



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID. TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES**

Unité de Recherche "Matériaux et Energies Renouvelables"

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Energétique et Matériaux

Thème

ELABORATION DU NITRURE DE GALLIUM ; ETUDE DE SES PROPRIETES ET APPLICATIONS

Soutenu par : Monsieur Abdelkader HAMDOUNE

Le 21 Juin 2006 devant la commission d'examen composée de :

Président :

Mr. B. BENYOUCEF

Professeur à l'université Aboubekr BELKAID. Tlemcen

Directeur de thèse :

Mr. N.E. CHABANE SARI

Professeur à l'université Aboubekr BELKAID. Tlemcen

Examineurs :

Mr. A. KADOUN

Professeur à l'université Djilali LIABES. Sidi Bel-Abbes

Mme. Z. BENAMARA

Professeur à l'université Djilali LIABES. Sidi Bel-Abbes

Mr. G. MERAD

Professeur à l'université Aboubekr BELKAID. Tlemcen

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

HISTORIQUE DU NITRURE DE GALLIUM

CHAPITRE I

SEMI-CONDUCTEURS III-V ET NITRURE DE GALLIUM

CHAPITRE II

ELABORATION DU GaN

CHAPITRE III

LUMINESCENCE ET DIODES

CHAPITRE IV

THEORIE DU TRANSPORT ELECTRIQUE DANS GaN

CHAPITRE V

CALCUL DU TRANSPORT ELECTRIQUE PAR LA METHODE DE MONTE CARLO

**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION GENERALE

Les diodes émettrices de lumière à base de semi-conducteurs constituent un potentiel considérable pour remplacer les sources lumineuses classiques. Elles présentent le double avantage d'un fort rendement de luminescence et d'une grande durée de vie, ce qui permet de réduire les coûts de fonctionnement et d'entretien des sources lumineuses. Les diodes à base de semi-conducteurs III-V, émettant dans la gamme infrarouge et dans la gamme visible allant du rouge au vert, sont maîtrisées et largement exploitées dans les domaines industriels. En revanche ; l'élaboration de structures permettant d'émettre dans des longueurs d'onde plus courtes, afin de couvrir la gamme optique bleue et ultraviolette, est moins avancée à cause des difficultés à élaborer et à doper les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite.

Cependant ; l'enjeu du développement des émetteurs bleus à base des semi-conducteurs est considérable, puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les semi-conducteurs peuvent alors trouver des applications dans les affichages en couleur sur écrans plats. Par ailleurs ; le développement de lasers bleus et ultraviolets, permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lectures capables de lire des données stockées en grande densité (environ quatre fois plus importante que les densités lues par les lasers infrarouges actuels).

Le fort intérêt scientifique et commercial de ces dernières années, envers les nitrures de l'élément III, résulte d'une recherche fondamentale qui a débuté dans les années 60 aux USA et en 1996 en France ; et qui est en pleine extension à l'heure actuelle.

Pour l'obtention de la couleur bleue ; on a utilisé les semi-conducteurs II-VI tels que les alliages à base du sélénium de zinc (ZnSe), des dispositifs à base de silicium (Si), à base de l'arséniure de gallium (GaAs) et leurs alliages, et le carbure de silicium (SiC).

Les composants fabriqués à base de ZnSe étaient capables d'opérer seulement dans le vert et des franges des longueurs d'onde du bleu ; en plus, ils avaient de fortes densités de dislocations, et donc ils avaient une faible durée de vie.

Les diodes à base de SiC, apparues entre 1991 et 1994, avaient une faible luminosité à cause de leurs bandes interdites indirectes.

Les dispositifs à base de Si, de GaAs et de leurs alliages étaient limités en température et en puissance, surtout en courtes longueurs d'onde [1].

La première diode électroluminescente (LED) bleue, à base de nitrure de gallium (GaN), a été

rapportée en 1971. Ce fût le point de départ dans l'investigation du GaN qui devint le maître incontesté de la couleur bleue.

GaN admet une bande interdite large et directe, une grande stabilité chimique et thermique, de très bonnes propriétés mécaniques, et des propriétés physiques très intéressantes pour opérer en haute température, haute puissance et haute fréquence. Il est très prometteur pour des applications en microélectronique et en optoélectronique. Allié éventuellement avec d'autres composés III-V ; il permet de réaliser divers dispositifs pour un très vaste domaine d'applications, parmi lesquelles :

- Les sources de lumière : pour les photosynthèses accélérées, dans le diagnostic et le traitement en médecine.
- Les LED de couleur ou blanches : pour la signalisation, la publicité, l'affichage couleur ou l'éclairage ; avec une durée de vie estimée à 15000 heures et une consommation n'excédant pas 20% de la puissance consommée par les lampes existantes, pour le même flux lumineux.
- Les diodes laser (LD) bleues ou violettes pour l'impression (laser) ou le stockage optique de données (CD et DVD). De l'infrarouge au bleu ; la densité de stockage optique sera multipliée par quatre, car elle est inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde.
- Les détecteurs UV "solar blind" pour l'identification ou le guidage des missiles, pour la détection des incendies, ou pour des dosimètres UV personnels.
- Les transistors haute température, haute fréquence et haute puissance pour les radars ou la communication.

Seules certaines de ces applications sont commercialisées (en particulier les LED depuis 1995 et très récemment les LD) en raison, principalement, du manque de substrats adaptés à l'épitaxie des couches qui forment ces dispositifs.

Dans notre thèse, nous allons étudier les propriétés électriques et optiques du nitrure de gallium sous ses deux phases cubique et hexagonale. Nous commençons d'abord par donner son historique. Dans le premier chapitre ; nous abordons les semi-conducteurs III-V en examinant leurs structures cristallines, leurs structures de bande et leurs principaux phénomènes internes. Nous présentons les avantages du nitrure de gallium, ses différents paramètres et propriétés. Nous abordons aussi les deux autres nitrures, notamment le nitrure d'indium (InN) et le nitrure d'aluminium (AlN) ainsi que leurs alliages AlGaN et InGaN,

pour le grand intérêt qu'ils présentent. Le deuxième chapitre porte sur la croissance de GaN et les substrats utilisés, les défauts intrinsèques, les dopages et les origines de luminescences jaune et bleue. Dans le troisième chapitre ; nous étudions théoriquement les différents processus de recombinaisons, la luminescence de GaN et sa dépendance sur les conditions de croissance. Nous y traitons aussi l'effet Stark, l'élaboration des différentes diodes électroluminescentes et des diodes laser ainsi que leurs performances et leurs domaines d'application. Au quatrième chapitre ; nous étudions théoriquement le transport électrique du nitru de gallium : les différentes interactions qui existent, la mobilité et la vitesse des porteurs libres. Au cinquième chapitre ; nous expliquons la méthode de simulation de Monte Carlo, et nous l'appliquons pour calculer le transport électrique dans GaN sous ses deux formes : notamment l'énergie, la mobilité et la vitesse de dérive des électrons dans le régime permanent, en fonction du champ électrique appliqué, de la concentration résiduelle et de la température ; comme nous calculons aussi la vitesse des électrons en fonction du temps et de la distance dans le régime transitoire. Nous validons nos travaux en les comparant avec quelques résultats déjà publiés ; nous les trouvons en bon accord. Enfin ; nous terminons notre thèse par une conclusion générale et des perspectives.

HISTORIQUE DU NITRURE DE GALLIUM

Les longueurs d'ondes du bleu et de l'ultraviolet constituent une région importante du spectre électromagnétique, où les efforts de développer la technologie des dispositifs semi-conducteurs ont été longtemps sans grand succès. Il y'a quelques années encore, les dispositifs optiques semi-conducteurs opéraient seulement dans les longueurs d'onde allant de l'infrarouge au vert. On cherchait à étendre cette rangée aux longueurs d'onde du bleu et de l'ultraviolet. Les composants semi-conducteurs peuvent alors émettre et détecter les trois couleurs fondamentales du spectre visible, à savoir : le rouge, le vert et le bleu ; ceci admet un impact majeur sur les applications de la graphique et de l'imagerie. La deuxième bande, également importante en technologie, est celle de l'ultraviolet qui est située dans la gamme 240-280nm (4.75eV), où l'absorption par l'ozone rend l'atmosphère de la terre presque obscure. Les communications dans cette bande pourraient être en sécurité de la terre, quoi que vulnérables à la surveillance des satellites. Protégés de la radiation du soleil ; les détecteurs de l'étalage de l'imagerie, opérant dans cette bande, pourraient donner une surveillance extrêmement sensible aux objets venant de l'extérieur de l'atmosphère, sur la face noire de la terre [2-3].

Beaucoup d'efforts ont été accomplis pour élaborer et caractériser les trois nitrures : de gallium (GaN), d'aluminium (AlN) et d'indium (InN), dans les années 1960 et 1970 ; cependant, les chercheurs n'ont pas pu élaborer un matériau de bonne qualité à cause d'importantes concentrations résiduelles en porteurs, de type n, obtenues.

Les premières investigations des nitrures III-N, ont été faites sur de petits cristaux ou des échantillons de poudre. La première synthèse de GaN est celle de Johnson et al. en 1928. Il a décrit la conversion du gallium (Ga) sous forme de métal en nitrure de gallium (GaN) dans un cours d'ammoniac (NH₃), selon la réaction :



- Les premiers cristaux étaient produits en 1932, à haute température (1173-1273K) soit (900-1000°C) [1].
- Tiede et al. ont synthétisé AlN à partir de l'aluminium (Al) métallique.
- Par la même technique ; Juza et hahn ont obtenu InN à partir de InF₆(NH₄)₃.

Presque tous les échantillons en poudre de GaN et AlN étaient synthétisés en plaçant un matériau convenable dans un four, sous un flux d'ammoniac. Plusieurs techniques de croissance épitaxiale, utilisées dans l'élaboration des III-N, ont évolué de cette approche.

En 1969 ; GaN a été produit, pour la première fois, par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (EPVH) (de l'anglais : hybride vapor phase epitaxy HVPE), c'était une percée dans la recherche. Le substrat utilisé était le saphir et les échantillons possédaient de grandes concentrations résiduelles en porteurs ($n = 1-5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) [4].

Ainsi ; plusieurs chercheurs ont pu développer de petits monocristaux par cette méthode. Ceux de GaN ont été développés en chauffant GaN dans un courant de NH_3 .

- Dingle et al. ont rapporté la première émission stimulée dans GaN développé de cette manière.
- Edwards et al. ainsi que Cox et al., ont obtenu des cristaux de AlN par frittage de la poudre de AlN compactée, dans un courant d'azote.
- Kawake et al. ainsi que Horinchi et al., ont développé des monocristaux de AlN par la sublimation de la poudre pressée de AlN.

Dans les premières investigations des III-N, la pulvérisation avec des réactifs était l'une des techniques les plus utilisées pour la croissance de films minces. Le matériau obtenu était poly-cristallin ou encore amorphe ; et malgré cela, d'importants travaux ont été accomplis par cette technique relativement peu coûteuse et simple.

La meilleure qualité de InN rapportée jusqu'ici est celle de Tansley et Foley qui ont utilisé la pulvérisation sous radiofréquence (RF).

Plus communément ; on utilise des ions d'argon (Ar^+) pour pulvériser Ga, Al ou In sur un matériau substrat, en présence d'un plasma d'azote.

Plusieurs auteurs ont étudié les techniques de croissance sous haute pression pour élaborer GaN, dans l'espoir d'obtenir une meilleure incorporation d'azote. Ga sous forme de métal (ou bien la poudre de GaN sublimée à haute température sous une grande pression de N_2 ou NH_3 (0.1-10kbar)), est transporté à la zone de réaction où la déposition a lieu. Mais aucun matériau développé de cette manière n'a été d'une qualité particulièrement haute.

La technique de croissance épitaxiale de GaN la plus réussie, dans les premières investigations des nitrures III-N, était la méthode CVD de transport en phase vapeur, utilisée pour la première fois par Maruska et Tietjen. Ils envoyaient un flux de vapeur HCl sur Ga métallique qui réagissait en aval avec NH_3 , sur le substrat. En utilisant la spectroscopie de masse ; Ban a montré que la réaction chimique appropriée, contrôlant la croissance, était :



Les premiers films minces de GaN monocristallin étaient réalisés par cette méthode. Le taux de croissance était élevé ($0.5\mu\text{m}/\text{min}$), permettant la croissance de films épais, dont les propriétés étaient moins influencées par les désaccords thermiques et de réseau entre GaN et le substrat. Cependant ; GaN élaboré par cette technique avait une très grande concentration résiduelle en porteurs de type n, de l'ordre de 10^{19}cm^{-3} .

La deuxième grande découverte était en 1986 : on a trouvé que le dépôt à basse température d'une couche tampon de AlN [5], apportait de nettes améliorations dans les propriétés électriques et optiques de la couche active de GaN. Plus tard, on a trouvé qu'une couche tampon de GaN apportait les mêmes résultats [6].

D'autres découvertes ont été faites entre 1989 et 1992 :

- En 1989 ; on a pu obtenir GaN de type p, par irradiation à basse énergie par faisceau électronique (Low Energy Electron Beam Irradiation LEEBI), en utilisant le magnésium (Mg) comme dopant.
- En 1992 ; on a obtenu GaN par recuit à haute température, dans une atmosphère d'hydrogène [7].

Maruska et al. ont montré, plus tard, que l'incorporation des dopants Zn et Mg pourrait être accomplie par évaporation simultanée de la source du dopant, dans un flux de HCl. Plusieurs auteurs ont depuis, utilisé la technique de Maruska et Tietjen pour la croissance de GaN, et deux groupes au moins l'ont utilisée pour élaborer AlN de haute qualité.

Plusieurs variantes de cette approche ont été utilisées :

On a utilisé GaCl gazeux, GaCl_3 , $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, GaCl_2NH_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , InCl_3 et GaBr_3 comme réactifs pour NH_3 .

- Pastrnak et al. ont fait réagir N_2 avec GaCl_3 , AlCl_3 et InCl_3 , dans leur processus CVD.
- Dryburgh a développé AlN à partir de AlSe et N_2 .
- En introduisant PH_3 , Igarashi et al. ont réussi l'incorporation d'un grand pourcentage de P dans GaN.

L'épitaxie par jet moléculaire avec réactifs (RMBE) était aussi une approche courante pour la croissance des nitrures. Les chercheurs ont espéré que RMBE permettrait la croissance à températures plus petites que celles exigées par CVD ; ceci pourrait augmenter l'incorporation des espèces d'azote, réduisant ainsi la concentration résiduelle de type n et permettant aussi la croissance des hétérostructures de nitrures abruptes du point de vue atomes. Dans cette méthode ; un faisceau de Al ou Ga réagit avec NH_3 , sur le substrat. Cependant, RMBE était incapable de produire un matériau de bonne qualité, pour des

températures du substrat vers les 873K (600°C). Ceci est probablement dû au faible taux de réaction entre NH_3 et le métal du groupe III. A températures plus élevées du substrat, RMBE produisait un matériau de meilleure qualité, mais de telles températures de croissance anéantissent les avantages éventuels de cette technique sur la CVD.

La grande concentration en électrons dans GaN a été attribuée, au début, au manque de gallium ; et puis au manque d'azote, ce qui est plus plausible. On cherchait à améliorer les méthodes de croissance, dans le but d'incorporer plus d'azote ; pour ce, on a substitué l'ammoniac par l'hydrazine qui est plus réactive.

Andrews et Littlejohn ont utilisé, comme source, le composé $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_3$ qui possède déjà une liaison Ga-N.

Dans les deux techniques de croissance MBE et CVD ; la méthode la plus courante pour augmenter la réactivité de l'azote, a toujours été l'excitation par plasma d'azote.

- Dans l'approche MBE ; les résultats de croissance (réaction entre l'azote actif par plasma et un flux du métal III) étaient satisfaisants.
 - Powell et al. ont utilisé des ions d'azote provenant d'une source d'ions dite de "Kaufman" et du gallium élémentaire, pour développer GaN de bonne qualité.
 - Matsubara et Takagi ont développé GaN à partir des groupes de Ga et de N_2 .
 - Gotoh a fait réagir Ga avec NH_3 , en utilisant N_2 ionisé comme catalyseur.
- Dans l'approche CVD, plusieurs variantes ont été essayées dans un plasma. Les chercheurs ont fait réagir le triméthyl-gallium (TMG) et GaCl, dans un plasma de NH_3 .
 - Sheng et al. ont fait réagir le triméthyl-aluminium (TMA) et NH_3 dans un plasma d'hydrogène, pour obtenir AlN.
 - Wakahara et al. ont développé InN, en faisant réagir le triméthyl-indium (TMI) avec N_2 actif par micro-onde.
 - Erwin et al. ont utilisé l'azote pour transporter Ga (métal) à la zone de réaction où il réagit avec l'azote actif.

Contrairement au cas de la MBE ; l'excitation des espèces d'azote par plasma, n'a pas été prouvée nécessaire dans la croissance CVD. Beaucoup de matériaux sont développés aujourd'hui par MOCVD, en faisant réagir TMG, TMA et TMI avec NH_3 , à température du substrat vers 1273K (1000°C) ; et quelques augmentations de la température ont été suggérées.

- Fujiéda et al. ont constaté qu'une plus petite quantité de N_2H_4 suffisait pour obtenir le même taux de croissance que NH_3 , par la MBE. Par contre ; le taux de croissance par la CVD était limité par la décomposition du TMG, ce qui diminue les avantages de N_2H_4 .
- Dupuie et Gulari ont remarqué que la présence d'un filament chaud près du substrat augmentait le taux de croissance du AlN développé avec TMA et NH_3 , d'un facteur égal à deux. Cependant ; l'utilisation d'un filament chauffé rapidement, favoriserait une contamination résiduelle attribuée à l'oxygène [8].

GaN est de loin le composé le plus étudié des nitrures III-N, encore plus que tous les autres semi-conducteurs III-V les plus connus. Les grandes concentrations en porteurs de type n, le manque d'un matériau substrat approprié, les difficultés de le traiter et de le doper type p, ont beaucoup ralenti les progrès, mais n'ont pas découragé les chercheurs dans son investigation. On trouve beaucoup de désaccords dans la littérature, et parfois même des controverses sur ses propriétés physiques et optiques. Ceci est dû aux différences de qualités des échantillons étudiés, et aussi aux méthodes de calcul ou de mesures.

La première diode électroluminescente bleue à base de GaN a été rapportée en 1971 par Pankove et al. Elle n'était pas une jonction p-n, mais une LED (MIS) « Métal-Isolant-Semiconducteur », car on ne pouvait pas encore doper GaN de type p. Le développement était limité à cause de la mauvaise qualité cristalline des couches.

Ce n'est qu'en 1993 qu'on a pu améliorer la qualité du matériau et le doper p. Nakamura réalisa alors une LED bleue de forte luminosité, à base de GaInN, qui a été commercialisée en 1996 par la société japonaise NICHIA ; et qui d'ailleurs, mettra au point le premier laser nitrure.

Des diodes électroluminescentes bleues, vertes et ambrées ont été commercialisées en 1997 ; puis récemment, des diodes laser. Un nouvel horizon venait de s'ouvrir ; dans l'espoir d'obtenir toute la gamme du spectre visible, et celle de l'ultraviolet.

CHAPITRE I : SEMI-CONDUCTEURS III-V ET NITRURE DE GALLIUM

I.1 Introduction

Nous commençons par présenter les composés III-V, d'une manière générale, avec leurs structures cristallines et zones de Brillouin. Nous expliquons aussi le phénomène de saturation de la vitesse des porteurs libres et le phénomène d'ionisation par impact. Après ; nous présentons les avantages du nitrure de gallium sur les autres semi-conducteurs III-V. Puis ; nous donnons ses principales propriétés physico-chimiques : propriétés mécaniques, thermiques, chimiques, structurales, optiques et électroniques. Ensuite, les applications en optoélectronique comme les LED, les LD ou encore les détecteurs UV seront abordées.

I.2 Présentation des composés III-V

Apparus dans les années 1950, les semi-conducteurs III-V sont constitués d'éléments des colonnes III et V. Les énergies de leurs bandes interdites sont inférieures à $100k_B T$. Ils ont prouvé leur importance dans tous les domaines de l'électronique et l'optoélectronique où ils trouvent un champ d'application très vaste. L'intérêt pratique de ces matériaux est renforcé par la possibilité de fabriquer des alliages ternaires et quaternaires par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne ; ainsi, on peut obtenir une grande variété de compositions permettant de faire varier leurs propriétés électriques et optiques. Les principaux éléments III, IV et V qui forment les semi-conducteurs, sont donnés au tableau I.1.

Dans une même colonne ; quand la masse atomique augmente (du haut vers le bas), l'élément considéré donne un composé à bande interdite plus petite, et une masse effective d'électrons plus faible. Par exemple, les composés contenant du bore ou de l'aluminium sont moins intéressants que le gallium ou l'indium pour l'électronique rapide.

Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN), et leurs alliages ternaires et quaternaires possèdent des propriétés très intéressantes pour des applications en hyperfréquence.

III	IV	V
$^{10.81}_{5}B$	$^{12.01}_{6}C$	$^{14.01}_{7}N$
$^{26.98}_{13}Al$	$^{28.09}_{14}Si$	$^{30.97}_{15}P$
$^{69.74}_{31}Ga$	$^{72.59}_{32}Ge$	$^{74.92}_{33}As$
$^{114.82}_{49}In$	$^{118.69}_{50}Sn$	$^{121.75}_{51}Sb$

Tableau I.1 : Les principaux éléments des rangées III, IV et V, qui constituent les semi-conducteurs.

Nous répertorions dans le tableau I.2, quelques paramètres essentiels des principaux composés binaires III-V, à 300K [9]. E_g est la largeur de la bande interdite ; m^* et m_0 sont respectivement la masse effective et la masse de l'électron dans le vide, du bas de la bande de conduction ; μ est leur mobilité électronique à faible champ ; a est le paramètre de maille.

Composés III-V	E_g (eV)	m^*/m_0	μ (cm ² /Vs)	a (Å)
BN	7.5			3.6150
BP	2.0			4.5380
AlP	2.45			5.4510
AlAs	2.16			5.6605
AlSb	1.58	0.12	200	6.1355
GaP	2.26	0.82	110	5.4512
GaAs	1.42	0.067	8500	5.6533
GaSb	0.72	0.042	5000	6.0959
InP	1.35	0.077	4600	5.8686
InAs	0.36	0.023	33000	6.0584
InSb	0.17	0.0145	80000	6.4794

Tableau I.2 : Paramètres des principaux composés binaires III-V, à 300K.

Pour les trois nitrures qui nous intéressent le plus ; nous préférons donner les paramètres de maille à part, dans le tableau I.3. Pour la phase cubique, les valeurs diffèrent beaucoup selon les auteurs ; nous en donnons les plus communes.

	GaN	AlN	InN	Références
Phase cubique (ZB)	a= 4.50 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	[Strite'1991; Xu'2000 ; Meyer'2003] [Powell'1993 ; Okumura'1998] [Pugh'1991]
Phase hexagonale (WZ)	a=3.189 Å c=5.185 Å	a= 3.112 Å c= 4.982 Å	a=3.548 Å c=5.760 Å	[Strite'1992]

Tableau I.3 : Paramètres de maille des trois nitrures.

Pour un élément donné du groupe V ; lorsque le nombre atomique de l'élément du groupe III augmente, la constante de maille diminue. Par conséquent ; l'énergie du gap et la masse effective des porteurs libres diminuent. Il en résulte alors une augmentation de la mobilité de ces porteurs.

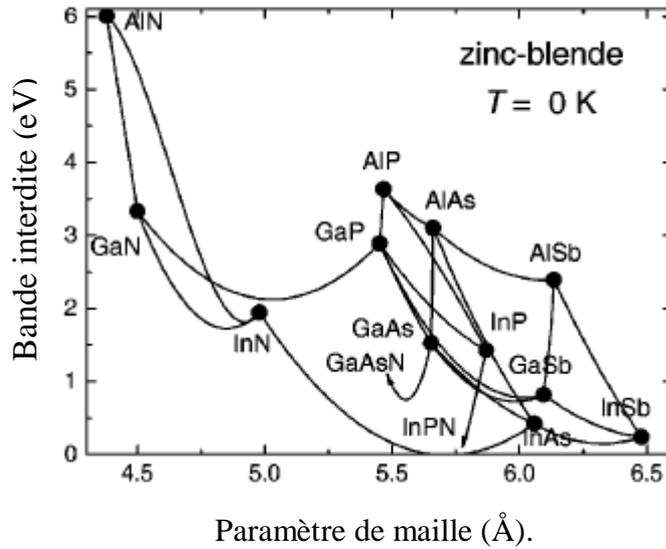
Pour un élément donné du groupe III ; quand le nombre atomique de l'élément V augmente, la constante de maille augmente et la masse effective des porteurs libres diminue. Cette règle est valable pour les semi-conducteurs III-V classiques ; mais elle n'est plus respectée par le nitrure de gallium.

Dans les figures I.1 (a) [10] et (b) [3] ; nous donnons la variation de la bande interdite en fonction du paramètre de maille. Dans la première figure, sont représentés les composés III-V de phase cubique, à 0K. Les lignes entre les composés représentent l'évolution du gap et du paramètre cristallin en fonction de la composition. Un point anguleux indique une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est utile dans le sens où il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince par épitaxie, sur un substrat binaire comme par exemple GaAs ou InP.

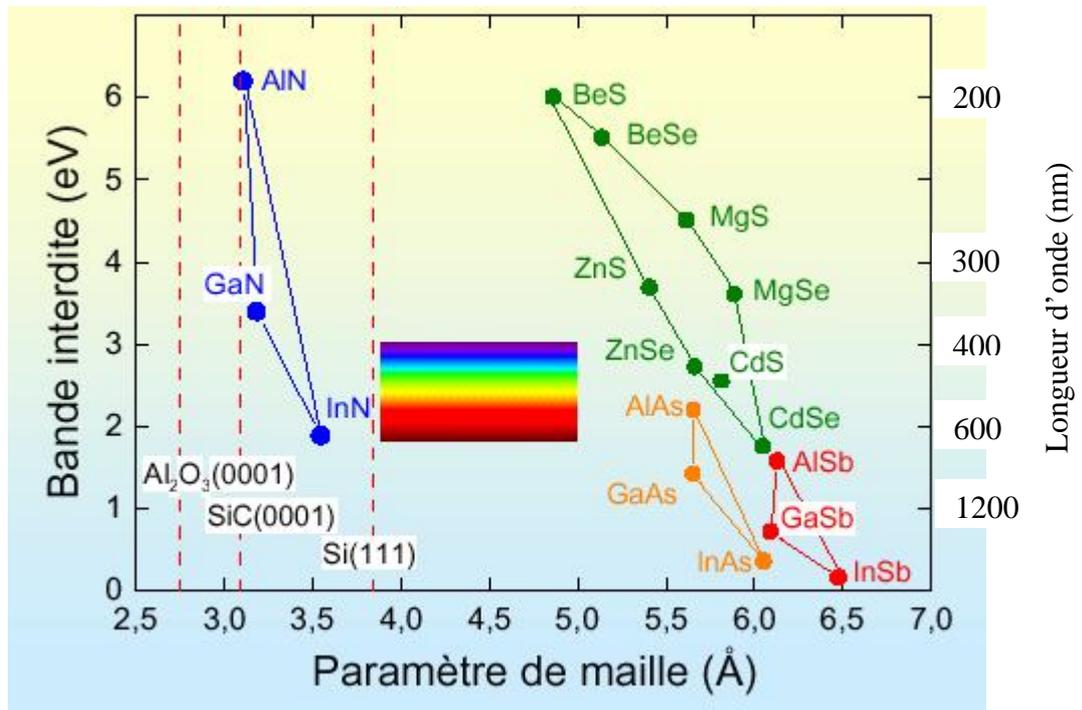
Dans la figure b) ; nous trouvons des semi-conducteurs II-VI et III-V, avec les différentes couleurs qu'ils sont capables d'émettre.

Pour comparaison ; nous donnons les performances de quelques matériaux émettant les couleurs fondamentales, dans le tableau I.4.

a) Les semi- conducteurs III-V cubiques.



b) Les semi- conducteurs II-VI et III-V, à 300K.



Figures I.1 a, b : La variation du gap en fonction du paramètre de maille.

Couleur	Rouge	Verte	Verte	Bleue	Bleue
Matériau	GaAlAs	GaP	InGaN	SiC	InGaN
Longueur d'onde (nm)	660	555	500	470	450
Intensité lumineuse (mCd)	1790	63	2000	9	2500
Puissance émise (μ W)	4855	30	1000	11	3000
Rendement quantique externe (%)	12.83	0.07	2.01	0.02	11

Tableau I.4 : Performances de quelques matériaux.

I.2.1 Structure cristalline et zone de Brillouin

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" (cubique), métastable du point de vue thermodynamique, présentée sur la figure I.2, b. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (fig.I.2, a) (comme pour C, Ge, Si), est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), l'un comprenant les atomes de la colonne III et l'autre les atomes de la colonne V, interpénétrés et décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de $a \times \sqrt{3}/4$ [111], où a représente le paramètre de maille du matériau.

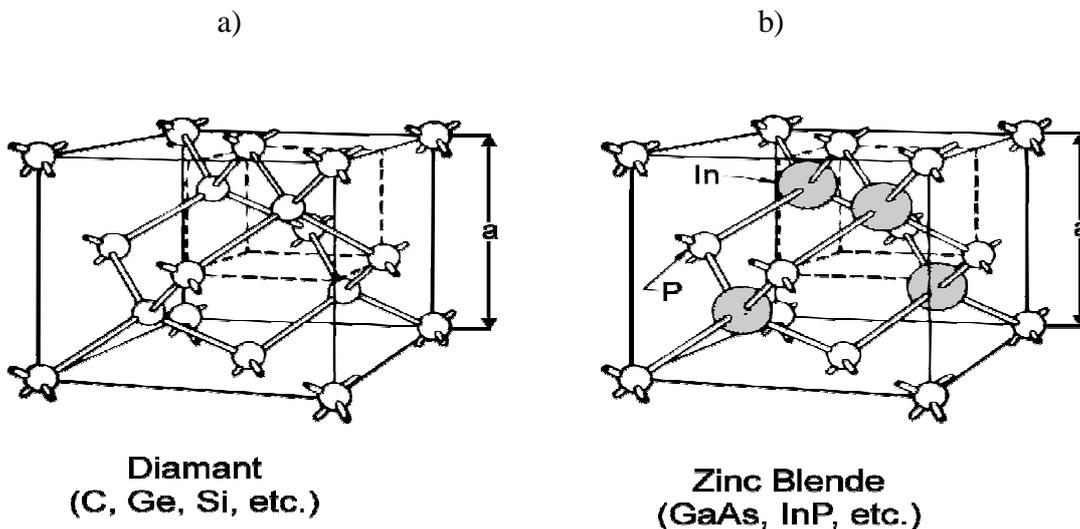


Figure I.2 [1] : mailles cristallographiques des structures diamant et zinc blende.

Dans les matériaux III-V que nous notons A-B, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes. Elles reposent sur un transfert d'électrons des atomes du groupe V vers ceux du groupe III. L'élément B possède cinq électrons périphériques et A en possède

trois. Dans le cristal, chaque atome de B est entouré de quatre atomes de A, et chaque atome de A est entouré de quatre atomes de B. Il se produit alors un échange d'électrons ; le cristal se construit alors avec les ions B^+ et A^- qui ont, chacun, quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier. On les appelle les semi-conducteurs polaires.

Parmi ces composés III-V, il y a ceux qui cristallisent sous deux phases différentes : la phase cubique présentée au début du paragraphe, et la phase hexagonale dite «wurtzite», qui est stable du point de vue thermodynamique (elle sera exposée ultérieurement au I.3.5.1).

I.2.2 Saturation de vitesse.

Dans certains matériaux comme GaAs et InP, les minima des vallées satellites sont séparés du minimum de la vallée Γ par une énergie de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolt. Ils sont donc accessibles à des électrons ayant gagné de l'énergie par un quelconque mécanisme. Dans d'autres matériaux, en particulier GaN, l'énergie de séparation est grande ; il faut alors y appliquer un grand champ électrique pour que les électrons puissent gagner ces vallées satellites.

Considérons par exemple, un ensemble d'électrons possédant une énergie ε au voisinage du minimum Γ ; leur masse effective y est faible et leur mobilité élevée. S'ils gagnent de l'énergie, en s'échauffant dans un champ électrique intense, ils vont monter dans la vallée Γ et peuvent être portés à un niveau énergétique égal ou supérieur au minimum de L ou X. Une collision avec un phonon, leur communiquant le complément d'impulsion nécessaire, peut alors les transférer dans l'une des vallées satellites. L'énergie cinétique de ces électrons va alors diminuer de l'énergie de transfert $\Delta\varepsilon$ et leur masse effective augmentera ; ils sont alors brusquement ralentis. Ce phénomène est à l'origine de la saturation de vitesse de transport des électrons, observée dans les matériaux III-V, lorsque le champ électrique E augmente.

I.2.3 Phénomène d'ionisation par impact.

L'ionisation par impact ou par choc apparaît dans un matériau, pour des champs électriques intenses. En effet ; un électron qui dérive dans un matériau, sous l'effet d'un champ électrique, gagne de l'énergie sous forme cinétique et la transmet progressivement au cristal par le biais des nombreux chocs qu'il effectue avec les phonons du réseau. Ce processus assure la dissipation thermique de l'énergie potentielle perdue par les électrons. Cependant ; si

le champ électrique est suffisamment intense, certains électrons pourront, au cours d'un vol libre, acquérir une énergie telle que leur impact sur un atome du réseau cristallin aboutit à la rupture d'une liaison et à la création d'une paire électron trou. Ce processus, illustré sur la figure I.3, peut devenir cumulatif et conduire au phénomène d'avalanche. Cet effet est d'autant plus important que le gap du matériau est plus petit (l'énergie de seuil de l'ionisation par choc est approximativement égale à $3/2 E_g$).

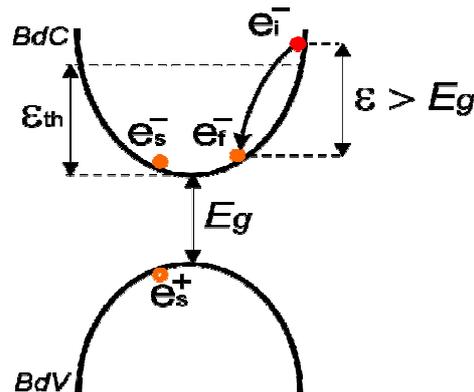


Figure I.3 [1] : phénomène d'ionisation par choc (e_i^- : électron à l'état initial, e_f^- : électron à l'état final, e_s^- : électron secondaire créé, e_s^+ : trou créé).

I.3 Avantages du GaN

Depuis la moitié du siècle dernier ; de nombreux dispositifs électroniques et optiques tels que les transistors, les diodes lasers (LD) et les diodes électroluminescentes (LED), sont entrés dans la vie courante, grâce aux semi-conducteurs qui ont révolutionné la technologie. Le développement de diodes compactes, fiables et bon marché a eu un impact profond sur plusieurs technologies (impression, communication, affichage, capteurs...).

Pour l'obtention de la couleur bleue qui manquait au spectre visible ; on a alors utilisé des semi-conducteurs II-VI tels que les alliages à base du sélénium de zinc (ZnSe), des dispositifs à base de silicium (Si), à base de l'arséniure de gallium (GaAs) et leurs alliages, et le carbure de silicium (SiC).

A ce jour ; les LED commercialisées et émettant dans le rouge (650-660nm) montrent une efficacité de 16%, et les LD arrivent à 75%. La plupart des LED aux semi-conducteurs, ayant

une grande luminosité, sont fabriquées à partir de semi-conducteurs III-V à bande interdite directe tels que GaAs, AlGaAs, InGaAlP et InGaN.

Des LED et des LD, à base de ZnTeSe qui un semi-conducteur II-VI, ont été fabriquées pour émettre dans le vert et quelques franges du bleu ; mais les composants avaient de fortes densités de dislocations, et donc ils avaient une faible durée de vie.

Les diodes bleues à base de SiC sont apparues entre 1991 et 1994 ; mais elles ont des performances quantiques limitées (faible luminosité) par la nature du gap indirect, et elles exigent de forts courants pour leur utilisation dans les affichages à l'extérieur. En plus, leur longueur d'onde au pic d'émission n'est pas saturée de bleu ; ces LED seront alors incapables de couvrir tout le choix des teintes, si elles sont utilisées avec les LED rouges et vertes.

Les dispositifs à base de Si, GaAs et leurs alliages sont limités en température et en puissance, surtout en courtes longueurs d'onde [3]. Les lasers jaunes basés sur les hétérostructures InGaAlP avaient un succès, mais ce matériau est limité vers 550nm.

Les recherches se sont alors vues convergées vers le nitrure de gallium, dans l'espoir d'exploiter sa nature de gap direct, pour une émission de lumière à haut rendement. L'émission bord de bande se produit à 365nm qui est l'ultraviolet ; mais en faisant varier la composition des alliages InGaN et AlGaN, on peut couvrir tout le spectre visible et l'ultraviolet lointain.

Les émetteurs efficaces du bleu et du vert, utilisés avec les LED rouges et jaunes brillantes courantes, permettent un affichage de couleur complète. Ceci représente une forte demande par l'industrie électronique de consommation ; et c'est dans ce domaine que les LED à base de GaN dominent les autres systèmes potentiels tels que le SiC.

Les LED à base de InGaN émettent une longueur d'onde pouvant atteindre 430nm. En plus de la pureté obtenue du spectre ; elles ont des performances quantiques deux fois meilleures, en magnitude, que leurs équivalentes du SiC.

Une autre figure importante de mérite pour les dispositifs électroniques et les détecteurs à base de GaN : c'est leur grande vitesse électronique de saturation qui est de l'ordre de $3 \times 10^7 \text{cm.s}^{-1}$. On note aussi que les III-N forment des hétérostructures ayant un gap direct, et des contacts ohmiques meilleurs que les autres semi-conducteurs III-V. Les composés III-N sont alors plus prometteurs que le SiC.

Les propriétés physico-chimiques du nitrure de gallium en font un matériau intéressant en vue d'applications en électronique et en optoélectronique. C'est un semi-conducteur à large gap direct ; il émet dans les courtes longueurs d'onde : le bleu, le violet et l'ultraviolet.

Allié avec d'autres nitrures du groupe III, GaN présente de nombreuses applications vouées à un grand développement, dont certaines sont déjà commercialisées [11-12] :

les LED bleues ou vertes pour l'affichage couleur ou la signalisation, les LED blanches pour l'éclairage, les LD bleues ou violettes pour l'impression (laser) ou le stockage optique de données (CD et DVD), les détecteurs UV "solar blind" pour la détection des incendies, l'identification ou le guidage des missiles, ou encore le dosage personnel des UV, et enfin les transistors "haute fréquence – haute puissance" pour la communication ou les radars fonctionnant à haute température (applications spatiales).

Les LED sont commercialisées depuis 1997 ; et plus récemment, les premières LD, en raison du manque de substrats adaptés à l'épitaxie des couches formant ces dispositifs. On a aussi mis au point des transistors opérant à haute température, haute puissance et haute fréquence de coupure (entre 100 et 180GHz).

I.4 Propriétés du GaN

I.4.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de GaN sont mal connues ; cependant plusieurs auteurs (Perlin et al. [10], Xia et al. [11], Ueno et al. [12], Uehara et al. [13], Savastenko et al. [14], Polian et al. [15], Tagaki et al. [16], Yamaguchi et al. [17], Schwarz et al. [18], Leszczynski et al. [19]), ont caractérisé ses propriétés élastiques par des méthodes indirectes, réalisées à pression atmosphérique (diffusion Brillouin et ultrasons), et en fonction de la pression [spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), diffraction des rayons X par dispersion d'énergie (EDXD) et diffraction des rayons X (XRD)] [20].

