

I.1. Introduction

Les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite de la famille des nitrures (nitrures de gallium ou GaN, AlGaN, AlInN) possèdent des propriétés physiques qui les placent en excellente position pour un ensemble d'applications en particulier en hyperfréquence de puissance [3].

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés générales des nitrures à savoir leurs différentes structures cristallines ainsi que leurs propriétés électroniques.

I.2. Propriétés générales des nitrures

I.2.1. Structure cristalline

Les nitrures d'éléments III peuvent exister sous deux formes cristallines différentes (polytypes) : la structure zinc-blende (cubique) et la structure wurtzite (hexagonale) toutes deux représentées sur la figure I.1. La structure zinc-blende est constituée par deux réseaux cubiques à faces centrées occupés l'un par les atomes de gallium l'autre par les atomes d'azote, et décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille soit $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. De la même façon la structure wurtzite correspond à deux réseaux hexagonaux composés chacun d'une des deux espèces d'atomes et décalés suivant l'axe c de $\frac{5}{8}$ ^{ième} de la maille élémentaire. Ces deux polytypes sont relativement proches d'un point de vue cristallin ; la direction (0001) de la phase hexagonale ne diffère de la direction (111) de la phase cubique que par la séquence d'empilement des plans cristallins (figure I.1A). Il en résulte que les deux structures ne se différencient pour un atome qu'à partir de son troisième voisin (figure I.1 B).

Contrairement à la structure hexagonale thermodynamiquement stable, la structure cubique est métastable. L'écart énergétique pour chaque atome entre les deux phases a été déterminé par des calculs ab initio conduisant aux valeurs suivantes pour les différents matériaux : -9.88 meV pour GaN, -18.41 meV pour AlN et -11.44 meV pour InN [4]. Malgré ce caractère métastable, la phase cubique peut apparaître, par exemple comme forme parasite dans une couche hexagonale si le cristal possède de nombreux défauts structuraux en particulier des fautes d'empilement. Elle peut également être obtenue sous forme de couche épaisse mono-phase en ajustant de façon rigoureuse les paramètres de croissance. Un des points clés dans la croissance de couches cubiques et hexagonales de bonne qualité est le choix du substrat.

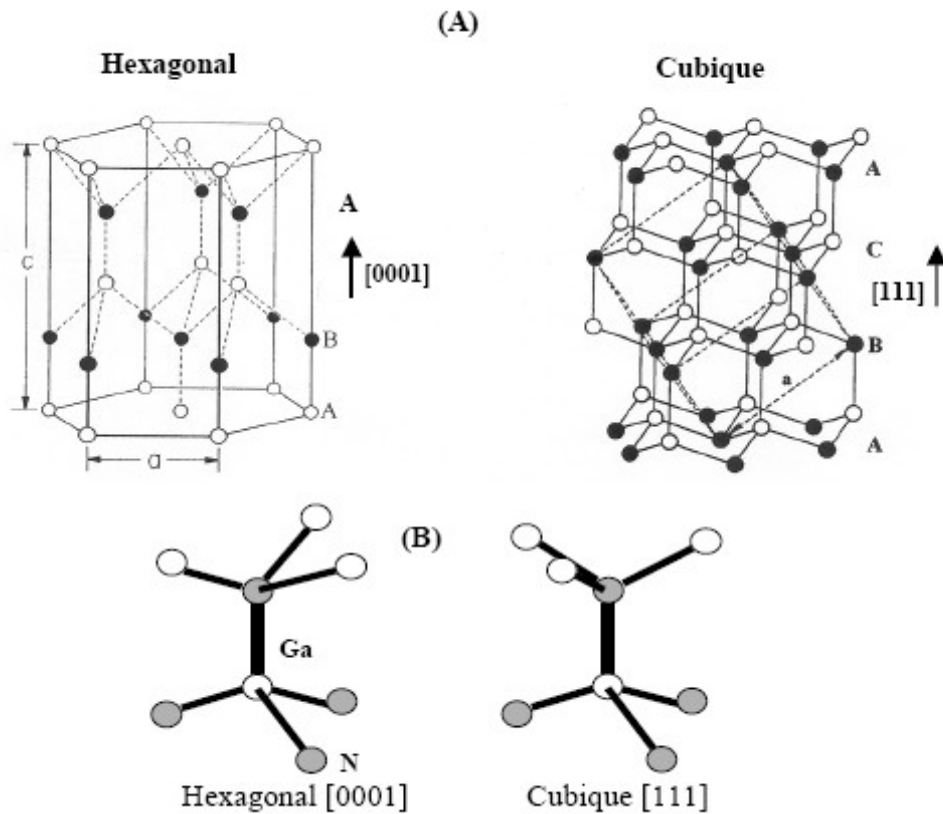


Figure I.1 : (A) Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de GaN hexagonal et cubique, (B) illustration de la différence entre l'orientation des tétraèdres pour les deux phases cristallines : pour l'hexagonal les deux tétraèdres sont identiques, pour le cubique ils sont opposés.

La croissance des nitrures est donc en général de l'hétéroépitaxie (croissance d'un matériau sur un autre de nature différente). Il s'ensuit qu'il existe une différence importante de paramètres de maille entre le substrat et la couche épitaxiée. Cette différence va causer l'apparition de contrainte à l'intérieur des premières mono-couches déposées. Cette contrainte va ensuite rapidement relaxer sous forme de défauts structuraux tels que les dislocations si nombreuses dans les nitrures ; d'où l'importance du choix du substrat. Les paramètres de maille des nitrures sont présentés dans le tableau I.1 pour la phase hexagonale et la phase cubique.

Pour la phase hexagonale dont l'état de l'art en termes de qualité structurale est largement meilleur que pour son homologue cubique, on adoptera comme référence les valeurs présentées dans le tableau I.1. En ce qui concerne la phase cubique, on peut remarquer une certaine dispersion des paramètres de maille. Ceci s'explique en partie par la difficulté

d'obtenir à l'heure actuelle des couches épaisses de haute qualité structurale. Effectivement ; la présence de défauts structuraux (défauts ponctuels, inclusion de phase hexagonale parasite) ainsi que la présence de contrainte dans les couches, va provoquer cette dispersion dans les mesures.

	GaN	AlN	InN	références
Phase cubique(ZB)	a=4.5 Å a=4.53 Å a=4.452 Å	a=4.38 Å a=4.3996 Å a=4.34 Å	a=4.98 Å a=4.981 Å	[5] [6] [7] [8] [9] [10]
Phase hexagonal (zw)	a=3.189 Å c=5.185 Å	a=3.112 Å c=4.982 Å	a=3.548 Å a=5.76 Å	[11]

Tableau I.1: Paramètres de maille des nitrures en phase cubique et hexagonale.

