecteur.

La photodiode MSM est l'un des photodétecteurs les plus utilisés en raison de sa simplicité de fabrication et de sa bonne efficacité d'optimisation quantique. Le photo-courant est créé par un porteur de charge photogénéré à l'intérieur, d'une longueur de diffusion dans la région d'appauvrissement. Le porteur de charge aurait balayé la structure, dû au gradient de potentiel électrique [9].

Nous obtenons unedensité du courant de conduction maximale de l'ordre de 7.5 nA/cm² qui est située dans la couche GaN.



Figure VI.9 :Densité du courant de conduction pour un dopage de 10^{17} cm⁻³.

IV.9. Résultats de simulation des performances et discussion

Les résultats de la simulation ont été obtenus en développant le programme dans la fenêtre DECKBUILD interfacé avec ATLAS pour le photodétecteur AlGaN/GaN de type MSM ultraviolet à une température de 300K. Une fois que la structure physique du photodétecteur a été construite dans ATLAS, les propriétés des matériaux utilisés dans la structure ont été définies : énergie de bande interdite, constante diélectrique, affinité électronique, densités de conduction et de valence, mobilités des trous et d'électrons, permittivité... [2].

IV.9.1. Influence de la température sur le courant d'obscurité

Nous avons effectué une simulation pour une tension anode-cathode entre 0V et 10V pour différentes températures (300K, 350K, 400K, 450K et 500K) et un dopage de la couche active AlGaN de 10^{18} cm⁻³; les résultats trouvés sont représentés par la figure IV.10.



Figure IV.10 : Courant d'obscurité en fonction de la tension anode-cathode, à différentes températures.

La performance d'un photodétecteur est déterminée par le courant d'obscurité ; elle est d'autant meilleure que ce dernier est petit. Sous 10 V et à la température ambiante, nous avons trouvé un faible courant d'obscurité, de l'ordre de 10^{-7} A ;il augmente avec la température pour atteindre environ 120 µA à 500 K ; ceci est logique parce que les porteurs de charge sont libérés par l'agitation thermique et il y a un courant qui se crée en plus.

IV.9.2.Influence du dopage de la couche active sur le courant d'obscurité

La figure IV.11 représente la caractéristique I-V en fonction du dopage de la couche active et de la tension anode-cathode, à une température de 300K.

Pour une tension positive, il y a une légère augmentation du courant d'obscurité avec le dopage ; mais il reste inférieur à $0.2 \,\mu$ A pour une tension appliquée de 10 V.

Pour une tension négative, le coude qui caractérise l'avalanche est nettement plus prononcé quand le dopage augmente.



Figure IV.11 : Courant d'obscurité en fonction du dopage et de la tension.

IV.9.4.Vitesse de dérive des électrons

La vitesse de dérive des électrons est simulée en fonction du champ électrique à l'hétérointerface AlGaN/GaN, pour différentes températures de 200K, 300K, 400K et 500K ; les résultats sont illustrés par la figure IV.12.

Le champ critique est le même quelque soit la température, il est égal à 160kV/cm. A cette valeur du champ, la survitesse est de l'ordrede 2.5×10^7 cm/s à 300K ; puis elle diminue quand la température augmente. Cela est dû à la diminution de la mobilité des électrons quand l'agitation thermique augmente.



Figure IV.12 : Vitesse de dérive des électrons en fonction du champélectrique, pour différentes températures.

IV.9.3.Caractéristique courant-tension sous lumière

La figure IV.13 montre la caractéristique I-V sous lumière, pour un dopage de la couche active de 10^{18} cm⁻³ et à 300K.

Nous obtenons un courant de 4 mA pour une tension de polarisation de 10 V, et une tension de seuil de l'ordre de 4V.



Figure IV.13 : Caractéristique courant-tension du photodétecteur UV.

La même caractéristique est simulée pour différents dopages de la couche active, à 300K ; les résultats sont illustrés par la figure IV.14.



Figure IV.14 : Caractéristique I-V pour différents dopages de Al_{0.25}Ga_{0.75}N.

A une tension de polarisation de 10V et pour un dopage allant jusqu'à 10^{17} cm⁻³, le courant est de l'ordre de 3mA ; puis il augmente considérablement pour avoisiner les 12mA pour un dopage de 10^{19} cm⁻³.