Le tableau I.5 donne les valeurs des constantes d'élasticité C_{ij} de GaN, ainsi que son module de compressibilité volumique B , obtenus par diffusion Brillouin et ultrasons. Au travers de ces deux méthodes, les constantes d'élasticité sont déduites de la vitesse respectivement des phonons acoustiques et du son : $X = \rho v^2$, avec ρ la densité du matériau et X une combinaison de constantes d'élasticité C_{ij} dépendant de la direction de propagation des phonons en respectant les axes cristallographiques. Pour les phases hexagonales ; cinq constantes d'élasticités définissent le matériau : C_{11} , C_{33} , C_{13} , C_{44} et C_{12} . Les quatre premières correspondent respectivement à des modes selon les directions [100], [001], [001] et [011]. C_{12} apparaît en combinaison, par exemple $(C_{12}+C_{11})/2$ gouverne un mode dans la direction

[100]. Le module de compressibilité volumique est alors déduit des constantes d'élasticité selon l'équation :

$$B = [(C_{11}+C_{12})\times C_{33} - 2\times(C_{13})^2] / (C_{11} + C_{12} + 2\times C_{33} - 4\times C_{13}) \quad [20] \quad (I.1)$$

Technique		C₁₁ (GPa)	C₁₂ (GPa)	C₄₄ (GPa)	C₃₃ (GPa)	C₁₃ (GPa)	B (GPa)	Auteurs
XRD		296	130	241	267	158	190	Savastenko et al. [14]
Monocristaux	Brillouin	390	145	105	398	106	210	Polian et al. [15]
	Brillouin	374	106	101	379	70	180	Tagaki et al. [16]
	Brillouin	365	135	109	381	114	204	Yamaguchi et al. [17]
	Ultrasons	377	160	81.4	209	114	173	Schwarz et al. [18]

Tableau I.5 : Constantes d'élasticité C_{ij} expérimentales, et module de compressibilité volumique B théorique, pour GaN de type wurtzite [20].

Les mesures ultrasoniques présentent un écart important pour C₃₃, certainement du fait de la trop faible épaisseur de l'échantillon étudié. D'une façon générale ; les écarts entre les valeurs obtenues, de C_{ij} et de B, proviennent d'une part de la technique de caractérisation utilisée, et d'autre part du type de l'échantillon étudié. Plus l'échantillon analysé contiendra de défauts ou sera caractérisé par une forte concentration en électrons libres, plus ses propriétés mécaniques en seront affectées [20]. Les valeurs des C_{ij} suivent globalement la

tendance suivante : C_{11} et C_{33} sont nettement plus élevées que C_{12} , C_{13} et C_{44} . Ceci montre une anisotropie des propriétés élastiques de GaN entre les deux directions, ce qui peut être directement reliée à l'anisotropie de la structure cristalline de type wurtzite selon ces directions.

Savastenko et al. ont calculé le module de Young (ou module d'élasticité) et le coefficient de Poisson à partir des constantes d'élasticité. Leurs valeurs sont respectivement de 150GPa et 0.372 [14].

Les valeurs expérimentales, caractérisant les propriétés mécaniques, montrent que GaN possède des constantes élastiques et un module de compressibilité volumique assez proches de ceux de AlN et supérieurs à ceux de InN [21]. Il faut noter aussi qu'ils sont plus grands pour h-GaN que pour c-GaN. Toutes ces valeurs sont généralement nettement plus faibles que celles d'un autre matériau du type III-V tel que BN cubique, dit matériau ultra dur, qui présente des propriétés mécaniques très proches de celles du diamant [22]. Il manque cependant des données sur la résistance à la rupture pour savoir plus sur la tenue mécanique de GaN.

I.4.2 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.

I.4.2.1 Dilatation thermique

La dilatation thermique est liée à la variation de densité d'un solide avec la température, les distances inter atomiques 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 et de la concentration en porteurs libres. Pour obtenir des résultats cohérents, les mesures doivent être réalisées sur des monocristaux [22-23].

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 ; la dilatation thermique connaît une rupture de pente à 700K [22]. 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 active, il pourra se créer des contraintes résiduelles induisant des fissures

du substrat et de la couche épitaxiée [9]. Ceci intervient alors fortement sur l'efficacité du dispositif considéré.

Le tableau I.6 donne les coefficients de dilatation thermique de GaN et ceux des substrats les plus souvent utilisés lors de l'hétéroépitaxie de GaN.

On peut trouver d'autres valeurs dans la littérature, comme par exemple :

Dans la gamme 300-900K : $\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [Strite'93]

$\Delta a/a = 5.11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $\Delta c/c = 4.47 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [Wang'99]

Matériaux	GaN Maruska et al. [24]		Saphir	6H-SiC	3C-SiC	ZnO	GaAs
	300-700K	700-900K	300K	300K	300K	300K	300K
$\Delta a/a$ (10^{-6}K^{-1})	5.59		7.5	4.2	2.7	2.9	6
$\Delta c/c$ (10^{-6}K^{-1})	3.17	7.75	8.5	4.7	2.7	4.75	6

Tableau I.6 : Coefficients de dilatation thermique de GaN et divers substrats selon Krukowski et al. [22].

I.4.2.2 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 d'augmenter le nombre de phonons présents. Les électrons des bandes de conduction et les trous des bandes de valence sont généralement insuffisants, en nombre, 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 :

$$C_p(T) = 9.1 + 2.15 \times 10^{-3} \times T \quad (\text{en cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}). \quad (\text{I.2})$$

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 suivante :

$$C_p = [12\pi^4 R/5] \times (T/\theta_D)^3 \times C \quad (I.3)$$

avec $R = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et θ_D la température de Debye. La différence observée serait due à la forte concentration en électrons libres des échantillons (allant jusqu'à $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [22].

I.4.2.3 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. [15] à partir de la chaleur spécifique, et par Demidienko et al. [24] 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. [25], Christensen et al. [26], et Azuhaka et al. [27], qui prédisent θ_D entre 620 et 690K [22].

I.4.2.4 Conductivité thermique

La conductivité thermique est la propriété cinétique qui est déterminée par les contributions des degrés de liberté électronique : de rotation et de vibration. Dans les semi-conducteurs, 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 conductivité thermique est déterminée uniquement par le processus de la diffusion des phonons. Dans un cristal réel, elle est déterminée aussi par les défauts ponctuels. De toutes les propriétés thermiques, la conductivité thermique est la plus affectée par les défauts de structure. Elle a été mesurée sur différents types d'échantillons : couche mince sur substrat saphir, par la méthode MVPE (Sichel et al. [28]) et monocristaux de GaN (Porowski et al. [29]). Les valeurs obtenues sont respectivement $1.3 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $1.7 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La valeur obtenue sur couche mince est inférieure aux calculs théoriques de Slack, prédisant une valeur de $1.7 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ du fait de la forte concentration en impuretés de l'échantillon (10^{18} cm^{-3}) [22]. Il faudra retenir qu'elle est égale à celle du Si (figure I.4), trois fois plus grande que celle du GaAs et trois fois plus petite que celle du SiC.

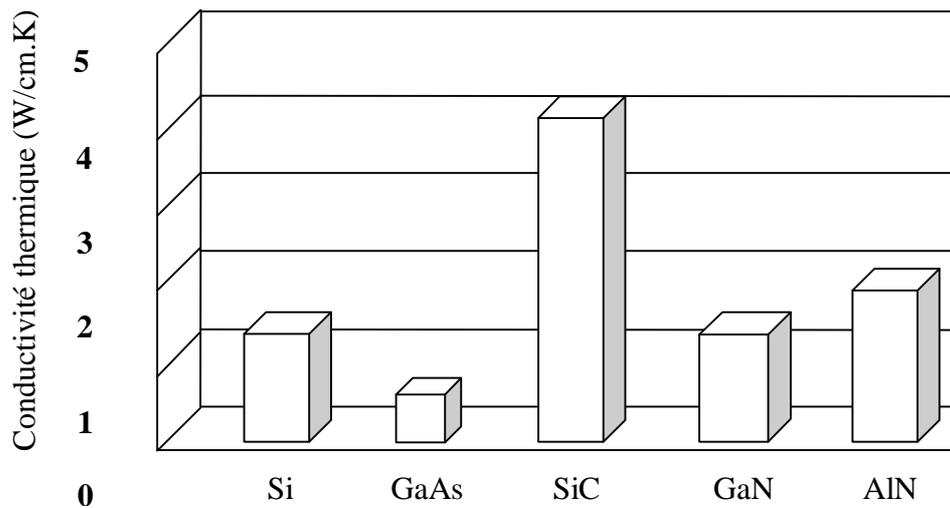


Figure I.4 : Conductivités thermiques de GaN et d'autres composés importants [30].

I.4.3 Propriétés chimiques [7]

GaN est un composé extrêmement stable. Cette stabilité chimique aux températures élevées, combinée avec son large gap, fait du GaN un matériau attractif pour la fabrication de dispositifs opérant en hautes températures, dans les environnements caustiques. GaN est également un excellent candidat pour les couches protectrices, grâce à sa dureté. Cependant ; la majorité des chercheurs se sont intéressés à ses applications dans les semi-conducteurs. Tandis que sa stabilité thermique lui permet d'être utilisé en hautes températures, sa stabilité chimique présente un challenge technologique. Il y a beaucoup de rapports décrivant la résistance des films de GaN aux techniques de gravures humides conventionnelles utilisées dans le traitement des semi-conducteurs.

Seuls deux groupes ont décrit les caractéristiques de gravure chimique humide du GaN connu pour sa haute qualité. Maruska et Tietjen ont trouvé que GaN est insoluble dans l'eau, les acides, ou les bases à température ambiante ; et qu'il se dissout dans les solutions alcalines chaudes à un taux très lent. Pankove n'a pas pu graver GaN dans NaOH, à cause de la formation d'une couche de GaOH sur la surface ; ainsi une technique de gravure électrolytique a été conçue et a permis d'obtenir de bons résultats. Un matériau de moindre qualité a été observé en le gravant à des taux élevés, dans NaOH, H₂SO₄, et H₃PO₄. Ces gravures, qui sont seulement efficaces pour des films de GaN de mauvaise qualité, sont utiles pour l'identification des défauts et l'estimation de leurs densités dans les films de GaN.

Jusqu'à présent, il n'existe aucun processus de gravure chimique établi, malgré les efforts des

chercheurs. La technologie des dispositifs exige le développement d'un certain procédé. Une possibilité qui n'a pas été encore explorée, c'est la gravure par ions actifs.

Plusieurs groupes ont étudié la chimie de surface de GaN, en utilisant les techniques de spectroscopie électronique d'Auger, la spectroscopie de photo-émission par rayons X et la spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons. Il y avait également un certain nombre d'études sur la stabilité thermique et la dissociation du GaN. Cependant, le matériau étudié n'était, généralement, pas bien caractérisé, et les résultats des différents laboratoires diffèrent considérablement.

Des chercheurs ont étudié aussi la stabilité du GaN à haute température ; ils ont remarqué des pertes de poids à une température de 1023K (750°C), alors qu'il n'y avait pas de pertes notables à T=1273K (1000°C). Ils ont observé aussi que GaN était moins stable dans une atmosphère HCl que dans une atmosphère H₂, tandis que les meilleurs résultats étaient obtenus en N₂. Quelques controverses existent à propos de la réaction qui domine la décomposition de GaN.

- Gordienko. et al. ont observé principalement de faibles (GaN)₂, par la spectroscopie de masse.
- Deux laboratoires, ayant employé également la spectroscopie de masse, ont observé seulement N₂⁺ et Ga⁺ dans la vapeur, sur GaN.
- Dans leur travail, Munir et Searcy ont mesuré la pression apparente de vapeur de GaN, et ils ont calculé la chaleur de la sublimation ; ils ont trouvé une valeur de 72.4 ± 0.5 kcal/mole.

La stabilité thermique de GaN sera un paramètre critique dans les applications qui exigent l'opération en haute puissance ou haute température.

I.4.4 Structures cristallographiques

GaN existe sous deux formes cristallines : la phase wurtzite (hexagonale), et la phase blende de zinc (cubique).

I.4.4.1 Structure cristallographique de type wurtzite

La structure wurtzite (notée α-GaN ou h-GaN) est plus stable que la phase cubique en terme d'énergie de formation. En effet, la différence d'énergie E_f(cub.)-E_f(hex.) à température nulle est de 9.88meV par atome (pour AlN, elle est de 18.41meV) [13-31]. Elle est constituée de deux réseaux hexagonaux, compacts et comprenant chacun un type d'atome, interpénétrés et décalés de 5/8^{ème} de la maille élémentaire (fig.I.5.i). Les atomes d'azote forment un

empilement hexagonal compact et les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. La séquence d'empilement est de type ABAB [1]. Il y a deux unités formulaires GaN par maille, et le groupe d'espace est P6₃mc. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a et c , et par le paramètre $u = l/c$, où l est la longueur de liaison Ga-N suivant l'axe c (tableau I.7) [4].

Pour les monocristaux élaborés par synthèse sous haute température et haute pression d'azote, a et c varient respectivement de 3.1881 à 3.1890Å et de 5.1664 à 5.1856Å, exclusivement suivant la concentration en électrons libres dans le cristal [5]. Pour les couches minces de GaN, a et c peuvent varier légèrement en fonction de la pureté chimique, de la concentration en électrons libres et des contraintes [6].

La structure réelle de GaN (fig.I.5.r) ne dévie que légèrement de la structure wurtzite idéale. Les atomes de gallium sont donc dans un environnement tétraédrique très peu distordu [3].

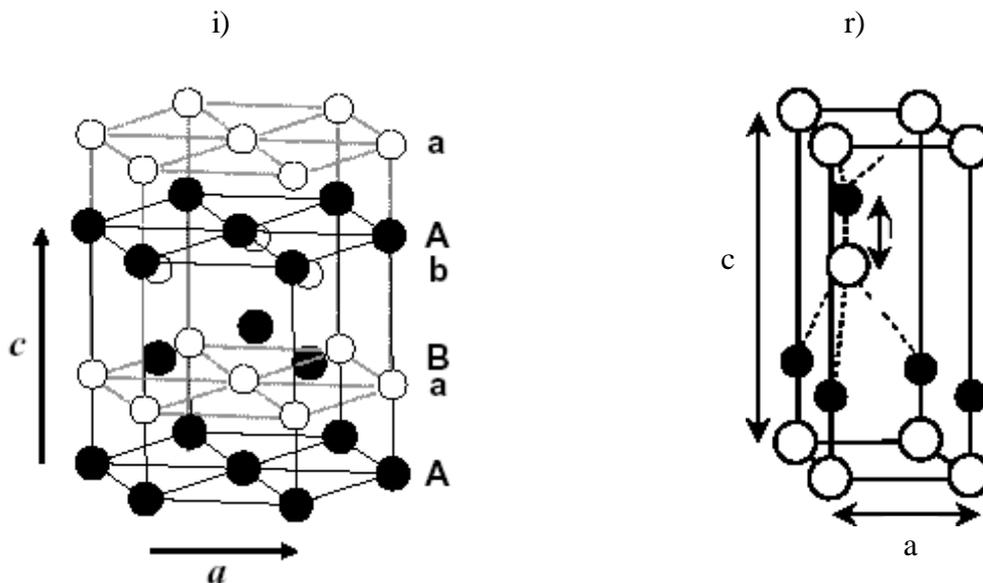


Figure I.5 [31] : Structures wurtzite du GaN : i) idéale - r) réelle.

Les cristaux de nitrure de gallium de structure wurtzite adoptent le plus souvent une géométrie en plaquette, avec les faces perpendiculaires à l'axe c , ou en prismes dont l'axe de croissance est l'axe c .

GaN wurtzite	c/a	u
Structure idéale	1.633	0.376
Structure réelle	1.627	0.377

Tableau I.7 : Paramètres de la structure wurtzite idéale et réelle de GaN.

La structure wurtzite n'est pas symétrique par rapport au plan (0001), on parle alors de polarité. En effet, les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont pas équivalentes. Pour le nitrure de gallium, il existe deux arrangements possibles des atomes de gallium et d'azote lors de la croissance. Dans le cas où la liaison orientée Ga-N pointe vers la surface, on dit que l'on a une polarité gallium (figure I.6). Dans le cas contraire, on a une polarité azote. Il convient de noter que la polarité d'une couche ne présage pas de la nature des atomes en surface. Par exemple, une couche à polarité gallium peut aussi bien se terminer par des atomes de gallium que par des atomes d'azote en surface.

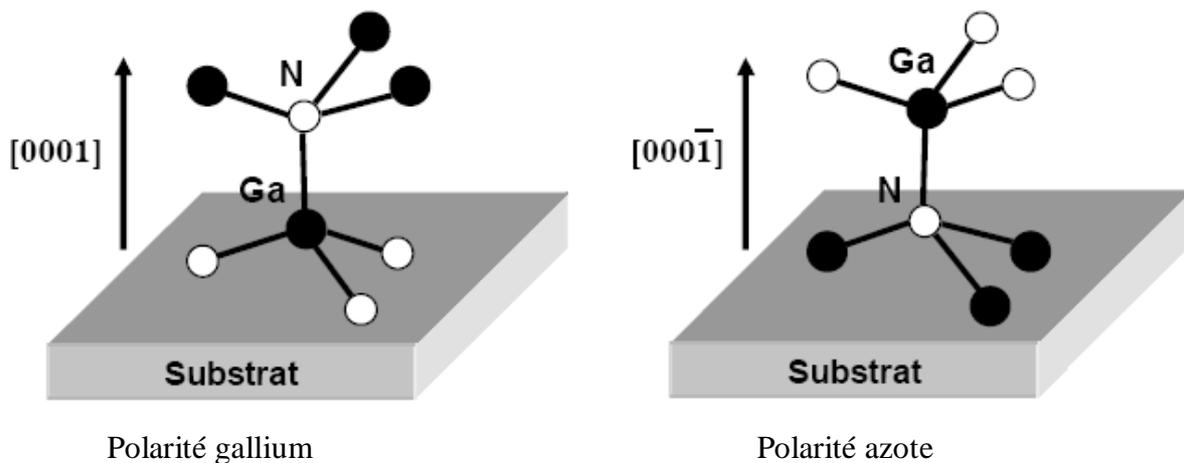


Figure I.6 [31] : Polarités gallium et azote dans GaN hexagonal.

I.4.4.2 Structure cristallographique de type zinc blende

Dans la structure de type zinc blende notée β -GaN ou c-GaN (fig.I.7), les atomes d'azote forment un empilement cubique à faces centrées, dans lequel les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. Cette structure est caractérisée par une séquence d'empilement des bicouches cation-anion, où chaque cation (anion) est lié avec quatre anions (cations). Les bicouches s'empilent selon trois positions distinctes ABC suivant la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Il y a quatre unités formulaires GaN par maille, et le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$. La structure est caractérisée par le paramètre de maille "a" qui varie entre 4.452 et 4.53Å selon les auteurs. Cette phase est métastable, sa synthèse nécessite un contrôle précis des conditions d'élaboration [7]. Dans le cas de l'élaboration de couches minces, un substrat généralement de structure cubique orientée de manière spécifique (afin de désavantager la formation de la phase hexagonale) est en plus nécessaire pour stabiliser la phase cubique.

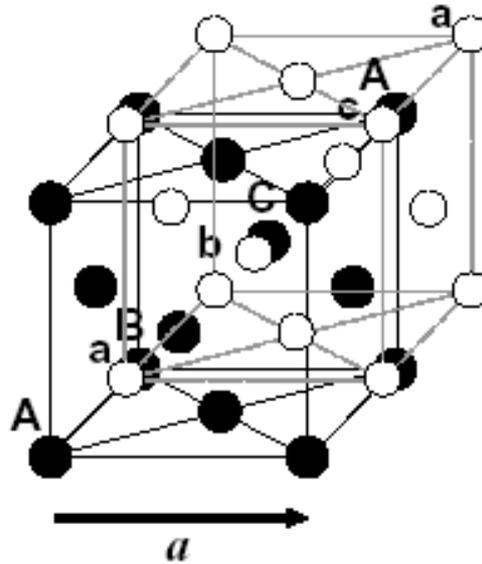


Figure I.7 [31] : Structure zinc blende du GaN.

Comme nous venons de le voir ; les deux structures diffèrent uniquement au niveau de la séquence d'empilement des plans cristallins (figure I.8). L'entourage cristallographique des atomes ne diffère qu'à partir du troisième voisin.

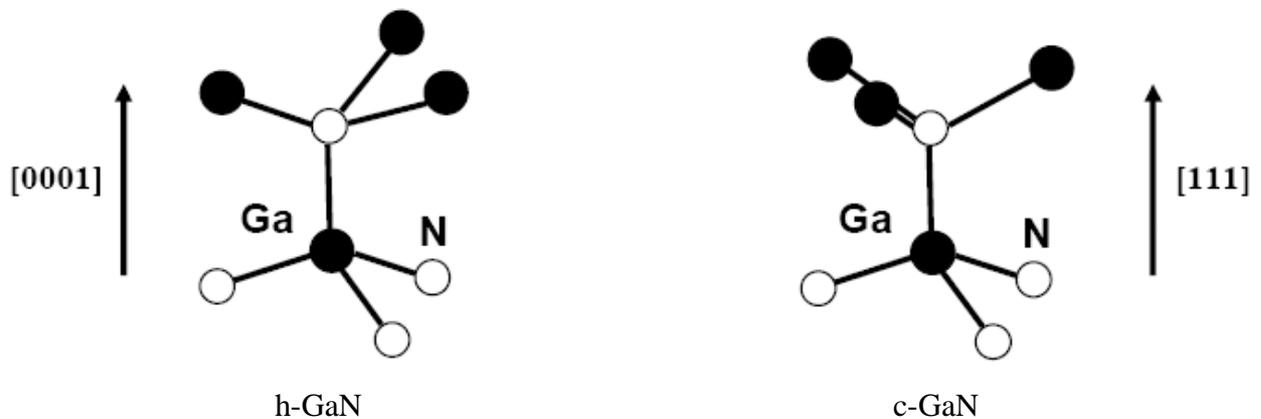


Figure I.8 [31] : Seconds voisins dans les structures wurtzite et blende de zinc.

I.4.5 Structures de bandes, propriétés optiques et électroniques

GaN possède plusieurs bandes de valence et de conduction, mais ses propriétés optiques et électroniques sont gouvernées par la structure de bandes électroniques autour du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction.

Les deux polytypes de GaN présentent, comme la plupart des matériaux III-V, une bande interdite directe au point Γ , centre de la première zone de Brillouin ($k=0$).

De nombreuses études théoriques de la structure de bande de GaN sont reportées dans la littérature. La majorité des méthodes de calcul a donné une structure de bande de valence correcte, mais des valeurs de bande interdite sous estimées du fait de l'utilisation de l'approximation de la densité d'états locale (LDA). Pour les structures de bande du GaN cubique et hexagonal, déterminées par la méthode empirique des pseudopotentiels, on utilise des données expérimentales sur la largeur de bande interdite mais on néglige le couplage spin-orbite.

I.4.5.1 Zones de Brillouin

Le cristal étant périodique, les paramètres internes (comme la densité d'électrons) ont la périodicité du réseau. Le réseau direct est défini par la première zone de Brillouin. Les grandeurs physiques sont périodiques dans l'espace direct, il suffit de les connaître dans la maille élémentaire du réseau pour les reconnaître dans tout le cristal. Il est de même pour l'espace réciproque, il suffit de les avoir dans la première zone de Brillouin [32].

Les vecteurs primitifs \vec{b}_i du réseau réciproque sont déterminés par les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3} \end{array} \right. \quad (\text{I.4})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3} \end{array} \right. \quad (\text{I.5})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3} \end{array} \right. \quad (\text{I.6})$$

Les vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 ont pour unités respectives \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} ; les vecteurs \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 seront donc de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_1 = 2\pi (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{array} \right. \quad (\text{I.7})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_2 = 2\pi (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \end{array} \right. \quad (\text{I.8})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_3 = 2\pi (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \end{array} \right. \quad (\text{I.9})$$

Rappelons que la zone de Brillouin, des réseaux cubiques à faces centrées (cfc), a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (figure I.8, b). Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté Γ) et des axes de symétrie :

- Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4 (Δ).
- Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6 (Λ).
- Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2 (Σ).

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin, jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- Points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.
- Points L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.
- Points K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

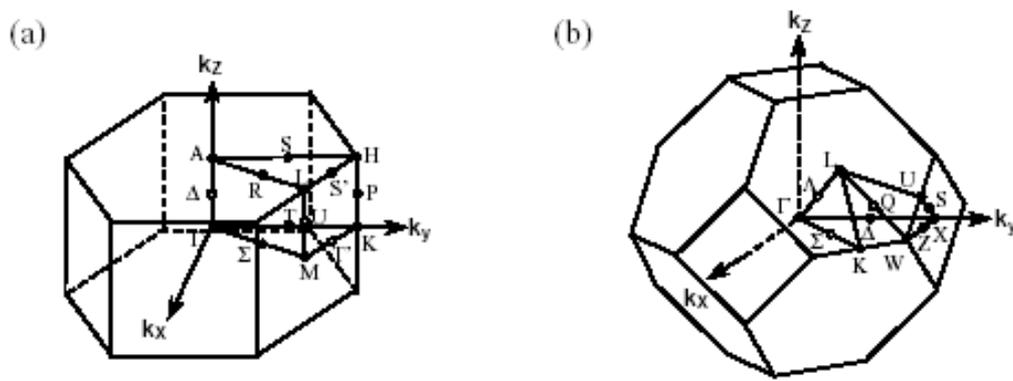


Figure I.8 : Les zones de Brillouin des deux structures : (a) wurtzite et (b) zinc blende.

I.4.5.2 Structures de bandes

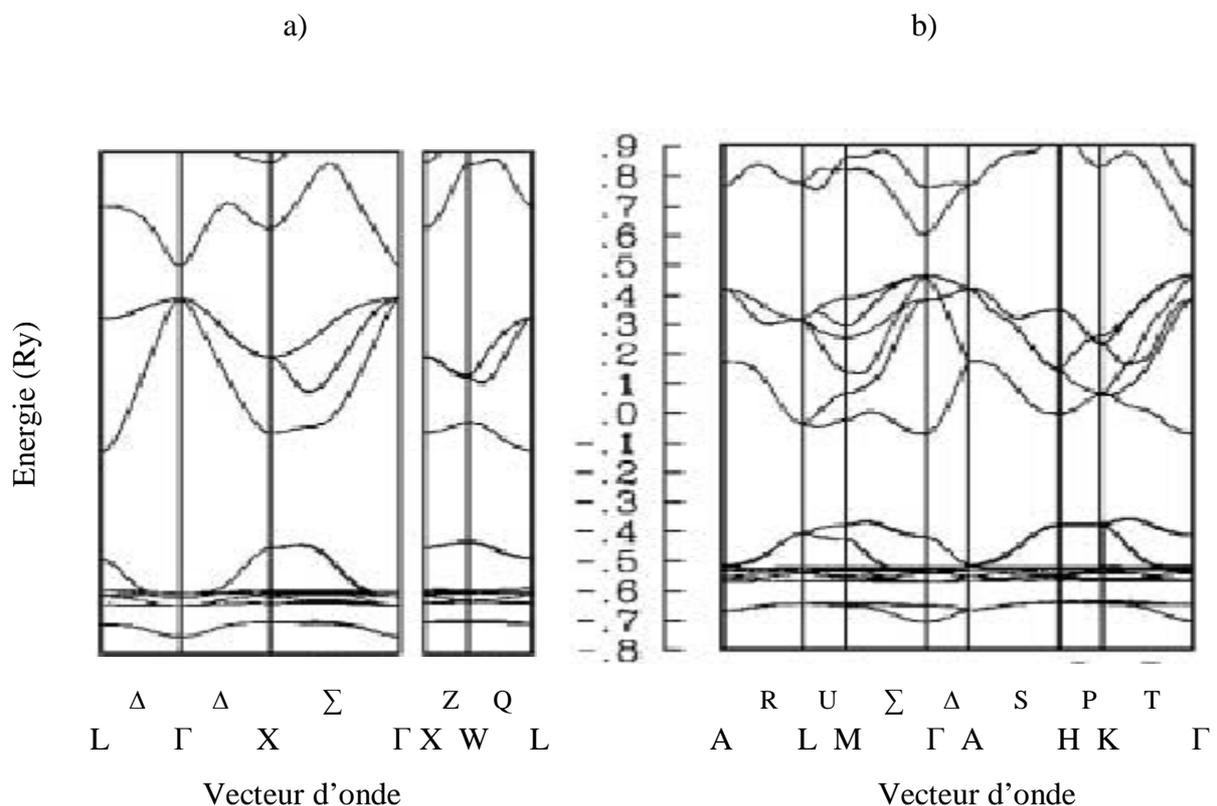
Les structures de bandes, présentées par la figure I.9 [24], ont été obtenues à l'aide de la méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plan Wave), la plus adaptée en raison de la localisation des densités de charge des bandes de valence, en tenant compte de l'interaction spin-orbite. Cette méthode de calcul quantique ab-initio est basée sur la méthode de la fonctionnelle de densités, la résolution de l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ se fait à l'aide d'une fonction d'onde Ψ exacte, d'un Hamiltonien H approché et d'un système collectif d'électrons. FLAPW (ou FPLAPW) qualifie le type de potentiel utilisé ; son principal défaut est de sous-évaluer la valeur du gap d'énergie, elle donnerait une valeur de 1.9eV (0.13Ry) seulement.

Sur la structure de bandes électroniques de α -GaN (fig.I.9, b) (où 1Ry=13.61eV) ; les bandes d'énergie sont réparties en quatre groupes : trois bandes sont occupées et une libre. La bande la plus basse (-0.7Ry/-0.65Ry) est majoritairement originaire des niveaux N2s.

Les niveaux les plus hauts de cette bande sont hybridés avec les niveaux Ga3d. Dans la bande immédiatement supérieure ($-0.55Ry/-0.38Ry$), les niveaux les plus bas sont majoritairement issus des niveaux Ga3d assez localisés. Les niveaux les plus hauts en énergie de cette bande correspondent à une hybridation des niveaux Ga3d et N2s. En raison de l'hybridation, ces deux bandes sont combinées et ne forment qu'une bande étroite.

La dernière bande occupée d'énergie intermédiaire ($-0.1Ry/0.5Ry$) est assez large ; il s'agit de la bande de valence. Les niveaux de cette bande sont issus des niveaux N2s, N2p, Ga4s et Ga4p. Le maximum de cette bande est situé en Γ . Dans cette zone, les niveaux sont majoritairement issus des niveaux N2s.

La bande de conduction (inoccupée) est à $0.14Ry$ en dessus de la bande de valence. Le minimum de cette bande est aussi situé en Γ ; ainsi le gap de GaN de structure wurtzite est direct, tout comme celui de β -GaN (fig.I.9.a).



Dans la structure cubique, au point Γ (siège des transitions radiatives) le couplage spin-orbite (Δ_{so}) divise le haut de la bande de valence en deux niveaux. L'un correspond aux bandes de trous lourds et de trous légers, dégénérées en Γ . L'autre, décalé de (Δ_{so}), correspond à la bande de trous "split-off". Dans le cas du GaN hexagonal, la non cubicité de la maille donne lieu, de plus, à un champ électrique appelé champ cristallin (Δ_{cr}) qui induit une levée de dégénérescence au point Γ des trous lourds et trous légers.

Ces trois niveaux (fig. I.10) sont dits "excitons". CH (crystal field split-off hole) désigne la bande due à l'éclatement du champ cristallin, les deux autres niveaux sont labellisés en fonction de la masse effective des trous : HH (heavy hole) désigne la bande à "trous lourds", et LH (light hole) à "trous légers". On note que la dépendance en vecteurs d'onde k , de l'énergie de ces bandes, est forte et particulière à chacune.

Ces niveaux sont aussi baptisés excitons A pour HH, B pour LH et C pour CH, ayant des écarts d'énergie $\Delta E_{A,B} \approx 6$ à 8 meV et $\Delta E_{B,C} \approx 20 \text{ meV}$.

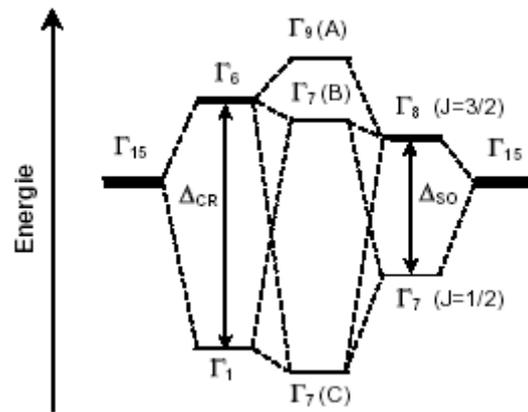
Comme pour tous les autres semi-conducteurs, les propriétés optiques du GaN résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence la plus haute et de la bande de conduction la plus basse. Les transitions peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Ses propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition du matériau.

Les valeurs mesurées pour le champ cristallin et le couplage spin-orbite sont très variables (tableau I.8) suivant les auteurs et les échantillons étudiés, car les contraintes au sein du réseau cristallin peuvent changer les écarts en énergie entre les trois excitons [33].

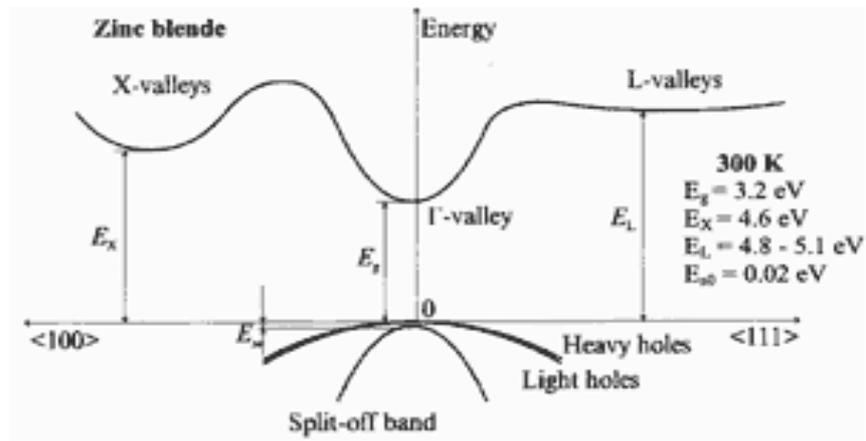
		α -GaN	β -GaN
Δ_{so} (meV)	Théor.	15.6 [Suzuki'98], 13 [Wei'96]	20 [Suzuki'98], 15 [Wei'96]
Split-off	Expér.	11 [Dingle'71], 16 [Chichiku'96]	17 [Ramirez-Flores'94]
Δ_{cr} (meV)	Théor.	72.9 [Suzuki'98], 42 [Wei'96]	0
Chp.cristallin	Expér.	22 [Dingle'71], 21 [Chichiku'96]	Non disponible

Tableau I.8 [33] : Couplage spin-orbite et champ cristallin, pour GaN.

a)



b)



c)

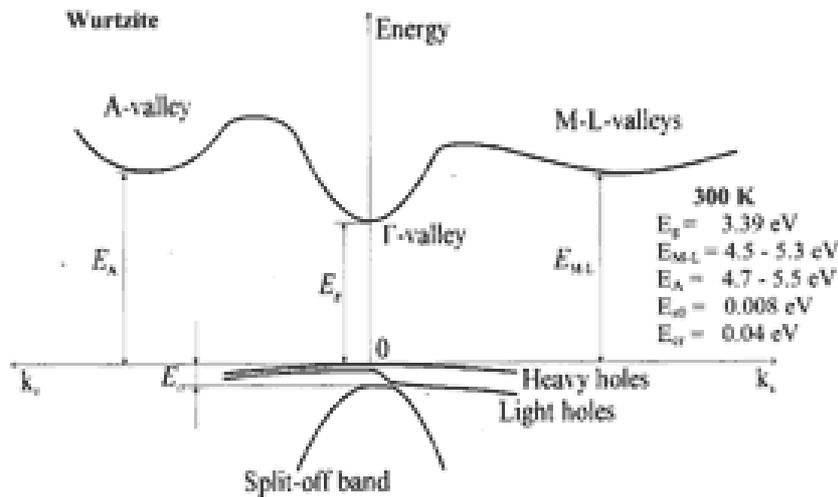


Figure I.10 [33] : (a) Eclatement au sommet de la BV sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite.

(b et c) Structures de bandes schématiques autour du haut de la BV.

I.4.5.3 Propriétés optiques

La valeur du gap est généralement admise autour de 3.4eV (365nm), à température ambiante [34]. Elle a été évaluée par des mesures de transmission optique, en fonction de la température. Son évolution est approchée en fonction de la température T, par l'expression de Varshni [35] :

$$E_g \text{ (eV)} = 3.556 - [9.9 \times 10^{-4} \times T^2] / (T + 600). \quad (\text{I.10})$$

Maruska et Tietjen [36] étaient les premiers à mesurer, avec précision, l'énergie du gap direct du GaN, soit 3.39eV. Après, Pankove et al. ont rapporté un spectre de photoluminescence à basse température (1.6K). Ils ont observé une forte émission bord de bande à 3.477eV, et une plus faible à 3.37eV qui se divisera en un doublet espacé de 10meV si on augmente la température de 35K. Peu après ; Dingle et al. [37] ont analysé avec détail le spectre optique à basse température (2K) sur des échantillons de haute qualité. Ils ont observé trois excitons à $3.474 \pm 0.002 \text{ eV}$, $3.480 \pm 0.002 \text{ eV}$ et $3.49 \pm 0.01 \text{ eV}$. Le principal pic de photoluminescence à basse température, à $3.467 \pm 0.001 \text{ eV}$, montrait une largeur à mi-hauteur (LMH) de 5meV. Ils ont pu alors calculer l'énergie de liaison donneur-exciton, qui est de 6 à 8meV. Ils ont observé aussi, comme Pankove et al., que la structure est fragile au voisinage de 3.38eV. En effet ; il apparaît un doublet avec un espacement de 7.8meV : un doublet à 3.38eV et un à 3.39eV, définis comme les pics des répliques des phonons optiques longitudinaux (LO) de l'exciton libre et de l'exciton lié. A partir de l'écart entre les pics des répliques, ils ont déduit une fréquence du phonon LO de 726 cm^{-1} . Un autre pic, apparaissant à 3.26eV, était attribué à une transition donneur-accepteur (DA). En élevant la température à 30K, ce pic affaiblit avec le début d'une nouvelle bande à 30meV en dessus du pic DA, qui va persister sur une large gamme de température. Au-dessus de 120K, une nouvelle bande domine complètement ; elle est attribuée à la transition d'un électron libre à un trou lié. A 300K, la plus haute énergie de transition baisse à 3.39eV, en bon accord avec Maruska et Tietjen. Cette petite sous-estimation de gap serait due aux effets de queue de bande qui existeraient dans le matériau lourdement dopé n.

Plusieurs mesures ont été accomplies à l'aide de la spectroscopie, par photoluminescence (PL) et par cathodoluminescence (CL), sur la transmission, la réflectivité et l'absorption.

- Monemar a mesuré le spectre excitonique avec une résolution développée à $3.4751 \pm 0.0005 \text{ eV}$, $3.481 \pm 0.001 \text{ eV}$ et $3.493 \pm 0.005 \text{ eV}$, respectivement par les trois dernières méthodes.