I.2.2. Structure de bande

I.2.2.1. Composés binaires

La connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est essentielle pour la réalisation des dispositifs. Un des points importants de la structure de bande est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande valence du minimum de la bande de conduction ("gap" du matériau). De nombreux calculs basés sur diverses méthodes ont été réalisés pour déterminer la structure de bande des binaires. Nous présentons dans la Figure I.2 A les structures de bandes obtenues pour GaN et AlN dans les deux phases cristallines par la méthode empirique des pseudo-potentiels, cette méthode fournissant les meilleurs résultats en termes de comparaison avec les mesures expérimentales du gap.

Les nitrures d'éléments III possèdent en général un gap direct c'est à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve alignés dans "l'espace des k" au centre de la zone de Brillouin. Malgré la similitude entre la direction (111) de la phase cubique et la direction (0001) de la phase hexagonale, nous remarquons d'après la Figure I.2 que la structure de bande diffère entre les deux phases. Plus précisément au point Γ là où siègent les transitions radiatives pour les deux phases (voir figure I.2 B), le couplage spin-orbite divise le haut de la bande valence en deux niveaux pour la phase cubique. L'un correspond aux bandes de trous lourds (HH), trous légers (LH) dégénérés au point Γ_8 , le

second (état Γ_7) correspond lui à la bande de trous "split-off" (SH) décalée de ϵ_{SO} par rapport à Γ_8 . En plus du couplage spin-orbite, il existe pour la phase hexagonale un champ électrique nommé champ cristallin provenant de la non cubicité de cette phase qui va lever la dégénérescence au point Γ des trous lourds et des trous légers. Ceci va créer trois niveaux énergétiques sur le haut de la bande de valence, conduisant ainsi à l'existence de trois excitons : A, B et C pour la phase hexagonale. Un exciton est la quasi-particule créée par un électron et un trou en interaction coulombienne, l'énergie de liaison de l'exciton est relativement élevée dans GaN ≈ 30 meV, ceci autorise donc la présence d'excitons dans GaN à température ambiante. Les différences énergétiques entre ces trois niveaux excitoniques peuvent être calculées par le modèle quasi cubique d'Hopfield [12] à partir des valeurs de ϵ_{SO} et ϵ_{SH} . Différentes valeurs de ϵ_{SO} et ϵ_{SH} obtenues par le calcul ou l'expérience sont disponibles et référencées dans [13].

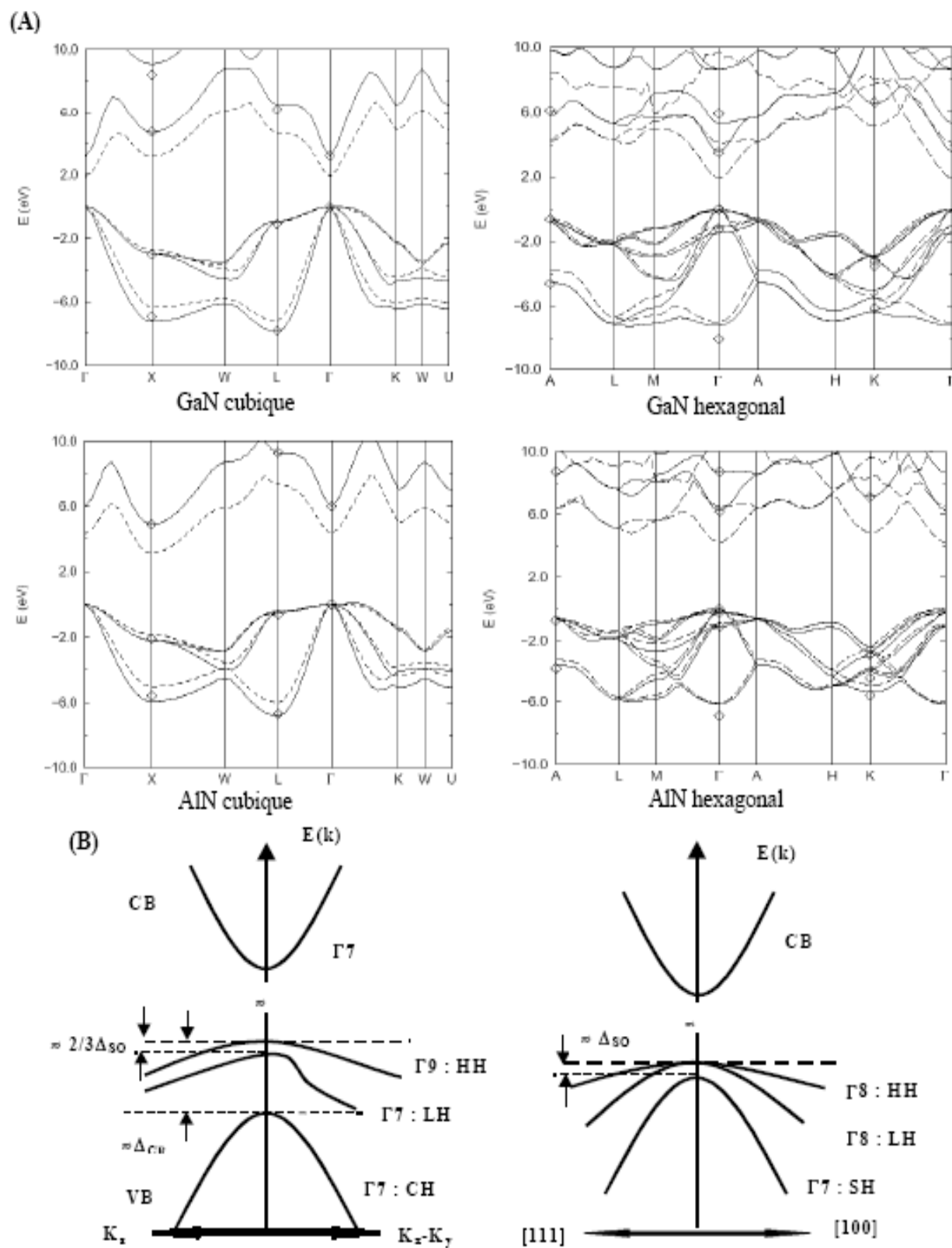


Figure I.2 : (A) Structures de bande de GaN et AlN, calculées dans les deux phases [10], (B) illustration de la différence du maximum de la bande de valence au point Γ entre GaN cubique et hexagonal.