Le contact Schottky peut être décrit en tenant compte de la hauteur de la barrière en raison des effets Tunnel et champ électrique; cette hauteur diminue avec la présence d'une couche interfaciale et la recombinaison des porteurs dans la région de charge d'espace du contact métal-semi-conducteur [11-9].

IV.9.6.Absorption et transmission en fonction de la lumière

Il est intéressant de connaitre l'absorption et la transmission de la diode en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente ; cette caractéristique est donnée par la figure IV.15 pour une couche active AlGaN dopée. L'absorption dans l'ultraviolet est très grande par rapport à la transmission. Le contact Schottky Pt/AlGaN influe sur le taux de rejet et facilite la collecte de la lumière par la diode.

La réponse spectrale pour différentes fractions molaires x d'aluminium est donnée par la figure IV.16.



Figure IV.15 : Absorption et transmission en fonction de la longueur d'onde optique.



Figure IV.16 : Réponse spectrale pour différentes fractions molaires x d'aluminium sous 10V.

Un meilleur courant est obtenu pour une fraction molaire d'aluminium inférieure ou égale à 0.3. Il admet un maximum de l'ordre de 2.045 nA pour une longueur d'onde de la lumière correspondant au gap du GaN. A cette longueur d'onde, nous avons une transmission d'environ 0.1 u.a. et une absorption d'environ 0.9.

IV.9.7. Courant en fonction de la longueur d'onde

Les courants en fonction de la longueur d'onde (dite aussi réponse spectrale) et en fonction de l'intensité de la lumière sont donnés respectivement par les figures IV.17 et IV.18, sous une polarisation de 10 V pour une couche AlGaN dopée n à une concentration de 10^{17} cm⁻³).



Figure IV.17 : Réponse spectrale pour une tension de polarisation égale 10 V.



Figure IV.18 : Courant en fonction de l'intensité de la lumière.

Le courant maximal est obtenu pour une longueur d'onde 350 nm ; il est de l'ordre de 0.45nA pour une couche AlGaN non dopée et 0.55nA quand cette couche est dopée. Quand on va vers l'ultraviolet profond, la diminution du courant suit une loi presque linéaire. Il faut noter aussi que le courant dépend également de l'intensité de la lumière, avec une variation presque linéaire ; le meilleur courant est de 2.042 nA à une intensité de 1 W/cm², pour une longueur d'onde de 350 nm.

IV.9.5.Capacité en fonction de la tension d'anode

La capacité en fonction de la tension est présentée dans la figure IV.19. La capacité reste inférieure à 0.075 fF/ μ m ; ce qui correspond à 0.012 fF pour notre dispositif. C'est une très faible valeur indicatrice d'un faible courant de fuite, comparée valeurs qui existentdans la littérature.



Figure IV.19 : Capacité en fonction de la tension d'anode.

IV.9.8. Temps de réponse

Le temps de réponse d'un photodétecteur est toujours mis en avant comme indicateur de performance et de qualité ; nous l'avons simulé en fonction du dopage de la couche active, les résultats sont représentés par la figure IV.20.

Nous voyons clairement qu'on un meilleur temps de réponse quand le dopage augmente ; il est de l'ordre de 1 ps pour une concentration de 10^{18} cm⁻³ et supérieur à 4 ps pour 10^{16} cm⁻³.



Figure IV.20 : Temps de réponse pour différents dopages.

IV.9.9. Rendement quantique

La réponse spectrale est donnée en A/W. Le rendement quantique peut être multiplié par 100 pour obtenir l'efficacité quantique. On peut distinguer le rendement quantique externe *EQE* du rendement quantique interne *IQE*. Ce dernier est défini par le nombre d'électrons produits pour un photon absorbé. Il prend donc en compte les phénomènes de recombinaisons et de collection du courant par les électrodes. En revanche, le rendement quantique externe correspond au nombre d'électrons produits pour un photon incident arrivant sur la cellule ; c'est-à-dire qu'en plus des phénomènes de recombinaisons et de collections, il prend en compte les réflexions de la lumière incidente à la surface et aux différentes interfaces. La Figure IV.21 représente le rendement quantique externe pour AlGaN dopé et non dopé.

Pour une longueur d'onde de 100 nm ; le rendement est plus élevé pour une couche AlGaN dopée. Quand la longueur d'onde augmente, les deux courbes se rapprochent et l'on pratiquement le même rendement quantique externe à 350 nm qui est de l'ordre de 69.58% pour AlGaN dopé.