- Hvam and Ejder ont étudié le comportement bord de bande à 1.8K, sous une grande intensité d'excitation : la transition de l'exciton à 3.47eV est plus large, et un nouveau pic d'énergie plus faible apparaît, attribué à une interaction de dispersion exciton-exciton (XX) inélastique.
- Dai et al. ont observé deux nouveaux pics PL : le premier, à 3.476 ± 0.002 eV, est attribué à une recombinaison donneurs-excitons liés (DX) ; le deuxième, à 3.311 ± 0.002 eV, est attribué à la recombinaison de la paire donneur-accepteur (DA).
- Pankove et al. ont estimé que le gap varie linéairement avec la température au-dessus de 453K (180°C), avec un coefficient : $dE_g/dT = -6.0 \times 10^{-4}$ eV/K.
- Monemar a trouvé que le gap fondamental est 3.503 ± 0.0005 eV à 1.6K, et a ajusté la dépendance du gap sur la température par la relation empirique :

$$E_g \text{ (eV)} = 3.503 + (5.08 \times 10^{-4} \times T^2)/(T-996). \quad (\text{I.11})$$

- Camphausen and Connell ont étudié la dépendance du gap sur la température et sur la pression jusqu'à 10kbar ; ils ont trouvé : $dE_g/dP = 4.2 \pm 0.4$ meV/kbar à la température ambiante, et $dE_g/dT = -6.7 \times 10^{-4}$ eV/K.
- Matsumoto and Aoki [30] ont rapporté : $dE_g/dT = -3.5 \times 10^{-4}$ eV/K jusqu'à 150K, et $E_g/dT = -6 \times 10^{-4}$ eV/K de 150 à 300K.

Des mesures de transmission optique ont aussi permis d'étudier son évolution en fonction de la pression [38] :

$$E_g \text{ (eV)} = E_g (P=0) + 0.47P + 0.0018P^2 \quad (\text{I.12})$$

La connaissance de l'indice de réfraction est utile lorsque l'on étudie des structures laser car le confinement optique, et donc la propagation des photons dans le guide d'onde, en dépendent. Les propriétés optiques des nitrures en phase hexagonale sont anisotropes, ce qui se traduit par une biréfringence uni-axiale. Il y a donc deux indices de réfraction : un indice ordinaire correspondant à une polarisation parallèle à l'axe [0001] et un indice dit "extraordinaire" correspondant à une polarisation dans le plan (0001). Toutefois ; on pourrait, en première approximation, négliger l'anisotropie et ne considérer que l'indice ordinaire [31]. La variation de l'indice de réfraction ordinaire n en fonction de la longueur d'onde λ , dans la gamme de transparence, est décrite par une loi de type Sellmeier :

$$n(\lambda) = [a + b \times \lambda^2 / (\lambda^2 - c^2)]^{1/2} \quad (\text{I.13})$$

	GaN	AlN
Domaine de λ	364-600nm	300-600nm
a	5.15	1.00
b	0.35	3.12
c (nm)	339.8	138.0

Tableau I.9 : Coefficients de Sellmeier pour l'indice de réfraction ordinaire, dans h-GaN et h-AlN [31].

L'indice de réfraction a été mesuré par ellipsométrie spectroscopique, réflectivité, transmission ou encore luminescence dans le visible et l'infrarouge. Dans cette région, sa partie imaginaire est négligeable. La valeur de sa partie réelle s'exprime de la manière suivante, en fonction de l'énergie E de la source lumineuse (où $A = 385(\text{eV})^2$ et $E_0 = 9\text{eV}$) :

$$n = 1 + A/(E_0^2 - E^2) \quad [\text{I.14}]$$

- Par des mesures de transmission et d'absorption, Edjer [37] a obtenu $n=2.67$ à 3.38eV et $n=2.33$ à 1.0eV .

De manière générale ; l'indice de réfraction varie de 2.1 (à une épaisseur de 1900nm) à 2.5 (à une épaisseur de 480nm), pour un film cristallin de GaN de bonne qualité [39]. Il est inférieur à celui du GaAs, pour comparaison. Pour une LED, l'émission est alors plus grande.

Pour une épaisseur d'échantillon comprise entre 900 et 2000nm, la dispersion est faible. En dessous de 800nm, elle augmente car l'énergie des phonons approche celle du gap. Il apparaît aussi que la dispersion est très sensible à la teneur en oxygène : elle diminue quand la concentration en oxygène augmente.

La constante diélectrique statique a été mesurée par la réflectivité optique. Elle est de 8.9 donnée par Matsubara and Takagi ; et de 9.5 donnée par Barker and Ilegems [37].

Le coefficient d'absorption α , lui aussi, fait l'objet de nombreuses études. Le carré de sa valeur est linéaire avec l'énergie des photons au dessous de l'énergie du gap :

$$\alpha^2 = (\alpha_0)^2 \times (E - E_g). \quad [\text{I.15}]$$

avec : $\alpha_0 = 1.08 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$

Ceci confirme le fait que le gap de GaN est direct [39]. Les mesures du coefficient d'absorption de GaN de type wurtzite, au gap excitonique, donnent des valeurs variant de 3×10^{-4} à $1.5 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ [34]. En outre, il faut signaler que les mesures de la réflectivité, dans le

visible et l'ultraviolet, sont sensibles aux transitions excitoniques et inter bandes [39].

I.4.5.4 Propriétés de transport électrique

Les bandes de conduction et de valence sont multiples, mais les propriétés de transport électrique dépendent principalement des structures de la bande conduction la plus basse et de la bande de valence la plus haute. Le transport électrique est caractérisé par la concentration en porteurs libres et la mobilité μ par effet Hall telles que : $\mu=R/\rho$, avec R le coefficient de Hall et ρ la résistivité.

GaN est dopé non intentionnellement (n.i.d.) type n, avec au mieux une concentration d'électrons de 10^{16}cm^{-3} et une mobilité de $900\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dans le cas de monocristaux usuellement synthétisés sous haute température et haute pression d'azote, la concentration d'électrons est de $10^{18}\text{-}10^{19}\text{cm}^{-3}$, et la mobilité de $60\text{-}100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Le dopage volontaire de type n est le plus souvent réalisé avec le silicium (Si) ou le germanium (Ge). En effet, leurs concentrations sont plus facilement contrôlables que celle de l'oxygène [40].

La figure I.11 donne la mobilité en fonction de la concentration d'électrons à 300K, pour des échantillons synthétisés par divers auteurs. La mobilité diminue régulièrement lorsque la concentration en électrons augmente. Elle est de l'ordre de $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ à 10^{20}cm^{-3} et peut aller jusqu'à $900\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un dopage de $3\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. Les valeurs les plus élevées de mobilité ont été obtenues pour un dopage non intentionnel ; une mobilité de $1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pourrait être obtenue pour une concentration d'électrons de 10^{14}cm^{-3} .

Le dopage p de GaN est nettement moins développé que celui de type n, car il est beaucoup plus difficile à réaliser, comme cela est souvent le cas dans les matériaux à large gap. En effet ; il existe une solubilité limitée des dopants accepteurs, due à la réduction de l'énergie de formation et de l'énergie de relaxation du réseau, qui entraîne alors la formation d'ions complexes piégeant les dopants accepteurs [36]. L'accepteur le plus utilisé est le magnésium (Mg). Un recuit ou une irradiation sous faisceau d'électrons à basse énergie permet de libérer le magnésium piégé sous forme de complexe avec l'hydrogène, et ainsi d'activer le dopage. La mobilité maximale obtenue est de $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ avec une concentration de trous de 10^{17}cm^{-3} .

La meilleure mobilité a été obtenue dans le cas de dopage avec le carbone ($175\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) à une concentration de trous de $3.75\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. Comme dans le cas du dopage n, la mobilité augmente lorsque la concentration des porteurs libres diminue [40].

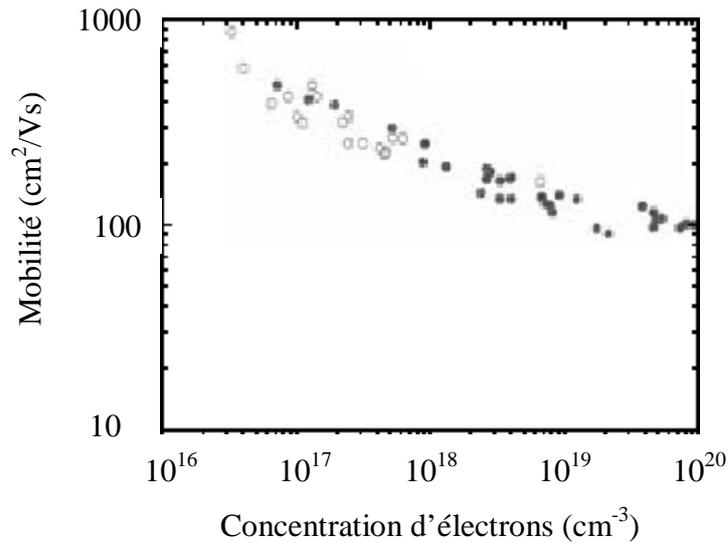


Figure I.11 [40] : Mobilité, par effet Hall, en fonction de la concentration en électrons à 300K pour un certain nombre d'échantillons réalisés par MOVPE et MBE.
 (○ : GaN n.i.d. ● : GaN dopé Si ou Ge).

I.5 Propriétés fondamentales de GaN, AlN, InN et leurs alliages

Les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) suscitent de l'intérêt pour les perspectives qu'ils ouvrent en optique, ainsi qu'en électronique. En dépit d'une percée dans le domaine des dispositifs, beaucoup reste à faire en effet sur le plan de la physique fondamentale de ces systèmes. Leur originalité tient à la structure anisotrope, au caractère ionique marqué, et au fort désaccord paramétrique de leurs constituants. Les propriétés spécifiques de ces matériaux de base sont à l'origine des charges induites, par les effets de polarisations spontanée et piézo-électrique, aux interfaces des puits quantiques et des super-réseaux. Ces charges génèrent dans les structures, d'intenses champs électriques qui influencent considérablement leurs propriétés.

Jusqu'à présent ; ils sont les matériaux à grand gap les plus prometteurs pour les applications en haute température, haute puissance et haute fréquence. GaN et InN admettent une bande interdite directe dans les deux phases hexagonale et cubique, alors que AlN possède une bande interdite indirecte dans sa phase cubique. Ils ont tous les trois, des bandes de conduction non dégénérées et des bandes de valence compliquées. GaN et spécialement AlN, possèdent des propriétés piézoélectriques fortement prononcées.

Les paramètres de mailles de la phase hexagonale non contrainte, sont relativement bien

connus. Le paramètre c/a est important car il représente une mesure de la séparation relative des deux réseaux hexagonaux qui s'interpénètrent pour former la structure wurtzite. La structure est idéale quand elle est composée de tétraèdres réguliers, ce qui est le cas lorsque l'on a :

$$c/a = \sqrt{8/3} (\approx 1.633) \quad [31]. \quad (\text{I.16})$$

- AlN, ayant 6.2eV de gap, émet la lumière dans la région de l'ultraviolet du spectre. Il possède la plus grande vitesse de l'onde acoustique en surface (vitesse transversale égale à 6-6.2km/s, et vitesse longitudinale de 11-12km/s).

- Il a un coefficient de couplage électromécanique de 1%.
- Il est aussi distingué par sa dureté élevée (1800 sur l'échelle "Knoop") et par sa grande stabilité chimique.
- Il a une température de fusion excédant les 2275K (2002°C), une grande résistivité électrique ($\rho \geq 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$), une excellente conductivité thermique et une constante diélectrique statique $\epsilon_0 \approx 9$. Il n'est pas affecté par les radiations électromagnétiques, les bombardements électroniques et ioniques et les chocs d'ondes.

Toutes ces propriétés (spécialement acoustiques) le mettent au premier rang dans les applications comme détecteur en hautes températures et hautes pressions, et comme dispositifs acousto-optiques.

Pour son élaboration, deux problèmes majeurs existent avec le saphir :

1. la grande différence entre leurs coefficients de dilatation.
2. les anisotropies dans leurs coefficients, pour les cristaux hexagonaux, sont en sens inverses : pour AlN $\alpha_{\perp c} > \alpha_{\parallel c}$; alors que pour Al_2O_3 , $\alpha_{\perp c} < \alpha_{\parallel c}$.

- InN est le composé le moins étudié des III-N, du fait qu'il admet un gap existant déjà dans la famille des semiconducteurs III-V classiques. Il admet une grande pression de vapeur N_2 à l'équilibre. Comme pour GaN, les problèmes des propriétés électriques sont associés au manque d'azote et aussi à la grande pression de vapeur de ce composant. L'argument de la self compensation, pour expliquer le manque du caractère type p dans InN et GaN, n'a jamais été utilisé bien qu'il explique apparemment ce phénomène dans ZnO et ZnSe. On a employé plusieurs méthodes de déposition de films à basse température, avec des résultats différents.

- Hovel and Cuomo (1972) étaient apparemment les premiers à pulvériser InN par réaction RF. Ils ont employé une cible d'indium (In), de l'azote pur (N_2), le saphir (0001) et Si (111) chauffés dans une gamme de température 300-873K. Les films obtenus étaient

polycristallins, ayant une conduction de type n avec une concentration en électrons de $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ et une mobilité par effet Hall de $250 \pm 50 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [$\rho = (3-5) \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$].

- Une vaste caractérisation du processus de pulvérisation avec réactifs, de InN et des matériaux alliés, a été conduite par Natarajan et al. (1979).
- Dans une recherche sur la pulvérisation avec réactifs, Tansley et Foley (1986) ont rapporté une corrélation directe entre les cibles complètement nitrurées et les grandes mobilités d'électrons (et les faibles concentrations d'électrons). Ces auteurs ont trouvé : $\mu = 3000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ et $n = (2-10) \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$.
- Cependant ; la pulvérisation à partir d'une cible incomplètement nitrurée, produisait des films à mobilités plus faibles et à concentrations plus élevées ($> 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Cette relation entre les cibles pauvrement nitrurées et les concentrations en électrons plus élevées, ont été apparemment confirmées par Sullivan et al. en 1988.
- La vaporisation par jets d'électrons d'indium dans un plasma d'azote, sur substrat saphir (0001) à $T = 300-650 \text{K}$, a été utilisée par Trainor et Rose en 1974. Les taux de croissance étaient de l'ordre $1.0-1.2 \mu\text{m}/\text{h}$. Le meilleur matériau avait une mobilité de $20 \text{cm}^2/\text{Vs}$ à 300K , et une concentration de porteurs vers 10^{20}cm^{-3} .
- Ces résultats sont similaires à ceux de Marasina et al. (1977) qui ont employé l'interaction de InCl_3 et NH_3 sur saphir (0001). Les auteurs précédents ont trouvé aussi qu'un recuit de InN dans N_2 , à 773K , causait une rapide décomposition. Cependant ; ceci ne se produisait pas en moins d'une heure, à une pression de 10^{-3} torr, en présence d'azote atomique.
- Une recherche similaire a été conduite par Masaki et al. en 1989 ; leur principale modification était l'utilisation d'ions au lieu d'un plasma direct, pour fournir les espèces actives d'azote. La liaison In-N a été observée par absorption infrarouge, seulement après avoir chauffé le film déposé à 450K . Les défauts et/ou les impuretés dominaient les caractéristiques électriques, spécialement à des températures inférieures ou égales à la température ambiante.

Leurs grandes vitesses de saturation et de dérive, leurs faibles constantes diélectriques et leurs grands gaps ; toutes ces propriétés qui dépendent de la composition de l'alliage, permettent à ces trois nitrures de réaliser des jonctions opérant à hautes températures, et possédant des intensités de rupture au champ électrique, beaucoup plus grandes que dans le silicium ou l'arséniure de gallium.

Deux caractéristiques supplémentaires augmentent leur potentiel électronique, en haute puissance, sur les autres semi-conducteurs à large gap tels que les poly-types du SiC :

1. GaN peut former des hétérojonctions de type-1 avec les alliages ternaires AlGaN et InGaN, permettant l'utilisation des techniques de dopage par modulation, et la réalisation des transistors à effet de champ dopés par modulation (MODFET).
2. Le désaccord de maille, entre GaN et AlN, peut être exploité pour modifier la concentration des porteurs de charge près de l'hétéro-interface, par l'action de l'effet piézoélectrique. La polarisation, induite par la contrainte, peut augmenter la concentration des porteurs libres dans la région du canal d'une hétérojonction FET, bien au-delà de la densité obtenue par le dopage de modulation seul. Il existe actuellement des MESFET à base de α -GaN, ayant une fréquence de coupure de 100GHz ; et à base de β -GaN, avec une fréquence de coupure allant de 135GHz jusqu'à 180GHz (HEMT).

La réalisation des dispositifs optoélectroniques actuels tire grand profit de ce qu'il est convenu d'appeler l'ingénierie de la bande interdite : l'utilisation judicieuse d'hétérostructures de matériaux binaires/ternaires, permet en effet d'ajuster la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs dans une large gamme.

Il est possible d'envisager des dispositifs d'optoélectronique à base de GaN fonctionnant à des longueurs d'ondes allant du rouge à l'ultraviolet. En effet ; les alliages AlInGaN des nitrures des éléments du groupe III, ont un gap variant entre 1,9eV (650nm) et 6,2eV (200nm), en fonction de leur composition (voir annexe A) :

- Pour les alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: $E_g(x) = 1.95x + 3.4(1-x) - bx(1-x)$
- Pour les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: $E_g(x) = 6.2x + 3.39(1-x) - bx(1-x)$

Où b est le paramètre de courbure ; il est égal à 1.0(3)eV, pour x entre 0 et 0.4. Il représente la déviation à la linéarité, en fonction de x , que l'on aurait pu attendre pour E_g [3].

Actuellement ; les LED réalisées à base de GaN et de ses alliages, émettent des couleurs allant du jaune à l'ultraviolet [4].

On sait, à l'heure actuelle, doper n les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour toutes les teneurs en aluminium y compris 100% (AlN). Lorsque l'on dope avec du silicium, ces alliages à forte teneur en aluminium, on constate une forte augmentation de la conductivité n à partir de $[\text{Si}] > 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Mais il existe une limite supérieure dans le dopage du AlN par le silicium ; si la concentration atomique de ce dernier dépasse $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, un phénomène d'auto compensation se produit et AlN devient à nouveau résistif (voire isolant).

La réalisation de contacts ohmiques de bonne qualité sur les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à forte teneur en aluminium dopés n et p, est essentielle pour l'injection de courant. Depuis une vingtaine

d'années ; on sait déposer des contacts ohmiques à base d'Au, Ag, Ti/Al, Ti/Al/(Ti, Ni, Mo, Pt)/Au sur GaN dopé n, dont la résistivité surfacique est de l'ordre de $4 \times 10^{-7} \Omega \text{cm}^2$ à $10^{-8} \Omega \text{cm}^2$. En guise de comparaison, les contacts AuGeNi utilisés pour GaAs permettent d'atteindre une résistivité surfacique de l'ordre de $10^{-9} \Omega \text{cm}^2$.

En ce qui concerne les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; le problème de la résistivité se pose pour les fortes concentrations en aluminium. Ainsi, entre 45% et 50% d'aluminium, la résistivité passe de $374 \Omega \text{cm}$ à plus de $10^5 \Omega \text{cm}$. Lorsque ces alliages sont dopés n, divers empilements de couches métalliques telles que Ti/Al, Ta/Ti/Al, Ti/Ta/Al et Al/(Ti, Ni, Mo, Pt)/Au permettent d'atteindre typiquement des résistivités surfaciques entre $10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ et $10^{-8} \Omega \text{cm}^2$.

La réalisation de contacts ohmiques, sur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dopé p, pose des problèmes propres qui ne sont que partiellement surmontés :

Le premier problème est la difficulté de faire croître des alliages dopés p à grandes concentrations de trous, et de bonne qualité.

Le second problème est l'absence de métaux dont le travail de sortie électronique est supérieur à celui de GaN dopé p et de ses dérivés. Des contacts à base de nickel et d'or ont été réalisés avec succès. Puis le palladium a également été utilisé sur $\text{Al}_{0,06}\text{Ga}_{0,94}\text{N}$: De même, un contact Pd/Au a été réalisé sur $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N} : \text{Mg}$. Plus récemment, un contact Pt/Pd/Au a permis d'atteindre une résistivité surfacique de $3.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$ sur $\text{Al}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{N} : \text{Mg}$.

Nous répertorions, dans le tableau I.10, les valeurs disponibles expérimentales ou théoriques des paramètres les plus communes, pour les trois nitrures dans leur phase wurtzite.

	Unité	GaN	AlN	InN
Densité	g/cm	6.15	3.23	6.81
Constante diélectrique statique	ϵ_s	8.9	8.5	15.3
Constante diélectrique dynamique	E_∞	5.35	4.77	8.4
Energie du gap (vallée Γ)	eV	3.43	6.2	1.89
Masse effective (vallée Γ)	m_e^*	0.20	0.48	0.11
Energie du phonon optique polaire	meV	91.2	99.2	89.0
Constante du réseau : a (c)	Å	3.189 (5.185)	3.11 (4.98)	3.54 (5.70)
Mobilité des électrons	cm ² /Vs	1000	135	3200
Mobilité des trous	cm ² /Vs	30	14	
Vitesse de saturation	cm/s	2.5×10^7	1.4×10^7	2.5×10^7
Vitesse de pic	cm/s	3.1×10^7	1.7×10^7	4.3×10^7
Champ critique	kV/cm	150	450	67
Champ de claquage	V/cm	$>5 \times 10^6$		
Masse des trous légers	m_{LH}	0.259	0.471	
Conductivité thermique	W/cmK	1.3-1.5	2	
Température de fusion	K (°C)	2803(2530)	3273(3000)	1373(1100)
a	(Å)	3.189	3.112	3.545
c	(Å)	5.185	4.982	5.703
c/a		1.626	1.601	1.609
C₁₁	(GPa)	390	396	223
C₁₂	(GPa)	145	137	115
C₁₃	(GPa)	106	108	92
C₃₃	(GPa)	398	373	224
C₄₄	(GPa)	105	116	48
$\Delta a/a (\times 10^{-6})$	(K ⁻¹)	5.59	4.2	4
$\Delta c/c (\times 10^{-6})$	(K ⁻¹)	3.17	5.3	3

Tableau I.10 : Paramètres de GaN, AlN et InN de type wurtzite [41] ;

paramètres de maille, coefficients élastiques et de dilatation thermique [31].

I.6 Conclusion

L'utilisation des composés III-V dans la fabrication des semi-conducteurs a donné un grand pas pour le développement de l'électronique et de l'optoélectronique. La physique des solides permet de prédire le comportement de ces matériaux qui sont d'une grande importance, surtout dans le domaine de l'optoélectronique où ils trouvent un champ d'application très vaste. Ils offrent une grande variété de compositions permettant de varier leurs propriétés électroniques.

Ces matériaux ont donné naissance aux diodes émettrices de lumière qui constituent un potentiel considérable pour remplacer les sources lumineuses classiques. Ces diodes représentent le double avantage d'un fort rendement de luminescence et d'une grande durée de vie, ce qui permet de réduire les coûts de fonctionnement et d'entretien des sources lumineuses. Les diodes, à base des semi-conducteurs III-V, émettant dans l'infra rouge et dans le visible allant du rouge au vert, sont maîtrisées et largement exploitées dans les domaines industriels.

- GaN possède de très bonnes propriétés physico-chimiques pour être utilisé en électronique et en optoélectronique. C'est un semi-conducteur à large gap direct ($\sim 3.4\text{eV}$) ; il émet dans les courtes longueurs d'onde : le bleu, le violet et l'ultraviolet.
- Il possède des constantes élastiques et un module de compressibilité volumique assez proches de ceux de AlN mais un module de Young inférieur à celui de AlN pour la structure wurtzite. Ces valeurs sont généralement nettement plus faibles que celles d'un autre matériau classique du type III-V.
- Il possède des coefficients de dilatation thermique différents de ceux de tous les substrats utilisés.
- Sa température de Debye θ_D , caractérisant la valeur maximale des énergies des vibrations, varie de 650 à 700K.
- Sa conductivité thermique, de $1.3\text{-}1.7\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$, est égale à celle du Si, trois fois plus grande que celle du GaAs et trois fois plus petite que celle du SiC.
- Il a une grande stabilité chimique aux températures élevées.
- Il peut exister sous deux formes cristallines : la phase wurtzite (hexagonale) qui est stable, et la phase blende de zinc (cubique) qui est métastable.
- Il est non intentionnellement dopé n, avec une concentration allant de 10^{16} à 10^{19}cm^{-3} .

- Il possède plusieurs bandes de valence et de conduction, mais ses propriétés optiques et électroniques sont gouvernées par la structure de bandes électroniques autour du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction.
- Son indice de réfraction varie de 2.1 à 2.5, pour un film de bonne qualité ; inférieur à celui du GaAs.
- Il admet une grande mobilité des porteurs libres, pouvant atteindre $1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; et qui diminue régulièrement lorsque la concentration en électrons augmente.
- Il possède de grandes vitesses de dérive et de saturation.

CHAPITRE II : ELABORATION DU GaN

II.1 Substrats classiques pour la croissance de GaN [31-33]

Contrairement au cas des semi-conducteurs tels que le Si ou le GaAs, il n'existe pas de substrat de GaN monocristallin massif disponible dans le commerce. La difficulté d'obtenir ce type de cristal vient de son point de fusion très élevé et des fortes pressions de vapeur saturante des composés. De monocristaux massifs ont été élaborés avec succès, sous haute pression, mais la surface disponible actuellement n'est que de 100mm^2 pour 200h de croissance. Le dépôt de couches, sur de grandes surfaces, nécessite alors l'utilisation de substrats autres que le GaN.

Le principal problème, dans l'épitaxie du nitrure de gallium, est qu'il n'existe pas de substrat en accord de maille. Le polytype de GaN obtenu dépend du substrat utilisé. Nous avons répertorié les substrats utilisés pour la croissance de h-GaN et c-GaN. Notons cependant que les deux polytypes peuvent être déposés sur un même substrat comme le silicium (Si) ou l'arséniure de gallium (GaAs). Dans ce cas, les conditions de croissance restent primordiales pour favoriser la formation de l'une ou l'autre des deux phases (cubique ou hexagonale).

La croissance par homo-épitaxie de GaN, nécessite des monocristaux de GaN massif qui ne sont produits que par un seul groupe dans le monde : le laboratoire "UNIPRESS" de l'université de Varsovie. Ces substrats, dont la croissance s'effectue à très haute pression et haute température (1.5GPa et 1673-1973K (1400-1700°C)), ont la plus faible densité de dislocations obtenue à ce jour, dans GaN : de l'ordre de 10^2cm^{-2} . Toutefois ces substrats ne sont pas encore commercialisés, car leur coût de production reste très élevé et leur taille est relativement modeste (1-2cm pour une épaisseur de $50\mu\text{m}$).

Par conséquent, la croissance de GaN (et des autres nitrures) se fait encore presque exclusivement en hétéro épitaxie. Mais comme les paramètres de maille et les coefficients de dilatation thermique des substrats utilisés sont très différents de ceux de GaN, les couches épitaxiées ont des densités de dislocations très élevées (10^8 - 10^{10}cm^{-2}). Les principaux substrats sont :

1. Le saphir (Al_2O_3) :

C'est le plus utilisé pour la fabrication de diodes électroluminescentes et diodes laser. Il présente pourtant plusieurs défauts majeurs. En effet, son désaccord de maille avec GaN est de 16% (après rotation de la couche épitaxiée par rapport au substrat).

De plus ; sa conductivité thermique est faible, ce qui pose un problème d'évacuation de la chaleur dans les diodes laser. D'ailleurs, le substrat est dans ce cas supprimé par décollage "lift off" et remplacé par un substrat de conductivité thermique plus élevée. Enfin ; le saphir est un isolant, ce qui ne permet pas de poser directement un contact électrique sur le substrat.

2. Le carbure de silicium (SiC) :

C'est un matériau qui existe sous plusieurs polytypes cristallins. Les deux polytypes utilisés pour la croissance des nitrures hexagonaux sont 4H et 6H. Pour le type 6H, le désaccord de maille avec GaN est de 3.5 %. C'est un matériau conducteur électrique que l'on peut doper n ou p, et sa conductivité thermique est nettement supérieure à celle du saphir. Le principal inconvénient du SiC est son coût élevé. Par ailleurs, les substrats actuels ne font que 2" de diamètre (des substrats de 3" devraient toutefois être commercialisés).

3. Le silicium (Si) :

Il est moins utilisé que les deux précédents, malgré son faible coût et ses plaques de très grande taille, car son désaccord de maille avec GaN est de 17%. Sa conductivité thermique est intermédiaire entre celles du saphir et du SiC.

Il convient également de mentionner les pseudo-substrats, constitués d'une couche épaisse de GaN (ou AlN) épitaxiée sur un des substrats mentionnés précédemment.

Les pseudo-substrats de GaN dits "Prestige", produits par l'entreprise "Lumilog", sont des couches épaisses (10 μ m) de GaN sur substrat saphir. Ils ont une densité de dislocations de l'ordre de $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

Pour ce qui est de l'AlN, des pseudo-substrats de 1 micron sur saphir sont commercialisés par l'entreprise japonaise NGK.

Pour des applications optoélectroniques, le plus important de ces pseudo-substrats est le GaN épitaxié selon la technique de croissance latérale "ELOG" (epitaxial lateral overgrowth). Cette technique consiste à déposer un masque diélectrique avec des ouvertures lithographiées sur une première couche de GaN (le substrat étant du saphir ou du SiC), puis à reprendre la croissance du GaN. Celle-ci recommence exclusivement à partir des ouvertures du masque sans qu'il y ait de nucléation sur le masque lui-même. Après ; la croissance se poursuit à la fois dans la direction de départ et latéralement, de sorte que les différents plots de GaN, issus des différentes ouvertures, coalescent pour former une surface lisse. Les dislocations, issues de la couche initiale, ne se propagent dans la direction perpendiculaire à la surface qu'à

travers les ouvertures ; et une partie d'entre elles se recourbent ensuite dans un plan parallèle à la surface. De nombreuses dislocations se forment également dans la zone où les plots de GaN coalescent. On obtient donc une succession de zones à faibles et fortes densités de défauts. Le procédé peut être répété plusieurs fois pour améliorer encore plus la qualité du matériau, en décalant éventuellement les ouvertures les unes des autres des masques successifs. Ainsi, on peut obtenir des densités de dislocations locales de $\sim 10^6 \text{cm}^{-2}$.

II.1.1 Substrats utilisés pour la croissance de h-GaN

- La majorité des couches de h-GaN, élaborées à l'heure actuelle, sont déposées sur substrat saphir. Ce substrat présente les avantages d'un coût relativement faible et surtout d'une grande stabilité en température, mais il a l'inconvénient d'être un isolant électrique et thermique. Le désaccord de maille, entre les plans de base de h-GaN et du saphir, est de 30%. Cependant ; lors de l'épitaxie, la maille élémentaire de h-GaN est en fait tournée de 30° par rapport à la maille des atomes d'Al du saphir (figure II.1) [33].

Malgré les grandes différences dans paramètres de maille et de dilatation thermique entre GaN et le saphir ; ce substrat est celui qui a permis l'élaboration des dispositifs, à base de GaN, présentant les meilleures performances jusqu'alors.

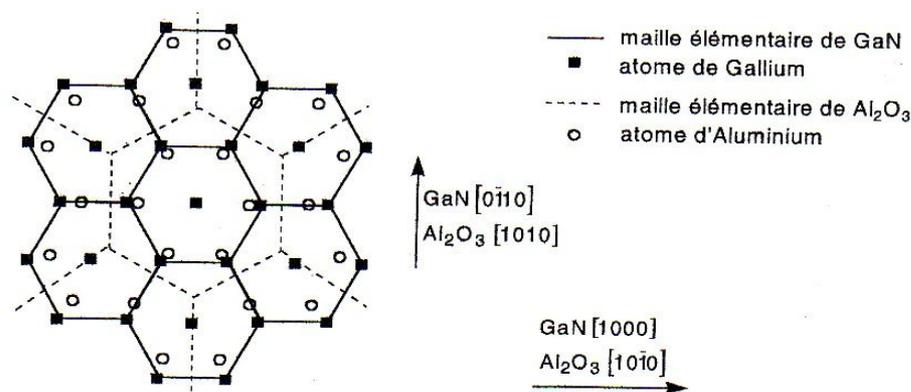


Figure II.1 : Projection des plans de base des cations du saphir et de h-GaN dans l'orientation prise lors de l'épitaxie.

- La croissance sur substrat 6HSiC était récemment développée. Ce substrat est celui qui présente les paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique les plus proches de ceux de GaN. Toutefois, il n'existe pas de technique de gravure permettant d'obtenir un état

de surface approprié à l'hétéroépitaxie du GaN, et ce substrat est encore très coûteux.

- Les substrats silicium sont très attractifs, non seulement parce qu'ils présentent une bonne morphologie de surface et sont disponibles à bas prix, mais également parce qu'ils permettront, à terme, une intégration des dispositifs à base de GaN dans la microélectronique silicium. Néanmoins ; les couches de GaN, élaborées sur Si, présentent une concentration de défauts considérable du fait des différences trop importantes de paramètres de maille et de coefficients de dilatation thermique.
- Une alternative peut pallier aux problèmes de relaxation de contrainte de GaN sur substrat (Si) : c'est l'utilisation d'un substrat "SOI" (Silicon On Insulator). Avec ce substrat, c'est la fine couche superficielle de (Si) qui devrait encaisser la majeure partie de la contrainte, et donc le nombre de défauts structuraux de GaN sera réduit.

On peut aussi utiliser GaAs, ZnO ou encore AlN. Tous ces substrats sont répertoriés dans le tableau II.1, avec les paramètres de maille et les coefficients de dilatation thermique respectifs.

Substrats pour GaN hexagonal	Structure cristalline	Paramètres de maille (Å)	Coefficients de dilatation thermique $\Delta a/a$, $\Delta c/c$ ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
Saphir Al_2O_3	hexagonal	$a=4.758$; $c=12.99$	$\Delta a/a=7.5$; $\Delta c/c=8.5$
6H-SiC	wurtzite	$a=3.08$; $c=15.12$	$\Delta a/a=4.2$; $\Delta c/c=4.68$
Si (111) (100)	cubique	$a=5.4301$	$\Delta a/a = 3.59$
GaAs (111) (100)	cubique	$a=5.6533$	$\Delta a/a = 6$
ZnO	wurtzite	$a=3.250$; $c=5.213$	$\Delta a/a=8.25$; $\Delta c/c=4.75$
AlN (couche tampon)	wurtzite	$a=3.112$; $c=4.982$	$\Delta a/a=4.2$; $\Delta c/c=5.3$

Tableau II.1 [33] : Les paramètres de maille et les coefficients de dilatation thermique de différents substrats employés pour la croissance de h-GaN.

II.1.2 Substrats utilisés pour la croissance de c-GaN

Durant les dernières années, plusieurs substrats de symétrie cubique ont été essayés pour l'épitaxie des nitrures cubiques ; les plus courants sont : MgO (100), Si (100), β - SiC (3C-SiC) (100), GaAs (001) ou encore Al₂O₃ (0001) [8-9]. GaP a été rarement utilisé.

- Le substrat le plus employé pour la croissance de GaN cubique est l'arséniure de gallium (GaAs). L'épitaxie est donc faite avec un désaccord de maille très important (de l'ordre de 20%).
- Le 3C-SiC est le matériau présentant le paramètre de maille le plus proche de c-GaN. Toutefois, il n'existe pas à l'heure actuelle de substrat massif 3C-SiC [37]. Dans ce contexte, l'utilisation de pseudo-substrat 3C-SiC déposé sur silicium peut s'avérer une alternative intéressante, car elle permet de cumuler les avantages d'un faible coût, d'un substrat compatible avec la technologie silicium, et du faible désaccord de maille entre c-GaN et 3C-SiC (environ 3.3-3.5%).

Substrat (cubique)	Coefficient de dilatation thermique $\Delta a/a (\times 10^{-6} K^{-1})$	Paramètre de maille a ()	Désaccord thermoélastique avec les nitrures	Désaccord de maille avec les nitrures
GaAs (100)	6.00	5.6533	GaN : 0.19% AlN : 0.29% InN : 0.01%	GaN : -20.4% AlN : -22.5% InN : -11.9%
Si (100)	3.59	5.4301	GaN : 0.03% AlN : 0.13% InN : 0.06%	GaN : -17.1% AlN : -19.3% InN : -8.3%
3C-SiC	4.3 à 5.2 (400-500 K)	4.3569	GaN : 0.14% AlN : 0.02% InN :- 0.02%	GaN : 3.3% AlN : 0.4% InN : 14.2%
MgO	10.50	4.216	GaN : 0.49% AlN : 0.60% InN : 0.25%	GaN : 6.4% AlN : 3.9% InN : 18.1%
GaP	4.65	5.4512	GaN : 0.10% AlN : 0.21% InN : -0.03%	GaN : -21.0% AlN : -19.6% InN : -8.6%

Tableau II.2 [42] : Désaccords thermoélastiques et de maille entre les différents substrats utilisés et les trois nitrures dans la phase cubique.

Dans le tableau II.2 ; nous donnons le coefficient de dilatation thermique et le paramètre de maille de ces substrats, ainsi que leurs désaccords thermo-élastique et de maille avec les couches épitaxiées des trois nitrures (GaN, AlN et InN). L'absence de signe, sur les chiffres de colonnes de contraintes, indique une contrainte en tension ; et le signe négatif indique une contrainte en compression. Les coefficients de dilatation thermique sont donnés autour de 1073K (800°C).

II.2 Techniques de croissance [33-42]

Les nitrures d'éléments III sont des matériaux durs, très stables, quasiment inertes chimiquement. Leur problématique de croissance réside en grande partie dans la stabilité très élevée de la liaison III-N à l'origine de la faible mobilité des atomes lors de leur croissance. L'autre problème est lié à la production de radicaux libres d'azote. Si l'on utilise le gaz N₂ par exemple comme source d'azote, la température du substrat de croissance (773-1773K) (500-1500°C) est trop faible pour la dissocier efficacement (énergie de liaison d'environ 5eV par molécule). Pour permettre une réaction avec un métal de la colonne III du tableau périodique, il faut alors fournir des radicaux libres en quantité suffisante : les molécules source doivent donc être dissociées par un procédé particulier, tel qu'un plasma radiofréquence (RF) en MBE. Une autre possibilité consiste à utiliser de l'ammoniac comme source azote puisqu'il se dissocie à des températures plus faibles.

Les premiers films de GaN ont été obtenus par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (EPVH) sur substrat saphir. Cependant ; les deux méthodes de croissance pour les nitrures d'éléments III les plus utilisées actuellement sont : l'épitaxie par jets moléculaire EJM ou MBE (molecular beam epitaxy) et le dépôt en phase vapeur par précurseurs organométalliques MOCVD (metal organic chemical vapor deposition).

II.2.1 Croissance en EPVH

La technique EPVH utilise l'ammoniac comme source d'élément V et les chlorures comme source de d'élément III. Le gallium est entraîné par HCl gazeux pour s'allier à l'azote de l'ammoniac. Le chlorure GaCl, ainsi formé, réagit alors avec l'ammoniac en surface de l'échantillon, selon les réactions :





Cette méthode présente l'avantage de donner de très grandes vitesses de croissance (de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$) ; elle a, par conséquent, permis d'obtenir des films très épais, de l'ordre de $100\mu\text{m}$. Par contre ; on y contrôle difficilement les faibles épaisseurs ($<10\text{nm}$).

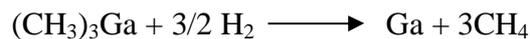
II.2.2 Croissance en MOCVD

La déposition chimique en phase vapeur a été rapportée pour la première fois par Tietjen et Amick en 1966, pour la croissance des alliages GaAsP. La méthode, appelée maintenant CVD de transport de chlore, a été appliquée par Maruska et Tietjen en 1969, pour la croissance de GaN.

La croissance en MOCVD est devenue la plus utilisée en industrie, c'est-à-dire pour la production des composants optoélectroniques destinés à la commercialisation.

Les éléments gallium (ou aluminium ou indium), sont transportés par des molécules organométalliques telles que le triméthylgallium (ou le triméthylaluminium ou le triméthylindium).