Le tableau I.2 représente les largeurs des bandes interdites des nitrures binaires GaN et AlN considérées comme "acquises" en phase hexagonale et en phase cubique à basse température.

	Gap à 2K	Références
GaN (Hex)	3.504 eV	[14]
GaN (Cub)	3.272 eV	[15]
AlN (Hex)	6.2 eV	[16]
AlN (Cub)	5.34 eV	[17]

Tableau I.2 : Largeur de bande interdite pour GaN et AlN, en phases hexagonale et cubique.

I.2.2.2 Masses effectives des binaires

Les masses effectives des porteurs dans un semi-conducteur sont directement reliées à la structure de bande de celui-ci ; elles sont proportionnelles à l'inverse de la courbure des bandes. Il est intéressant de noter que la masse effective des électrons dans un semiconducteur à gap direct varie peu avec la direction cristallographique, représentera donc une valeur moyenne suivant les différentes directions. Il existe dans la littérature de nombreuses valeurs issues de calculs ou de mesures expérimentales des masses effectives électroniques dans GaN hexagonal : la communauté des nitrures s'accorde aujourd'hui sur la valeur de $0.20 m_0 \pm 0.02$. Pour ce qui est de GaN en phase cubique nous dénombrons peu de mesures expérimentales, les données théoriques sont également beaucoup moins nombreuses que pour GaN wurtzite. Pour AlN, on ne dispose pas actuellement de mesure de la masse effective des électrons dans aucune des deux phases cristallines. Des calculs existent mais les valeurs qu'ils fournissent sont quelque peu dispersées. Tous les résultats sont reportés dans le tableau I.3.

En ce qui concerne les valeurs des masses effectives des trous dans les nitrures ; les choses sont plus compliquées que pour les électrons car d'après les résultats théoriques, ces masses effectives sont fortement dépendantes de la direction cristallographique. Pour GaN hexagonal, les données expérimentales sont très dispersées : comprises entre $0.3m_0$ [20] et $2.2m_0$ [21]. Cette incertitude peut en partie être expliquée par la non-parabolicité du haut de la bande de valence, par l'effet de contrainte sur la structure de bande ainsi que par la proximité énergétique des trois bandes de trous.

	Masse effective des électrons (m_e)	Masse effective des trous (m_h)
GaN (Hex)	$=0.2$ [18] [19]	$=0.3$ [20] $=2.2$ [21] $=0.54$ [22] $=0.8$ [23] $=1$ [24]
GaN (Cub)	$=0.15$ [25] [24] $=0.17$ [26] $=0.13$ [28]	$=0.86$ [27] $=0.29$ [24]
AlN (Hex)	$=0.32$ [24]	$=1.14$ [29]
AlN (Cub)	$=0.25$ [24] $=0.33$ [29]	$=0.29$ [24] $=0.54$ [27]

Tableau I. 3 : Masses effectives des électrons et des trous dans les nitrures GaN et AlN en phases hexagonale et cubique.

I.2.2.3 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 [30] [31]. Le maximum de la bande de valence étant toujours situé au point Γ , le binaire AlN cubique posséderait 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 $Al_xGa_{1-x}N$ pour une concentration en aluminium d'environ 57 % [2-10] (voir figure I. 3). Dans cette étude, Pugh et al. prédisent une évolution différente entre les deux types de bord 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, vu la difficulté rencontrée lors de la croissance d'alliages cubiques à forte concentration d'aluminium.

En ce qui concerne la phase hexagonale de l'alliage AlGaN, un gap direct en fonction de la composition en aluminium 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 avoir mesuré une variation non linéaire du gap [31].

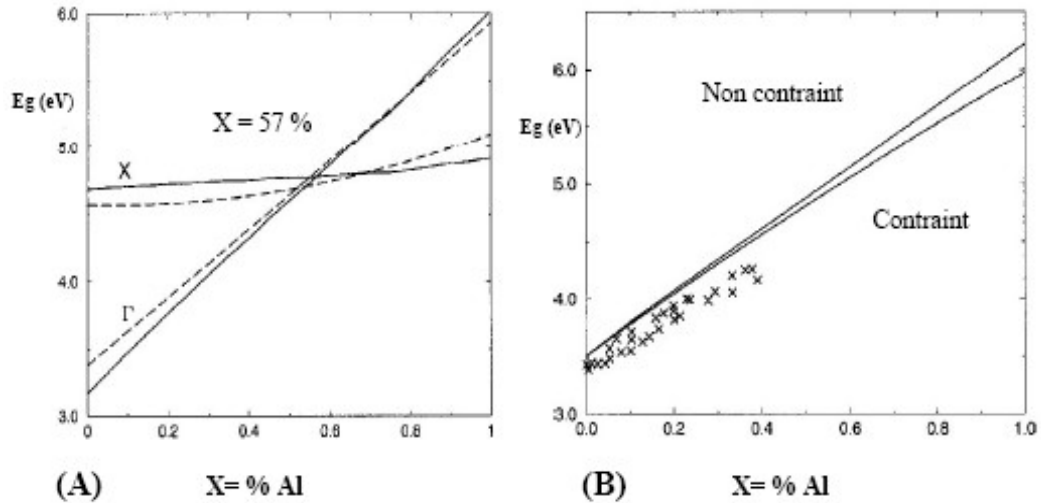


Figure I.3 : A) Variation des gaps direct et indirect des alliages AlGaIn cubiques en fonction de la concentration en Aluminium d'après [10,2] ligne pleine, [28] ligne pointillée, B) Même variation calculée pour la phase hexagonale des alliages avec et sans contrainte [10,2], les croix représentent des données expérimentales compilées d'après [32].

I.2.2.3.1 Variation du gap d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, 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 (I.1).

$$E_g(x) = xE_g(\text{AlN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - bx(1-x) \quad (\text{I.1})$$

En remplaçant $E_g(\text{AlN})$ et $E_g(\text{GaN})$ par leurs valeurs à 300K, $b=1$, dans la relation (3.2), nous trouvons les équations suivantes [33] qui donnent le gap du $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de x :

$$E_{g1}(x) = x^2 - 1.64x + 3.3 \text{ eV (cubique)} \quad (\text{I.2})$$

$$E_{g2}(x) = x^2 + 1.98x + 3.43 \text{ eV (hexagonal)} \quad (\text{I.3})$$

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.