Figure IV.21 : Rendement quantique externe.

Les valeurs du rendement quantique externe (AlGaN dopée et non dopée) sont données par le tableau IV.2.

Longueur d'onde	Rendement quantique	Rendement quantique
(nm)	externe (AlGaN non dopée)	externe (AlGaN dopée)
100	84.66%	96.69%
150	81.12%	87.97%
200	79.55%	83.30%
250	77.42%	79.73%
300	73.07%	74.68%
350	68.36%	69.58%
400	54.72%	55.93%
450	49.57%	50.62%
500	46.46%	47.35%

Tableau IV.2 : Les valeurs du rendement quantique externe (AlGaN dopée et non dopée).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié un dispositif photodétecteur AlGaN/GaN de type MSM. La modélisation et la simulation ont été effectuées en utilisant le simulateur ATLAS-TCAD.

Nous avons tracé les courbes suivantes :

- ✓ Structure du photodétecteur ultraviolet de type MSM,
- ✓ Diagramme de bandes d'énergie pour x = 0.25 et un dopage de $1e17cm^{-3}$,
- ✓ Potentiel sans polarisation externe,
- ✓ Profil du champ électrique en l'absence de polarisation externe,
- ✓ Taux de recombinaison et photogénération dans la structure,
- ✓ Mobilité des porteurs de charge à travers la structure,
- ✓ Densité du courant de conduction.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

- > Le courant d'obscurité augmente avec la température.
- Sous obscurité, il y a une légère augmentation du courant avec le dopage ; mais il reste inférieur à 0.2 μA pour une tension appliquée de 10 V.
- La vitesse des électrons diminue quand la température augmente.
- Sous lumière : nous avons obtenu un courant de 4 mA pour une tension de polarisation de 10 V, et une tension de seuil de l'ordre de 4V.
- L'absorption dans l'ultraviolet est très grande par rapport à la transmission, en fonction de la lumière.
- Pour différentes fractions molaires x d'aluminium sous 10V : le courant maximal est obtenu pour une longueur d'onde 350 nm.
- Le meilleur courant est de 2.042 nA à une intensité lumineuse de 1 W/cm² pour une longueur d'onde égale à 350nm.
- La capacitéen fonction de la tension d'anode reste inférieure à 0.075 fF/µm ; ce qui correspond à 0.012 fF pour notre dispositif.
- > Le temps de réponse diminue quand le dopage de la couche active augmente.
- Le rendement quantique externe à 350 nm est de l'ordre de 69.58% pour AlGaN dopé.

Références

[1] SILVACO :http://www.silvaco.com/

[2] ATLAS User's Manual Version 5.10.0.R, SILVACO International, Santa Clara, CA 95054 (2005).

[3] Sherif Michael, Andrew Bates, Solar Energy Materials and Cells, 87 (2005), pp. 785–794.

[4] A.D.D. Dwivedi, A. Mittal, A. Agrawal, P. Chakrabarti, Infrared Physics & Technology 53 (2010), pp. 236–245.

[5] W.C. Lai, S.J. Chang, M. Yokoyama, J.K. Sheu, J.F. Chen, IEEE Photonics Technol. Lett 13 (2001), p. 559.

[6] Pierre Masri, Surface Science Reports 48 (2002), pp. 1–51.

[7] V. Gopal, S.K. Singh, R.M. Mehra, Infrared Physics and Technology 43 (2002), pp. 317–326.

[8] P. Chakrabarti, A. Krier, A.F. Morgan, IEEE Transactions on Electron Devices, 50 (2003), pp. 2049–2058.

[9] Abdulmecit Turut, Sebahattin Tuzemen, Muhammet Yildirim, Bahattin Abay, Mustafa Saglam, Solid-State Electron. 35(10), (1992), 1423.

[10] T. L. Tansley, R. J. Egan, Physica B.185 (1993), 190.

[11] V. L. Rideout, Solid-State Electron. 18 (1975), 541.