Pour GaN ; cette méthode consiste à réaliser une pyrolyse de l'ammoniac et d'un composé organométallique (le triméthylgallium (TMGa) ou le triéthylgallium (TEGa)) qui sont généralement liquides à la température ambiante, à la surface du substrat chauffé. On utilise l'hydrogène purifié comme gaz vecteur, pour les entraîner vers le réacteur. Ces molécules se décomposent suivant la réaction chimique :



La croissance s'effectue à une température typique entre 1273K et 1353K (1000°C et 1080°C) sous pression réduite, avec des vitesses élevées de $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$. A cette température, le taux de décomposition de l'ammoniac est faible ; il faut donc envoyer au réacteur beaucoup d'ammoniac : ce qu'on appelle une croissance riche en azote [33]. GaN se forme alors en suivant la réaction :



L'ammoniac stabilise la couche de GaN qui aurait tendance à se décomposer spontanément, à la température de croissance élevée et sous pression d'azote inférieure à la pression d'équilibre.

Les avantages de la MOCVD sont :

- Préparation de couches monocristallines :
 - uniformes en épaisseurs, en dopage et en composition.

- d'épaisseurs précisément contrôlables.
- présentant des interfaces abruptes.
- Mise en œuvre simple, par rapport à la technique MBE.

II.2.2.1 Couches tampon pour la croissance MOCVD

GaN épitaxié acquiert une qualité conditionnée par les premiers stades de la croissance. Dans ce contexte ; en EJM Yoshida et al. ont montré que le dépôt, à basse température de 773 à 1073K (500 à 800°C), d'une couche tampon de AlN sur substrat saphir, avant la croissance de la couche active, apportait une amélioration significative de la qualité de GaN. Cette technique a alors été adaptée à la MOCVD par Amano et al. Par la suite, Nakamura et al. ont prouvé que la même amélioration pouvait être obtenue avec une couche tampon de GaN.

Ces faibles températures de croissance permettent de limiter la diffusion des espèces en surface et, par conséquent, d'obtenir une distribution homogène des atomes sur toute la surface du substrat. La couche obtenue est amorphe, et elle cristallise lorsqu'elle est portée à la température de croissance de GaN.

Les conditions de croissance des couches tampon sont primordiales pour obtenir une bonne cristallisation avant la reprise d'épitaxie. Par exemple ; une couche tampon trop épaisse ne cristallisera pas entièrement lors de la montée en température. Si la température de dépôt est trop élevée, la mobilité de surface accrue permettra aux atomes de se regrouper par îlots, et la couche ne sera plus homogène.

II.2.2.2 Etapes de la croissance sur substrat saphir

La croissance s'effectue en quatre étapes :

1. Le substrat est tout d'abord chauffé à haute température, typiquement de 1323K (1050°C), sous un flux d'ammoniac. Il se produit alors une nitruration du substrat, ce qui permettra une meilleure nucléation de la couche tampon.
2. On dépose une couche tampon, à basse température : 823K (550°C).
3. On élève la température à celle de croissance de la couche active, qui est de l'ordre de 1323K (1050°C) ; à laquelle, la couche tampon cristallise.
4. On dépose, par épitaxie, une couche épaisse de GaN.

Les paramètres optimaux de croissance, tels que la température et l'épaisseur de la couche tampon, varient suivant les bâtis d'épitaxie.

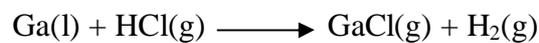
II.2.2.3 Analyse thermodynamique de la croissance de films minces

Pour la plupart des systèmes de matériaux, la technique CVD a pris considérablement plus de temps, à se développer, que les autres techniques de croissance de films minces ; il était nécessaire de développer les précurseurs, de minimiser le taux des réactions concurrentes et de contrôler les transitions impliquées dans la croissance.

La thermochimie de la croissance de GaN, utilisant la CVD, a été écrite par Ban en 1972 et, par Liu et Stevenson en 1978. Ces auteurs ont modélisé la thermodynamique et les facteurs cinétiques pour la croissance CVD, en utilisant la CVD par transport de chlore (CTCVD).

Cette dernière technique utilise un processus de réaction à deux temps, pour produire GaN(s) :

- 1/ Le gaz GaCl est synthétisé quand le gaz HCl est débité sur Ga liquide dans la zone source (Ban, 1972), selon la réaction :



Dans les conditions typiques, cette réaction est très efficace. En utilisant la spectroscopie de masse :

- En 1972 ; Ban a trouvé que GaCl(g) est le seul produit de réaction, qui contient le gallium généré. En 1973 ; il a trouvé un rendement de conversion en GaCl(g) inférieur à 83%, pour des températures entre 973 et 1073K (700 et 800°C).
- En 1978 ; Liu et Stevenson ont démontré que le rendement de conversion en GaCl(g) est d'environ 97 à 99%, à 1223K (950°C).

- 2/ Lorsque le gaz GaCl(g) vient se mélanger à l'ammoniac NH₃ dans la zone de déposition, GaN(s) est alors synthétisé selon la réaction :



- En 1972 ; Ban a trouvé expérimentalement que 80% de GaCl(g) introduit, réagit quand l'hélium (He) est le gaz porteur, et seulement 50% du produit réagit quand on utilise l'hydrogène (H₂) comme gaz porteur.

Cette différence a été attribuée à l'effet de la loi de l'action de masse dans l'équation précédente.

Il apparaît que l'énergie libre de Gibbs (d'après Thurmond et Logan) augmente avec la température, et la réaction devient défavorable du point de vue thermodynamique ($\Delta G > 0$) aux températures excédant 1273K (1000°C). La réaction de décomposition de GaN, en Ga(l) et 1/2 N₂(g), joue aussi un rôle dans la limitation de la température de croissance malgré la grande barrière cinétique qui empêcherait la décomposition. Une autre réaction de concurrence induit la décomposition de NH₃ qui est instable thermodynamiquement aux

températures élevées, utilisées dans la croissance. La réaction de décomposition de l'ammoniac aboutit à la production de $N_2(g)$, une espèce chimique qui ne réagit pas avec $GaCl(g)$ dans l'environnement du réacteur CVD (Ban`1972 ; Liu et Stevenson`1978). Cette réaction de décomposition doit être alors empêchée pour faciliter la synthèse de GaN.

L'ammoniac est dissocié à plus de 99.9925% dans les conditions de la croissance CVD, à rappeler : $\sim 1273-1373K$ ($\sim 1000-1100^\circ C$), et $\sim 0.1-1.0bar$. La réaction CVD dépend du taux de la réaction de dissociation de NH_3 qui est extrêmement lente, dû à la barrière cinétique de cassure de la liaison N-H.

Ban (1972) ; Rocasecca, Saul et LOrimor (1974) ; Liu et Stevenson (1978) ; tous ont trouvé expérimentalement que le taux de décomposition de l'ammoniac décroît avec la température, et dépend des catalyseurs utilisés (habituellement : le tungstène, le platine et le graphite). Ils ont trouvé aussi que la combinaison de $Ga(l)$ et $GaN(s)$ est étonnamment efficace comme catalyseur ; alors que $Ga(l)$ seul ou bien $GaN(s)$ seul, n'augmente pas le taux de décomposition. Cela suggère que la déposition du matériau sur les parois du réacteur sera préjudiciable à la croissance sous les conditions où $GaN(s)$ et $Ga(l)$ sont présents. Sous ces conditions ; on a constaté une chute du taux de croissance, due probablement à la réduction de la concentration en NH_3 .

II.2.3 Croissance en EJM

La technique EJM (MBE) permet de faire croître un échantillon, monocouche par monocouche, sur un substrat chauffé à des températures plus faibles qu'en MOCVD, de l'ordre de $973K$ ($700^\circ C$).

Les éléments Ga (Al et In) sont fournis sous forme de jets moléculaires ou atomiques émis par des cellules à effusion de type "Knudsen" dans une chambre, sous ultravide ($\sim 10^{-10}Torr$) avec une pression de dépôt de $10^{-6}Torr$. Les éléments de l'alliage et éventuels dopants sont ensuite adsorbés à la surface du substrat.

La voie la plus employée consiste à utiliser une source solide pour le Ga, et une source gazeuse comme précurseur de l'azote. Le gaz utilisé est soit NH_3 , soit N_2 , auquel cas une source plasma RF (Radio Fréquence) ou ECR (Resonance Electron-Cyclotron) est nécessaire pour dissocier les molécules d'azote très stables.

Pendant la croissance ; les atomes qui arrivent sur la surface s'adsorbent et diffusent généralement sur la surface jusqu'à trouver un site favorable à leur incorporation. Il existe plusieurs possibilités d'incorporation : ils peuvent rejoindre d'autres atomes pour former un

groupe de nucléation (nucleus) ou s'incorporer en bord de marche. Ils peuvent également être désorbés (figure II.2). L'évolution de la surface, pendant la croissance, peut être suivie par un dispositif, in situ, de diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante RHEED (reflection high energy electron diffraction).

Il est notamment possible de connaître, en temps réel, le nombre de couches déposées, la variation du paramètre de maille, la rugosité du front de croissance, les transitions 2D-3D (croissance de boîtes quantiques) et les reconstructions de surface.

La température du substrat, comprise entre 723 et 1123K (450 et 850°C), permet la condensation des atomes tout en leur conférant suffisamment d'énergie pour leur permettre de rejoindre leurs sites.

EJM présente l'avantage de permettre un contrôle de la croissance et des épaisseurs des couches. De plus, elle est particulièrement adaptée à l'obtention d'interfaces abruptes.

En revanche, les vitesses de croissance sont lentes (de l'ordre de 1 $\mu\text{m/h}$ à des températures de l'ordre de 700°C) et l'entretien des bâtis est coûteux.

Notons que les faibles températures de croissance, autorisées par cette méthode, permettent d'élaborer des couches de GaN cubique, par EJM assisté par plasma RF sur des pseudo-substrats 3C-SiC/Si. Les précurseurs sont Ga (solide) et N_2 (gazeux). Les températures de croissance sont comprises entre 903 et 973K (630 et 700°C). L'épitaxie est réalisée sans étape de nitruration, avec une couche tampon de GaN ou de AlN.

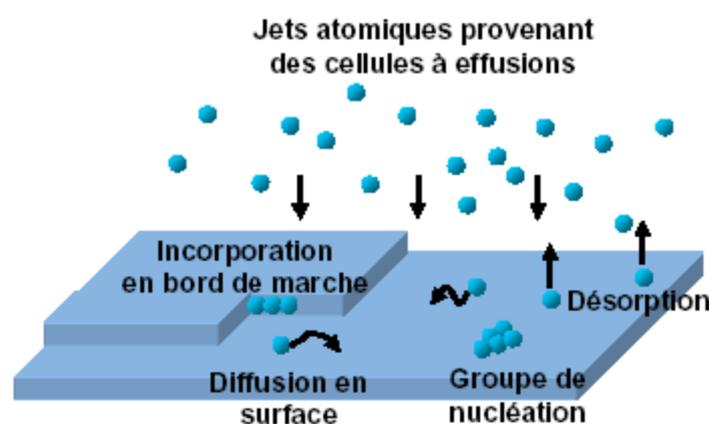


Figure II.2 [31] : Croissance par l'épitaxie par jets moléculaires.

II.2.3.1 Diagramme de croissance de GaN

En épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma, deux types de paramètres permettent de contrôler la croissance d'une couche donnée : les flux des différentes espèces émises par les cellules à effusion, et la température du substrat. Le choix de ces paramètres va déterminer la nature de la couche épitaxiée, mais également sa qualité cristalline. Dans le cas d'une couche épaisse de GaN, il existe quatre régimes de croissance dont un seul est optimal pour obtenir une couche de bonne qualité. On peut représenter ces différents régimes sur un diagramme montrant le flux de gallium en fonction de la température du substrat (T_s) pour un flux d'azote donné (figure II.3) [31].

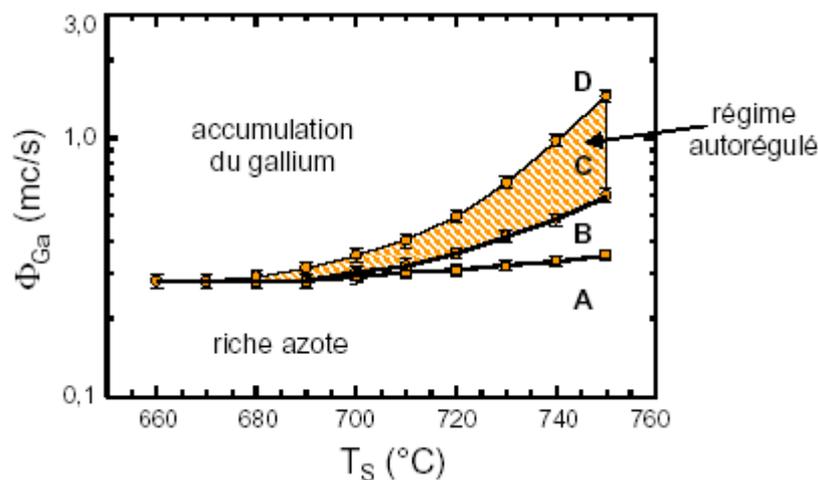


Figure II.3 : Régimes de croissance de GaN pour un flux d'azote de 0.28 monocouche (mc) par seconde.

- A.** Le régime "riche azote" conduit à une surface très rugueuse et augmente la densité de dislocations.
- B.** Le régime "riche gallium", avec un taux de couverture du gallium inférieur à une monocouche, est similaire au précédent.
- C.** Le régime autorégulé représente les conditions optimales. C'est également un régime "riche gallium" avec un taux de couverture de 2.5 monocouches de gallium en surface, pendant la croissance.
- D.** Dans le régime d'accumulation du gallium ; l'excès de métal, en surface, finit par former des gouttelettes de plusieurs dizaines de microns de diamètre, qui dégradent localement les propriétés du matériau de façon très significative.

La croissance se fait donc dans le régime autorégulé C. Par ailleurs ; il a été montré que la présence d'indium, à des températures suffisamment élevées pour éviter l'incorporation qui formerait $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans ce cas, modifie la cinétique de surface en favorisant une croissance bidimensionnelle. Cet effet, qualifié de surfactant (catalyseur de surface), permet d'améliorer notablement la qualité des couches de GaN.

II.2.3.2 Croissance sur substrat saphir

Les substrats saphir sont généralement nitrurés avant la croissance de GaN par une exposition de leur surface, chauffée typiquement vers 1073K (800°C), à un flux d'ammoniac. Il semble qu'une monocouche de AlN se forme durant cette étape. Une couche tampon de AlN peut éventuellement être déposée avant la croissance. Notons que ce type de couche tampon est épitaxié à une température comparable à celle de croissance de GaN et diffère, de ce fait, des couches tampon utilisées en MOCVD.

II.2.3.3 Analyse thermodynamique de la croissance de films minces

La croissance par EJM a été initialement développée par Chao et al. dans les années 1970. En quelques années de sa conception, on a trouvé qu'elle offre plusieurs avantages sur les autres techniques de croissance de films minces : on peut contrôler avec précision l'épaisseur et la composition de l'alliage, couche par couche ; la qualité du matériau ainsi développé est relativement insensible aux conditions de croissance, ce qui permet de fabriquer des structures complexes.

Dans une analyse chimique, Tsao (en 1993) a montré que la thermodynamique prédit avec précision les conditions qui permettent la synthèse d'une seule phase de semiconducteurs III-V conventionnels. Il a démontré que le composé III-V et la vapeur doivent être stables thermodynamiquement, pour obtenir des films de haute qualité. Malgré son utilité, cette approche n'inclut pas directement la diffusion en surface, la nucléation et l'incorporation d'adatoms. La cinétique microscopique n'est pas modélisée avec précision ; mais on a utilisé un grand nombre d'observations pratiques afin de maîtriser les barrières cinétiques de l'épitaxie. Par exemple ; la température optimale du substrat, utilisée pour développer des films de haute qualité, est comprise entre 50 et 75% de la température de fusion du matériau. Cette approximation est applicable aussi aux autres méthodes de croissance, notamment la déposition chimique en phase vapeur des métaux organiques, la pulvérisation et la déposition par laser pulsé.

Les concepts utilisés pour la synthèse des semiconducteurs III-V conventionnels ne peuvent pas être directement appliqués à la croissance du GaN.

La synthèse de GaN a lieu dans des conditions où GaN(s) n'est pas stable thermodynamiquement. Il faut noter que la température de croissance EJM (typiquement $< 1123\text{K}$ soit 850°C) est très en dessous de 50% de la température de fusion théorique de GaN, qui est de l'ordre de 2793K (Van Vechton'1973).

Les conditions typiques pour GaN correspondent à la plus faible énergie libre de Gibbs de Ga(l) et $\text{N}_2(\text{g})$. Pour fournir l'énergie suffisante à la formation de GaN, il faut utiliser des espèces actives d'azote. Pour l'élément III, la source la plus commune est l'évaporation de Ga à partir d'une cellule de Knudsen (Paisley et al.'1989 ; Martin et al.'1991 ; Lei et al.'1992 ; Fu et al.'1995 ; Yang, Li and Wang'1995). A cause de la rapide atteinte de la chaleur de condensation de Ga sur la surface de GaN, et de la nature non réactive de la molécule d'azote à l'état fondamental ; on ne s'attend pas à une formation facile de GaN.

On a constaté expérimentalement qu'on ne peut pas développer GaN par cette technique sous vide, en utilisant seulement l'azote moléculaire à l'état fondamental (i.e. sans activation) ; par contre, avec le gaz NH_3 utilisé comme source d'azote, GaN est capable de se former.

Du moment que GaN(s) est instable thermodynamiquement dans les conditions de croissance par EJM ; il va se décomposer durant la croissance, mais lentement à cause de la grande barrière cinétique de la réaction inverse. Cela en permet alors une synthèse avec succès.

Ga(l) agit comme catalyseur et augmente le taux de décomposition ; il faut donc éviter une croissance sous conditions riches en Ga et à hautes températures, pour empêcher la réaction inverse. Sous de telles conditions (avec $T \gg 1123\text{K}$ (850°C)), on a une rapide diminution dans le taux de croissance et une formation de gouttelettes de Ga sur la surface du film.

A cause des limitations pratiques dans la production d'un grand flux d'azote actif ; le taux de décomposition fixe la température maximale limite de la croissance de GaN à environ 40% (1173K ou 900°C) de la température de fusion. Un autre effet préjudiciable est attribué à la présence de la réaction de décomposition : c'est la rapide augmentation de la concentration des porteurs libres à température élevée.

Finalement ; la croissance a été limitée par la réaction de décomposition à environ 33% de la température de fusion, avec l'utilisation de faisceaux d'azote à basse énergie, pour améliorer la qualité des films minces de GaN. Si cette énergie est trop faible, elle sera insuffisante à produire le déplacement en surface ; si elle est trop importante, elle produira des déplacements en profondeur et la création de défauts aussi bien qu'une augmentation du taux de la réaction

inverse. Elle est approximativement égale à 27eV (Weast'1973).

II.2.4 Croissance en ELO

Mise au point vers la fin des années 1970 ; cette méthode a permis d'élaborer des structures SOI, et d'améliorer la croissance de GaAs et InP sur silicium [Jastrzelski'1983]. Les premières couches de GaN développées par ELO ont été rapportées, par Kato et al. en 1994, dans la technique de croissance EPVOM sur substrat saphir.

La technique consiste à masquer partiellement le substrat par un matériau amorphe (généralement SiO_2), puis à faire une reprise de croissance (EPVOM ou EPVH) par-dessus le masque en favorisant graduellement la direction de croissance latérale par le choix de conditions de dépôt adaptées (figure II.4).

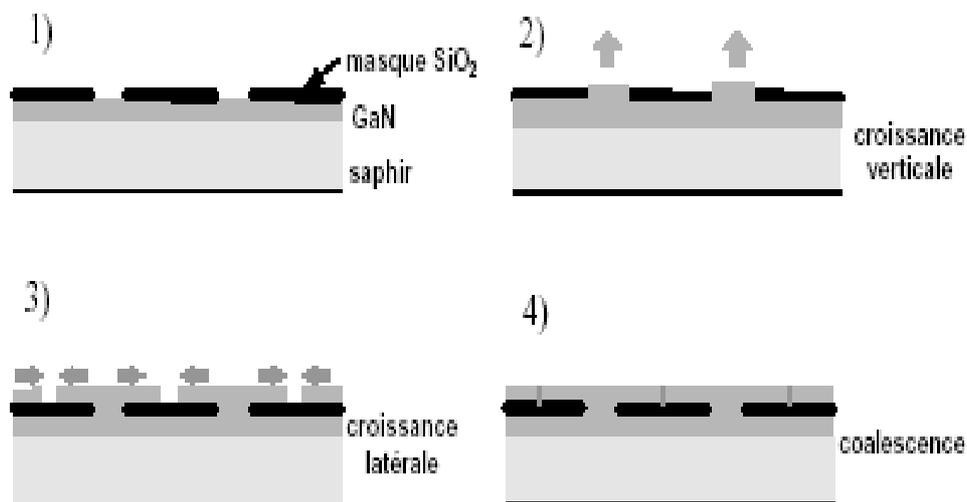


Figure II.4 [33] : Principales étapes de la croissance par reprise d'épitaxie latérale.

Dans le cas de la croissance de GaN, une réduction du rapport V/III permet de passer d'un mode de croissance verticale à une croissance latérale.

Cette technique de dépôt s'est avérée particulièrement efficace pour améliorer la qualité de GaN. En effet ; la majorité des dislocations, se propageant perpendiculairement au substrat, sont stoppées par le masque. De plus, l'épitaxie latérale semble modifier la direction de propagation des dislocations qui vont s'orienter parallèlement au substrat [Zheleva'1997] ; elles n'interviennent donc plus lors des reprises de croissance ultérieures. La concentration de dislocations a pu être réduite ainsi de trois à quatre ordres de grandeur. La réalisation de couches de GaN par ELO, déposées par EPVH, a permis le développement de substrats GaN

épais de bonne qualité [Nataf 1999].

Les nettes améliorations apportées par la méthode ELO ont permis l'obtention des premiers lasers à base de GaN commercialisables [Nakamura 1998]. Cependant ; les étapes de masquage et reprises d'épithaxie, rendent la réalisation des substrats de GaN par ELO, relativement coûteuse.

II.3 Stabilité thermique et réaction de décomposition

Grâce à son énergie de liaison importante (9.12eV/at), le nitrure de gallium présente des valeurs élevées de la température et de la pression de fusion [$T_f=2793$ à 3073K (2800°C) et $P_f=4.5\text{GPa}$ (45000bar)]. Ceci se traduit par une très basse énergie libre de Gibbs, du cristal. Par conséquent, l'énergie libre de Gibbs, des corps constitutifs purs de GaN (Ga et N_2), devient assez proche de celle du cristal ; l'énergie de liaison de la molécule d'azote étant elle aussi très élevée (4.9-5eV/at).

La figure II.5 (a) donne l'énergie libre de Gibbs de GaN et celle de ses constituants en fonction de la température et de la pression d'azote. Quand la température augmente, l'énergie libre de Gibbs de " $\text{Ga} + 1/2\text{N}_2$ " diminue plus rapidement que celle de GaN lui-même ; et pour des valeurs élevées, GaN devient thermodynamiquement instable. L'intersection entre les courbes d'énergie libre de Gibbs détermine la température à laquelle GaN co-existe avec ses constituants, à une pression donnée. A pression ambiante, GaN est stable jusqu'à 1200K (927°C), au-delà de laquelle il se décompose. Une augmentation de la pression permet alors de le stabiliser à plus haute température [15-16].

La figure II.5 (b) donne, en traits pointillés, la pression partielle de Ga(g) sur GaN et, en traits pleins, la pression d'équilibre d'azote pour la réaction $\text{Ga(l)} + 1/2\text{N}_2(\text{g}) = \text{GaN}$. La pression de Ga suit la loi de "Van't Hoff", ce qui se traduit par une linéarité en fonction de l'inverse de la température. En revanche, la pression de N_2 présente une forte déviation à cette loi à haute température, car l'azote ne se comporte plus comme un gaz parfait. Ceci est bénéfique pour stabiliser GaN, car la pression d'azote est alors plus faible d'un ordre de grandeur, que dans le cas d'un gaz parfait [43].

Madar et al. [44], et Karpinski et al. [45] ont déterminé l'enthalpie standard de formation H_f et l'entropie standard de formation S_f , à partir de la pression d'équilibre de l'azote sur GaN. A 298K (25°C), elles sont respectivement de $157\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour H_f [44-45] et

$136\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour S_f [45]. La valeur de H_f est cohérente avec celle déterminée récemment par Edwel et al. [46] par mesures calorimétriques : $157\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

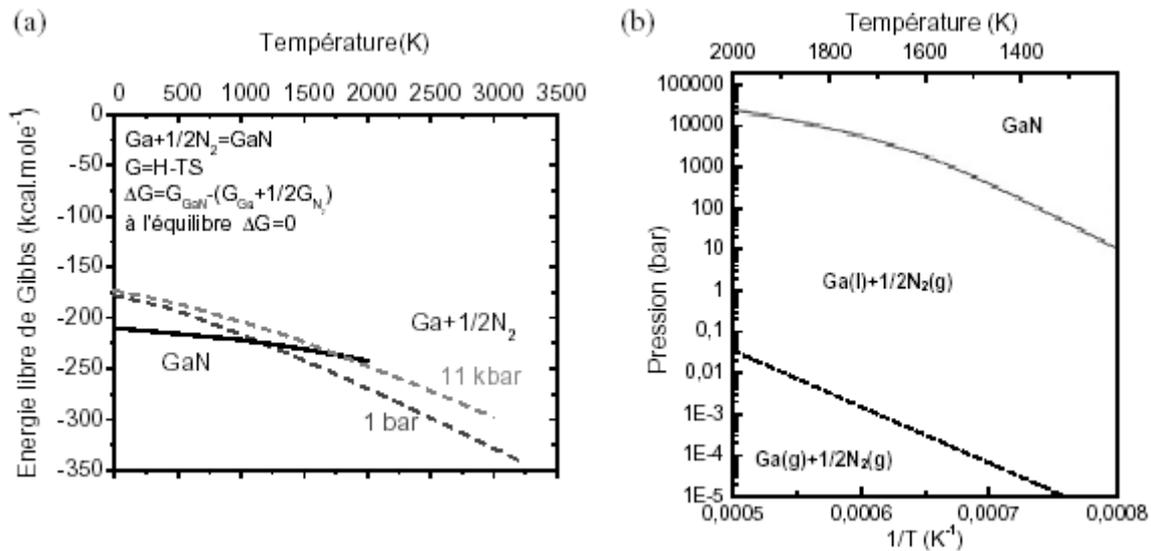


Figure II.5 : (a) Energie libre de Gibbs de GaN et de ses constituants en fonction de la température, selon J. Karpinski et al. [47] (1kcal=4.18kJ).

(b) Pressions d'équilibre des phases Ga(l)-N₂-GaN(s) en fonction de l'inverse de la température selon I. Grzegory [43] (1bar=0.1MPa).

Pour les composés III-N d'une manière générale, les caractéristiques d'évaporation sont très en contraste avec celles de tous les autres matériaux III-V. Le pourcentage du taux de décomposition observé au taux prédit thermodynamiquement est appelé coefficient d'évaporation α (Langmuir'1913 ; Knudsen'1915 ; Hertz'1882) tel que :

$$J = \alpha \times J_{\text{eq}} = \alpha \times (2\pi MRT)^{-1/2} \times P_{\text{eq}} \quad [48]$$

Où J est le flux ; M est la masse de l'espèce gazeuse ; P_{eq} est la pression d'équilibre ; RT est la constante des gaz parfaits (avec $R=8.3144\text{J}/\text{mole}\cdot\text{K}$).

Pour le cas du AlN (Hildenbrand and Hall'1964) et du GaN (Munir and Searcy'1965, Groh et al.'1974) ; la présence d'une forte liaison chimique métal-N à la surface, est le facteur le plus important qui induit un faible coefficient d'évaporation : $\alpha < 6 \times 10^{-3}$. Munir and searcy ont rapporté que ce coefficient peut descendre jusqu'à 10^{-8} Torr, sous condition du vide et en

l'absence de catalyseurs. La présence de la barrière cinétique à la décomposition du GaN fait que le taux d'évaporation de Ga(v) à partir d'une surface de GaN(s) (Munir and Searcy' 1965) est plus lent que celui de Ga(l) (Dushman' 1949), à températures comparables.

Dans les travaux menés par Zuhair, Munir et Searcy en 1965 ; et par Mar et Searcy en 1968 ; la spectrométrie a confirmé la présence d'espèces de Ga et N₂ dans la vapeur. Groh et al. (en 1974) ont détecté seulement l'azote durant la décomposition du GaN, sous vide ; cependant, du Ga sous forme métallique a été détecté sur les parois du four de recuit et cela implique q'une espèce contenant Ga se développe à partir de la surface de GaN et qui n'est pas détectée par le spectromètre. Ils ont aussi annoncé la présence de gouttelettes de Ga sur la surface de GaN, durant la décomposition sous vide. Par une étude d'Arrhénius ; les premiers auteurs ont trouvé une énergie d'activation de l'ordre de 73kcal/mole, Groh a trouvé 74.72kcal/mole. Cette énergie est très petite devant celle de liaison des adatoms ; ceci signifie que le processus de décomposition implique l'interaction avec une autre espèce sur la surface.

Ga(l) et In(l) sont connus comme catalyseurs qui augmentent le taux de décomposition de GaN(s). Cette action entraîne la formation des liaisons Ga-N ou In-N à travers l'interface liquide-solide, qui aboutit à une énergie de liaison réduite de la dernière couche atomique du solide.

De même ; GaN est thermodynamiquement instable dans un environnement d'hydrogène : phénomène observé par Morimoto en 1974 et par Sun et al. en 1994. Après recuit dans l'hydrogène pendant une heure, à 1273K (1000°C), les films de GaN élaborés sur saphir (0001) se décomposent complètement, laissant Ga(l) condensé sur la surface du substrat. Développé sur 6H-SiC terminé par Si, GaN se décompose moins. Sun a montré que GaN (11 $\bar{2}$ 0) déposé sur saphir (01 $\bar{1}$ 2) a un taux de décomposition plus grand que celui de GaN (0001) déposé sur saphir (0001). Les auteurs ont expliqué cette différence dans le taux de décomposition par le fait que GaN (0001) terminé par N est plus stable que le premier terminé par Ga. L'influence de l'hydrogène sur le taux de décomposition n'est pas claire.

Somorjai and Lester' 1967, et Somorjai' 1968, ont montré que le taux de décomposition dépend de la densité des dislocations et des impuretés.

II.4 Contraintes dans les couches de GaN [18]

Pendant la croissance épitaxiale ; la couche déposée peut être déformée après une certaine épaisseur, à cause du désaccord entre les paramètres de mailles et les coefficients de dilatation thermique de la couche et du substrat. A partir des lois de l'élasticité ; nous pouvons calculer l'état de contrainte d'un film, en utilisant les constantes élastiques.

Le désaccord de maille $\Delta a_{cs}/a_s$, entre la couche et le substrat, se traduit par l'équation :

$$\Delta a_{cs}/a_s = (a_c - a_s)/a_s \quad (\text{II.1})$$

où a_c et a_s sont les paramètres de maille de la couche entièrement relaxée et du substrat, respectivement.

$$a_c = \frac{a_{c\perp} + \left(\frac{2\nu}{1-\nu}\right)a_{c\parallel}}{1 + \left(\frac{2\nu}{1-\nu}\right)} \quad (\text{II.2})$$

Où le coefficient de poisson est donné, en fonction des constantes d'élasticité C_{11} et C_{12} (I.4.1) dans l'axe de croissance (direction $\langle 111 \rangle$), par :

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (\text{II.3})$$

Les contraintes résiduelles dans le film, dans le plan et hors plan, sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{\text{dans le plan}} = \frac{a_{c\parallel} - a_c}{a_c} \\ \varepsilon_{\text{hors plan}} = \frac{a_{c\perp} - a_c}{a_c} \end{array} \right. \quad (\text{II.4})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{\text{dans le plan}} = \frac{a_{c\parallel} - a_c}{a_c} \\ \varepsilon_{\text{hors plan}} = \frac{a_{c\perp} - a_c}{a_c} \end{array} \right. \quad (\text{II.5})$$

$a_{c\parallel}$ et $a_{c\perp}$ sont les valeurs des paramètres de maille de la couche non relaxée, dans le plan et hors plan.

La contrainte thermoélastique, emmagasinée par la couche pendant un refroidissement ou un changement de température, est donnée par :

$$\Delta e_{cs}/e = \Delta T(\alpha_s - \alpha_c) \quad (\text{IV.6})$$

Où $\Delta T = (T_i - T_f)$ représente la différence de températures initiale et finale. α_s et α_c sont les coefficients de dilatation thermique du substrat et de la couche, respectivement.

Il est nécessaire de prévoir et connaître ces contraintes, pour mieux interpréter les résultats.

II.5 Polarisation spontanée et piézoélectrique [33-49]

La symétrie de la structure cristalline d'un matériau a des conséquences importantes sur ses propriétés de polarisation. Dans le cas de composés fortement ioniques à phase hexagonale (wurtzite), tels les nitrures d'éléments III, la distribution des densités électroniques autour des différents atomes fait que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas nécessairement. Cela donne lieu dans le cristal à un ensemble de dipôles orientés suivant un même axe : le matériau est le siège d'une polarisation macroscopique. Elle prend l'appellation de polarisation spontanée, car ce phénomène existe dans le cristal à l'équilibre en l'absence de toute contrainte externe et ce, même pour une structure hexagonale idéale ($c/a = \sqrt{8/3}$).

Cette polarisation spontanée P_{sp} ne se manifeste pas dans le volume, mais aux interfaces du matériau avec le vide ou avec un autre composé. Elle crée une charge monopolaire $[P_{sp} \cdot n]$ à l'interface entre le matériau et le vide, ou $[P_{sp}(A) - P_{sp}(B)] \cdot n$ à l'interface entre deux matériaux A et B (n : vecteur unité normal à la surface).

Dans tous les nitrures d'éléments III, le vecteur de la polarisation P_{sp} est orienté suivant la direction [0001]. Il n'existe aujourd'hui aucune mesure expérimentale absolue de la polarisation spontanée dans les nitrures. Seul un calcul ab initio, développé par Bernardini et al., donne des valeurs numériques : $P_{sp} = -0.081, -0.029$ et -0.032 C/m^2 pour AlN, GaN et InN, respectivement.

La polarisation spontanée n'existe pas dans les semi-conducteurs à phase cubique par raison de symétrie. En revanche, l'action d'une contrainte bi-axiale exercée dans le plan (111) brise la symétrie cubique et fait apparaître une polarisation orientée suivant l'axe [111]. Ce phénomène est connu sous le nom de piézoélectricité. Une polarisation piézoélectrique se manifeste aussi dans les semi-conducteurs à phase wurtzite lorsqu'une contrainte leur est appliquée. Pour une contrainte bi-axiale e_{xx} dans le plan (0001), le champ de polarisation piézoélectrique selon [0001] s'écrit $P_{pz} = 2d_{31} \times [C_{11} + C_{12} - 2C_{13}^2/C_{33}] \times e_{xx}$; où d_{31} est le coefficient piézoélectrique et les c_{ij} sont les constantes élastiques. Dans les nitrures d'éléments III, la polarisation totale du milieu est donc la somme algébrique de deux contributions, l'une existant à l'équilibre (la polarisation spontanée), l'autre sous l'action d'une contrainte extérieure (la polarisation piézoélectrique) (fig.II.6). Ces deux polarisations étant de même nature physique, il est très difficile de déterminer expérimentalement la

contribution de chacune d'entre elles.

Les deux structures, de h-GaN et c-GaN, à l'équilibre et sous contrainte, sont représentées à la figure II.7.

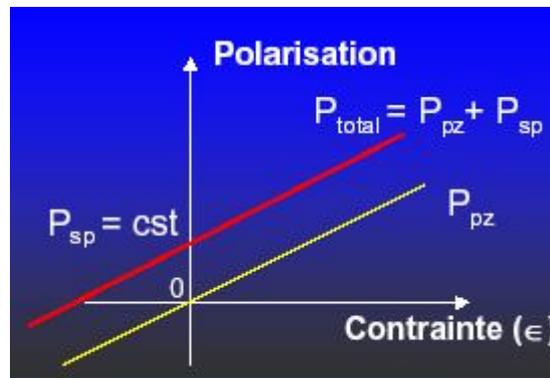


Figure II.6 [3] : Champs de polarisations piézoélectrique et spontanée.

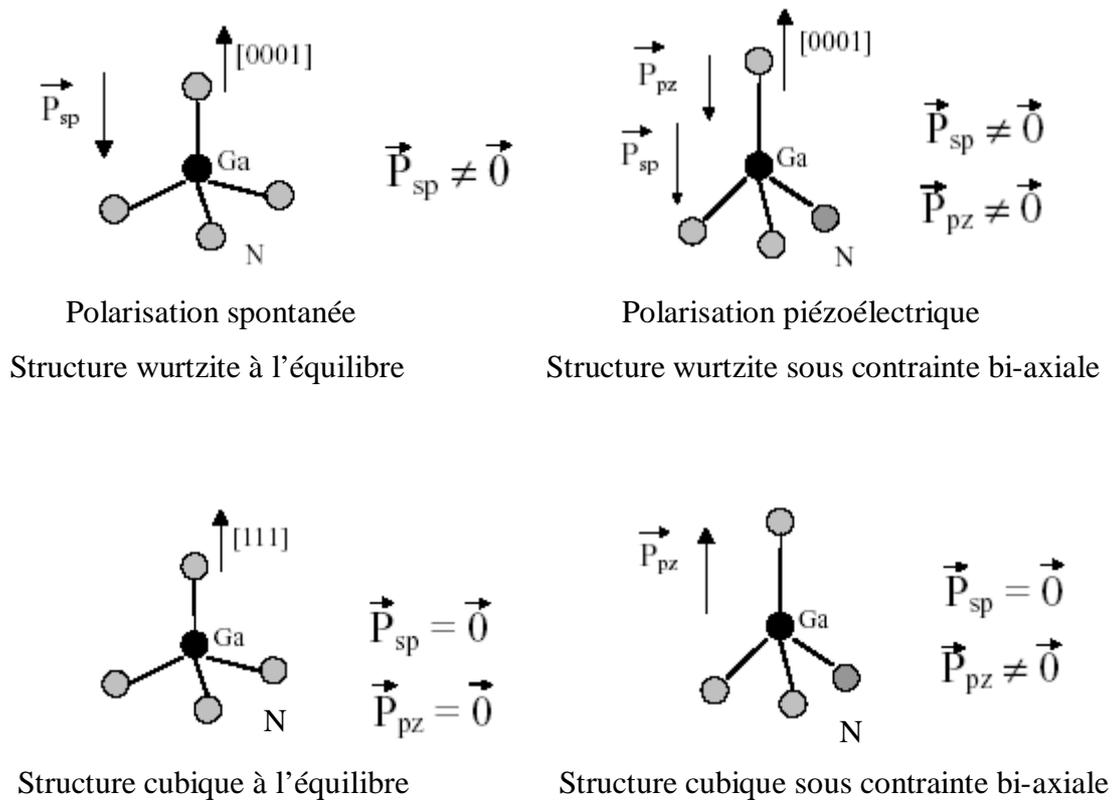


Figure II.7 [49] : Structures de h-GaN et c-GaN, à l'équilibre et sous contrainte.