I.2.2.3.2 Vitesse de saturation dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de x

Selon l'ajustage fait par Anwar et al. [35] ; la vitesse de saturation, pour l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, est donnée par (2.4) où les constantes a , b et c dépendent du dopage (voir tableau I.4) :

$$V(x) = a + b \times x + c \times x^2 \quad (\times 10^7 \text{ cm/s}) \quad [34] \quad (I.4)$$

Sous condition fort champ ; la vitesse tend vers une stabilisation définie comme étant la vitesse de saturation. Avec l'augmentation de la fraction de mole Al, la vitesse de saturation augmente indépendamment de la température. Elle décroît brutalement de 10^6 cm/s pour une montée de 100K dans la gamme de température [100-500K]. Elle montre une faible dépendance sur la concentration de dopage.

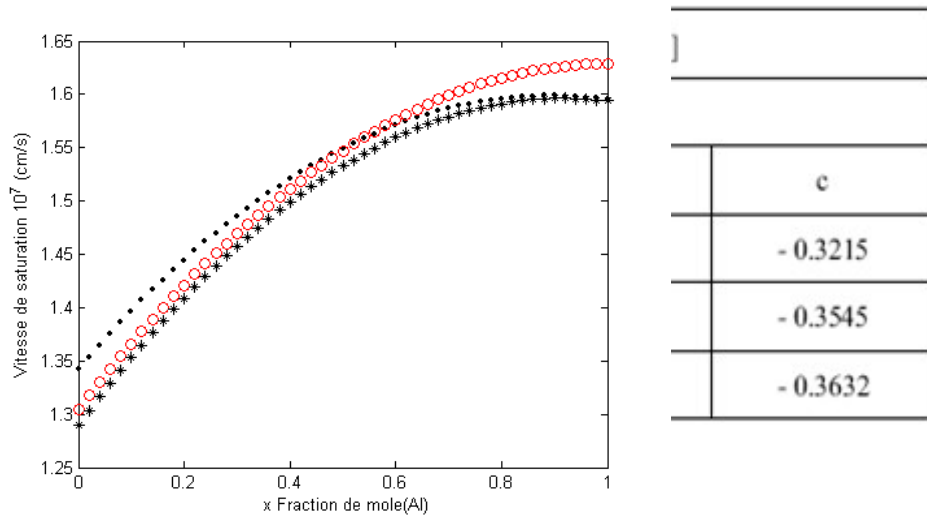


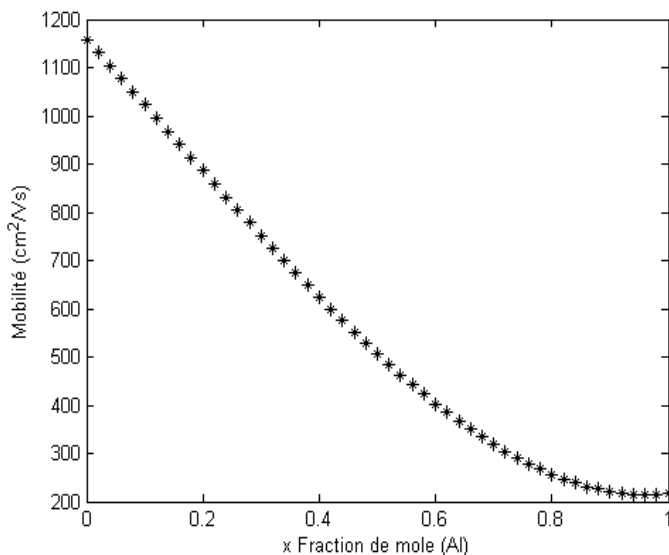
Figure I.4 : Vitesse de saturation des électrons dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de x

Tableau I.4 : Les valeurs des constantes a, b et c pour différentes concentrations du dopage.

I 2.2.3.3 Mobilité des électrons dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de x

A faible champ ; la courbe décrivant la mobilité des électrons dans l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, est approchée par l'équation (I.5) [35] où les constantes a, b, c et d dépendent de la température (voir tableau II.5) :

$$\mu(x) = a + b \times x + c \times x^2 + d \times x^3 \quad [34] \quad (I.5)$$



action de mole Al, la mobilité chute : plus grande dans la vallée centrale mente, la dispersion des phonons ns optiques polaires décroît.

Figure I.5 : Mobilité des électrons dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de mole Al.

$\mu (X) = a+bx+cx^2+dx^3$ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot \text{s}$]				
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$				
T	a	b	c	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 I. 5 : Les valeurs des constantes a, b, c et d pour différentes valeurs de température.

I.2.3. Propriétés thermiques

La dilatation thermique, la chaleur spécifique, la température de Debye et la conductivité thermique permettent de définir les propriétés thermiques du nitrure de gallium de structure wurtzite.

II.2.3.1. Dilatation thermique

La dilatation thermique est liée à la variation de densité d'un solide avec la température, les distances interatomiques se modifiant sous l'effet des vibrations. La dilatation thermique d'un semi-conducteur dépend de sa microstructure ; c'est à dire de sa stœchiométrie, de la présence de défauts étendus, de la concentration en porteurs libres ; pour obtenir des résultats cohérents, les mesures doivent être réalisées sur monocristaux [35,36].

La dilatation thermique a été mesurée en fonction de la température sur monocristaux.

Selon a, le coefficient de dilatation thermique est constant sur toute la gamme de température.

Selon c ; la composante principale parallèle à l'axe c , dépend de la température, et la dilatation thermique connaît une rupture de pente à 700K [35]. La valeur du coefficient de dilatation thermique est importante à connaître pour l'élaboration de dispositifs électroniques. En effet ; dans le cas de couches hétéroépitaxiées, si la dilatation thermique du substrat est différente de celle de la couche, il peut se créer des contraintes résiduelles induisant des fissures du substrat et de la couche épitaxiée [37]. Ceci intervient alors fortement sur l'efficacité du dispositif considéré.

Matériaux	GaN Maruska et al. [39]		Saphir 300K	6H-SiC 300K	3C-SiC 300K	ZnO 300K	GaAs 300K
	300-700K	700-900K					
$\alpha_a (10^{-6}K^{-1})$	5,59		7,5	4,2	2,7	2,9	6
$\alpha_c (10^{-6}K^{-1})$	3,17	7,75	8,5	4,7	2,7	4,75	6

Le tableau I.6 donne les résultats obtenus, comparés aux substrats les plus souvent utilisés lors de l'hétéroépitaxie de GaN. Bien que le carbure de silicium 6H-SiC soit le plus adapté en terme de compatibilité de la dilatation thermique aux températures de travail (autour de 300K), c'est le saphir qui est le plus souvent utilisé en raison de son coût bien moins élevé.

Tableau I.6 : Coefficients de dilatation thermique α , de GaN et divers substrats selon Krukowski et al. [36].