Conclusion

Générale et

Perspectives

Au cours de ce travail de thèse, la simulation ainsi que l'étude électrique et optique des semi-conducteurs du groupe III nitrurés à large bande interdite en couches minces ont été effectuées. Grâce à sa large bande interdite, le matériau ternaire AIGaN est un excellent choix pour les dispositifs optoélectroniques dans le domaine del'ultraviolet. D'intenses recherches au cours des dernières années ont été menées pour le développement des photodétecteurs ultraviolets–visibles. La simulation optoélectronique de notre dispositif a été effectuée par le programme SILVACO.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé lespropriétés des trois composés binaires nitrures, à savoir GaN, InN et AlN (propriétés cristallines,mécaniques et optiques). Puis nous avons présenté en détail l'alliage ternaire AlGaN avec toutes ses propriétés car notre photodétecteur est basé sur ce matériau ou plutôt sur AlN contenant une fraction molaire de GaN. Nous avons également donné un aperçu sur les matériaux utilisés pour la détection des rayons ultraviolets qu'est l'objectif de notre travail.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différents types des photodétecteurs ultraviolets :

- ✓ Photoconducteurs.
- ✓ Photodiodes Schottky.
- ✓ Photodiodes métal-semiconducteur-métal (MSM).
- ✓ Photodiodes p-i-n.

Pour réaliser des composants électroniques, il est nécessaire de créer un contact métallique ohmique ou Schottky.

Au cours du troisième chapitre, nous avons présenté lesprincipes et procédés de lacroissance épitaxiale, puisles deuxtechniques de croissance les plus répandues actuellement pour déposer les nitrures : l'EPVOM « Epitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Métalliques » et l'EJM « Epitaxie par Jets Moléculaires ».

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié un dispositif photodétecteur AlGaN/GaN de type MSM. La modélisation et la simulation ont été effectuées en utilisant le simulateur ATLAS-TCAD, avec différents paramètres physiques et technologiques.

Plusieurs courbes ont été représentées ; nous en citons :

- ✓ La structure du photodétecteur ultraviolet de type MSM,
- ✓ Le diagramme de bandes d'énergie pour x = 0.25 et un dopage de 1e17cm⁻³,
- \checkmark Le potentiel sans polarisation externe,
- ✓ Le profil du champ électrique en l'absence de polarisation externe,
- ✓ Les taux de recombinaison et photogénération dans la structure,

- ✓ La mobilité des porteurs de charge à travers la structure,
- ✓ La densité du courant de conduction.

Interprétant les courbes et les résultats obtenus, nous pouvons donner comme synthèse :

- > Le courant d'obscurité augmente avec la température.
- Sous obscurité, il y a une légère augmentation du courant avec le dopage ; mais il reste inférieur à 0.2 μA pour une tension appliquée de 10 V.
- La vitesse des électrons diminue quand la température augmente.
- Sous lumière : nous avons obtenu un courant de 4 mA pour une tension de polarisation de 10 V, et une tension de seuil de l'ordre de 4 V.
- L'absorption dans l'ultraviolet est très grande par rapport à la transmission, en fonction de la lumière.
- Pour différentes fractions molaires x d'aluminium sous 10 V : le courant maximal est obtenu pour une longueur d'onde 350 nm.
- Le meilleur courant est de 2.042 nA à une intensité lumineuse de 1 W/cm² pour une longueur d'onde égale à 350 nm.
- La capacité en fonction de la tension d'anode reste inférieure à 0.075 fF/µm ; ce qui correspond à 0.012 fF pour notre dispositif.
- > Le temps de réponse diminue quand le dopage de la couche active augmente.
- Le rendement quantique externe à 350 nm est de l'ordre de 69.58% pour AlGaN dopé.

Cela n'apparaît pas explicitement dans le manuscrit, mais ces résultats ont été obtenus en faisant varier des paramètres physiques et technologiques du dispositif. Comparés aux résultats publiés ; nous pourrions dire que les nôtres sont au moins satisfaisants, pour ne pas dire bons.

Ainsi nous concluons notre travail, même si notre conclusion n'est pas irréfutable ; rien n'est parfait, et notre travail ne fait pas exception. Les recherches ne s'arrêtent jamais ; d'autres matériaux ont déjàfait leur apparition dans les photodétecteurs, comme par exemple le nitrure de bore de gallium ou le nitrure de bore d'aluminium. Ils seraient de très bons candidats dans les photodiodes UV, mais aussi dans les diodes électroluminescentes, les diodes laser et les transistors à haute mobilité électronique.