II.6 Problème de relaxation, défauts ponctuels et étendus [33-50]

Suite au fort désaccord entre GaN et le substrat ; l'épaisseur critique est dépassée dès le dépôt des premières monocouches, GaN est donc relaxé lors de l'épitaxie. Cette relaxation induit une forte concentration de dislocations et de fautes d'empilement dans la couche. La différence de dilatation thermique, entre GaN et le substrat, donne en plus naissance à une contrainte résiduelle lors du refroidissement de l'échantillon, cette contrainte qui est en partie relaxée par la propagation des dislocations existantes ou par la formation de nouvelles dislocations.

Les différents défauts, obtenus lors de l'épitaxie, agissent comme des centres de recombinaison, sur lesquels les porteurs peuvent venir se piéger. On les classe généralement en deux types : les défauts ponctuels et les dislocations.

1/ Défauts ponctuels : Ponctuellement, des défauts peuvent être introduits dans le réseau cristallin lors de l'épitaxie (faute d'empilement, lacune, inclusions d'impuretés,...).

Dans GaN, les lacunes liées à l'oxygène forment des niveaux profonds responsables d'une émission dans le jaune (bande jaune). On a constaté cependant que dans AlGaIn, il n'y a pas d'émission dans cette gamme de longueur d'onde ce qui tendrait à prouver que ce type de défauts n'est pas présent. Dans AlN, la luminescence sur les défauts profonds est plutôt attendue dans le violet. Cependant les défauts profonds peuvent être aussi des centres non radiatifs, et dans ce cas ils peuvent engendrer une diminution toute aussi importante du rendement d'émission lumineuse.

La problématique de croissance vis à vis des défauts ponctuels est beaucoup moins évidente. On peut seulement évoquer certains principes : leur nombre dépend de la pureté des espèces chimiques employées et de la quantité de gaz résiduel au cours de la croissance. Comme les défauts ponctuels se forment généralement à l'équilibre thermodynamique, ils seront d'autant moins nombreux que sera grande la température de croissance.

2/ Dislocations : Il en existe plusieurs sortes (pour tous les nitrides). Il a été démontré qu'elles agissent comme centres de recombinaison non radiative. Les plus défavorables et aussi les plus nombreuses sont les dislocations dites « traversantes », qui comme leur nom l'indique ont la propriété de traverser toute la structure le long de l'axe de croissance. Les grains, issus des nombreux centres de nucléation au départ de la croissance, coalescent pour former des colonnes séparées par des joints de grains. Selon que ces colonnes sont désorientées de 4 à 8° par rapport à l'axe (0001) ou en zigzag, les contraintes générées au niveau du joint sont

relaxées par l'introduction de dislocations dites « vis » ou « coin » (en pratique elles sont plutôt mixtes).

Pour les dislocations provoquées par la nature colonnaire de ce composé ; c'est la mobilité des espèces chimiques en surface sur le substrat, qui détermine la dimension de ces grains. Plus elle sera élevée, plus les grains seront larges, et plus faible sera la densité de dislocations traversantes.

Les autres dislocations, appelées dislocations de « misfit » (inadaptées), sont provoquées par une relaxation plastique lors d'une croissance en désaccord de maille. Ces dislocations sont moins gênantes pour les applications optiques puisque elles sont générées dans le plan de croissance ; et dans la structure wurtzite, on considère en général qu'elles y restent figées. Il est donc possible de les « enterrer » loin de la zone active.

La conséquence immédiate, sur les propriétés optiques, est un décalage de l'émission (vers le bleu ou le rouge selon le type de contrainte) ainsi qu'un élargissement de la raie émise et une diminution de son intensité, dû à l'augmentation du nombre de centres non radiatifs, quand on se rapproche de l'interface.

Cela a été mis en évidence, par des mesures de cathodoluminescence, sur une couche de 1 μm de GaN élaborée sur substrat SiC (fig.II.8, image MEB). Les spectres obtenus ont montré un décalage de la raie de luminescence vers le rouge, dû à la contrainte ; et son élargissement vers l'interface. Près de l'interface (point c) ; l'intensité du pic de luminescence obtenu, est plus faible que celle des pics mesurés aux autres points (a et b).

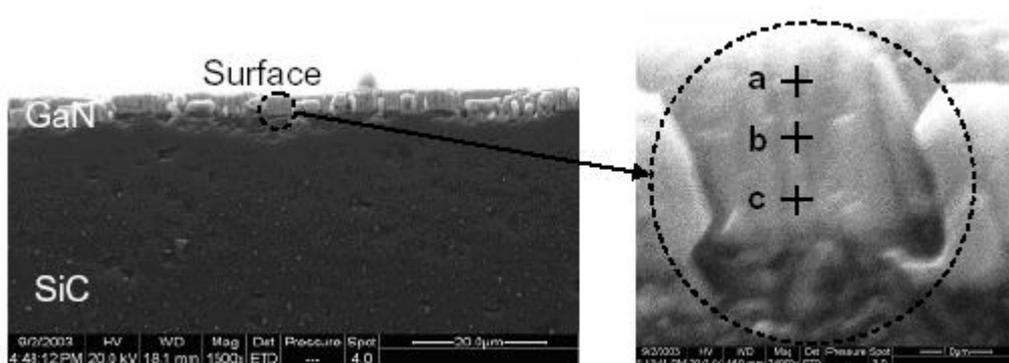


Figure II.8 [31] : Une couche de 1 μm de GaN épitaxiée sur SiC face Si (vue sur une tranche).

On a vu également apparaître une bande de défauts profonds. Des mesures ont été effectuées en plusieurs endroits de l'échantillon et les résultats obtenus sont identiques dans chaque cas. On comprend dès lors l'intérêt, dans une structure multicouche excitée par faisceau d'électrons, de faire des couches très épaisses. On limite ainsi les contributions à la luminescence des zones de piètre qualité dans le voisinage immédiat du substrat.

- h-GaN comprend une grande densité de dislocations qui se propagent parallèlement à la direction de croissance (fig.II.9 a). Sur substrat saphir, elle est de l'ordre de 10^8 - 10^{10} cm⁻². Leur dispersion latérale est de l'ordre de grandeur des largeurs des régions actives ; ces dernières sont alors nécessairement traversées par ces dislocations. Sur substrat 6H-SiC, on a une concentration plus faible de dislocations, probablement due au meilleur accord de maille.
- Pour c-GaN ; quel que soit le substrat utilisé (GaAs, 3C SiC ou MgO), il existe des défauts planaires à l'interface entre ce dernier et GaN. Ces défauts se propagent suivant la direction (111) du GaN (fig.II.9 b) et peuvent s'annihiler en se rencontrant. La qualité cristalline de c-GaN est alors améliorée quand on s'éloigne assez du substrat. Il faut noter aussi qu'une rugosité du substrat induit une zone cristalline défectueuse dans le film où la formation d'inclusions hexagonales est favorisée [Okumura' 1997, Daudin' 1998].

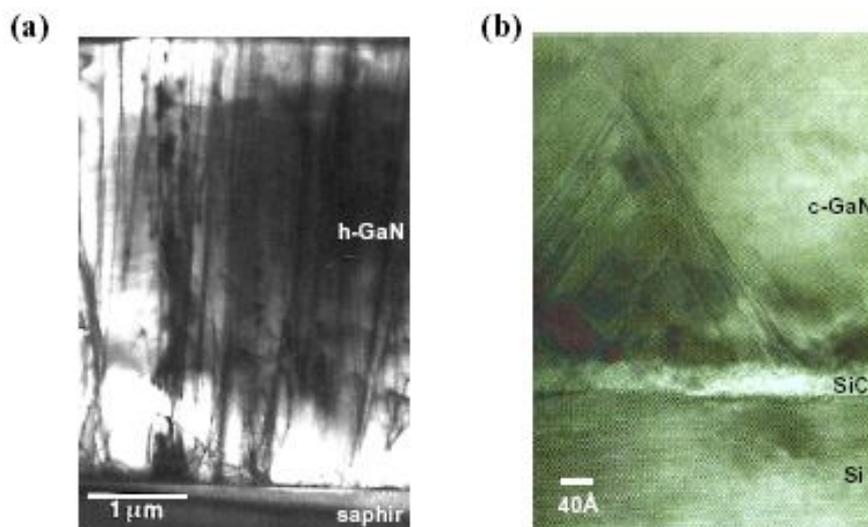


Figure II.9 [33] : Images TEM de la section de couches épitaxiées de GaN.

- (a) : h-GaN de bonne qualité sur substrat saphir ;
- (b) : c-GaN sur substrat Silicium carburé.

II.6.1 Réduction de la densité de dislocations [33]

A défaut de substrats donnant une faible densité de dislocations, on a cherché à réduire le nombre de celles qui se propagent à travers la structure. Une possibilité intéressante consiste à introduire des hétérostructures (puits ou boîtes quantiques) dans la couche tampon. Ainsi une partie des dislocations se courbent aux interfaces et se propagent dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance. Des images de microscopie électronique à transmission (TEM) (figure II.10) ont montré que l'on avait réussi à diviser le nombre de dislocations traversantes par 2. Cette diminution est encourageante mais insuffisante pour avoir des effets notables sur les propriétés optiques de la structure.

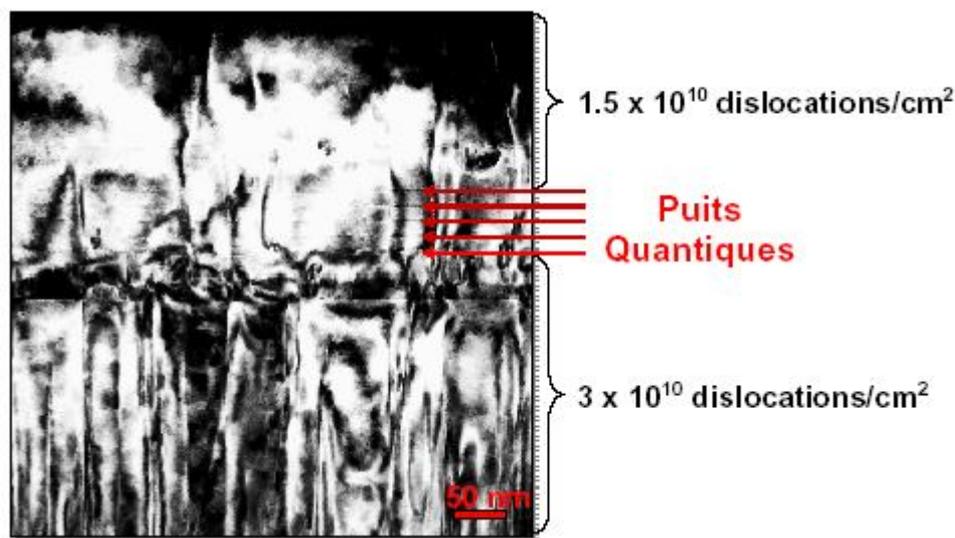


Figure II.10 [31] : Image TEM de 5 puits quantiques dans la couche tampon d'une SCH.

II.7 Dopage de GaN [31-32-50]

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 le dopage 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 laser ultraviolets à semi-conducteurs 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.7.1 Dopage résiduel

Quelle que soit la méthode d'élaboration employée ; lorsqu'on réalise la croissance d'une couche de GaN, sans aucun désir de dopage intentionnel, on obtient toujours une concentration résiduelle de type n variant de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{19} cm^{-3} .

Dans la littérature, plusieurs théories attribuent ce fort dopage résiduel aux défauts structuraux si nombreux dans les nitrures.

- Perlin a montré par calcul, que les lacunes d'azote peuvent être à l'origine d'un niveau donneur léger simple dans GaN, et par conséquent il fournit le dopage résiduel n observé.
- En 1981, Briot a rapporté le fait que les conditions optimales de croissance de GaN sont obtenues pour un régime riche en gallium, favorisant donc la formation de lacunes d'azote.
- D'autres calculs, menés par Neugebauer en 1996, ont montré cependant que les lacunes d'azote ne devraient pas être assez nombreuses à température ambiante, pour expliquer une telle concentration de porteurs. Ses calculs aboutissent également à une faible énergie de formation des lacunes de gallium (accepteurs profonds) dans une couche de type n, et à une faible énergie de formation des lacunes d'azote dans une couche de type p. Les lacunes semblent donc être de bons candidats pour expliquer le phénomène de compensation.
- Une autre explication du dopage résiduel pourrait tenir appui sur la présence d'impuretés telles que le silicium, l'oxygène ou encore le germanium. Il a été effectivement montré, par Popovici en 1998, que ces espèces peuvent induire une conductivité de type n, dans GaN.

Différentes mesures expérimentales ont été mises à profit, afin de lever l'incertitude entre l'une ou l'autre des deux hypothèses.

- Popovici et al. ont montré par des mesures SIMS ; que la concentration en impuretés dans les couches déposées par EJM, n'était pas corrélée avec la concentration en porteurs résiduels, mesurée par effet Hall. Ils ont également mis en évidence une diminution de la concentration des porteurs lorsque la concentration en azote augmente.

Ces deux observations tendent alors à confirmer l'hypothèse des lacunes d'azotes comme source de dopage résiduel.

- Cependant ; des résultats contradictoires ont été rapportés par Abernathy et al. en 1997 qui ont observé une large concentration d'électrons pour des conditions de croissance riche en azote.
- Peut-être est ce, comme l'ont suggéré Xu et al. en 2000, une contribution des deux phénomènes qui est à l'origine de ce dopage résiduel n. Mais la question reste toujours soumise à controverses.

Par la résonance du cyclotron ; on a mesuré la masse effective de l'électron dans h-GaN : $m^* = 0.22m_0$. On peut alors calculer l'énergie de liaison du donneur, en prenant la constante diélectrique statique $\epsilon_s = 9.5$ [50] :

$$E_d = 13.6\text{eV} \times (m^*/m_0) \times (1/\epsilon_s^2) = 33\text{meV}.$$

Cette énergie concorde bien avec les valeurs théoriques et expérimentales les plus récentes, pour les donneurs superficiels Si_{Ga} et O_{N} , qui donnent des énergies d'ionisation de 30.8meV pour Si_{Ga} et 32.4meV pour O_{N} .

On peut aussi estimer le rayon de Bohr des donneurs superficiels :

$$a_d = 0.529\text{\AA} \times (m_0/m^*) \times (\epsilon_s) = 23\text{\AA}$$

Pour obtenir un dopage p ou n ; il faut réduire la densité des donneurs résiduels, afin d'empêcher le phénomène de compensation. L'auto compensation peut provenir non seulement d'une variation de la concentration des électrons et des trous des impuretés résiduelles, mais aussi d'une variation de la concentration des impuretés natives qui sont des lacunes de Ga et de N.

Pour c-GaN épitaxié sur GaAs, le dopage résiduel est plus faible que celui de h-GaN.

As. et Coll. ont trouvé que pour des films de GaN élaborés dans des conditions riches en Ga, la concentration d'électrons est de l'ordre de 10^{14}cm^{-3} ; et pour des films élaborés dans des conditions riches en N, la concentration des électrons est de l'ordre de 10^{12}cm^{-3} . Cela montre que les problèmes d'auto compensation sont plus faibles pour c-GaN.

II.7.2 Dopage intentionnel de type n

Divers éléments peuvent être utilisés pour le dopage de type n, mais le plus utilisé est le silicium. Dans GaN, les atomes de Si se logent principalement sur les sites du gallium car le silicium a un rayon de covalence plus proche de celui de Ga que de celui de N. Sa solubilité dans GaN, est de l'ordre de 10^{20}cm^{-3} ; il est donc adapté au dopage n de GaN. Son énergie d'activation n'est pas déterminée avec précision. Elle serait entre 12 et 27meV. Les précurseurs utilisés sont le silane en MOCVD et une source solide en EJM.

II.7.3 Dopage intentionnel de type p

Le dopage de type p des nitrures est particulièrement complexe. Divers accepteurs ont été étudiés (notamment Li, Na, K, Be, Zn, Ca) ; mais le seul efficace semble être le magnésium, du fait de sa plus grande solubilité dans GaN. Le problème majeur du magnésium est que son énergie d'activation est élevée ; Mg introduit un niveau accepteur profond, de l'ordre de

200meV. L'efficacité de ce dopant est très faible. Ainsi ; à température ambiante, seulement quelques pourcents des atomes de Mg sont ionisés. Les valeurs typiques, pour le dopant, $[Mg]=10^{19}-10^{20} \text{cm}^{-3}$ donnent une concentration de trous de l'ordre de $10^{17}-10^{18} \text{cm}^{-3}$.

Pour c-GaN, les niveaux accepteurs seraient superficiels et le dopage p serait plus facile à réaliser.

Il apparaît que l'incorporation de Mg sature autour de $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$; au delà de cette valeur, on a constaté une dégradation de la cristallographie du film. En effet ; les atomes du 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).

L'hydrogène, souvent présent pendant la croissance, joue 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 atmosphère N_2 , pour dissocier les complexes Mg-H. Par contre ; 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 ne 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).

Des mesures, par effet Hall, ont donné une énergie de liaison de Mg de l'ordre de 170-180meV. Les premières expériences optiques ont donné une énergie de liaison de 190meV ; cependant, les dernières données théoriques et expérimentales pour l'énergie de liaison de l'accepteur Mg_{Ga} indiquent une valeur de 200-250meV.

En prenant la même constante diélectrique qu'avant, et 200meV comme une estimation raisonnable pour l'énergie de liaison de l'accepteur ; on a :

$$E_a = 13.6eV (m_h/m_0)(1/\epsilon^2) = 200meV$$

La masse effective du trou est alors :

$$m_h = (E_a/13.6eV) \times (\epsilon^2) \times m_0 = 1.3m_0.$$

Ceci est assez proche d'une valeur théorique ($m_h=1.1m_0$), mais pas particulièrement proche des valeurs expérimentales (p.e : $m_h=0.54m_0$, $m_h=0.8m_0$, jusqu'à $m_h=2.2m_0$).

En prenant $m_h=1.3m_0$; le rayon de Bohr sera estimé à : $a_h = 0.529\text{\AA} (m_0/m_h) \times (\epsilon) = 4\text{\AA}$.

Des études théoriques récentes ont montré qu'il existe une grande concentration de défauts ponctuels et de complexes de défauts dans les deux types de GaN, n et p.

Plusieurs travaux théoriques ont été publiés sur le sujet ; nous mentionnons l'étude menée en 1994, par Neugebauer et Van de Walle (figure II.11) qui ont calculé les énergies de formation des défauts [50]. Les manques vont être les défauts natifs dominants ; particulièrement, le manque de gallium (V_{Ga}) a l'énergie de formation la plus faible de tous les défauts natifs dans GaN de type n, et le manque d'azote (V_N) a l'énergie de formation la plus basse dans GaN de type p.

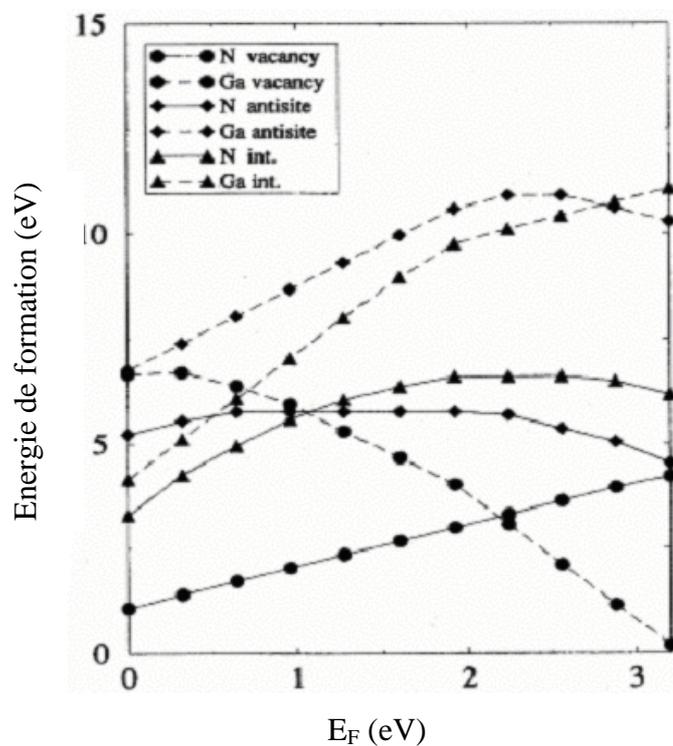


Figure II.11 [50] : Energies de formation de défauts en fonction du niveau de Fermi pour tous défauts natifs dans GaN sous conditions riche en azote. $E_F = 0$ correspond au sommet de la bande de valence.

II.8 Self Compensation

GaN dopé Mg peut être auto compensé. Ceci est un phénomène par lequel, la présence d'un type de défaut (qui pourrait être par exemple un dopant superficiel) crée un autre type de

défaut (qui est souvent un complexe de défauts profonds). Ainsi ; un dopage par une impureté superficielle, peut donner une hausse au pic de luminescence à une énergie très en dessous du gap. Ceci est bien connu dans les composés II-VI tels que ZnS, où il a été appelé la luminescence "self-activated" (SA). Dans ces matériaux ; il y a une évidence que la luminescence, qui est bien en dessous du gap, implique une transition entre un donneur superficiel et un complexe accepteur éloigné. Le complexe, dont la formation est induite par la présence de donneurs superficiels, est un manque de groupe II adjacent à un donneur superficiel, et il est parfois appelé un "centre A". La luminescence SA est typiquement très large et gaussienne, tout à fait comme les luminescences jaune et bleue (YL et BL) de GaN.

La possibilité de la formation de tels défauts auto induits dans GaN, est vue dans les énergies de formation des défauts natifs (fig.II.11). On y voit qu'un manque d'azote est plus probable de se former quand l'énergie de Fermi est près de la bande de valence (BV) ; contrairement, un manque de gallium est plus probable de se former quand l'énergie de Fermi est près de la bande de conduction (BC).

Comme le matériau est dopé p, le niveau de Fermi est abaissé vers la BV, et les manques d'azote deviennent plus faciles à se former. Du moment que les manques d'azote sont des donneurs profonds, ils compensent les dopants de type p.

Neugebauer and Van de Walle ont montré que, la self compensation et les limitations imposées par la solubilité de Mg (due à la formation des précipités Mg_3N_2), sont les deux plus probables considérations qui limitent les concentrations en trous libres dans GaN, aux alentours de $10^{19} cm^{-3}$. Mais il faut mentionner qu'il y en a ceux qui ne mettent pas en cause la solubilité de Mg.

Obloh et al. ont montré expérimentalement que la self compensation doit arriver dans GaN : Mg. Ils ont mesuré la densité de trous sur un nombre d'échantillons : lorsque le dopage Mg augmente, la densité de trous atteint un maximum à $[Mg] \approx 2-3 \times 10^{19} cm^{-3}$; puis elle diminue pour un plus grand dopage de Mg. L'émergence rapide du pic BL coïncide avec le maximum de la densité des trous, cette BL domine la VL pour $[Mg] > 3 \times 10^{19} cm^{-3}$. Les deux observations sont en accord avec la formation de défauts auto compensés. Dans une analogie directe avec la luminescence SA, ils ont trouvé que les défauts induits peuvent être des complexes $Mg_{Ga}-V_N$, avec la BL résultant d'une transition DAP entre les accepteurs superficiels Mg_{Ga} et les donneurs profonds $Mg_{Ga}-V_N$.

Appuyant la thèse du complexe $Mg_{Ga}-V_N$ comme un donneur, Van de Walle et al. ont prédit le pouvoir d'un V_N isolé d'être à la fois comme un simple et un triple donneur, et ils ont montré que des complexes V_N peuvent être des donneurs compensateurs.

II.9 Origine de la luminescence jaune (YL) dans GaN type n

GaN a longtemps été connu pour produire la luminescence relatée par les défauts.

- Dans leurs travaux, Pankove et Hutchby ont utilisé l'implantation d'ions pour étudier la PL de GaN avec 35 impuretés différentes. Ils ont trouvé que 23 de ces échantillons montrent un large pic PL dans le jaune, centré autour de 2.15eV. Puisque le pic n'apparaissait pas dans l'échantillon recuit et non implanté de ceux qu'ils ont étudiés. Ils ont conclu que la YL a rapport avec l'implantation. Cette YL a aussi été observée dans quelques échantillons non dopés, par d'autres groupes.
- La première étude en profondeur essayant d'expliquer le mécanisme de la YL a été publiée par Ogino et Aoki en 1980. Depuis que cette étude est prise comme référence si souvent dans la littérature de la YL, il vaut la peine d'examiner quelques uns de ces résultats et ces conclusions avec plus de détail.

Ogino et Aoki ont trouvé que le dopage en carbone augmente la YL, et peut même causer l'apparition de la YL dans les échantillons où elle ne devrait pas exister autrement. Les résultats montrent que la position du pic décroît quand la température augmente (mais moins que la bande interdite), et que la largeur du pic augmente avec la température. Son intensité décroît avec T dans un mode activé, avec une énergie d'activation de 860meV. Sa position glisse légèrement vers les énergies élevées avec l'intensité. Pour finir ; ils ont comparé le spectre (PLE) d'un échantillon ayant la YL, à un échantillon sans YL ; ils ont trouvé que l'absorption qui induit la YL, a une bande caractéristique centrée autour de 3.19eV. Ils ont interprété leurs résultats comme suit :

Une transition de paire donneur-accepteur (DAP) est impliquée dans le décalage de la position du pic avec l'intensité d'excitation. Dans un processus de recombinaison DAP, l'énergie du phonon émis ($\hbar\omega$) est donnée par : $\hbar\omega = E_g - E_A - E_D + e^2/(\epsilon R)$ [50].

E_A et E_D sont les énergies de liaison de l'accepteur et du donneur, respectivement ; R est la distance entre eux. Le dernier terme résulte de l'interaction de Coulomb entre les états finaux du donneur et de l'accepteur. Plus l'intensité d'excitation augmente, plus grand est le nombre

d'électrons et de trous créés, et plus de porteurs seront piégés par les donneurs et les accepteurs. Les donneurs et les accepteurs impliqués dans le processus de recombinaison auront alors une plus grande probabilité d'être plus rapprochés. Ceci prouve qu'il y'a un décalage vers le bleu, dans l'émission, quand l'intensité d'excitation augmente. Cependant ; Ogino et Aoki ont remarqué que ce décalage est un peu plus petit que prévu pour une transition DAP profonde, et ils ont prétendu que la bande jaune pourrait contenir des contributions de la bande de conduction aux transitions des accepteurs. Ils ont proposé un autre facteur à considérer : l'implication des complexes de défauts ; ceci pourrait expliquer le décalage, plus petit que prévu, avec l'intensité d'excitation. L'énergie d'activation de 860meV a été interprétée comme une énergie de liaison d'un accepteur, et ils ont proposé V_N (qui est supposé jusqu'alors le donneur dominant), ayant une énergie de liaison de 25meV.

En somme ; la YL est d'une recombinaison DAP combinée avec une recombinaison BC-A, où le donneur est superficiel comme V_N ; et l'accepteur est profond, probablement un complexe relaté au carbone, tel que $V_{Ga}-C_N$.

- En 1995 ; Glaser et al. ont proposé un autre modèle, basé sur la résonance magnétique (optically detected magnetic resonance : ODMR), qui se résume ainsi : la YL provient d'une recombinaison (DD-SA) entre un donneur profond qui serait un défaut natif et un accepteur superficiel qui serait C_N .
- Un troisième modèle a été présenté par Tansley et Egan, en 1992. Il consiste à comparer un calcul déjà mené sur l'énergie d'état électronique des défauts ponctuels, appliqué au défaut antisite d'azote (N_{Ga}), avec les niveaux des défauts déjà connus expérimentalement. Ils ont déduit que la YL vient d'une transition entre N_{Ga} et la bande de valence.
- Hofmann et al. ont donné une quatrième proposition en 1995 : la YL est due à une transition radiative entre un donneur superficiel et un donneur profond. Ils ont trouvé que la YL pourrait être vue pour une excitation inférieure à l'énergie du gap. Ils ont suggéré que V_N et ou Ga interstitiel (Ga_i) peuvent être des donneurs profonds.
- Le travail le plus influent, sur l'application des méthodes de calcul théorique plus moderne, est le papier de Neugebauer et Van de Walle en 1996. Ils ont montré que V_{Ga} est le seul accepteur qui puisse exister comme défaut ponctuel natif, et qu'il a une faible énergie de formation dans le matériau de type n. D'autres candidats étaient suggérés pour l'état profond ; $V_{Ga}-C_N$ et N_{Ga} étaient peu probables à se former. Cependant ; ils ont trouvé qu'un complexe $V_{Ga}-O_N$ avait une énergie de formation plus faible que V_{Ga} isolé. Ils ont abouti à trois conclusions :

1. La YL est forte, près des défauts étendus où la formation de défauts ponctuels peut être augmentée.
2. La YL est éliminée lors d'une croissance, sous condition riche-Ga.
3. La YL peut être créée par implantation d'ions, un processus destructif qui pourrait créer des manques.

- Mattila et Nieminen ont trouvé, par calcul, un pic de YL vers 3eV, dû aux donneurs superficiels (O et Si) se transformant en donneurs profonds.

D'autres chercheurs ont étudié aussi le problème ; on implique parfois le dopage (Si) et parfois (Se). Mais, la plupart des études supportent la recombinaison DAP, plus probablement d'un donneur superficiel à un accepteur profond.

Nous donnons un modèle de la YL, à la figure II.12 : Le niveau piège est vidé de ses électrons vers la bande de conduction par une excitation optique d'énergie supérieure à 2.5eV. Il devient alors un centre de recombinaisons radiatives à l'origine de la luminescence jaune.

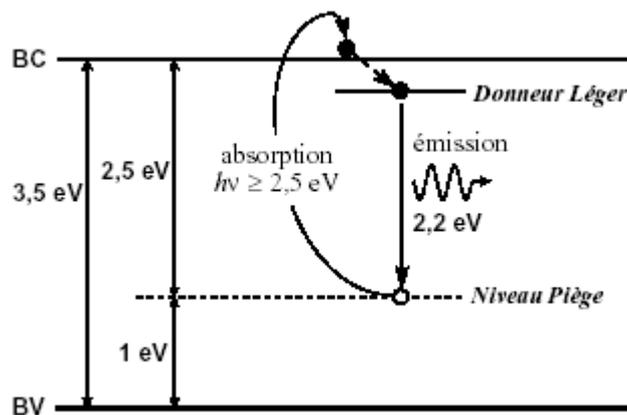


Figure II.12 [33] : Modèle de la luminescence jaune, d'après les résultats de Sanchez et al. [Sanchez'96], en accord avec le modèle de Ogino et Aoki [Ogino'80].

II.10 Différence entre luminescence bleue (BL) et luminescence violette (VL) [50]

L'investigation de la BL a été compliquée par la présence de trois différentes bandes de luminescence. La bande 3.27eV a été observée par plusieurs groupes, comme étant une transition entre un donneur superficiel et un accepteur superficiel ; avec une impureté superficielle de substitution Mg_{Ga} , comme accepteur. C'est le rapport entre la VL et la BL qui

a été problématique, en particulier à cause du chevauchement entre les deux bandes dans quelques spectres PL, et de la supposition qu'elles ont la même origine de défaut, dans plusieurs études menées.

La dernière étude détaillée de ces bandes PL est peut-être celle de Smith et al. qui ont étudié la PL des deux bandes en 1996. Ils ont appelé la première bande "le pic 3.21eV" et la deuxième bande "le pic 2.95eV".

"Le pic 2.95eV" apparaît vers 3.1eV à 10K, vers 2.95eV à 150K, et vers 2.6-2.7eV (dépendant de l'intensité d'excitation) à 300K. Il semble plus probablement ; qu'ils ont mesuré la combinaison de la BL et de la VL, plutôt qu'un seul pic à partir d'une origine. Dans une autre étude en 1996, ils ont observé un pic qui se décale continuellement de 3.2eV à 2.87eV entre 6K et 300K ; mais ils ont attribué leur pic à une combinaison de deux pics, à partir de deux origines différentes.

Quelques autres expériences semblent montrer que la VL se transforme en BL quand on augmente la température. Oh et al. ont observé un décalage continu du pic de 2.85eV à 3.2eV, quand la densité de puissance variait de 0.01W/cm² à 10W/cm².

Néanmoins ; en dépit de la confusion, plusieurs expériences récentes semblent avoir démontré d'une manière assez décisive que la BL et la VL ont des origines différentes. La BL est dominante sur la VL, à hautes températures et faibles densités de puissance, et elle est le plus souvent vue dans les échantillons hautement dopés. La VL provient probablement des transitions BC-SA ; et elle se décale vers le rouge, avec un élargissement du pic, suite aux fluctuations des potentiels.

II.11 Origine de la BL [50]

Il y'a de nombreuses suggestions à propos de la BL. Les variations entre échantillons et la mauvaise qualité des échantillons sont, sans aucun doute, une part dans son incompréhension, et on est seulement penché sur le problème de la distinction entre la BL et la VL.

Un premier modèle, pour la BL, propose une transition entre les accepteurs superficiels Mg_{Ga} et les donneurs profonds Mg_{Ga}-V_N.

- Smith et al. ont remarqué que l'intensité de la BL dépend du temps à peu près selon une exponentielle simple, avec une constante de désintégration (de diminution) de ~ 0.3ns, les menant à croire que cela n'est pas une transition DAP (où une dépendance non exponentielle

pourrait être attendue) mais plutôt une transition BC à une impureté, entraînant le dopage provoqué par les centres ou les complexes du niveau profond.

- Oh et al. ont examiné l'effet de la densité de puissance sur la BL et la VL ; ils ont aussi abouti à la conclusion disant que l'émission était due à une recombinaison BC-DA, entre la bande de conduction et les états d'accepteurs profonds qui sont sévèrement modifiés par les fluctuations de potentiel.

- Eckey et al. ont aussi mené des expériences de la PL en fonction de la densité de puissance ; cependant, ils ont conclu que l'émission était due à la transition DAP (DD-SA en particulier), et que les caractéristiques n'étaient pas complètement expliquées par le modèle de fluctuations de potentiel.

L'émission DAP et l'émission non DAP portent un nombre de similitudes, et ne peuvent être séparées.

- Reshchikov et al. ont essayé de distinguer entre les deux, en 1999. Ils sont arrivés à la conclusion suivante : les fluctuations de potentiel seules expliquaient les comportements de la VL (qui est maintenant acceptée comme une transition BC-SA qui glisse vers le rouge et est élargie par les fluctuations), mais n'expliquaient pas toutes les caractéristiques de la BL. Ainsi ; ils ont suggéré que la BL doit être due aux DAP (avec les fluctuations de potentiel qui jouent peut-être un second rôle). La force principale de leur argument était que le glissement du pic vers le rouge, en fonction de la température, se produisait à haute densité de puissance. Ce décalage n'était pas dû aux fluctuations de potentiel, puisqu'il diminuait quand la densité de puissance a été réduite. On pourrait s'attendre à un décalage plus grand vers le rouge avec la réduction de la densité de puissance s'il était un résultat des effets des fluctuations de potentiel, puisque la diffusion des fluctuations pourrait être réduite due à la diffusion diminuée ; désormais, cette observation ne pourrait être expliquée que par une émission DAP standard. A l'inverse, le décalage de la VL vers le rouge augmentait quand la densité de puissance était réduite, ce qui est compatible avec le modèle de fluctuations de potentiel.

Basés sur l'énergie d'activation qu'ils ont mesurée pour la BL (300-400nm), Reshchikov et al. ont déduit que la transition responsable de la BL, était DD-SA.

- Seitz et al. ont examiné le temps de résolution, et ils ont trouvé que le pic total de la BL se décalait vers les énergies plus faibles, comme cela pourrait être attendu pour une transition DAP. Cependant ; ils ont cru que ce décalage n'était pas une variation progressive de la position du pic avec le temps, mais plutôt le résultat d'une redistribution dans l'intensité entre les quatre bandes de recouvrement. Chacune d'elles a une diminution exponentielle différente

dans le temps, et une position du pic qui ne change pas avec le temps.

- Kaufmann et al. ont mené quelques études plus importantes, à partir desquelles ils ont conclu que la BL se produit simultanément avec la VL pour $[Mg] \sim 1-2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, et que la BL est observée seule, pour $[Mg] > 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Basés sur les comparaisons avec la luminescence "SA" dans les composés II-VI, ces auteurs ont appuyé le modèle de recombinaison DD-SA séparés dans l'espace, avec le donneur profond attribué à un complexe $Mg_{Ga}-V_N$ self compensé.

- La théorie de Park et Chadi a montré que les divers états de charge des accepteurs profonds V_N et $Mg-V_N$, ont des énergies de formation aussi bien que les niveaux d'énergie, à mi-gap, qui sont compatibles avec les propriétés de la BL. Leurs résultats sont en accord avec la théorie de Walle et al. bien qu'un autre groupe théorique ait proposé que la BL est causée par une transition DD-BV, avec le donneur profond étant un complexe de défaut composé d'un interstitiel Mg (Mg_i) et un manque d'azote dont la formation est augmentée par l'hydrogénation.

Quelques études expérimentales plus récentes, ont fourni plus de support pour l'argument DD-SA.

Shahedipour et al., basés sur une étude de la PL et de la concentration de trous en fonction de la température de recuit, disent qu'un complexe de donneur profond V_N-H est responsable de la BL.

Susiki et al. ont fait des expériences à haute pression, indiquant que la position du pic BL dépend moins de la pression que de l'énergie du gap, elle est donc invraisemblablement associée à une transition BC ou SD.

Dans des études ODMR ; Glaser et al. suggèrent que, plus probablement, aucun donneur profond n'est impliqué. La similitude entre la BL et la VL ont encore mené Glaser à penser que la BL pourrait être une transition SD-SA, et elle subit sévèrement un décalage vers le rouge par les fluctuations de potentiel (encore plus sévèrement que la VL).

Pour résumer, le défaut profond (ou les défauts) responsable de la BL est encore discutable (en supposant qu'un défaut profond est certainement impliqué). D'ailleurs, il n'y a pas eu de consensus sur le défaut profond responsable : est-il un donneur profond ou un accepteur profond !

II.12 Conclusion

Les récents développements des techniques de croissance cristalline, dans le domaine des nitrures de l'élément III, ont permis l'obtention de GaN hexagonal, puis cubique de bonne qualité, permettant l'étude des propriétés optiques fondamentales de ces deux matériaux.

Concernant le GaN hexagonal, un certain nombre de travaux expérimentaux ont permis d'avancer considérablement dans la détermination de la bande interdite, et de la dépendance en contrainte et en température des trois maxima de la bande de valence. Cependant, les propriétés fondamentales du matériau de structure wurtzite restent moins bien maîtrisées que celles des composés III-V classiques. De plus ; l'effet des forts dopages, sur la structure de bande du matériau, reste peu étudié.

Dans le cas du GaN cubique ; l'obtention, seulement très récente de cristaux de bonne qualité, fait que peu de données expérimentales relatives à la physique du matériau sont disponibles à l'heure actuelle. En particulier ; les énergies des bandes interdites et de "split-off" de la bande de valence ainsi que leur dépendance en température, restent à déterminer expérimentalement, malgré quelques travaux préliminaires.

Les émetteurs optoélectroniques à base de h-GaN et ses alliages ont déjà atteint le stade de commercialisation. Néanmoins ; h-GaN reste encore mal connu dans certains domaines, malgré les études intensives des dernières années. De plus ; la qualité cristallographique des couches épitaxiées par les procédés de croissance classiques n'est pas optimale, ce qui laisse envisager des améliorations potentielles des composants à base de nitrure de l'élément III. Ces améliorations nécessitent une étude approfondie des phénomènes physiques qui régissent le fonctionnement des dispositifs, et une connaissance précise des défauts et de leurs liens avec les conditions de croissance. Le c-GaN a été étudié surtout en théorie ; par contre, il existe peu de données expérimentales en ce qui le concerne.

Les deux particularités du GaN sont les larges bandes de luminescence : la YL du GaN-n et la BL du GaN-p dopé Mg.

En ce qui concerne l'origine de la YL ; la plupart des travaux approuvent une recombinaison entre donneurs et accepteurs éloignés, plus probablement une transition qui implique un donneur superficiel et un accepteur profond.