I.2.3.2 Chaleur spécifique

Le coefficient de chaleur spécifique permet de calculer la variation de température d'un système auquel on apporte une quantité connue de chaleur. Dans les semi-conducteurs, l'énergie apportée a pour effet une augmentation du nombre de phonons présents, les électrons des bandes de conduction et les trous des bandes de valence étant en général en nombre insuffisant pour jouer un rôle important par rapport aux phonons. La concentration en porteurs libres et la présence de défauts ponctuels ou étendus affectent la chaleur spécifique. La chaleur spécifique (à pression constante) a été mesurée en fonction de la température. Il en résulte l'équation suivante :

$$C_p(T) = 9,1 + 2,15 \times T \text{ (cal.)} \quad (I.6)$$

Il y a une forte déviation par rapport à la courbe prévue par la théorie de Debye dans laquelle la capacité calorifique suit la loi :

$$\text{avec } R = 8.3144 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (I.7)$$

la température de Debye. La différence observée doit être due à la forte concentration en électrons libre des échantillons (5.) [36].

I.2.3.3. Température de Debye

La température de Debye θ_D caractérise la valeur maximale des énergies des vibrations. Elle a été calculée par Polian et al. [39] à partir de la chaleur spécifique ou encore par Demidienko et al. [40] à partir des propriétés élastiques. Les valeurs obtenues sont respectivement de 700K et 650K. Ces valeurs sont cohérentes avec les calculs de Kim et al. [41], Christensen et al. [42], et Azuhaka et al. [43], qui prédisent entre 620 et 690K [38].

I.2.3.4. Conductivité thermique

La conductivité thermique κ est la propriété cinétique qui est déterminée par les contributions des degrés de liberté électronique, rotationnelle et vibrationnel. Dans les semiconducteurs, à cause des faibles densités d'électrons de conduction et de trous, la contribution principale au transport de chaleur vient des phonons. Dans un cristal pur, la diffusion des phonons est le processus limitant. Dans un cristal réel, la conductivité thermique est déterminée par les défauts ponctuels ainsi que les joints de grain dans les céramiques. De toutes les propriétés thermiques, la conductivité est la plus affectée par les défauts de structure.

La conductivité thermique a été mesurée sur différents types d'échantillons : couche mince sur substrat de saphir par la méthode MVPE (Sichel et al. [44]) et monocristaux de GaN (Porowski et al. [45]). Les valeurs de conductivité thermique κ obtenues sont respectivement 1.3W.et 1.7W.. La valeur obtenue sur couche mince est inférieure aux calculs théoriques de Slack, prédisant une valeur de 1.7W. du fait de la forte concentration en impuretés de l'échantillon () [36].

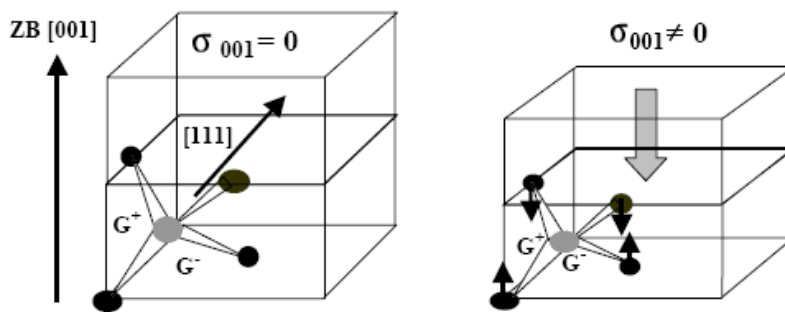
I.3. Polarisation piézoélectrique et spontanée dans les nitrures

Une des particularités des nitrures d'éléments III, est la présence dans les hétérostructures GaN/AlGaIn, d'une forte polarisation interne. Une signature de la présence d'une telle polarisation électrique est la modification des propriétés optiques de l'hétérostructure contenant des puits quantiques. L'action du champ électrique dans un puits quantique InGaIn dans GaN a été avancée par Hangleiter et al. [46] pour expliquer le décalage entre l'énergie de transition excitonique observée et celle attendue pour une concentration d'indium donnée.

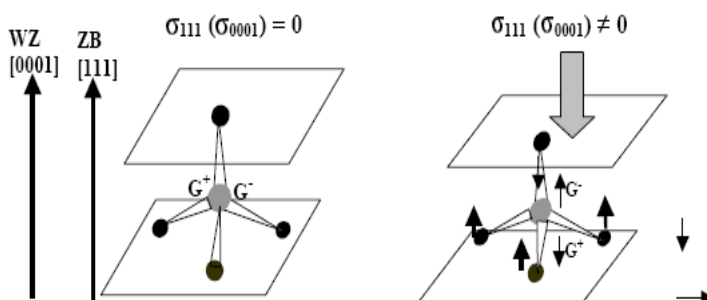
Cette polarisation va, bien sûr, modifier les propriétés électriques de l'hétérostructure : possibilité de création d'un gaz 2D aux interfaces GaN/AlGaN [47].

I.3.1. Polarisation piézoélectrique

La polarisation piézoélectrique trouve essentiellement son origine dans la symétrie du cristal. L'effet piézoélectrique peut se définir comme l'apparition d'une polarisation électrique dans une couche semi-conductrice lorsque celle-ci est soumise à une contrainte qui modifie la maille du cristal en brisant sa symétrie. L'effet inverse existe également dans certains matériaux, à savoir une modification du volume de maille cristalline lorsqu'on lui applique une polarisation électrique. De nombreux dispositifs permettant des déplacements à l'échelle du nanomètre fonctionnant sur ce principe sont commercialisés. Comme nous l'avons déjà mentionné, les nitrures peuvent cristalliser suivant deux phases cristallines. Ces deux phases : zinc-blende (cubique) et wurtzite (hexagonale) sont non centrosymétriques. Ceci induit l'existence de l'effet piézoélectrique. L'apparition du champ électrique peut être représentée par un modèle ionique simple faisant intervenir le déplacement, sous l'effet de la contrainte, des barycentres des charges positives et négatives à l'intérieur des tétraèdres formant la maille cristalline. Il apparaît alors à l'intérieur de chaque tétraèdre de la maille un dipôle élémentaire selon la direction de la contrainte comme on peut le voir dans la figure I.6.



Pas de dipôle élémentaire : déplacement relatif nul des barycentres $G^+ G^-$.



Présence d'un dipôle élémentaire $G^+ G^-$.

Figure I. 6 : Mise en évidence de l'effet de la contrainte, dans la phase zinc-blende suivant les directions (001) et (111) ainsi que dans la phase wurtzite suivant la direction (0001).