Un de nos objectifs est d'utiliser ces matériaux ternaires et éventuellement leurs alliages quaternaires dans un photodétecteur UV ; la tâche pourrait ne pas être facile, mais ils apporteraient leurs améliorations aux performances souhaitées.

PUBLICATIONS

COMMUNICATIONS

PUBLICATIONS :

- A. HAMDOUNE*, Z. ALLAM, C. BOUDAOUD,Performance of an InGaN/GaN/AlGaN MSM photodetector, OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, Vol. 8, No. 1-2, January - February 2014, pp. 33 – 36.
- Zehor Allam, Abdelkader Hamdoune, Chahrazed Boudaoud, Asmaa Amrani , Aicha Soufi, Zakia Nakoul, Simulation of AlGaN/Si and InN/Si ELECTRIC –DEVICES , International Journal of Recent advances in Physics (IJRAP) Vol.2, No.2, May 2013.
- Zehor Allam, Abdelkader Hamdoune, Chahrazed Boudaoud, THE ELECTRICAL PROPERTIES OF InGaN/GaN/AlN MSM PHOTODETECTOR WITH Au CONTACT ELECTRODES, Journal of Electron Devices, Vol. 17, 2013, pp. 1476-1485.
- Zehor ALLAM, Abdelkader HAMDOUNE, Chahrazed BOUDAOUD, Asmaa AMRANI, Aicha SOUFI, ZakiaNAKOUL, The simulation of InGaN/GaN/AlGaN MSM Photodetector with SILVACO program, Copyright IPCO-2014, Vol.2, ISSN : 2356-5608.
- Zehor Allam, Abdelkader Hamdoune, Chahrazed Boudaoud, Aicha Soufi, Mobility dependence of the temperature during of the growth, Journal of Chemistry and Materials Research, Vol. 1 (3), 2014, pp. 56-59.
- Chahrazed Boudaoud, Abdelkader Hamdoune, Zehor Allam, Simulation of p-GaN/ i-InGaN/n-GaN solar cell ;proceeding ieee, 2014.
- Zehor Allam, Abdelkader Hamdoune, Chahrazed Boudaoud, High-Performance Solar-Blind Photodetector Based on AlGaN/GaN Heterostructure, proceeding ieee, 2014.
- Soufi Aicha, Chermitti Ali, Allam Zehor and Bouzaki Mohammed Mostafa ; Design and Simulation of Dairy Farm Photovoltaic System for a Rural Area in Tlemcen, Algeria, Journal of Engineering Science and Technology Review 7 (3) (2014),pp. 133 – 136.

COMMUNICATIONS

- Zehor Allam, Chahrazed Boudaoud and Asmaa Amrani, The simulation of electrical properties and spectral responsivity of InGaN/GaN/AlGaN MSM Photodetector with ATLAS, International conference on Electrical Engineering, November 17-19,2013, Bechar, Algeria.
- Z. ALLAM, A.HAMDOUNE, CH. BOUDAOUD, Performance Of An Algan/Gan/Aln Uv Photodetector, The 2nd International Conférence on Electronics and Oil (ICEO'13): From Theory to Applications, March 05 -06, 2013.
- CH. BOUDAOUD, A.HAMDOUNE, Z. ALLAM, InGaN-based double junction solar cell, International Conference on Power Electronics and Their Applications ICPEA'13, November 6-7,2013.
- Zehor ALLAM, Abdelkader HAMDOUNE, Chahrazed BOUDAOUD, ZakiaNAKOUL, AichaSOUFI, High UV Visible of AlGaN/GaN/AlN MSM Photodetector.ICTA'14, April 23-24, 2014, Béjaia, Algéria.
- Chahrazed Boudaoud, Abdelkader Hamdoune, Zehor Allam, Solar Cell Based on InGaN, ICTA'14, April 23-24, 2014, Béjaia, Algéria.
- Zehor Allam, Abdelkader Hamdoune, Chahrazed Boudaoud, Aicha SOUFI, High-Performance Solar-Blind Photodetector Based on AlGaN/GaN Heterostructure, NAWDMPV'14, Tlemcen 26-27, October 2014.
- Chahrazed Boudaoud, Abdelkader Hamdoune, Zehor Allam, Simulation of p-GaN/ i-InGaN/n-GaN solar cell, NAWDMPV'14, Tlemcen 26-27, October 2014.