Le défaut profond, responsable de la BL, est inconnu ; cela laisse à supposer que la BL pourrait être due à un autre défaut profond.

CHAPITRE III : LUMINESCENCE ET DIODES

III.1 Caractérisation optique par photoluminescence

Il existe trois méthodes de caractérisation optique d'un matériau :

1. La cathodoluminescence (CL) : L'excitation est induite par un faisceau d'électrons.
2. L'électroluminescence (EL) : L'excitation est induite par un courant d'injection.
3. La photoluminescence (PL) : L'excitation est induite par un faisceau lumineux.

La technique la plus utilisée est celle par photoluminescence car elle présente plusieurs avantages [3-31-33-51] :

- Elle est simple et non destructive ; quoiqu'elle soit plus exigeante pour une étude transitoire.
- Elle permet une analyse locale de l'échantillon.
- Elle ne nécessite pas de préparation de l'échantillon, et sert à étudier pratiquement n'importe quelle surface et n'importe quel milieu.
- On peut choisir l'énergie d'excitation.
- Elle n'est pas sensible à la pression dans la chambre d'échantillon, elle est donc utilisée pour étudier les propriétés de surface dans les réacteurs de croissance.

L'inconvénient principal de la PL est que le matériau doit émettre de la lumière. Les semi-conducteurs à bande interdite indirecte ont alors une faible efficacité PL, car une recombinaison non radiative est susceptible de dominer la relaxation des populations excitées.

Quand une lumière d'énergie suffisante est incidente sur un matériau, des photons sont absorbés et des excitations électroniques sont créées. A la fin, ces excitations relaxent et les électrons reviennent à l'état fondamental. Si une relaxation radiative a lieu, la lumière émise sera appelée photoluminescence et apportera de riches informations sur le matériau photo excité. Le signal de PL varie avec la position d'excitation quand la qualité du matériau varie dans l'espace.

Le laser est focalisé sur l'échantillon via une première lentille. La luminescence de l'échantillon est collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur, grâce à des lentilles de collection. Le monochromateur n'a pas de fente de sortie mais il est relié à une caméra CCD (charge coupled device) refroidie à l'azote liquide (fig.III.1).

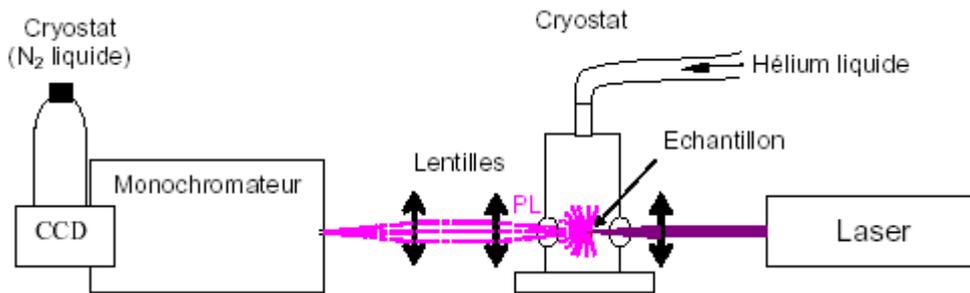


Figure III.1 : Schéma de principe du dispositif de photoluminescence [31].

La photoluminescence peut s'effectuer par :

- Excitation intrinsèque : création de paires électron trou, par absorption de photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite. Elle apparaît donc uniquement lorsque la longueur d'onde d'excitation est absorbée par le semi-conducteur.
- Excitation extrinsèque : par absorption de photons d'énergie inférieure à celle de la bande interdite, dans les spectres de transfert de charge d'un centre profond vers les bandes.

La PL consiste à mesurer l'intensité d'une bande de luminescence fixée, en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. On cale la détection sur une bande de photoluminescence profonde et éloignée des longueurs d'onde d'excitation, pour éviter que les réflexions du faisceau excitant ne viennent s'ajouter à la luminescence propre du matériau. Elle apparaît donc uniquement lorsque la longueur d'onde d'excitation est absorbée par le semi-conducteur ; les spectres sont alors semblables aux spectres d'absorption, aux phénomènes de relaxation près.

Dans le cas de faibles interactions avec les phonons, La PL peut fournir les informations sur les dynamiques de relaxation des transitions intrinsèques, sur une raie de luminescence associée à un niveau de défaut [Guénaud'97]. Si les densités de défauts sont élevées, ou si les interactions avec les phonons sont importantes, il n'y a pas de relaxations préférentielles.

La distribution spectrale de la PL nous informe sur :

1. Les propriétés du cristal pur (bande interdite et composition de l'échantillon) par l'intermédiaire des transitions intrinsèques dues aux recombinaisons des porteurs ou des excitons libres.
2. Les défauts radiatifs superficiels (impuretés acceptrices A ou donatrices D) ou profonds (N_T), par l'intermédiaire des transitions extrinsèques. Dans ce cas, l'échange de porteurs avec les centres profonds pourrait induire une relaxation importante du réseau, et les transitions ne seraient pas radiatives.

D'une manière générale ; les échantillons de GaN présentent des allures de photoluminescence semblables à celles données par la figure III.2, avec des valeurs qui varient plus ou moins selon les auteurs et les échantillons. La largeur des pics donne des informations sur la qualité du matériau, sur le dopage, et sur le couplage avec les phonons.

Généralement, on étudie le matériau à basse température (~4K). Les porteurs sont ainsi gelés sur les centres superficiels (D ou A) et les spectres sont peu élargis par le couplage avec le réseau.

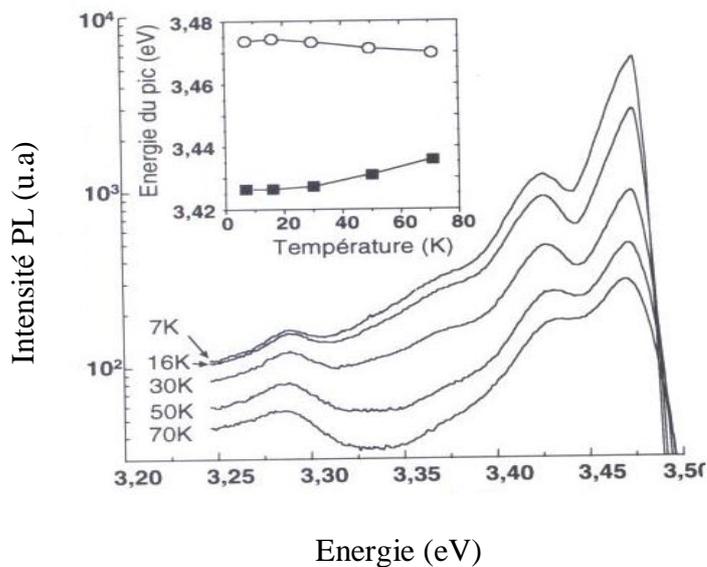


Figure III.2 : Spectre de photoluminescence de GaN, à basses températures [3].

III.2 Absorption de la lumière

III.2.1 Principe d'absorption de la lumière

La lumière, rencontrant un corps, y est absorbée conformément à la loi de Lambert-Bouguer [33] :

$$I(x) = I_0(1-R)e^{-\alpha x} \quad (\text{III.1})$$

$I(x)$: L'intensité de la radiation lumineuse transmise par la première face du cristal semi-conducteur.

x : La distance entre la surface du solide et le point considéré, le long du faisceau lumineux.

I_0 : L'intensité de la radiation lumineuse incidente.

R : Le coefficient de réflexion.

α : Le coefficient d'absorption. Il représente la probabilité d'absorption d'un flux de photons, par unité de longueur.

Le calcul de $\alpha = f(\hbar\omega)$ se base sur les lois de la conservation de l'énergie et de l'impulsion. La dépendance du coefficient d'absorption sur la longueur d'onde $\alpha = f(\lambda)$, ou sur l'énergie des photons $\alpha = f(\hbar\omega)$, est appelée spectre d'absorption du solide.

Pour déterminer la valeur de la bande interdite E_g d'un semi-conducteur, on étudie le processus de l'absorption intrinsèque.

L'absorption de la lumière, par un cristal semi-conducteur, provoque la transition d'un électron de l'état lié sur la BV, à l'état libre sur la BC. Elle n'est possible que si l'énergie des photons ($\hbar\omega$) avoisine la largeur de la bande interdite E_g .

Les transitions de la bande de valence à la bande de conduction, qui s'effectuent avec conservation du vecteur d'onde de l'électron, sont appelées transitions directes.

Dans ce cas, la loi de conservation de l'énergie est :

$$\vec{E}_2(k_2) = \vec{E}_1(k_1) + \hbar\omega \quad (\text{III.2})$$

Le seuil d'absorption directe est :

$$(\hbar\omega)_{\text{seuil}} = \vec{E}_2(0) - \vec{E}_1(0) = \Delta E_0 \quad (\text{III.3})$$

III.2.2 Energie de liaison de l'exciton

L'exciton est le complexe formé par un électron et un trou, liés par l'interaction Coulombienne. Dans l'approximation de la masse effective, l'énergie de liaison (ou d'ionisation) de l'exciton est donnée, suivant le modèle d'hydrogène, par la relation :

$$E_{ix} = (1/n^2) \times m_r \times e^4 / [2(4\pi\hbar\epsilon_s\epsilon_0)^2] \quad (\text{III.4})$$

Où e est la charge de l'électron ; \hbar est la constante de Planck divisée par 2π ; ϵ_s est la permittivité relative du semi-conducteur ; ϵ_0 est la permittivité du vide ; n est le nombre quantique définissant l'état de l'exciton ($n = 1$ pour l'état fondamental).

m_r est la masse effective réduite de l'exciton, telle que :

$$1/m_r = (1/m_e^*) + (1/m_h^*) \quad (\text{III.5})$$

Où m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou, respectivement.

D'après les données expérimentales, $m_e^* \approx 0,2m_0$ et $m_h^* \approx 0,8m_0$ dans h-GaN. Nous pouvons en déduire l'énergie d'ionisation de l'exciton : $E_{ix} \approx 24 \text{ meV}$.

Elle est très élevée, de l'ordre de grandeur de l'activation thermique des électrons à température ambiante. De ce fait, les excitons sont toujours observables à 300K dans h-GaN.

Le rayon de Bohr de l'exciton est donné par la relation [Pankove'71] :

$$r_x = 4\pi\epsilon_s\epsilon_0\hbar^2 / m_r^2 \quad (\text{III.6})$$

Il est de l'ordre de 3nm dans h-GaN. L'exciton est donc particulièrement localisé dans h-GaN, contrairement au GaAs où le rayon de l'exciton vaut 10nm.

Compte tenu de la forte énergie de liaison et du faible rayon des excitons dans h-GaN, un champ électrique très élevé sera nécessaire pour les dissocier.

En ce qui concerne c-GaN ; nous ne disposons pas de données expérimentales sur les masses effectives, nous ne pouvons donc pas calculer l'énergie de liaison ni le rayon de l'exciton.

Cependant les deux structures cristallographiques, de h-GaN et c-GaN, sont proches ; nous pouvons alors supposer que les ordres de grandeur sont les mêmes. De plus ; les prédictions théoriques donnent des masses effectives légèrement plus faibles pour c-GaN. Par conséquent ; l'énergie de liaison devrait être légèrement plus faible, et le rayon légèrement plus grand pour les excitons du c-GaN.

Nous savons que le haut de la bande de valence au point Γ , est divisé en deux niveaux en l'absence de contrainte. A basse température, nous devrions observer les deux états excitoniques relatifs à ces deux transitions. Alors qu'à température ambiante, le manque de précision sur l'énergie de liaison des excitons ne permet pas de prévoir, à priori, si l'on observera des transitions excitoniques, ou bande à bande.

III.3 Différents types d'absorptions

III.3.1 Absorption bande à bande

L'absorption fondamentale d'un semi-conducteur est l'absorption bande à bande. Elle se traduit par une marche d'absorption à l'énergie de la bande interdite. Notons cependant que ; l'absorption étant soumise à des règles de sélection, la détermination de l'énergie de bande interdite à partir du bord d'absorption n'est pas directe.

III.3.2 Absorption excitonique

L'absorption excitonique apparaît comme un pic dans le bord d'absorption des matériaux à bande interdite directe. Au voisinage d'une transition excitonique ; l'interaction de Coulomb, entre les électrons et les trous, influe sur la fonction diélectrique complexe (ϵ) du

semi-conducteur. Dans le cas où les interactions se font majoritairement avec les phonons, ϵ peut alors s'écrire sous la forme d'un profil lorentzien [33] :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 = I / (E - E_x + i \Gamma) \quad (\text{III.7})$$

E est le champ électrique.

E_x est le niveau d'énergie fondamental de l'exciton : $E_x = E_g - E_{ix}$.

Γ est un paramètre d'élargissement traduisant les interactions avec les phonons.

I : est la force d'oscillateur de l'excitation, proportionnelle à la probabilité de transition excitonique.

Au voisinage du bord de bande, la variation relative de l'indice de réfraction est faible, comparée à la variation relative du coefficient d'extinction. En première approximation, nous considérons donc n constant, et nous pouvons écrire :

$$\epsilon_2 = 2 n k \propto k \quad (\text{III.8})$$

L'absorption excitonique, proportionnelle à k , se traduira donc par un pic d'absorption d'allure lorentzienne. (Dans le cas de fortes interactions avec les phonons ou de densités élevées de défauts, le pic devient gaussien).

III.3.3 Queue d'absorption sous la bande interdite : loi d'Urbach

En considérant uniquement les transitions directes dans l'espace des k , il ne devrait pas y avoir d'absorption de photons sous la bande interdite, et le bord d'absorption devrait se traduire par un front d'absorption raide. En réalité ; les interactions avec les phonons optiques induisent une queue d'absorption sous l'énergie de bande interdite. Il en résulte que le bord d'absorption augmente exponentiellement sous la bande interdite. Ce profil suit la loi empirique d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 \times \exp[\sigma(h\nu - E_0)/k_B T] \quad (\text{III.9})$$

α_0 et E_0 sont des paramètres empiriques caractéristiques du matériau. σ est caractéristique de la raideur de la pente ; elle dépend de la densité de phonons, donc de la température, suivant la relation :

$$\sigma(T) = \sigma_0 (2k_B T / \hbar \omega_p) \times \tanh(\hbar \omega_p / 2k_B T) \quad (\text{III.10})$$

Où σ_0 est un paramètre caractéristique du matériau et indépendant de la température ; $\hbar \omega_p$ est l'énergie caractéristique des phonons interagissant avec les excitons.

Lorsque la concentration en porteurs libres croît (qu'elle soit intrinsèque ou due à une augmentation de la température ou une concentration d'impuretés superficielles élevées), ou

lorsque le matériau est compensé ; la distribution de la densité d'états n'est plus nulle dans la bande interdite, et il apparaît donc des queues de bande qui se traduisent également par une queue d'absorption sous la bande interdite. Dans ce cas :

$$\alpha = \alpha_0 \times \exp[(h\nu - E)/E_{0QB}] \quad (\text{III.11})$$

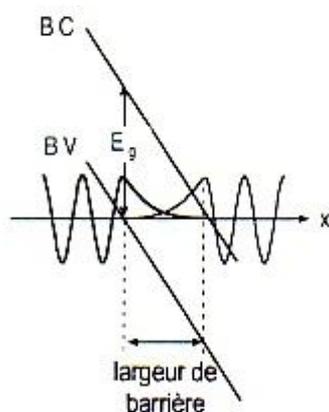
E_{0QB} est un paramètre caractéristique des distributions d'états dans la queue de bande de valence (resp. conduction). Pour un dopage n (resp. p), cette grandeur dépend du désordre structural et de la densité de défauts.

III.3.4 Absorption en présence d'un champ électrique élevé : effet Franz-Keldysh

En présence d'un fort champ électrique dans le semi-conducteur ; la courbure de la pente devient suffisamment importante pour permettre l'absorption sous la bande interdite par effet tunnel assisté par photon, entre deux états dont la position diffère d'un vecteur k parallèle au champ électrique, dans l'espace des vecteurs d'onde.

La figure III.3 illustre le mécanisme d'effet tunnel appelé "effet Franz-Keldysh", avec l'absorption d'un photon qui permet de réduire la largeur de barrière tunnel. Cet effet induit une augmentation exponentielle de l'absorption sous la bande interdite, qui décale le front d'absorption vers les basses énergies. De plus ; le champ électrique donne lieu à des oscillations de la valeur de l'indice complexe au dessus de la bande interdite.

Effet tunnel sans
Variation d'énergie



Effet tunnel avec absorption
d'un photon

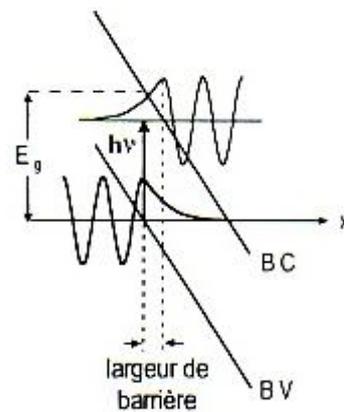


Figure III.3 [33] : Illustration de l'effet Franz-Keldysh lorsqu'un semi-conducteur est soumis à un fort champ électrique.

Les propriétés optiques résultent principalement des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, et elles impliquent les interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même.

III.4 Luminescence intrinsèque

La luminescence est la radiation optique qui peut être émise lorsque les électrons excités d'un matériau retournent à leur état fondamental. Les recombinaisons radiatives des porteurs excités s'accompagnent d'émission de photons, dont les énergies sont caractéristiques des niveaux mis en jeu dans le processus de recombinaison. Elles ne font pas intervenir les niveaux de défauts du matériau.

Les transitions intrinsèques renseignent sur l'énergie de bande interdite car l'énergie des photons émis (E_{ph} ou $h\nu$) en dépend.

III.4.1 Recombinaisons bande à bande [51-52]

Les recombinaisons radiatives bande à bande ont lieu entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans les matériaux à bande interdite directe comme GaN, à bandes paraboliques et où la probabilité d'occupation suit la statistique de Boltzmann ; la forme du spectre émis suit la relation [52] :

$$I(h\nu) \propto \nu^2 \times (h\nu - E_g)^{1/2} \times \exp[-(h\nu - E_g) / k_B T] \quad (\text{III.12})$$

T : température des porteurs, elle peut être supérieure à celle du réseau et croît avec l'intensité d'excitation.

$h\nu$: énergie des photons émis.

E_g : énergie de bande interdite.

k_B : constante de Boltzmann.

La forme spectrale de la recombinaison B-B est donc caractérisée par :

- Un côté basse énergie qui croît comme $(h\nu - E_g)^{1/2}$.
- Un côté haute énergie qui décroît comme $\exp[-(h\nu - E_g) / k_B T]$.
- Un maximum situé à $E_g + k_B T/2$.
- Une largeur à mi-hauteur $\Delta E = 1.75 k_B T$.

Les effets des impuretés ne sont pas pris en compte. Notons qu'un fort dopage modifie la forme de spectre qui est alors élargi côté basses énergies, et que le maximum du pic de luminescence est, dans ce cas, décalé vers les grandes énergies du fait du remplissage des bandes.

III.4.2 Recombinaisons par excitons libres

L'électron et le trou peuvent rester liés par attraction Coulombienne, pour former un exciton libre ayant la possibilité de se mouvoir dans le cristal sans participer à la conduction électrique.

Les solutions de l'équation de Schrödinger, pour une paire électron-trou en interaction coulombienne, fournissent les états d'énergie stables de l'exciton, avec le sommet de la bande de conduction comme origine des énergies [51] :

$$E_{ix,n} = -m_r^* q^4 / [(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 \times 2\hbar^2 n^2] = -13.6 \times m_r^* / (m_0 \times \epsilon_r^2 \times n^2) \text{ (eV)} \quad (\text{III.13})$$

ϵ_0 : la permittivité statique du matériau.

n : un entier ≥ 1 .

m_r^* : la masse effective réduite de la paire électron-trou (éq. III.5).

C'est un modèle simple hydrogénoïde qui ne tient pas compte de l'anisotropie des bandes.

Pour que l'exciton libre soit observable, il faut que la concentration des porteurs libres soit inférieure à 10^{16} cm^{-3} .

L'énergie totale d'un exciton est : $E_{ix} = E_{ix} + E_c(k) \quad (\text{III.14})$

L'énergie cinétique de l'exciton : $E_c(k) = \hbar k^2 / [2(m_e^* + m_h^*)] \quad (\text{III.15})$

La recombinaison des excitons libres, donne lieu à un pic de luminescence à l'énergie [33] :

$$E_{ph} = E_g - E_{ix} \quad (\text{III.16})$$

E_g est l'énergie du gap.

E_{ix} est l'énergie d'ionisation (ou de liaison) de l'exciton.

Le pic de luminescence excitonique est lorentzien, dans le cas idéal. Dans le cas d'un fort couplage avec les phonons ou de densités de défauts élevées, l'élargissement devient gaussien.

III.4.2.1 Recombinaisons d'excitons à 0 phonon

Les règles de conservation de l'impulsion et de l'énergie impliquent que l'on devrait obtenir une raie de luminescence, théoriquement de largeur nulle puisque seuls les excitons

d'énergie cinétique nulle ($k=0$) peuvent se recombiner. Cela revient à supposer les durées de vie infinies, à la fois dans l'état initial et dans l'état final. En fait, l'introduction d'une durée de vie finie conduit à un élargissement des raies, conformément au principe d'incertitude (de l'ordre du meV). Cette limitation de la durée de vie provient essentiellement des interactions avec les phonons et les défauts (Bebb et al.'1973). Dans ce cas, l'intensité de la raie excitonique s'écrit [52] :

$$I(h\nu) \propto S(h\nu) \times \exp(-h\nu/k_B T) \quad (\text{III.17})$$

$S(h\nu)$ est la vitesse de recombinaison en surface ; c'est une courbe de Lorentz quand le couplage avec les phonons est faible, et une gaussienne quand le couplage est fort. Il semble qu'on a un couplage fort avec les phonons optiques, $S(h\nu)$ est alors de la forme [52] :

$$S(h\nu) = \exp[-(h\nu - (E_g - E_x)) / 2\sigma^2] \quad (\text{III.18})$$

$\sigma = m_e^* / m_h^*$. C'est le rapport des masses effectives de l'électron et du trou, et qui dépend aussi de la température.

III.4.2.2 Recombinaisons d'excitons avec intervention de phonons

Il peut exister des répliques phonons de la raie à 0 phonon, ayant une énergie : $E_g + E_{tx} - n\hbar\omega$ ($\hbar\omega$ est l'énergie des phonons) et qui sont plus larges et dissymétriques. La forme de ces répliques dépend de la distribution énergétique des excitons libres en translation dans le cristal, et de la probabilité d'interaction avec j phonons $W_j(E_c)$ [52] :

$$I_j(h\nu) \propto E_c^{1/2} \times \exp(-E_c/k_B T) \times W_j(E_c) \quad (\text{III.19})$$

III.5 Luminescence extrinsèque

Les différents processus de recombinaisons radiatives sont illustrés par la figure III.4. Nous étudions ici la luminescence extrinsèque qui fait intervenir un ou plusieurs niveaux de défauts dans le processus de recombinaisons radiatives. L'analyse de la luminescence extrinsèque nous renseigne donc sur les énergies et, de manière qualitative, sur la concentration des défauts mis en jeu.

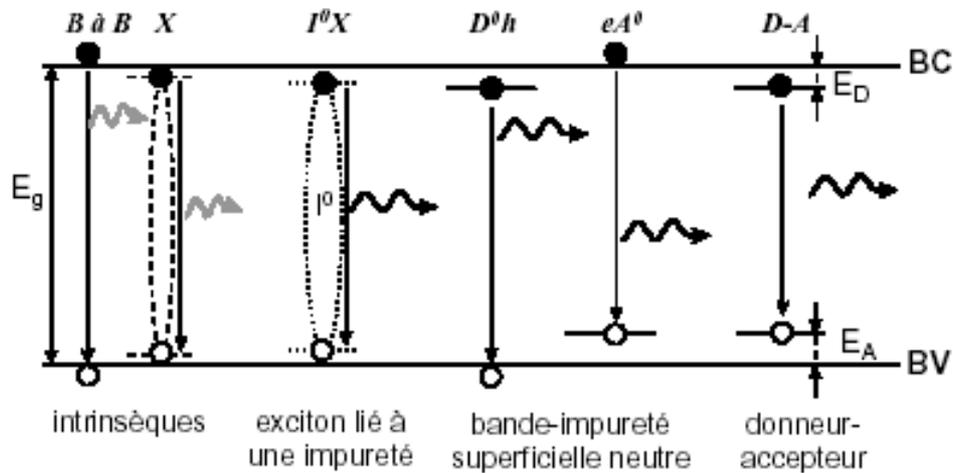


Figure III.4 [33] : Processus de recombinaisons radiatives dans un semi-conducteur à bande interdite directe.

III.5.1 Recombinaisons des excitons liés

Les excitons libres peuvent se fixer sur des impuretés donnatrices ou acceptrices (neutres ou ionisées) pour devenir liés, et l'on a les différentes structures :

1. Liaison avec un donneur ou un accepteur ionisé : (D^+X) ou (A^-X) .
2. Liaison avec un donneur ou un accepteur neutre : (D^0X) ou (A^0X) .

L'observation de ces structures dépend de σ (m^*_e/m^*_h).

(A^-X) n'est stable que pour $\sigma \gg 1$, et (D^+X) ne l'est que pour $\sigma \ll 1$ (Bebb et al.'1973 ; Dean et al.'1979).

Pour les excitons liés à des centres neutres (D^0X) et (A^0X) ; les résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie qui prévoit que les complexes sont stables pour toute valeur de σ , et ont une énergie de liaison E_{ix} maximum pour $\sigma \approx 1$ (Dean et al.'1979).

L'énergie des photons émis lors de la recombinaison radiative d'excitons liés est donnée par [33] :

$$h\nu = E_g - E_{ix} - E_{loc}(x) \tag{III.20}$$

$E_{loc}(x)$: est l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté.

III.5.2 Recombinaisons bande-impureté superficielle neutre

Il s'agit des recombinaisons radiatives :

- Electron libre - accepteur neutre (A^0e), d'énergie : $h\nu \approx E_g - E_A$
- Trou libre - donneur neutre (D^0h), d'énergie : $h\nu \approx E_g - E_D$

La transition (D^0h) possède une énergie très voisine de celles de (D^0X) et (D^+X) , et elle renseigne peu sur les impuretés donnatrices.

Les valeurs de E_A sont plus élevées et assez différentes suivant les accepteurs. L'étude des bandes (eA°) permet l'identification des impuretés acceptrices.

La forme de la bande (eA°) est donnée par Eagles (1960) [52] :

$$I(E) \propto [(E-E_g+E_A) / k_B T_e]^{1/2} \times \exp[-(E-E_g+E_A) / k_B T_e] \quad (\text{III.21})$$

Où T_e est la température électronique.

En admettant que les électrons dans la bande de conduction suivent une distribution de Boltzmann ; le maximum de la bande d'émission se situe à $E_g - E_A + k_B T/2$, et sa demi largeur côté haute énergie est $\Delta E \approx 1.3 k_B T$. Cette émission se rétrécit quand la température décroît et son maximum se déplace avec T , d'une valeur égale à $E_g + k_B T/2$.

III.5.3 Recombinaisons de paires donneur-accepteur

Ces transitions sont visibles à très basse température, et mettent en jeu la recombinaison d'un électron piégé sur un donneur et d'un trou piégé sur un accepteur (D°, A°).

L'énergie du photon émis est donnée par [52] :

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + [q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R] \quad (\text{III.22})$$

Où R est la distance entre les paires $D^\circ - A^\circ$.

III.5.4 Répliques phonons

Les processus de recombinaison radiative (DA) et (eA) s'accompagnent en général d'émission de phonons. Comme pour tous les semi-conducteurs à gap direct ; le couplage avec les phonons optiques longitudinaux (LO) est prédominant, et la séparation entre deux répliques est $\hbar\omega_{LO}$ ($k=0$). Le couplage avec le réseau augmente avec la profondeur de l'impureté. Quand la localisation des particules est élevée, l'émission de phonons est renforcée.

D'après Hopfield (1964) ; la probabilité d'émettre n phonons suit une loi de Poisson [52] :

$$W_n = B \exp(-\bar{N}) \times \bar{N}^n / n! = W_0 \times \bar{N}^n / n! \quad (\text{III.23})$$

où B est une constante, et \bar{N} est le nombre moyen de photons émis. L'intensité de la $n^{\text{ième}}$ réplique est donnée par :

$$I_n = I_0 \times \bar{N}^n / n! \quad (\text{III.24})$$

I_0 est l'intensité de la raie principale (0 phonon).

La valeur de \bar{N} peut être obtenue expérimentalement par : $\bar{N} = I_1 / I_0$; et elle est donnée théoriquement par :

$$\bar{N} = (q^2 / r_i) \times (1 / \hbar\omega_{LO}) \times (1 / 2\pi)^{1/2} \times (1 / \epsilon_D - 1 / \epsilon_S) \quad (\text{III.25})$$

ϵ_D : constante diélectrique relative dynamique ; ϵ_S : constante diélectrique relative statique ;
 r_i : rayon de Bohr de l'impureté.

III.6 Effets des conditions de croissance sur la luminescence

La qualité du GaN est évaluée par les propriétés physiques et optiques (propriétés structurales, électroniques et de luminescence), qui dépendent de plusieurs facteurs ; notamment, l'épaisseur et le temps de recuit (T_r) de la couche tampon, le taux V/III, et la température de croissance (T_{gr}) de la couche active.

La qualité optique du GaN est évaluée sur la base de trois critères :

1. Le rapport entre les intensités des luminescences jaune et bord de bande I_{YB}/I_{EB} ; et la largeur à mi-hauteur (LMH) de la luminescence bord de bande, représentative de la qualité cristalline.
2. Le rapport d'intensités intégrées entre la luminescence bord de bande (intrinsèque) et celle des bandes profondes I_b/I_d .
3. L'intensité totale de luminescence, représentative de la densité de défauts non radiatifs.

III.6.1 Influence de l'épaisseur de la couche tampon

Dû à une grande différence dans les constantes du réseau ; les cristaux des nitrures développés sur substrat saphir, produisent quelquefois des craquements pendant le refroidissement. Pour pallier à ce problème, on a été amené à utiliser une mince couche de AlN ou de GaN comme couche tampon, avant la croissance du GaN. Ainsi ; on a amélioré la qualité de la couche active.

Les performances apportées dépendent de l'épaisseur de la couche tampon.

* Pour une couche active d'épaisseur $1.2\mu\text{m}$ développée par EPVOM à 1323K, avec un taux V/III égal à 5145, on a déposé une couche tampon GaN à 873K d'épaisseur variable, sur substrat saphir [33-53].

La transition radiative principale est attribuée à une recombinaison d'un exciton lié à un donneur neutre ($D^{\circ}X$). Sa largeur à mi-hauteur (LMH) ainsi que le rapport de la luminescence bord de bande (I_b) sur la luminescence des niveaux profonds (I_d) sont illustrés par la figure III.5 [53].

Le rapport des luminescences bord de bande et niveaux profonds (I_b/I_d) est maximal pour une couche tampon comprise entre 19 et 20nm. Il est de 1300 à 22K ; et 10.9 à 300K. Pour cette même épaisseur; la largeur à mi-hauteur est minimale, de l'ordre de 6.8meV (0.7nm).

Le rendement de la luminescence bord de bande, est décrit par l'évolution de ces deux grandeurs avec l'épaisseur de la couche tampon. Si la durée de vie des porteurs libres était infinie, la raie aurait une largeur nulle et le rendement serait infini. La raie s'élargit d'autant plus que leur vie diminue, et le rendement de luminescence baisse alors. L'inverse de la largeur de la raie est de l'ordre du temps d'établissement de la relaxation spin-spin.

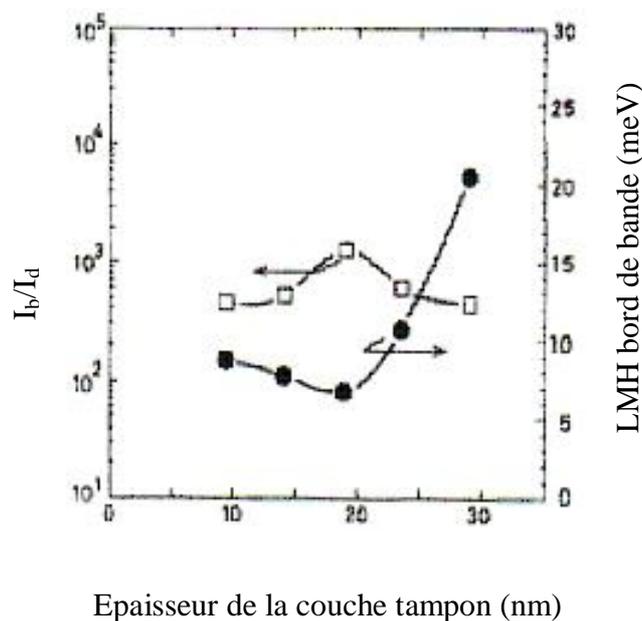


Figure III.5 [53] : Rapport d'intensités de photoluminescence bord de bande sur niveau profond (I_b/I_d), et LMH des pics des excitons liés aux donneurs neutres ($D^\circ X$) ; en fonction de l'épaisseur de la couche tampon, à 22K.

III.6.2 Influence du temps de recuit de la couche tampon

* Les substrats saphirs sont préchauffés à 1373K sous un flux d'hydrogène pendant 10mn, puis refroidis à 823K, température à laquelle on dépose une couche tampon de GaN d'épaisseur égale à 20nm. On porte ensuite la température des substrats à celle de croissance du film de GaN qui est de 1393K que l'on maintient constante pendant une durée variable entre 0 et 6mn, pour permettre à la couche tampon de recristalliser. Après ; on dépose une couche active de $2\mu\text{m}$ [54].

En faisant varier le temps de recuit qui est la durée de la rampe entre la température de dépôt de la couche tampon et celle d'épitaixie de la couche active, la concentration résiduelle des électrons varie (voir tableau ci-contre) mais l'allure du spectre de photoluminescence est presque toujours la même pour tous les échantillons avec un écart des positions des pics qui n'excède pas 3meV. La plus petite concentration correspond à un temps de recuit de 4mn.

Tr (mn)	0	2	4	6
N_D (cm ⁻³)	$1,2 \times 10^{17}$	$1,7 \times 10^{17}$	$8,4 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{17}$

On peut suggérer que le taux de dispersion de polarité de l'exciton augmente avec le temps de recuit, à l'intérieur de la branche radiative de l'exciton (X_A zéro phonon).

- En 1996, Monemar et al. ont donné l'explication suivante au pic intense zéro phonon (3.491eV) : des défauts discrets, des dopants résiduels et des défauts de dislocations pourraient jouer un rôle dans la dispersion des polarités.
- En 1998, Buyanova et al. ont annoncé que les défauts discrets et les dopants résiduels seraient les seuls responsables.

On rapporte dans la littérature que la valeur théorique du rapport des largeurs à mi-hauteur X_A -1LO/ X_A -2LO est égale à 1.7, pour un échantillon pur. Cette valeur est prise comme référence pour évaluer la pureté d'une couche donnée.

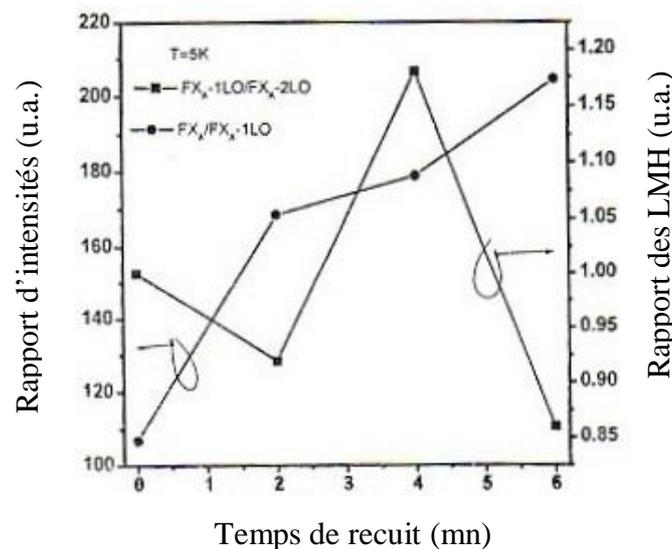


Figure III.6 [54] : Rapport d'intensités, en fonction du temps de recuit, de la couche tampon de la raie zéro phonon X_A à la réplique phonon X_A -1LO, et le rapport de la LMH des répliques phonons X_A -1LO et X_A -2LO .

Les échantillons représentés sur la figure III.6 admettent des rapports inférieurs à 1.7 ; ils contiennent alors tous des défauts discrets et des impuretés qui sont responsables des transitions, généralement entre 3.15 et 3.19eV.

Dans la figure III.7 [54], nous reportons les courbes des rapports I_{YB}/I_{EB} et I_{Zn}/I_{EB} . Cette dernière est similaire à celle de X_A/X_A-1LO , cela voudrait dire que l'impureté Zn est fortement impliquée dans la dispersion de polarité. Par contre ; le troisième échantillon qui a la plus grande LMH, montre le plus faible rapport I_{YB}/I_{EB} , cela implique que le rapport des LMH des répliques FX_A-1LO/FX_A-2LO est sensible aux défauts discrets tels que les lacunes de Ga et leurs complexes d'impuretés qui ont été suggérées par Neugebauer et al. en 1996 comme sources responsables de la luminescence jaune.

Nous notons que la variation du rapport I_{YB}/I_{EB} en fonction de la température est la plus faible pour le troisième échantillon, ce qui implique qu'il est d'une meilleure qualité.

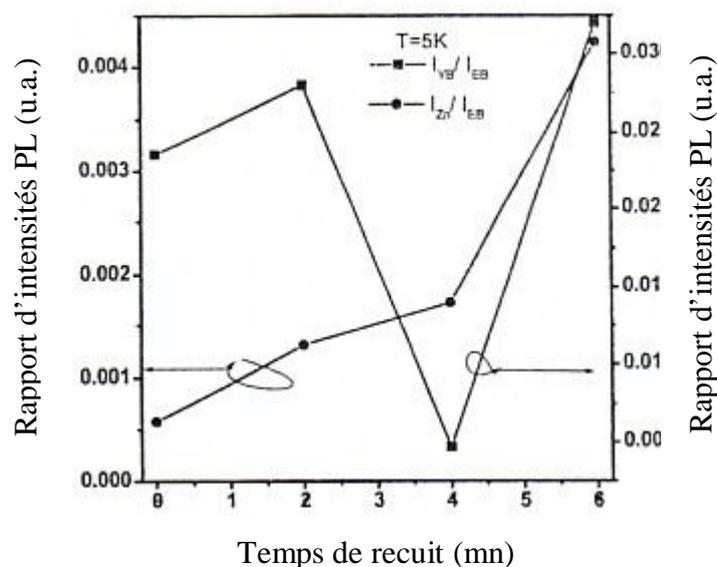


Figure III.7 [54] : Rapport d'intensités intégrées, en fonction du temps de recuit de la couche tampon, des pics relatés de l'impureté Zn à la raie EB ; et le rapport des raies YB et EB.

III.6.3 Influences de la température et du rapport V/III

* Une couche tampon, d'épaisseur constante de 20nm, a été déposée à 873K. Puis ; on a développé 1.2 μ m de GaN, avec différents taux V/III et à différentes températures de croissance (T_{gr}), afin de comprendre les mécanismes responsables de la formation de la bande profonde à 2.2eV (YB). Les résultats sont illustrés par les figures III.8 et III.9.