Aucune polarisation n'est engendrée dans la phase cubique pour une contrainte suivant (001). En revanche une contrainte suivant (0001) dans la phase hexagonale engendrera une polarisation piézoélectrique équivalente à une contrainte (111) dans la structure zinc-blende (Figure extraite de la thèse de J. Simon [48]).

Il est important de noter que les deux phases cristallines des nitrures vont se conduire différemment face à un état de contrainte.

Une contrainte suivant la direction de croissance (0001) dans la phase hexagonale va donner naissance à une polarisation d'origine piézoélectrique suivant cette direction car le déplacement relatif des barycentres des charges positives et négatives est non nul.

En ce qui concerne la phase cubique, le même phénomène est observé dans le cas où la couche est épitaxiée suivant une direction polaire comme (111). En revanche, une couche épitaxiée suivant (001) ne voit aucune polarisation apparaître avec une contrainte suivant cette direction. Effectivement, le déplacement relatif des barycentres des deux types de charges est nul.

La valeur de la polarisation d'origine piézoélectrique peut être quantifiée à partir de la valeur de la contrainte présente dans la couche. On montre que la polarisation peut s'écrire sous la forme :

$$(I.8)$$

où est la polarisation piézoélectrique dans la direction i , l est le tenseur des contraintes dans la couche et est le tenseur d'ordre 3 représentant les coefficients piézoélectriques propres au matériau. Ces différents tenseurs possèdent plusieurs éléments identiques ou nuls pour des raisons de symétrie dans la maille cristalline. Après simplification, seule subsiste une composante piézoélectrique suivant l'axe de croissance z pour la phase hexagonale. Cette composante s'écrit :

$$(I.9)$$

Le tenseur de contraintes peut être exprimé en fonction des déformations dans la couche hexagonale grâce aux coefficients élastiques du matériau de la manière suivante :

$$(I.10)$$

Où est la déformation dans le plan, avec a_0 le paramètre de la maille non contrainte et a celui de la couche en contrainte. Dans la littérature, de nombreuses valeurs très dispersées de coefficients piézoélectriques sont rapportées, nous citerons simplement les références suivantes [49], [50], [51]. Nous concluons sur ce sujet en signalant que des champs d'origine piézoélectrique peuvent atteindre des valeurs aussi élevées que 10 MV/cm dans les nitrures.

I.3.2. Polarisation spontanée

En l'absence de toute contrainte dans une couche de nitrure wurtzite, celle-ci peut cependant présenter une polarisation macroscopique non nulle. La structure wurtzite est la structure de plus haute symétrie permettant ce phénomène [49]. Cette polarisation spontanée s'explique de la même façon que la polarisation piézoélectrique, c'est-à-dire par une non superposition des barycentres des charges positives avec celui des charges négatives. Ce décalage entre les deux barycentres des charges a deux origines :

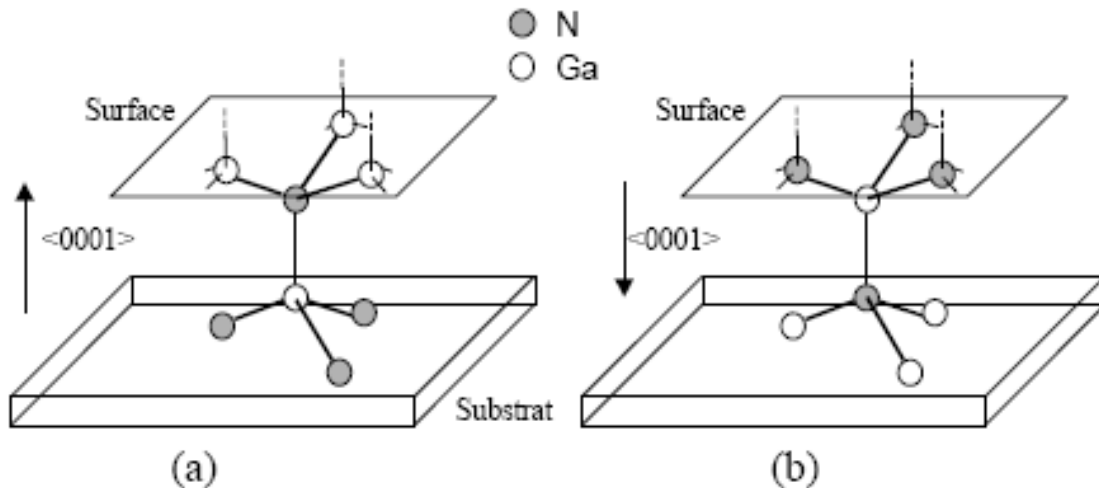
. La première est la non idéalité de la structure wurzite, plus précisément l'irrégularité des tétraèdres formant le cristal. Les distances entre les atomes à fort caractère ionique varient suivant l'axe de croissance, chaque tétraèdre possèdera donc un dipôle élémentaire. Ces dipôles élémentaires s'ajoutent pour donner dans la structure, une polarisation spontanée macroscopique dirigée suivant l'axe de croissance du matériau [0001].

. La deuxième est une raison de rupture de symétrie dans le cristal à partir du troisième voisin. Effectivement ; le cristal n'est plus centro-symétrique à partir du troisième voisin, ce qui engendre la création d'un dipôle électrique suivant la direction [0001] dans la phase hexagonale.

I.3.3. Polarisation résultante

D'après Bernardini et al. [49], la contribution de la polarisation spontanée est comparable à celle de la polarisation piézoélectrique dans les nitrures, et ne doit donc pas être négligée. La polarisation totale dans la couche de nitrure en phase hexagonale sera alors la résultante de la somme des deux types de polarisations : piézoélectrique et spontanée, elle s'écrit donc :

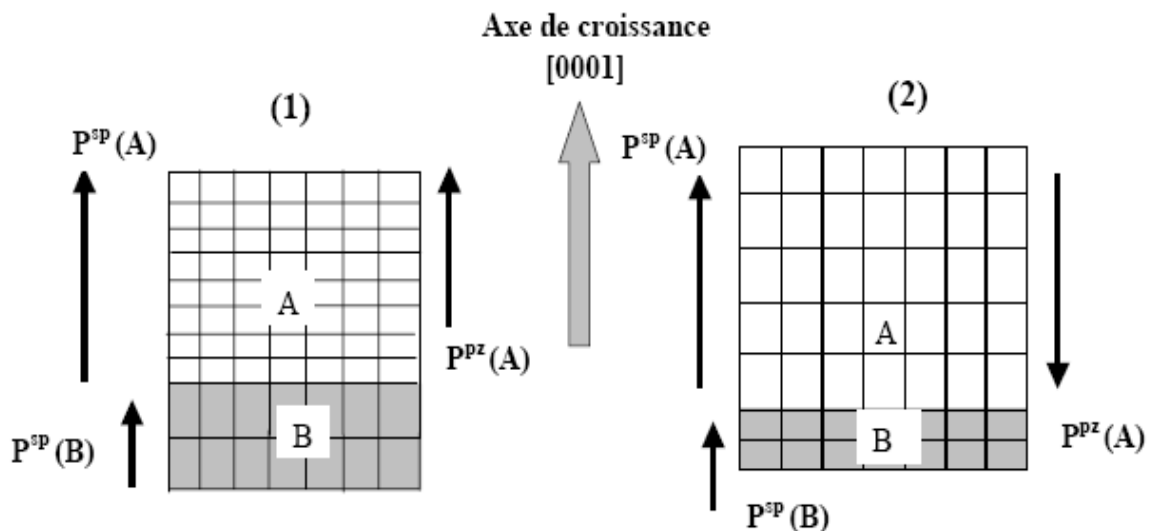
$$(I.11)$$



Dans les nitrures en phase hexagonale, une orientation appelée polarité de la couche est importante : il s'agit du sens de la liaison Ga-N suivant la direction $[0001]$ (voir Figure I.7).

Figure I.7 : Polarité des couches de GaN hexagonales. (a) : polarité gallium (b) polarité azote.

Dans les nitrures de polarité gallium, la polarisation spontanée est orientée suivant la direction de croissance dans le même sens que celle-ci. Pour ce qui est de la polarisation piézoélectrique, elle aussi orientée suivant l'axe de croissance. En revanche son sens dépend du type de contrainte présent dans la couche.



Les différentes possibilités sont représentées dans la figure I. 8

Figure I. 8 : Orientation des polarisations spontanée et piézoélectrique pour les nitrures de polarité gallium suivant la contrainte : (1) la couche A est en tension sur la couche B, (2) la couche A est en compression sur la couche.

I.4. Substrats et méthodes de croissance

Les premières tentatives pour obtenir le composé GaN remontent à plus de 60 ans [52]. La technique utilisée consistait à faire circuler de l'ammoniac au dessus du gallium chaud. Les premiers résultats ne furent pas très convaincants. Les premiers films épais de GaN sur saphir ne virent le jour qu'au début des années 70 [53] : ils furent obtenus par épitaxie en phase vapeur aux hydrures. Cette technique consiste à faire réagir le gallium présent dans un gaz porteur HCl avec de l'ammoniac, elle permet d'atteindre des vitesses de croissance relativement élevées : 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Les méthodes de croissance se sont ensuite 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.

I.4.1. Choix d'un substrat pour les nitrures

Le choix d'un substrat est un des paramètres essentiels à la réalisation de bonnes couches cristallines. Le cas idéal serait de déposer GaN sur un substrat GaN massif présentant une bonne qualité structurale (homo-épitaxie). Malgré les récents progrès réalisés dans le domaine de la croissance de GaN massif par HVPE (cristaux de 3×4 [54]) ou par croissance à haute pression [54]. Ces techniques ne fournissent pas encore de substrats commercialisables. Notons que depuis un an, une société française commercialise des substrats GaN de 2' de diamètre et de 10 μm d'épais présentant une très faible densité de dislocations ($5 \times$). Ces couches sont obtenues par EPVOM en utilisant la technique de recroissance latérale (ELOG). Cette technique consiste, à partir d'une couche de GaN présentant une densité de dislocation classique, à déposer sur l'échantillon une couche de SiO_2 . Cette couche est ensuite gravée par photolithographie pour former des bandes alignées suivant les axes cristallins de GaN. La croissance de GaN est ensuite reprise, le coefficient de collage étant nul sur SiO_2 , la croissance s'opère uniquement au niveau des ouvertures puis de façon latérale sur SiO_2 . Ainsi une partie des dislocations est bloquée sous le SiO_2 . Malgré ces résultats prometteurs, la majeure partie des croissances actuelles de nitrures passe encore par une hétéro-épitaxie.

Dans ce cas, les paramètres structuraux et thermiques du substrat doivent se rapprocher le plus possible de ceux de la couche à épitaxie. Le problème est qu'il n'existe pas de substrat en accord de maille avec GaN dans aucune des deux phases cristallines. Ceci va engendrer des problèmes de contraintes dans les couches et donc de formation de défauts structuraux.

Le tableau I. 7 représente les paramètres physiques des substrats les plus couramment employés dans la croissance des nitrures en phase hexagonale et cubique. On remarquera que certains substrats tels que le Si et le GaAs peuvent être utilisés pour la croissance des deux polytypes. Le choix entre l'une ou l'autre des deux phases sera déterminé par les conditions de croissance.

I.4.1.1. Substrats pour GaN wurtzite

La grande majorité des couches de GaN ainsi que des dispositifs en phase hexagonale sont épitaxiés sur saphir. Le saphir présente avec GaN un fort désaccord de maille d'environ 30 %, cependant pour des raisons de symétrie cristalline lors de la croissance, la maille de GaN tourne de 30° par rapport à celle du saphir. Le désaccord de maille réel se trouve ainsi diminué de moitié, ce qui reste encore assez élevé. Malgré cela, le saphir présente de nombreux avantages tels que son coût relativement faible, sa grande stabilité en température et sa transparence dans le visible : chose très appréciée pour la réalisation de dispositifs luminescents. Il présente toutefois les désavantages d'être un isolant électrique et d'être mauvais conducteur thermique.

Substrat et sa structure cristalline	Phase cristalline de GaN épitaxiable	Paramètres de maille Å du substrat	Coefficients de dilatation thermique $\Delta a/a, \Delta c/c$ ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
Saphir (Al_2O_3) hexagonal	hexagonale	$a=4.7589, c=12.991$	$a:7.3 ; c:8.5$
6H SiC hexagonal	hexagonale	$a=3.0806, c=15.1173$	$a:4.46 ; c:4.16$
ZnO hexagonal	hexagonale	$a=3.252, c=5.213$	$a:2.9 ; c:4.75$
AlN (couche tampon)	hexagonale	$a=3.112, c=4.982$	$a:4.2 ; c:5.3$
Si (001) cubique	Hexagonale et cubique	$a=5.4301$	$a :3.59$
GaAs cubique	Hexagonale et cubique	$a=5.652$	$a :6$
3C SiC cubique	cubique	$a=4.3596$	$a :3.9$
MgO cubique	cubique	$a=4.216$	$a :10.5$

Tableau I.7 : Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique des substrats les plus couramment utilisés pour la croissance de GaN dans les deux phases cristallines [56].