Pour tous les échantillons, on a un pic entre 3.4858 et 3.4673eV (355.7 et 357.6nm) attribué à la recombinaison des excitons liés aux donneurs neutres ($D^{\circ}X$). Dans la bande 2.270 - 3.285eV (376 - 378.8nm), les pics sont originaires des recombinaisons des paires donneurs accepteurs ($D^{\circ}A$) et leurs répliques phonons LO. L'intensité de la luminescence ($D^{\circ}A$) est directement proportionnelle aux concentrations des donneurs et des accepteurs. Ainsi ; une augmentation de la luminescence ($D^{\circ}A$) par rapport à celle de ($D^{\circ}X$) peut être attribuée à une augmentation de donneurs relatés comme un manque d'azote (faible flux de NH_3 , basse température de croissance).

Similaire à 22K ; la qualité optique à 300K est d'autant meilleure que l'apport en azote actif est grand durant la croissance de GaN. En d'autres termes ; quand on augmente le taux V/III, la luminescence bord de bande se distingue nettement des autres recombinaisons.

Avec une température de croissance de 1353K et un taux V/III de 5145, les traits de recombinaisons ($D^{\circ}A^{\circ}$) superficielles et de la bande 2.2eV peuvent être minimisés ; et la transition ($D^{\circ}X$) présente une largeur à mi-hauteur de 6.8meV (0.7nm) à 22K.

Quand la température de croissance passe de 1273 à 1353K ; l'intensité de la luminescence bord de bande augmente d'un facteur de 163 à 22K, et de 37 à 300K.

A 300K ; tous les échantillons montrent une intense transition bande à bande vers 3.4157eV (363nm) et une large bande à 2.2eV. Avec une température de croissance de 1353K ; le rapport entre les deux intensités est égal à 10.9, et la LMH de la première raie est de 71.5meV (7.6nm).

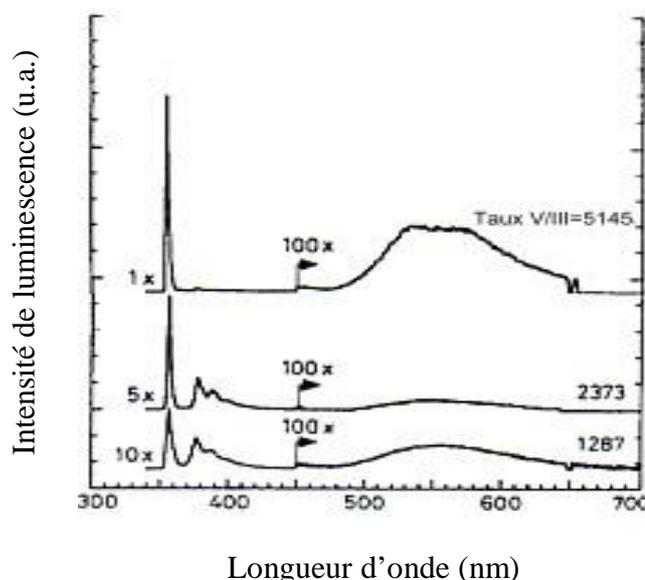


Figure III.8 [53] : Spectre de photoluminescence à 22K ; de films de GaN d'épaisseur 1.2µm, élaborés avec différents taux V/III, à 1323K.

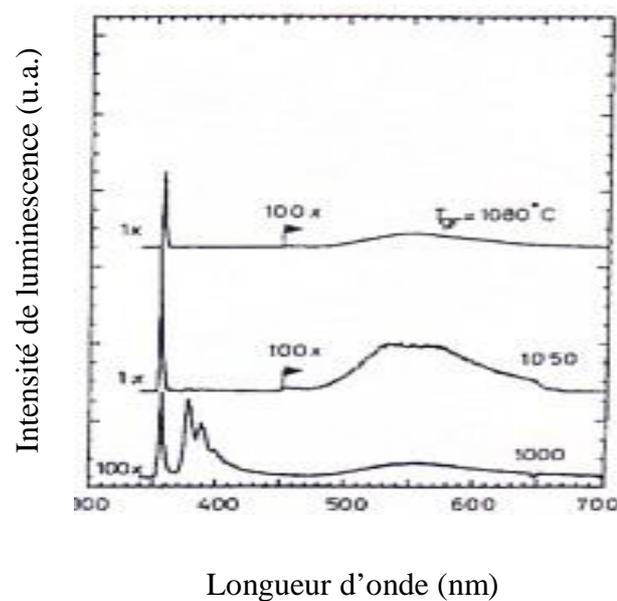


Figure III.9 [53] : Spectre de photoluminescence à 22K ; de couches de GaN d'épaisseur 1.2µm développées à différentes températures, avec $V/III=5145$.

III.7 Effet Stark confiné quantique

Un puits quantique est constitué d'une fine couche d'un matériau A dans un matériau B dont la bande interdite est plus grande. Si l'épaisseur de la couche A est suffisamment faible (typiquement inférieure à 10nm dans les nitrures d'éléments III), les porteurs sont confinés et les niveaux d'énergie quantifiés (traits pointillés dans la figure III.10). Ainsi, l'énergie de transition du niveau fondamental dans la bande de conduction vers le niveau fondamental dans la bande de valence est supérieure à la bande interdite du matériau A dit «puits».

La densité de charge σ est fixée par la différence de polarisation macroscopique totale entre matériaux «puits» (GaN) et «barrière» (AlGaN).

Lorsque les matériaux «puits» et «barrière» présentent une discontinuité de polarisation macroscopique, des densités de charges (σ) de signes opposés apparaissent aux deux interfaces telles que : $\sigma = (P_b - P_w).n$; avec $P = P_{pz} + P_{sp}$. Elles créent à leur tour un champ électrique $E = \sigma/\epsilon\epsilon_0$ dans le puits qui entraîne un effet Stark, c'est-à-dire un décalage des transitions optiques vers le rouge ($h\nu' < h\nu$). Dans le même temps, les porteurs sont spatialement séparés comme l'indiquent leurs fonctions d'onde (lignes continues grisées).

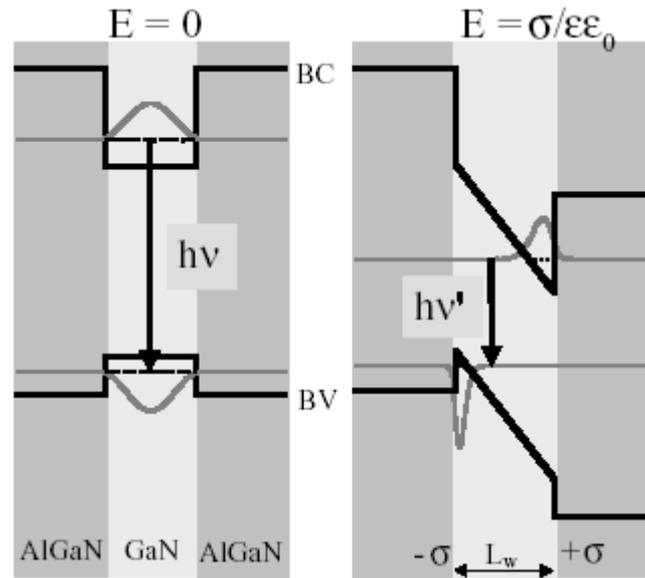


Figure III.10 [49] : Structure de bande de conduction (BC) et de bande de valence (BV) d'un puits quantique de largeur L_w avec et sans champ électrique E .

- Les traits en pointillés correspondent aux énergies de confinement des électrons et des trous (niveau fondamental $n = 1$).
- Les traits pleins en grisé représentent leurs fonctions d'onde. L'effet Stark confiné quantique, dû au champ électrique E , diminue l'énergie de transition du puits ($h\nu' < h\nu$).

Le spectre de PL d'un puits quantique se compose généralement d'un pic d'intensité correspondant à l'émission de photons lors de la transition des électrons de leur niveau de base dans la bande de conduction vers leur niveau fondamental dans la bande de valence. L'énergie de transition dépend de la bande interdite du matériau «puits», des masses effectives des porteurs, de la largeur du puits quantique et de la hauteur des barrières de potentiel.

Lorsqu'un champ électrique siège dans un puits quantique, la chute de potentiel associée dans les bandes de conduction et de valence entraîne une diminution de l'énergie de transition d'une quantité égale à $-eL_wE$, où e est la charge de l'électron, L_w est la largeur du puits quantique, et E est le champ électrique. Ce décalage des transitions optiques vers le rouge, est connu sous le nom d'effet Stark confiné quantique.

Nous donnons à la figure III.11, comme exemple, le spectre de PL à 10 K d'un échantillon comportant plusieurs puits quantiques GaN/Al_{0.17}Ga_{0.83}N, élaboré par épitaxie sous jets moléculaires sur un substrat de saphir [Al₂O₃ (0001)]. L'épaisseur des différents puits varie de

1nm à 8nm, la largeur des barrières AlGa_N étant constante (10nm). Le puits le plus étroit ($L_w=1\text{nm}$) émet à plus de 3.7eV, soit bien au-dessus de la bande interdite du matériau GaN massif (3.48eV à 10K). Cela n'est ni plus ni moins que la conséquence du fort confinement quantique des porteurs dans les bandes de conduction et de valence lorsque le puits est étroit. Quand l'épaisseur du puits augmente, le confinement quantique devient plus faible et l'énergie de transition doit diminuer pour finalement tendre vers celle du matériau GaN massif (3.48eV).

L'énergie de PL des puits quantiques de largeur 4, 6, et 8nm est inférieure à 3.48eV. Cette caractéristique est la signature d'un effet Stark confiné quantique, conséquence d'un champ électrique interne. Nous voyons en insert (dans la même figure), les énergies de transition expérimentales (carrés pleins) des puits quantiques GaN/Al_{0.17}Ga_{0.83}N en fonction de leur largeur. L'ajustement de ces données à partir d'un simple calcul de type «fonction enveloppe» (trait continu) permet d'évaluer le champ électrique interne à 710kV/cm (la courbe en trait pointillé correspond au calcul à champ nul).

Le champ électrique dépend de la composition en aluminium des barrières AlGa_N. Ce paramètre joue à la fois sur le champ piézoélectrique, la contrainte étant fixée par la différence de réseau cristallin entre GaN et AlGa_N, et sur la polarisation spontanée (pour celle-ci, une simple interpolation linéaire entre les valeurs de GaN et AlN est utilisée pour décrire l'alliage).

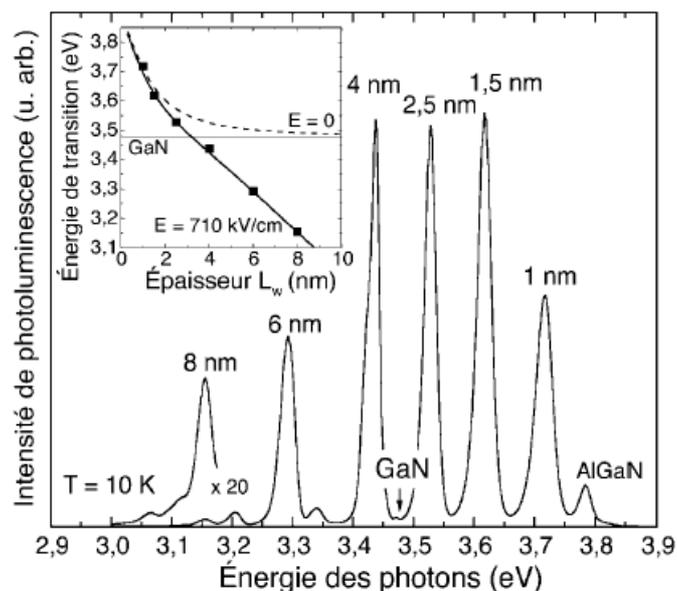


Figure III.11 [49] : Spectre de photoluminescence à basse température (10K) de puits quantiques GaN/Al_{0.17}Ga_{0.83}N de différentes largeurs.

Sur la figure III.12, sont reportés les spectres de PL de quatre échantillons contenant chacun quatre puits quantiques GaN/Al_xGa_{1-x}N de largeur 1, 2, 3 et 4nm (correspondant respectivement à 4, 8, 12, et 16 monocouches moléculaires), et réalisés pour différentes compositions d'aluminium. Une monocouche moléculaire de GaN équivaut à un plan d'atomes de Ga plus un plan d'atomes de N, soit une épaisseur de 0.259nm.

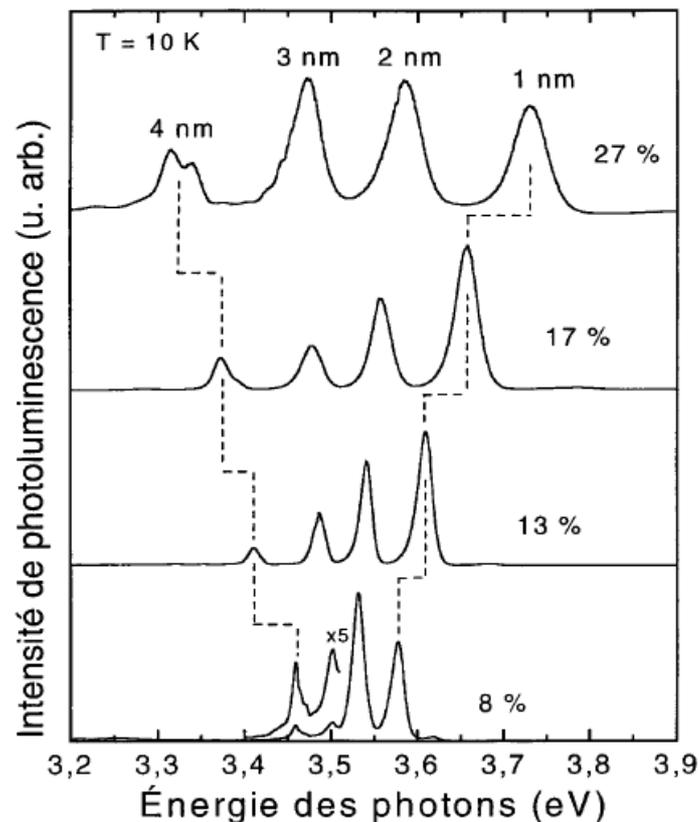


Figure III.12 [49] : Spectres de PL à basse température (10 K) d'une série d'échantillons comprenant 4 puits quantiques GaN de largeur 1, 2, 3 et 4nm.

La composition en Al dans les barrières Al_xGa_{1-x}N varie de 8 à 27 %.

Il y'a une dispersion en éventail des énergies de transition lorsque la composition en aluminium augmente. Le décalage vers les hautes énergies des pics de PL des puits les plus étroits (1 et 2nm) est la conséquence de l'augmentation du confinement quantique des porteurs, alors que le déplacement vers le rouge des puits les plus larges (3 et 4nm) reflète l'accroissement du champ électrique interne avec la composition en aluminium. Pour des barrières en AlN, le champ atteint expérimentalement 5MV/cm. Cette valeur, très élevée, conduit à un phénomène assez singulier : les transitions optiques des hétérostructures

quantiques GaN/AlN sont décalées par effet Stark dans quasiment tout le spectre visible, alors que les bandes interdites de GaN et AlN (respectivement 3.4eV et 6.2eV) ne permettent à priori qu'une émission dans l'ultraviolet. La largeur des boîtes quantiques est beaucoup plus importante que leur hauteur si bien que la quantification a lieu principalement selon cet axe. De ce fait, la hauteur d'une boîte quantique peut être assimilée à la largeur d'un puits. Lorsque la hauteur des boîtes augmente, la luminescence varie du bleu à l'orange par effet Stark géant. En combinant des boîtes quantiques de tailles judicieusement choisies sur un même échantillon, l'émission résultante est blanche en vertu de la loi d'addition des couleurs. Ce principe est envisagé pour la production de lumière blanche à partir de DEL de nitrures dont la zone active contiendrait un émetteur bleu et un émetteur jaune, par exemple.

L'énergie du puits le plus étroit (1nm) augmente avec la composition, en raison de l'accroissement du confinement quantique ; alors que celle du puits le plus large (4nm) diminue à cause de l'effet dominant du champ électrique interne (effet Stark) qui augmente aussi avec la composition.

Dû au grand désaccord paramétrique (GaN/AlN = 2.5 % et InN/GaN = 11 %), aux constantes piézoélectriques et spontanées élevées et à l'effet Stark quantique confiné ; on a des champs électriques considérables. Théoriquement, ils sont 10MV/cm pour GaN/AlN et 16MV/cm pour InN/GaN.

III.8 Diodes à base de GaN

III.8.1 Introduction

Les lasers à semi-conducteurs sont beaucoup plus compacts et meilleur marché que les autres types de lasers. La longueur d'onde émise dépend de la largeur de bande interdite du semi-conducteur, tout comme pour les diodes électroluminescentes. Dans le cas d'un alliage ; celle-ci varie de façon continue en fonction de la composition, on peut donc choisir la longueur d'onde de la diode lors de sa fabrication. La nature et l'énergie de bande interdite sont des données fondamentales en optoélectronique ; car les matériaux à gap direct ont une force d'oscillateur très importante, et l'émission lumineuse se fait généralement à une énergie proche de celle du gap. La grande majorité des semi-conducteurs ont une énergie de gap située dans le visible ou dans le proche infrarouge. La famille des nitrures se détache dans le domaine UV proche et lointain.

Les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ couvrent respectivement les domaines 3.4eV - 6.2eV et 1.9 - 3.4eV ; ce qui fait des nitrures les matériaux de choix pour les diodes électroluminescentes et les diodes laser émettant dans le spectre visible et l'ultraviolet.

III.8.2 Diodes électroluminescentes (LED)

III.8.2.1 Les enjeux pour l'éclairage

Dans les années 90, on a vu l'apparition des premières LED bleues réalisées sur des couches de nitrure de gallium (GaN) déposées par épitaxie sur des substrats saphir ou SiC. Par adjonction d'un matériau luminophore, il est possible d'étendre le spectre bleu et d'obtenir une émission sur plusieurs longueurs d'onde, aboutissant à la lumière blanche.

Ces composants présentent maintenant un rendement lumineux, de l'ordre de 20 Lumens par Watt, qui rentre en concurrence avec les systèmes d'éclairage par ampoules à incandescence.

Il est ainsi possible d'envisager le remplacement des technologies actuelles d'éclairage par des technologies des semi-conducteurs à base de LED blanches ; la première cible atteinte est l'ampoule à filament. Il est néanmoins nécessaire d'obtenir des rendements lumineux plus élevés, afin de concurrencer pleinement les tubes fluorescents (70 lumen/W). Comme le montre le tableau III.1, les LED présentent des avantages technologiques certains, seul le coût du lumen pénalise encore son émergence à grand volume dans le monde de l'éclairage.

	Ampoule à filament	Tube fluorescent	LED
Eclairage en lumen/W	5 à 20	70	5 à 20
Type d'éclairage (sans réflecteur)	Non directif	Non directif	Angle = 15 à 120 °
Durée de vie (en heures)	100 à 500	1000 à 10000	15 à 100000
Temps d'allumage	0 s	0.5 à 2 s	0 s
Eclairage maxi. au bout de	0 s	1 à 2 mn	0 s
Allumages répétés	Mauvais	Très mauvais	Insensible
Allumage à basse température	Insensible	Mauvais	Insensible
Coût moyen \$ / Lumen	0.0005	0.002	0.2

Tableau III.1 [55] : Performances des modes d'éclairage actuels.

Selon une étude réalisée par "OIDA" (Optoelectronics Industry Development Association) ; le remplacement des sources lumineuses par des dispositifs de type LED blanches permettrait d'économiser 50% des dépenses électriques liées à l'éclairage d'ici à l'an 2025, mais aussi d'éviter l'émission d'environ 250 millions de tonnes de CO₂ par an.

III.8.2.2 Elaboration des LED

D'une manière générale ; on dépose une couche tampon sur le substrat, puis on dépose la couche active de GaN qui sera non intentionnellement dopée n. On dope alors cette dernière couche type p, avec un contrôle de la profondeur dopée. On obtient ainsi, une jonction p-n qui forme une diode électroluminescente. Nous donnons, aux figures III.13 et 14, deux exemples de LED, sur h-GaN et sur c-GaN (avec une coupe transversale à gauche et une vue de dessus à droite).

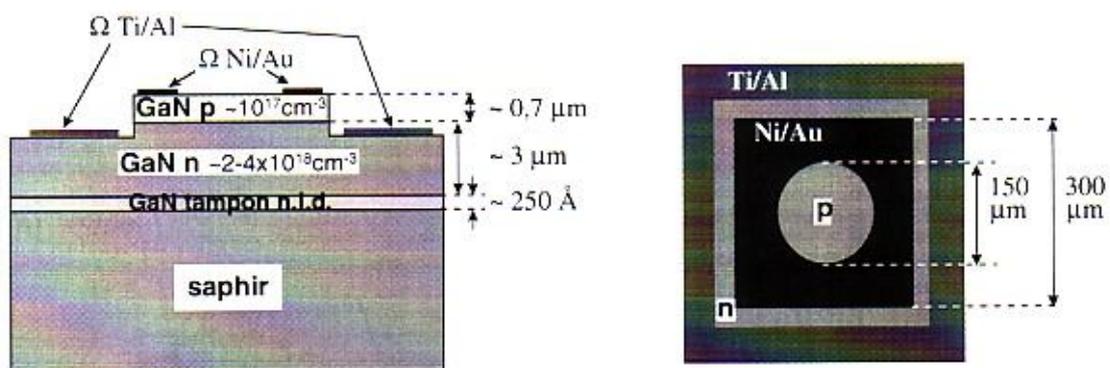


Figure III.13 [55] : Schéma de diodes électroluminescentes : jonctions p-n de h-GaN élaboré par EJM au CRHEA (Valbonne).

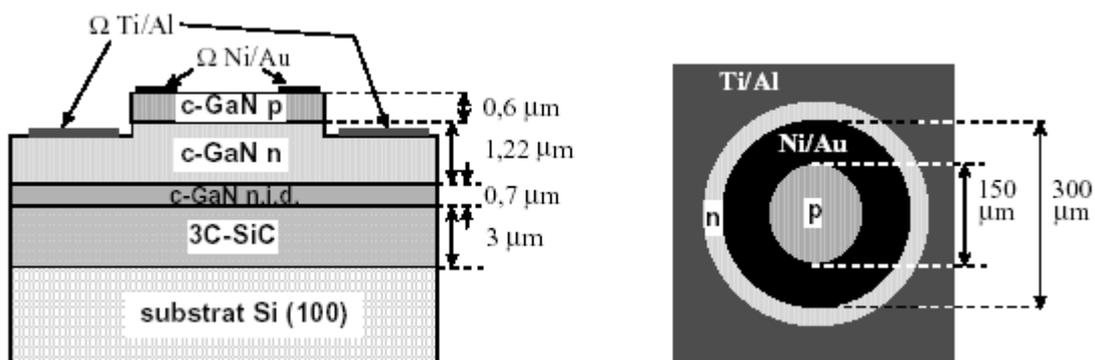


Figure III.14 [33] : Schéma de diodes électroluminescentes : jonctions p-n de c-GaN élaboré par EJM au CEA Grenoble.

III.8.2.2.1 LED (UV) [24]

Depuis plusieurs années, il existe des diodes électroluminescentes à base de nitrures émettant dans l'ultraviolet. La figure III.15 montre le schéma simplifié d'une diode électroluminescente à puits quantique de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Pour aller plus loin dans l'ultraviolet, Il est nécessaire d'utiliser des puits quantiques de GaN (voire d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$). Ainsi la réalisation de telles diodes dépend de la maîtrise du dopage de ces matériaux avec toutes les difficultés qu'il comporte. Plusieurs groupes ont réussi à fabriquer des diodes électroluminescentes émettant vers 275-285nm : puits quantiques d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans une barrière d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de concentration en aluminium très élevée, ou puits quantiques de quaternaire (Al, Ga, In)N dans une barrière de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Enfin, des diodes électroluminescentes à base de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ émettant à 265nm et à 250nm ont été récemment réalisées.

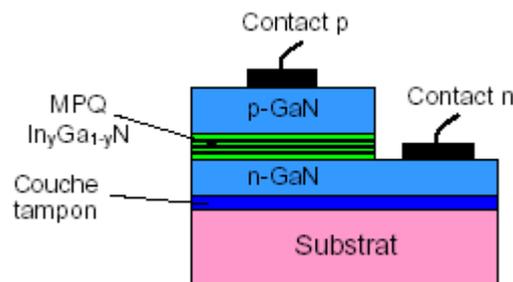


Figure III.15 : Diode électroluminescente à multi-puits quantiques (MPQ) [31].

III.8.2.2.2 LED de couleurs [24]

Les LED présentent un marché important, avec pour applications : la signalisation, l'affichage avec les écrans couleur, ou encore les sources de lumière blanche avec en particulier l'éclairage public.

Des LED rouges à base d'alliages GaAlAs sont commercialisées depuis longtemps déjà, avec une efficacité lumineuse de $20\text{-}30\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ et une haute brillance de 2Cd .

Des LED vertes à base d'alliages AlInGaP sont aussi produites depuis un certain temps mais elles émettent dans le vert jaunâtre (564nm) au lieu du vert pur (510nm) ; en plus, elles possèdent un faible rendement quantique externe (0.6%) et une faible intensité (0.1Cd).

Les LED bleues qui existent, à base de SiC, ne présentent qu'une brillance maximum de 0.02Cd.

Afin de réaliser des écrans ; il a été alors nécessaire de réaliser des LED bleues (480nm) et vertes (510nm) de haute brillance (2Cd), LED utiles pour la signalisation.

Les LED blanches sont basées soit sur l'association de trois LED (rouge, verte, bleue), soit sur l'association d'une LED bleue ou UV et d'un matériau qui émet des photons d'énergie inférieure quand il est excité ; la combinaison donne alors de la lumière blanche.

La réalisation de LED de haute brillance, émettant dans le bleu, le vert ou encore l'ultraviolet (en dessous de 400nm), apparaissait là aussi nécessaire. Dans ce sens ; la réalisation des LED à base de GaN est devenue un challenge depuis le début des années 1990, période à laquelle leur réalisation a pu être envisagée grâce à une amélioration de la qualité cristalline des films épitaxiés de GaN.

Certaines LED ont été conçues et sont actuellement commercialisées. Dans ce qui va suivre, nous donnons une description pour : les LED à simple (SH) ou double hétérostructure (DH) développées par Toyoda Gosei, les LED à simple puit quantique (SQW) développées par Nichia, les LED à multiples puits quantiques (MQW) développées par Toyoda Gosei, les LED réalisées sur substrat SiC, développées par Cree ; et enfin les LED blanches avec leurs structures complexes basées sur les LED précédemment développées.

III.8.2.2.1 LED à simple hétérostructure (SH)

Dans les premières LED bleues à simple hétérostructure (SH) (fig.III.16) réalisées par Koike et al. pour la firme "Toyoda Gosei", la couche active est composée de GaN. Une jonction p-n simple serait constituée de couches de GaN (n-GaN et p-GaN).

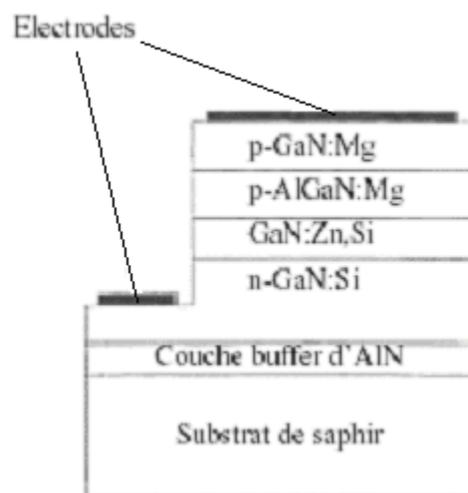


Figure III.16 [24] : Structure de LED (SH) selon M. Koike.

L'incorporation de dopants accepteurs étant limitée dans GaN ; il est alors nécessaire de co-doper la couche p afin d'augmenter la solubilité limite des dopants accepteurs sans dégrader la qualité des cristaux hôtes. D'autre part ; la présence de la couche de revêtement AlGaN dopée p, permet d'améliorer l'intensité lumineuse de 50mCd à 0.5Cd, en augmentant l'hétéro barrière pour les électrons injectés. L'intensité lumineuse de ce type de LED est cependant faible.

III.8.2.2.2 LED à double hétérostructure (DH)

Pour améliorer les performances, les LED à double hétérostructure ont été réalisées également par M. Koike et al. pour la firme "Toyoda Gosei", en remplaçant la couche active par un film de $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$, lui-même entouré de deux couches protectrices de $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ dopées n et p (fig.III.17).

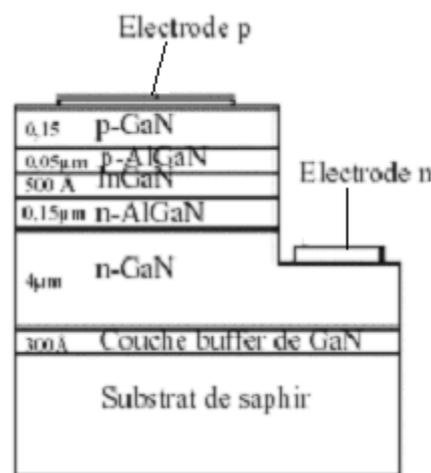


Figure III.17 [24] : Structure de InGaN DH selon S. Nakamura.

Le substrat de ces LED est taillé afin d'avoir une surface de $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$, dans le but d'obtenir des éléments suffisamment petits pour des applications en matière d'affichage. Les caractéristiques de ces LED (DH) InGaN bleues, qui sont commercialisées par "Toyoda Gosei", les rendent utilisables dans un certain nombre d'applications, avec en particulier une haute brillance jusqu'à 2.5Cd. Cependant ; il n'a pas été possible de réaliser de LED vertes ou jaunes par cette méthode, car la couche cristalline n'avait pas une qualité suffisante. En effet ; lorsque le taux d'indium augmente, ce qui est nécessaire à la diminution de la valeur du gap, la différence de réseau entre les couches augmente aussi, et entraîne une augmentation de la densité de défauts.

III.8.2.2.3 LED à simple puit quantique (SQW)

Les LED SQW (fig.III.18) possèdent une couche active InGaN très fine (30Å). En effet ; plus une couche est épaisse, plus elle présente un nombre important de contraintes à cause de la différence entre les paramètres de maille du substrat et ceux de l'alliage InGaN. Les contraintes sont alors relâchées par formation de dislocations. Lorsque l'épaisseur de la couche de InGaN diminue, les contraintes élastiques diminuent et la couche présente beaucoup moins de dislocations ; on obtient ainsi une meilleure qualité cristalline.

Des LED bleues et vertes ont ainsi été réalisées par Nakamura et al. pour la société "Nichia", en faisant varier le taux d'indium au sein de la couche active. Les compositions des couches actives des LED bleues et vertes sont respectivement $\text{In}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{N}$ et $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$. Le substrat est retaillé à la même dimension que (DH) ($350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$). Les LED vertes ainsi réalisées, consomment dix fois moins d'énergie que les ampoules des lampes classiquement utilisées dans les feux de signalisation.

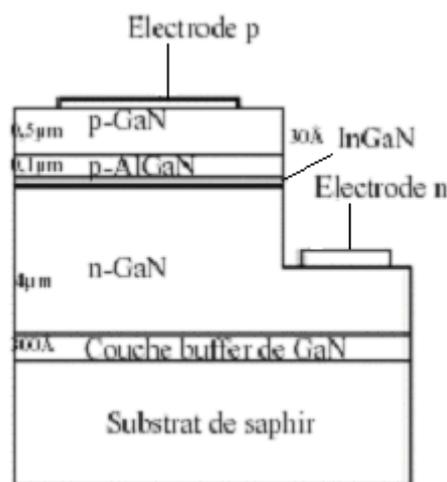


Figure III.18 [24] : Structure de LED InGaN (SQW), selon S. Nakamura.

Des LED (UV) SQW de haute brillance ont également été réalisées, par Nakamura et al. pour "Nichia", en diminuant très fortement le taux d'indium, presque à zéro. Une quantité minimale d'In est néanmoins nécessaire afin d'accroître l'émission de la couche active. En effet ; les couches InGaN présentent une fluctuation de composition en In, entraînant la formation de niveaux d'énergie localisés qui se comportent comme des états d'énergie quantiques ponctuels au sein de la couche du puits quantique InGaN ; d'où le nom de LED à simple puits quantique. Ces niveaux capturent alors les porteurs dans la couche active InGaN, avant que ceux-ci ne soient capturés par les centres de recombinaison non radiative. Ces

centres sont causés par le grand nombre de dislocations. Sans indium ; les LED UV, avec une couche active de GaN dopé p, émettent avec un rendement dix fois plus faible que les LED UV à InGaN.

Les LED jaunes, réalisées selon le même principe que les LED vertes, ont une longueur d'onde de 594nm et une largeur à mi-hauteur du pic d'émission de 50nm. Cependant ; elles ne sont pas actuellement encore assez performantes. En effet ; pour obtenir une émission dans le jaune, l'augmentation du taux d'indium affecte la qualité cristalline de la couche, de manière trop importante.

III.8.2.2.4 LED à multiples puits quantiques (MQW)

Des LED bleues ont pu être réalisées avec des structures à multiples puits quantiques (MQW) (fig.III.19) par Koike et al. pour "Toyoda Gosei".

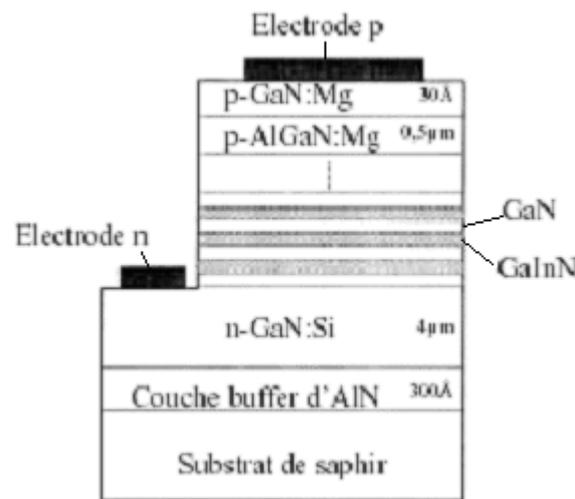


Figure III.19 [24] : Structure de LED InGaN (MQW), selon M. Koike.

La couche active est composée d'une alternance de six très fines couches actives de $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ non dopées, et de sept couches de barrières quantiques de GaN non dopées. L'épaisseur des couches actives est importante car elle a deux effets sur l'émission : d'une part, le passage d'une couche $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ de 100Å à 30Å entraîne une diminution de la longueur d'onde émise de 15nm (ce qui peut s'expliquer par un effet de taille quantique) ; d'autre part, l'intensité lumineuse diminue très fortement lorsque l'épaisseur des couches augmente. Les épaisseurs optimales des couches de la structure MQW ont été déterminées à 70Å pour les couches de $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$, et à 90Å pour les couches de GaN non dopées.

Des LED vertes ont également pu être réalisées selon ce même principe. Elles ont des caractéristiques encore plus intéressantes, notamment une intensité lumineuse autour de 10Cd.

III.8.2.2.5 LED sur substrat SiC

D'autres LED ont été réalisées par Bulman et al. pour la firme "Cree", en utilisant le carbure de silicium SiC comme substrat, à la place du saphir.

Le carbure de silicium présente plusieurs avantages. Tout d'abord et contrairement au saphir qui est isolant ; la conductivité électrique du SiC permet de réaliser des structures ayant un contact avec la couche active (en haut), et un contact direct avec le substrat (en bas). Ensuite, la conductivité thermique du SiC ($3.8\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$) est plus élevée que celle du saphir ($2.23\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$), ce qui permet une meilleure dissipation de la chaleur lors du fonctionnement des dispositifs électroniques. Enfin ; la différence de réseau entre GaN de structure wurtzite et SiC (de type 4H et 6H) n'est que de 3.5% contre 16% pour le saphir.

La qualité des couches de GaN est donc améliorée, avec une densité de défauts de l'ordre de 10^8cm^{-2} , soit cent fois moins que pour le saphir.

Un premier type de LED a été réalisé avec une couche tampon (buffer) de AlN sur le substrat SiC, ce qui est nécessaire pour assurer un bon accrochage du GaN ensuite déposé (fig.III.20 a). Un anneau de contact est ajouté afin de court-circuiter la couche isolante (AlN). Cependant, une partie de la lumière émise est absorbée par cet anneau.

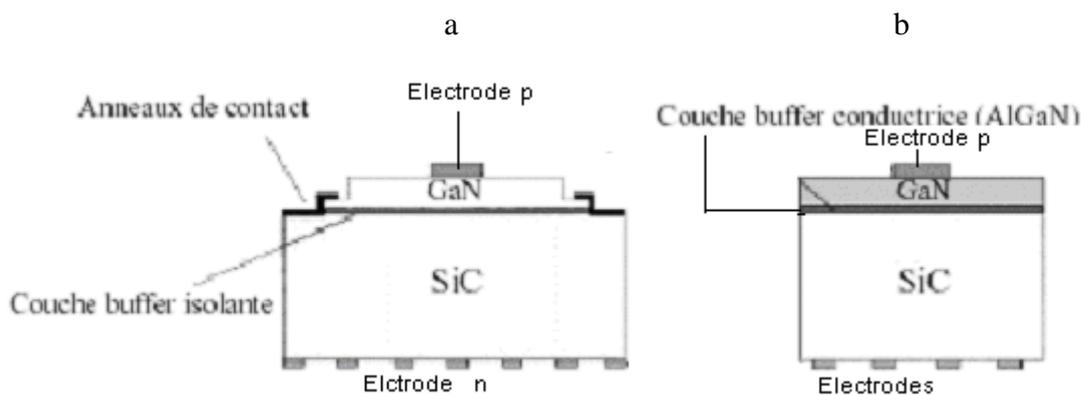


Figure III.20 [24] : Structure de LED : (a) SiC/GaN avec une couche tampon isolante,

(b) SiC/GaN avec une couche tampon conductrice AlGaIn selon G. E. Bulman et al.

Un second type, à double hétérostructure (DH), a été développé en remplaçant la couche tampon de AlN isolante, par une couche tampon d'alliage AlGaN conductrice (fig.III.20 b). La tension de travail est de 3.6V, ce qui est dans la même gamme que pour les LED réalisées sur saphir. Le substrat est retaillé à $260\mu\text{m}\times 260\mu\text{m}$, contre $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ pour les autres LED. Celles-ci sont un peu moins performantes que les précédentes et plus chères à cause du prix de SiC, bien que moins complexes à la fabrication. Cependant ; elles représentent un atout dans certaines applications où le coût n'est pas un problème : car elles peuvent résister à des décharges électriques statiques quatre fois supérieures, et sont moins volumineuses.

III.8.2.2.3 LED blanches

La première solution pour obtenir des LED blanches consiste à assembler trois LED : une rouge (GaAlAs), une verte et une bleue (InGaN SQW). Ces LED sont assez volumineuses, et nécessitent un circuit spécial afin d'ajuster l'intensité de chaque couleur. La seconde méthode consiste à utiliser une LED bleue de haute brillance pour exciter des matériaux organiques ou inorganiques, en vue d'obtenir l'émission de photons d'énergie inférieure. La combinaison des rayonnements donne alors de la lumière blanche. Ces LED sont nommées "LUCOLED" avec LUCO pour "luminescence conversion".

Le coût d'une LED est étroitement corrélé au coût du substrat sur lequel on dépose la couche de nitrure GaN. Celui-ci est généralement en saphir ou SiC qui restent chers.

Une solution alternative est apparue avec la possibilité de déposer du GaN sur du silicium, tout en conservant une qualité de couche compatible avec les exigences de fabrication de LED. Cette avancée permet d'obtenir du GaN sur des wafers de grande taille, ce qui contribue à une grande diminution du coût des composants. Cette technologie, qui doit être améliorée afin d'obtenir des qualités de couche satisfaisantes, sera certainement le point de départ d'une production de masse de LED blanches haute luminosité et bas coût.