I.4.1.2. Substrats pour GaN zinc-blende

En ce qui concerne la phase cubique, on retrouve comme candidats potentiels GaAs et le silicium. Le premier est le substrat le plus couramment utilisé malgré un désaccord de maille avec GaN d'environ 20 %. Une autre alternative s'est dessinée avec le 3C-SiC qui présente les paramètres de maille les plus proches de ceux de GaN (3.5 % d'écart). Le problème est la non disponibilité de ce matériau sous forme de couche massive. Une autre approche a été envisagée pour résoudre ce problème, à savoir le développement de pseudo-substrats 3C-SiC déposés sur substrat Si [56]. Ceci permet de diminuer le coût de production des substrats, d'intégrer les couches de nitrures à la technologie silicium tout en conservant l'intérêt du 3C-SiC.

I.5. Généralités sur le dopage des nitrures

I.5.1. Choix des dopants

Pour le dopage des semi-conducteurs III-V, on utilise généralement des éléments du groupe II en substitution des atomes III, qui agissent alors comme des accepteurs ; et des éléments du groupe VI en substitution des atomes V qui agissent comme des donneurs. Les éléments du groupe IV, connus par leur comportement amphotère, peuvent soit se substituer aux atomes du sous-réseau III et agir comme des donneurs, soit se substituer aux atomes du sous-réseau V et agir comme des accepteurs. La figure I.9 illustre le cas idéal d'incorporation des atomes dopants du groupe II et du groupe IV utilisés dans les nitrures d'éléments III.

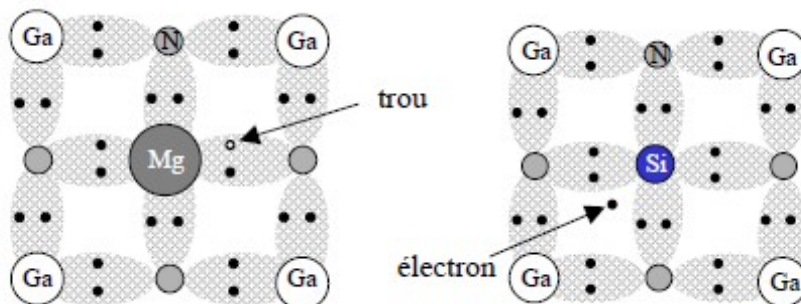


Figure I.9 : Position des dopants dans le réseau cristallin du GaN (a) Mg accepteur, (b) Si donneur.

I.5.1.1. Critères de choix des éléments chimiques utilisés pour le dopage des nitrures.

La performance des dopants substitutionnels et par conséquent l'efficacité du dopage, dépend fondamentalement de trois facteurs :

- leur solubilité qui dépend de leur énergie de formation,
- leur stabilité vis-à-vis de l'auto-compensation (selon le site d'incorporation),
- leur activation électrique qui dépend de la profondeur du niveau introduit.

Ces paramètres déterminent le niveau de dopage obtenu. La relation I.12 exprime la concentration de dopants incorporés D , en fonction de l'énergie de formation E_f , et de la température de croissance T [58-59-60] :

$$(I.12)$$

Où $N_{\text{sit}} = 8.66 \times 10^{23}$ est le nombre de sites disponibles à l'incorporation dans le GaN en phase cubique, et k_B est la constante de Boltzmann.

L'incorporation d'un dopant substitutionnel dans le réseau cristallin nécessite le remplacement d'un atome de la matrice par un atome dopant. Ainsi ; dans le cas du remplacement de l'azote, l'énergie de formation est définie par [58-60] :

$$(I.13)$$

Où $E_{\text{tot}}(\text{GaN: } D)$ est l'énergie totale pour l'impureté D en site N , μ_D et μ_N sont les potentiels chimiques du dopant et de l'azote, q est l'état de charge du dopant, et E_F le niveau de Fermi.

L'équation I.13 indique une faible incorporation pour les dopants ayant une haute énergie de formation et inversement une haute incorporation pour ceux ayant une faible énergie de formation. Par ailleurs ; plus la température de croissance est élevée, plus l'incorporation des dopants est importante.

La symétrie de la structure cristalline du matériau ne semble pas influencer l'incorporation des dopants substitutionnels. En effet, Neugebauer et coll. [61] ainsi que Bernardini et coll. [58] ont trouvé dans leurs calculs peu de différence entre l'énergie de formation des dopants selon la phase hexagonale ou la phase cubique.

Dopant Substitutionnel	Energie de formation E_f (eV) selon les conditions de croissance :	
	Riche-Ga	Riche-N
Be_{Ga}	2.29	2.83
Mg_{Ga}	1.0	0.6
Zn_{Ga}	2.4	0.5
C_{Ga}	6.5	4.6
C_{N}	2.6	4.5
O_{N}	-2.6	-0.7
Si_{Ga}	-0.02	-----

Le tableau II.8 liste les énergies de formation des différents dopants envisagés pour le dopage des couches de GaN.

Tableau I.8 : Energies de formation des dopants incorporés en sites substitutionnels dans le GaN [58-59-62-63-64].

Parmi les dopants possibles pour le dopage p du GaN (Be, Mg, Zn, C), on peut noter d'après le tableau I.8 que le Be, le Mg et le Zn possèdent l'énergie de formation la plus faible. Cette énergie de formation est plus faible pour une croissance dans des conditions riche-N pour le cas du Zn et du Mg. Concernant l'incorporation du C, celui-ci tendra à s'incorporer en site N du fait de sa plus faible énergie de formation quand il se place en site N qu'en site Ga. Ceci implique alors qu'il va agir plutôt comme un donneur. En effet, Birkle et coll. [65] ont montré que le dopage des films de GaN hexagonal dopés au C ont donné une conductivité de type n pour une concentration de C comprise entre et ce qui confirme les calculs théoriques. Quant aux atomes envisagés pour le dopage n des films de GaN, le Si est le dopant couramment utilisé [67-66]. Sa très basse énergie de formation le rend très soluble dans le GaN (voir tableau I.8). On peut aussi noter que l'oxygène a une forte solubilité dans GaN : son incorporation contrôlée ferait de cette impureté un donneur potentiel dans GaN.

I.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé les principales propriétés des nitrures binaires GaN et AlN dans les deux types de structures hexagonale et cubique ; puis nous avons présenté la mobilité et vitesse de saturation pour les composées ternaires AlGaN.