Matériau électro-luminescent	GaAlAs	GaAlInP	GaN	GaAlInN	GaN
Substrat	GaAs	GaAs ou GaP	SiC	Saphir	Silicium
Couleur	Rouge	Rouge, orange, Ambre, jaune	Bleu, vert, blanc	Vert, bleu, blanc	Bleu, blanc
Caractéristique	Faible flux lumineux	Flux lumineux élevé	Faible flux lumineux, coût élevé	Flux lumineux élevé	Faible flux lumineux, faible coût



 1962 1980 1990 1995 2002

Tableau III.2 [55] : Performances de LED fabriquées.

III.8.3 Diodes lasers (LD)

L'acronyme «LASER» signifie «amplification de lumière par émission stimulée de rayonnement» (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

III.8.3.1 Enregistrement optique [55]

Pour les CD et DVD (Digital Versatile Disc) non enregistrables, l'information est représentée par des microcuvettes inscrites en spirales à partir du centre du disque. Lorsque le faisceau laser focalisé éclaire la couche métallique à travers le substrat en plastique, les microcuvettes induisent une variation locale du chemin optique ; ceci se traduit par une variation de la réflexion. Cette modulation de la réflexion permet de reconstituer le signal inscrit sur le disque.

Le principe de fonctionnement des CD et DVD réenregistrables est basé sur la coexistence, à température ambiante, des deux états (amorphe et cristallin) d'un matériau à changement de phase (GeSbTe ou AgInSbTe). Ces deux états ont des propriétés optiques différentes (indice optique et coefficient d'absorption). Cette différence est mise à profit pour enregistrer de l'information sous la forme d'une variation locale de la réflexion. L'état initial étant associé à l'état cristallin, une donnée est inscrite sous la forme d'une marque amorphe (fusion obtenue par une impulsion laser). Pour effacer les données, il suffit de recristalliser les marques amorphes.

Ainsi, le nouveau DVD+RW offre une capacité de stockage de 4.7Go (en sauvegardant les

données sur une seule face), soit l'équivalent de sept CD de capacité allant de 650 à 700Mo. Les développements en cours, ont pour objectif d'augmenter encore la capacité de stockage des disques. Comme la taille d'une marque est dépendante de la dimension du faisceau laser, la capacité de stockage dépend de la limite de diffraction.

Pour éloigner cette limite de diffraction, une diminution de la longueur d'onde du laser est nécessaire ; d'où le grand intérêt des laser bleus et ultraviolets.

Du fait de leurs propriétés intrinsèques, les nitrures permettent d'élaborer des lasers bleus et ultraviolets pour l'avènement de systèmes présentant des capacités de stockage et de lecture d'informations digitales (densités supérieures au gigabit par centimètre carré) plus grandes que celles obtenues à l'aide des diodes laser rouges déjà existantes, du fait d'une longueur d'onde d'émission plus petite. Récemment, une nouvelle génération de disques optiques appelée "Blue-ray Disc", basée sur l'utilisation d'une diode laser bleue violette, a été déterminée. Grâce à l'utilisation de ce composant, la capacité de stockage atteindra 27Go pour un disque simple face de type DVD.

La qualité du GaN, liée à son taux de dislocations (défauts), est déterminante pour la durée de vie et la puissance du laser. Jusqu'à présent, GaN est épitaxié sur substrat SiC (il est cher mais il a une bonne conductivité et une bonne compatibilité cristalline) ou sur substrat saphir (il est meilleur marché, mais il a une compatibilité cristalline moyenne et il est isolant thermique et électrique) afin de donner des épiwafers.

L'évolution de la qualité du matériau (fig.III.21) sera un élément décisif pour permettre l'émergence de composants fiables.

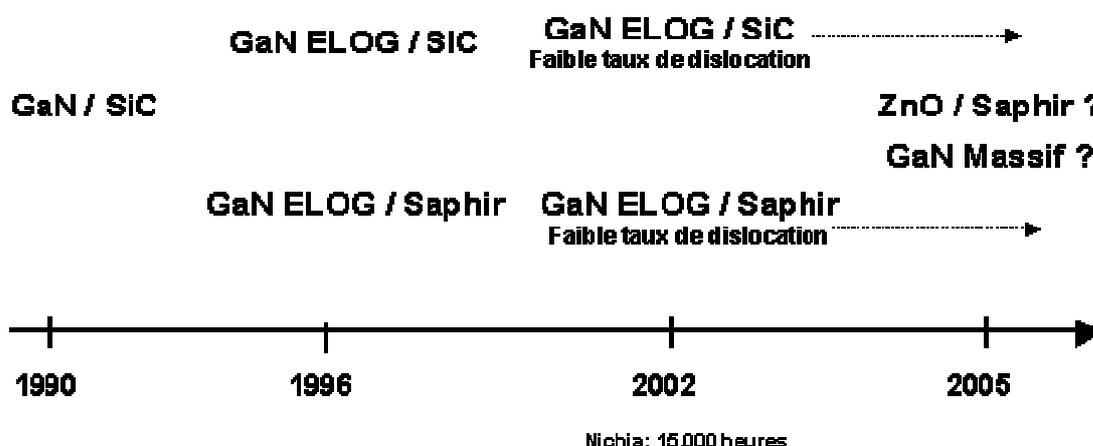


Figure III.21 [55] : Evolution du matériau constitutif des lasers bleus.

Actuellement, seul Nichia commercialise un laser bleu à semiconducteur, à base de GaN sur saphir. Sa durée de vie est de 15000 heures à 30mW, ce qui est compatible avec des applications de type DVD.

III.8.3.2 Le pompage électronique

Les diodes laser utilisent un processus d'émission stimulée, différent de celui des diodes électroluminescentes.

Les lasers à semi-conducteurs sont en général des diodes pompées par injection de courant. Toutefois cette technique requiert le dopage n et p des matériaux utilisés ainsi que la réalisation de contacts ohmiques sur la diode pour y injecter le courant. Ces deux étapes technologiques ne sont pas maîtrisées actuellement pour les alliages nitrures à forte teneur en aluminium. Cet état de fait rend donc l'alternative représentée par le laser à semi-conducteurs à micropointes (LSM) particulièrement intéressante car elle utilise le pompage électronique et un photon d'énergie E est nécessaire pour induire, ou stimuler la désexcitation. Le photon émis a la propriété d'avoir la même direction de propagation que le photon incident et d'être en phase avec lui. Au cours de ce processus, il y a amplification de la lumière avec un gain élémentaire égal à deux (fig. III.22).

Cette amplification de lumière par émission stimulée, dans un milieu matériel excité, ne peut avoir lieu que si le nombre d'électrons dans la BC (états excités) est supérieur à celui dans la BV (états fondamentaux), le processus d'émission stimulée ayant ainsi une probabilité supérieure à celle de l'absorption et de l'émission spontanée. Il faut pour cela, réaliser une inversion de population entre deux niveaux d'énergie, inversion rendue possible grâce à un «pompage» d'origine électrique ou optique.

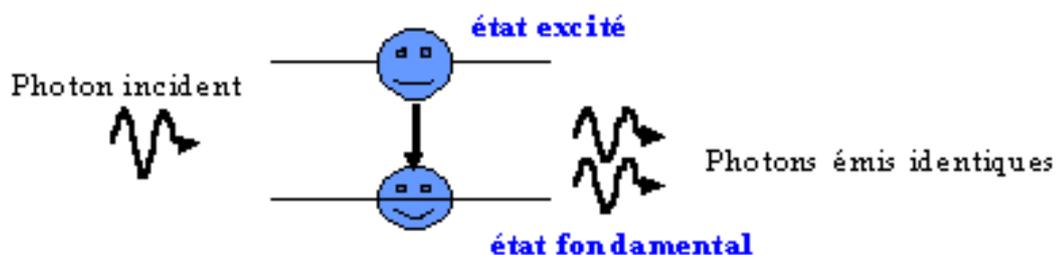


Figure III.22 [57] : Principe de l'émission stimulée.

Pour réaliser une inversion de population, il faut disposer de matériaux possédant au moins trois niveaux électroniques disposés suivant le schéma de la figure III.23. Un flux lumineux d'énergie E permet d'exciter les électrons du niveau le plus bas au niveau le plus haut (pompage 1-3). Les électrons doivent alors se désexciter plus rapidement sur le niveau 2 que sur le 1, de façon à ce que l'émission stimulée puisse se produire entre les niveaux.

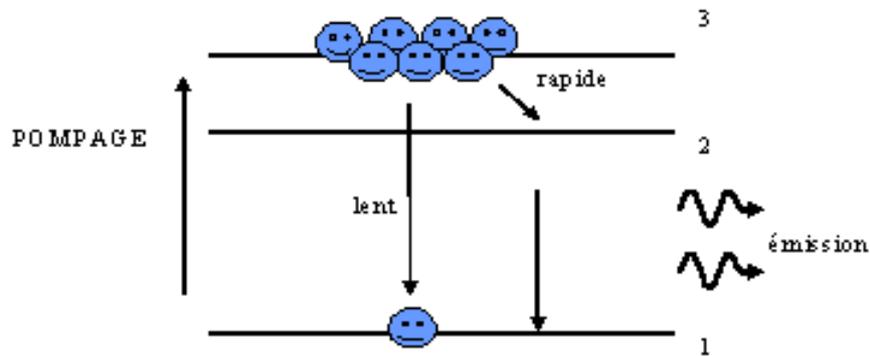


Figure III.23 [57] : Inversion de population par pompage et retour à l'équilibre.

Un dernier procédé reste à décrire dans l'élaboration de l'émission laser, celui qui permet d'entretenir le phénomène d'émission et de conférer au laser ses caractéristiques particulières : la cavité laser (figure III.24).

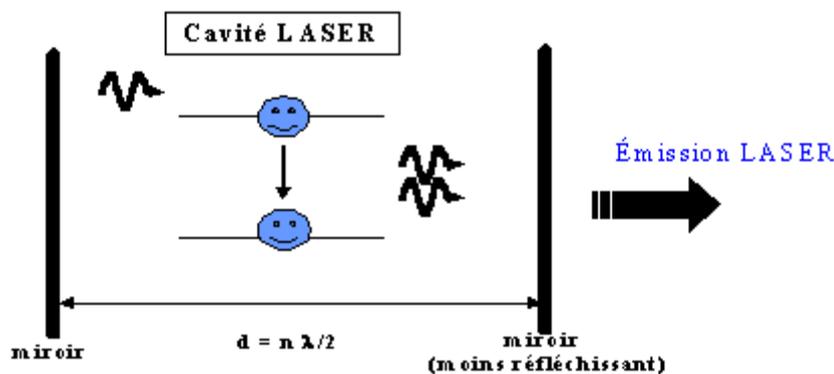


Figure III.24 [57] : Schéma d'une cavité LASER.

La cavité laser est constituée de deux surfaces réfléchissantes, normales au flux émis de photons, qui sont distantes de $d = n(\lambda/2)$ où n est un entier quelconque. Les miroirs, dont la réflectivité est proche de 100 %, vont renvoyer la lumière émise dans le milieu actif (semi-conducteur) suivant une direction perpendiculaire ; il y aura donc, après chaque réflexion,

amplification de l'émission stimulée. Un des deux miroirs réfléchissants va permettre de laisser sortir une émission laser ayant les caractéristiques suivantes :

- Directionnelle : Le faisceau émergent est fortement parallèle, grâce à un alignement le plus précis possible des miroirs de la cavité.
- Ponctuelle : Le spot laser admet un diamètre inférieur à $500\mu\text{m}$.
- Monochromatique : Seuls les photons de longueur d'onde λ seront retenus dans la cavité, en raison de sa condition de résonance ($d = n \times (\lambda/2)$) ; l'émission laser sera ainsi constituée d'une seule longueur d'onde, c'est à dire d'une seule couleur.
- Brillante : Le laser admet une brillance très supérieure à celle des sources conventionnelles (mille soleils).

III.8.3.3 Réalisation des LD

III.8.3.3.1 LD (UV)

Depuis la réalisation de la première diode laser bleue à base de nitrures par S. Nakamura de l'entreprise nipponne Nichia en 1995, de nombreux laboratoires se sont lancés dans la course aux longueurs d'ondes de plus en plus courtes. Dans le violet et le proche ultraviolet, il est désormais possible d'avoir des seuils relativement bas, jusqu'à $2.4\text{kW}/\text{cm}^2$.

- En fonctionnement continu, il existe des diodes laser dont la durée de vie peut atteindre environ 2000 heures, émettant 2 - 3mW à 365 - 369nm pour un seuil de $3.5 - 3.6\text{kW}/\text{cm}^2$.
- En fonctionnement pulsé, un groupe japonais a réussi à réaliser une diode dont la zone active comprend des puits quantiques de GaN dans $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ et qui émet à 350.9nm, son seuil étant de $7.3\text{kW}/\text{cm}^2$.
- La plus courte longueur d'onde, obtenue jusqu'à 2004 avec un laser de structure SCH, est de 241.5nm.

Il s'agit de puits quantiques d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec un guide d'onde, dont les teneurs en aluminium sont respectivement 66%, 76% et 84% ; et un recouvrement (cladding) également en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Toutefois ; cette structure n'est pas dopée et son seuil, obtenu en pompage optique, est très élevé ($1.2\text{MW}/\text{cm}^2$).

III.8.3.3.2 LD de couleur

Le marché des diodes laser (LD) est pour moitié dévolu aux communications et pour moitié à l'impression et au stockage de l'information. En ce qui concerne les communications,

les fibres optiques utilisées étant transparentes entre 1.3 et 1.55 μm , les LD utilisées sont fabriquées à partir de GaAs et InP. Cependant, une émission à 1.55 μm a été mise en évidence pour InGaAsN sur GaAs.

En ce qui concerne l'impression et le stockage de l'information, le marché est pour l'instant dominé par les LD rouges à 780nm pour les CD, et à 635 ou 650nm pour les DVD.

Des LD à courte longueur d'onde (400 - 600nm) de faible encombrement et de moyenne (5mW) ou haute (35 - 50mW) puissance sont attendues afin d'améliorer les performances. En effet ; une diminution de la longueur d'onde permet une meilleure focalisation du spot du faisceau, la surface du spot étant proportionnelle au carré de la longueur d'onde. La qualité de l'impression et la densité de stockage sur disques optiques seront donc considérablement améliorées par l'utilisation de LD bleues ou violettes. Ainsi ; la capacité de stockage d'un DVD passerait de 2.9Gbyte à 30Gbyte, en diminuant la longueur d'onde de 635 - 650nm à 410nm. De plus, la lecture ne demande qu'une puissance de 5mW alors que l'écriture (gravure) nécessite une puissance de 35 - 50mW.

Les LD bleues actuellement produites sont des LD DBR infrarouges à haute puissance, associées à des matériaux non linéaires comme LiNbO₃. Elles sont capables de générer un faisceau à 425nm (bleu violet), assez puissantes (15mW), avec peu de bruit de fond et un faisceau très cohérent. Elles sont cependant très chères, peu compactes et nécessitent un alignement mécanique précis.

Les LD à base de InGaN sont donc promises à un grand avenir pour des dispositifs moins coûteux et plus simples. Actuellement, plusieurs entreprises commercialisent des diodes laser émettant vers 375nm (violet) en mode pulsé ou continu, avec des puissances de sortie de 8 à 10mW. Ces diodes laser sont des hétérostructures à confinement séparé (SCH) (figure III.25) dont les durées de vie peuvent dépasser les 10000 heures.

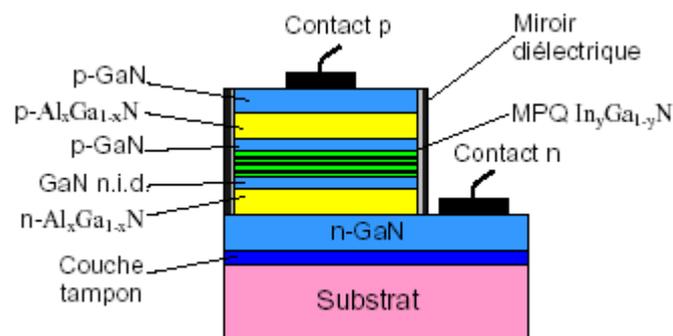


Figure III.25 [31] : Diode laser de type SCH (hétérostructure à confinement séparé) à MPQ.

Dans ce qui suivra ; nous commençons par analyser les LD à multiples puits quantiques (MQW) réalisées sur substrat saphir, développées par Nichia. Après, nous abordons les LD verticales, une autre configuration de diodes laser. Les LD MQW réalisées sur substrat SiC, développées par Cree, seront finalement décrites.

III.8.3.3.2.1 LD InGaN/GaN/AlGaN (MQW) sur substrat saphir

Les premières LD réalisées par Nakamura pour Nichia sont illustrées par la figure III.26 (a). Elles comprennent une structure $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à multiples puits quantiques (MQW), avec une variation verticale de la composition. Cette structure est constituée de quatre couches actives et de cinq couches de barrières quantiques. Les couches actives sont des films de 35\AA de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ non dopés, x variant verticalement de 0.15 (en bas), à 0.20 (en haut). Les couches de barrières quantiques sont des films de 70\AA de $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ non dopés. Les couches de GaN dopé p et n servent de guides de lumière et celles de $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ dopé p et n de couches de confinement des porteurs de charge et de la lumière émise par la structure InGaN SQW.

Lors de l'application d'un courant continu à température ambiante, ces LD fonctionnent en régime continu et émettent à 405nm (violet bleuté). La densité de courant seuil et la tension seuil sont trop élevées (3.6kAcm^{-2} et 5.5V), et la puissance est encore faible, de 1.5mW par facette. De plus, elles ne présentent qu'une durée de vie très limitée, de 35h. Les mauvaises performances de ces LD proviennent de la mauvaise qualité cristalline de la couche de revêtement AlGaN, elle-même due à la différence de réseau avec la couche de GaN dopé p immédiatement déposé sur le substrat. Les super-réseaux de couches contraintes à modulation de dopage (Modulated Doped - Strained Layer Superlattices MD-SLS) ont été développés pour limiter les contraintes dans les couches AlGaN. Ils consistent en une succession de couches de AlGaN dopées n et de couches de GaN non dopées.

La figure III.26 (b) présente la structure des LD InGaN MQW avec des couches de revêtement MD-SLS réalisées à nouveau par Nakamura et al. pour Nichia. On remarque, par la présence de masques en SiO_2 , que le dispositif a été réalisé sur le substrat de GaN par la technique ELOG (Epitaxially Lateral Over Grown) qui permet de réduire fortement la densité de dislocations dans la couche épitaxiée, et ainsi d'améliorer la qualité cristalline des couches déposées.

Les meilleures performances relatées pour ces LD, dans le fonctionnement en régime continu à température ambiante, sont d'une part une densité de courant seuil de 1.2kAcm^{-2} et d'autre part une tension seuil de 4.3V, pour une longueur d'onde de 420nm (bleu violet) à une

puissance de 5mW. Le rendement quantique est de 39%, et la durée de vie est estimée à 10000h.

Ces performances sont proches de celles demandées pour la lecture de disques optiques et l'impression avec une définition de 1200dpi (dot per inches), le standard courant étant de 600dpi.

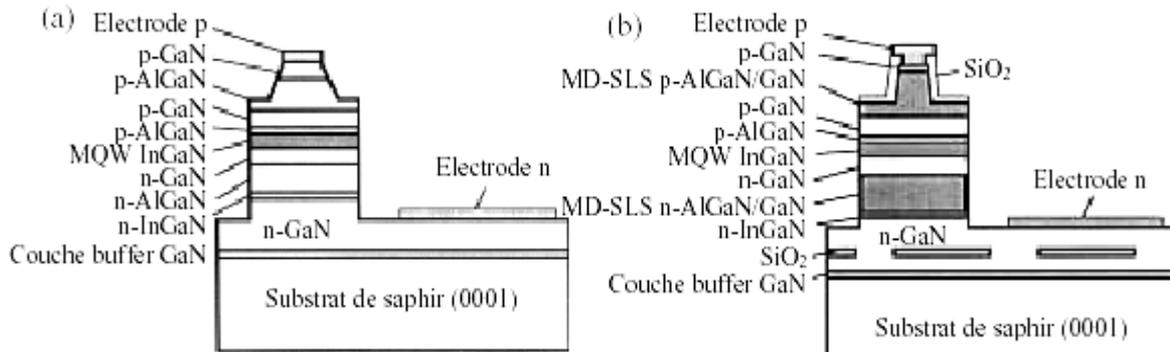


Figure III.26 [24] : Structure des LD InGaN MQW (selon S. Nakamura)

(a) sur substrat saphir.

(b) avec des couches de revêtement MD-SLS sur substrat ELOG.

III.8.3.3.2.2 LD InGaN/GaN/AlGaIn MQW verticales

Les LD précédemment décrites ont une géométrie verticale, c'est à dire que l'émission se fait sur les côtés du dispositif. L'obtention de LD verticales présente une utilité, entre autre pour simplifier les dispositifs intervenant dans le stockage de l'information sur disque optique. Un premier essai a été réalisé en utilisant les LD précédentes et en ôtant le substrat saphir afin de le remplacer par une électrode (fig.III.27 (a)). Les performances de ce type de dispositif n'ont pas encore été optimisées, même si son fonctionnement semble plus simple.

D'autres dispositifs peuvent permettre d'obtenir des LD verticales, les lasers émettant grâce à une surface émettrice à cavité verticale [Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL)]. Ils nécessitent deux miroirs à très haute réflectivité, un en bas de la LD et l'autre en haut, afin de réduire la densité de courant seuil. Ce sont des miroirs DBR (Distributed Bragg Reflector) composés d'un grand nombre de couples de couches AlGaIn/GaN. Par ailleurs, la cavité laser doit être extrêmement lisse, ce qui nécessite l'utilisation de la technique de gravure sèche afin de diminuer la rugosité des faces des miroirs. Les densités de courant seuil attendues sont de 1kA.cm^{-2} (voire moins).

La possibilité de réaliser des LD InGaN MQW VCSEL par pompage optique a été montrée par Someya et al. (fig.III.27 (b)). Le miroir du bas est un miroir DBR à 43 couples AlGaN/GaN, de réflectivité 98%. Celui du haut est un miroir DBR à 15 couples ZrO_2/SiO_2 , de réflectivité 99.5%. La structure MQW est composée de 26 couches actives $In_{0.1}Ga_{0.9}N$ d'épaisseur 30Å et de 26 couches de barrières quantiques $In_{0.01}Ga_{0.99}N$ de 50Å d'épaisseur. Pour l'instant, seul le pompage optique permet le fonctionnement des LD InGaN/GaN/AlGaN MQW VCSEL. Le pompage électrique de ces LD, comme pour les précédentes, est en cours de développement ; mais il présente beaucoup de problèmes, étant donné la difficulté d'injecter des porteurs, en particulier les trous.

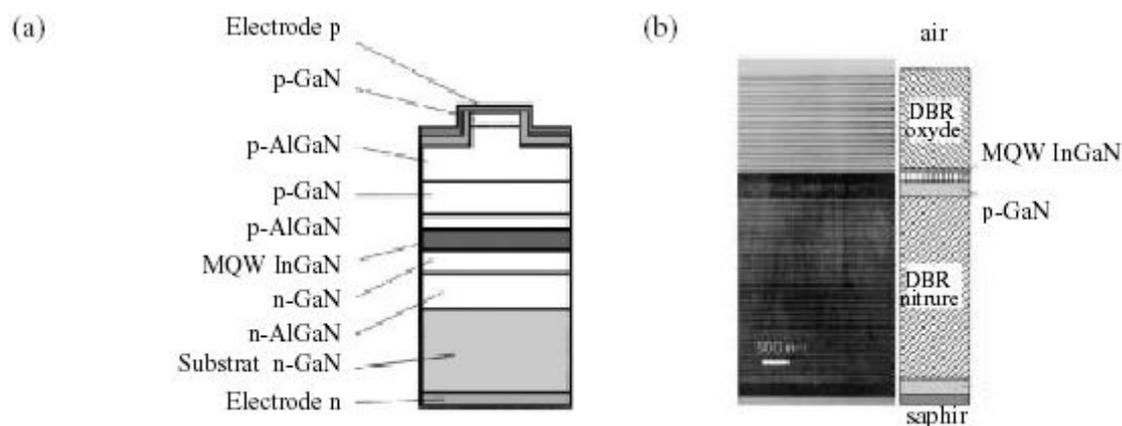


Figure III.27 [24] : (a) Structure des LD InGaN/ GaN/AlGaN MQW verticales ; (b) Structure des LD InGaN/GaN/AlGaN MQW VCSEL selon B. Monemar et al.

III.8.3.3.2.3 LD InGaN/GaN/AlGaN (MQW) sur substrat 6H-SiC

Tout comme pour les LED, des LD ont été réalisées sur substrats de SiC, afin d'en retirer les avantages suivants : meilleure qualité cristalline des couches épitaxiées, simplicité des montages. De plus, la fabrication des LD nécessite de réaliser des facettes clivées de grande qualité. Dans le cas de couches épitaxiées sur substrat saphir, elles doivent être réalisées par gravure, car il n'y a pas concordance entre les plans de clivages du saphir et de GaN ou de ses alliages. Le carbure de silicium 6H-SiC a l'avantage de présenter des plans de clivages qui s'alignent parfaitement avec ceux de GaN. La réalisation de facettes clivées est donc plus simple et beaucoup plus précise. Deux firmes "Fujitsu et Cree" utilisent ce type de montage ; celles réalisées par Cree seront présentées.

Les LD ont tout d'abord été réalisées sur une couche tampon isolante puis sur une couche tampon conductrice AlGa_xN afin de simplifier le montage, tout comme pour les LED réalisées sur substrat SiC. La figure III.28 présente la structure des LD réalisées par Bulman et al. pour Toyota Gosei. Elle comprend une structure MQW In_xGa_{1-x}N, à 8 couches. La structure MQW est entourée de deux couches Al_xGa_{1-x}N non dopées, servant de guides de lumière, x variant de 0 à 0.06 suivant les dispositifs. Viennent ensuite les deux couches de confinement Al_{0.12}Ga_{0.88}N dopées p et n. Les LD sont revêtues par du SiO₂, sur les faces. La longueur d'onde émise est de 405.6nm, avec une largeur à mi-hauteur de 0.18nm. La puissance et la densité de courant seuil sont bien trop élevées, respectivement de 1.7mW et de 7.1kA.cm⁻². Les inconvénients du SiC sont le prix et la difficulté de préparation de la surface de SiC. En raison de sa dureté, il est difficile d'obtenir une rugosité aussi fine que celle obtenue avec le saphir. On attend cependant une meilleure évacuation de la chaleur et un volume plus petit, tout comme pour les LED réalisées sur substrat SiC.

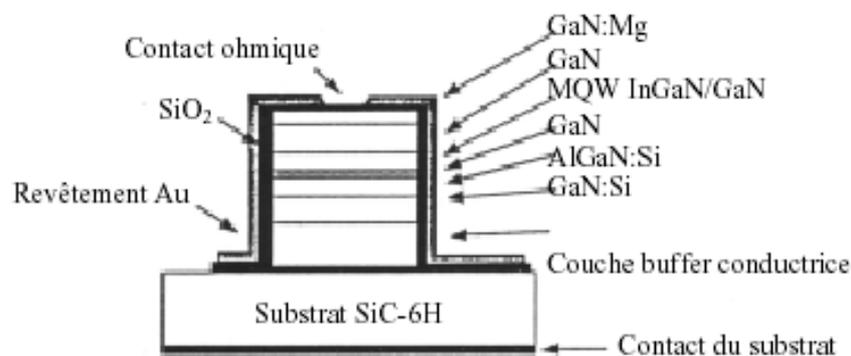


Figure III.28 [24] : Structure des LD InGaN/GaN/AlGa_xN MQW sur substrat SiC.

III.9 Conclusion

Les progrès récents dans la croissance et la compréhension de la physique des semi-conducteurs III-N, ont entraîné une grande expansion de leur domaine d'applications. Ces matériaux sont désormais couramment utilisés dans les diodes électroluminescentes vertes, bleues et ultraviolettes ainsi que dans les diodes laser et les détecteurs ultraviolettes.

La qualité cristalline des couches épitaxiées dans les dispositifs optoélectroniques à base de GaN, est le facteur limitant de beaucoup d'entre eux. En effet ; les dislocations créent un

champ qui sépare les excitons en trous et en électrons non appariés, ou encore agissent comme des centres de recombinaisons non radiatives. L'homoépitaxie sur des substrats à basse densité de dislocations permet de réduire très fortement la densité de dislocations des couches épitaxiées. Les performances des dispositifs ainsi réalisés sont nettement améliorées : la largeur à mi-hauteur des raies d'émission diminue, et la brillance augmente. Il apparaît nécessaire de développer la synthèse de cristaux de GaN pouvant servir de substrats.

La réalisation de LED bleues puis vertes de haute brillance à base de GaN, a déjà permis de réaliser des écrans couleur et des feux tricolores entièrement à base de LED, dès le milieu des années 1990. Des sources blanches ont également été réalisées : bien que plus chères que les LED monochromes, elles présentent des performances supérieures aux lampes à incandescences. Toutes ces LED consomment beaucoup moins d'énergie que les lampes conventionnellement utilisées, et possèdent une durée de vie nettement supérieure.

En ce qui concerne les diodes laser, des enjeux économiques et scientifiques importants sont à l'origine d'une compétition pour obtenir une longueur d'onde toujours plus courte et des seuils sans cesse plus bas. Mais le dopage des alliages nitrures à forte teneur en aluminium, indispensables pour l'UV lointain, demeure encore un problème complexe. De plus ; ces alliages sont très résistifs, il est alors très difficile d'obtenir des contacts ohmiques de bonne qualité.

Une méthode pour contourner ces obstacles consiste à remplacer le pompage par injection de courant, par un pompage par faisceau d'électrons. On s'affranchit ainsi de la nécessité de doper les structures laser et de réaliser des contacts ohmiques. Toutefois ; pour obtenir un dispositif final compact et peu coûteux, ce qui représente le principal intérêt d'une diode par rapport à d'autres types de laser, il est nécessaire de disposer d'une source d'électrons fiable, de taille réduite et dont la densité de courant émis est relativement importante. En effet, les lasers à base de nitrures ont des seuils nettement plus élevés que ceux à base de matériaux plus classiques. Un tel dispositif existe déjà pour les semi-conducteurs II-VI, il s'agit du laser à semi-conducteurs à micropointes (LSM). Les essais pour adapter cette technologie aux nitrures ont été jusqu'à présent infructueux du fait de difficultés propres à ce type de matériau : grande densité de défauts structuraux et seuil laser élevé.

Du fait de leurs propriétés intrinsèques, les nitrures permettent d'élaborer des lasers bleu et ultraviolet pour l'avènement de systèmes présentant des capacités de stockage et de lecture d'informations digitales (densités supérieures au gigabit par centimètre carré) plus grandes

que celles obtenues à l'aide des diodes laser rouges déjà existantes, du fait d'une longueur d'onde d'émission plus petite.

La réalisation de LD bleues, violettes ou encore ultraviolettes n'est pas encore généralisée. Seule la firme Nichia commercialise des LD bleues de moyenne puissance à base de GaN. Elle s'est associée en décembre 2002 avec Sony, afin de développer des LD haute puissance émettant à 405nm, en vue de leur utilisation dans le stockage de données sur disques optiques de haute capacité. D'autres firmes, comme Cree, Toyoda Gosei ou encore Sanyo, en projettent la production aussi.

Plus récemment, neuf grandes sociétés (Hitachi, LG, Matsushita, Pioneer, Philips, Samsung, Sharp, Sony et Thomson) ont établi les spécifications de la prochaine génération de disques optiques appelée "Blue ray Disc", basée sur l'utilisation d'une diode laser bleue violette. L'utilisation de ce composant permettra d'accroître la capacité de stockage jusqu'à 27Go pour 1 disque simple face de type DVD.

Nichia a présenté trois développements actuels sur des diodes lasers UV, des diodes laser vert bleues et des matrices de diodes laser à forte puissance. Elle fut la première à réaliser des LD avec GaN sur substrats ELOG (epitaxial laser overgrowth) en 2000, avec une forte puissance et une durée de vie supérieure à 15000 heures. La longueur d'onde d'émission des LD bleues vertes est de 480.1nm. Pour les LD de haute puissance, Nichia a utilisé une nouvelle structure à base de substrat CuW (car ce substrat reste conducteur à haute température et admet un coefficient de dilatation thermique proche du saphir). La puissance qui en résulte est de l'ordre de 1W à $0.97A \times 6V$.

Enfin ; les détecteurs UV à base de GaN présentent potentiellement de bonnes performances (sélectivité UV/visible, sensibilité, temps de réponse), mais ils n'en sont qu'au début de leur développement.

CHAPITRE IV : THEORIE DU TRANSPORT ELECTRIQUE

IV.1 Introduction

Les effets de transport sont les différents phénomènes créés par le déplacement des porteurs de charges électriques dans un milieu cristallin. L'étude de ces effets permet de connaître la dynamique des porteurs et leurs différentes interactions quand ils sont soumis à un champ électrique ou magnétique. Le transport électrique est toujours décrit par des modèles basés sur la résolution de l'équation de Boltzmann qui caractérise la modification de l'état des particules provoqué par différentes actions.

La structure cristalline d'un matériau est le reflet des liaisons chimiques que chaque atome engage avec ses voisins. Dans GaN, ces liaisons ne sont pas simplement covalentes comme le cas de la plupart des composés III-V ; en effet, elles reposent sur un transfert d'électrons des atomes de l'azote sur ceux du gallium. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent et partiellement ionique des liaisons qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier ; son coefficient d'ionité est de 55% [58].

Dans les deux structures de GaN, il y'a la vallée centrale Γ qui admet une grande courbure. Dans c-GaN ; on a en plus, la vallée L dans la direction $\langle 111 \rangle$, et la vallée X dans la direction $\langle 100 \rangle$, en bordure de la zone de Brillouin. Ces vallées sont respectivement appelées (Γ ou Γ_1), (L ou M-L) et (X, Γ_2 ou A) dans h-GaN.

Les vallées satellites (L et X ou bien M-L et A) sont caractérisées par une courbure plus faible et par conséquent, les électrons y admettent une masse effective plus élevée et une mobilité plus faible. Les minima de ces vallées par rapport à la bande Γ , sont respectivement de l'ordre de 2.6eV et 1.3-1.5eV dans c-GaN ; de l'ordre de 2.5-2.6eV et 1.9-2eV dans h-GaN. Elles sont très grandes, comparées aux autres composés III-V classiques.

Si on fournit une énergie suffisante aux électrons de la vallée Γ , ils vont pouvoir accéder au minimum de l'une ou l'autre des vallées supérieures. Un complément d'impulsion pourrait être fourni par collision avec un phonon, et les électrons sont alors transférés dans l'une des vallées satellites.

IV.2 Comportement des bandes de conduction au voisinage des minima [59]

On a pu déterminer expérimentalement la position des points les plus caractéristiques de la bande de conduction. Les techniques employées reposent sur la modulation de la réflectivité du cristal, par un champ électrique, suite à une variation de la température ou de la longueur d'onde de la lumière incidente. A côté de ces mesures, des calculs théoriques très poussés ont permis d'étendre la définition des bandes d'énergie. Ces calculs font appel à la théorie du pseudopotentiel, ou à la méthode de perturbation Kp.

Les bandes de conduction ne sont pas parfaitement paraboliques. La méthode de perturbation, appliquée à l'hamiltonien de l'électron, permet de mettre en évidence cette non parabolicité et de ramener la relation entre l'énergie ε et le module du vecteur d'onde k à une formule de type :

$$\hbar^2 \times k^2 / 2m^* = \varepsilon(1 + \alpha \varepsilon) \quad (\text{IV.1})$$

Où m^* est la masse effective des électrons, et α est le coefficient de non parabolicité.

Cette formule n'est valable qu'au voisinage du minimum considéré. Au-delà d'un certain point d'inflexion, la cavité de la bande de conduction s'inverse ; à ce point, la vitesse atteint son maximum pour un champ électrique appliqué sur les électrons. Pour Γ , et pour la plupart des semi-conducteurs, ce maximum est au voisinage de 10^7 cm/s.

La masse effective de l'électron dans la vallée Γ est liée à l'énergie de gap (E_g) et l'énergie (Δ) qui sépare les sous bandes de valence au centre de la zone de Brillouin. Elle est donnée par la formule :

$$m_0/m^* = 1 + \theta_0 [(2/E_g) + 1/(E_g + \Delta)] \quad (\text{IV.2})$$

m_0 est la masse de l'électron libre, m^* est sa masse effective, et θ_0 (en eV) est un coefficient.

Les vallées satellites ne présentent pas une symétrie sphérique ; cela implique que la masse transversale m_t^* des électrons, est différente de leur masse longitudinale m_l^* . La masse effective de densité d'état est donnée par l'équation :

$$m^* = [m_l^* \times (m_t^*)^{1/2}]^{2/3} \quad (\text{IV.3})$$

La vallée Γ est à symétrie sphérique, le coefficient d'inertie et la masse effective de densité d'état sont alors confondus. Les distances entre les minima de la bande de conduction et le sommet de la bande valence, varient en fonction de la température.

On s'intéresse plus particulièrement au gap direct E_g et aux distances entre les minima successifs de la bande de conduction.

IV.3 Concentration des électrons libres dans la bande de conduction et niveaux d'impuretés (pièges)

La densité des électrons libres est donnée en fonction de l'intégrale de Fermi :

$$n = \int_0^{\infty} n_c(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{IV.4})$$

ε est l'énergie de l'électron par rapport au bas de la bande de conduction.

$N_c(\varepsilon)$ est la densité d'état dans la bande. Pour une bande parabolique, elle est donnée par :

$$n_c(\varepsilon) = (4\pi/h^3) \times (2m^*)^{3/2} \times \varepsilon^{1/2} \quad (\text{IV.5})$$

$f(\varepsilon)$ est la fonction de distribution (d'occupation) de Fermi, donnée par :

$$f(\varepsilon) = [1 + \exp((\varepsilon - E_F) / k_B T)]^{-1} \quad (\text{IV.6})$$

Pour les faibles densités d'états, la différence entre le niveau d'énergie ε et le niveau de Fermi E_F est très grande devant le produit $k_B T$ ($\varepsilon - E_F \gg k_B T$), on peut donc utiliser l'approximation de Boltzmann :

$$n_c = N_C \times \exp[(E_F - E_C) / k_B T] \quad (\text{IV.7})$$

N_C est la densité effective d'états dans la bande de conduction, elle est donnée par :

$$N_C = (2\pi/h^3) \times (2m^* k_B T)^{3/2} \quad (\text{IV.8})$$

Le minimum de la bande de conduction Γ présente une courbure accentuée, la densité effective d'états N_C est alors faible. Pour h-GaN, $N_C = 2.23 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$; et pour c-GaN, $N_C = 1.195 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Pour GaAs; $N_C = 4.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$; et pour Si, elle est de l'ordre de $2.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. C'est la raison pour laquelle; dans ces matériaux, il est difficile d'obtenir de très fortes concentrations sans la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction.

Tous les semi-conducteurs à grand gap, comme GaN, sont sensibles à la présence des impuretés et des défauts qui introduisent des niveaux d'énergie profonds, situés dans la bande interdite. Ces impuretés et défauts peuvent se manifester de deux façons :

1/ Ils interviennent sur la position du niveau de Fermi, et donc sur la concentration des porteurs libres : c'est le phénomène de compensation.

2/ Ils constituent les phénomènes de piégeage ou d'émission de porteurs.

Ces effets peuvent provoquer des modifications dans le comportement des dispositifs. Pour cela ; il faut connaître ces mécanismes, et leur caractérisation est essentielle pour l'élaboration des circuits intégrés. Dans le tableau IV.1, nous donnons ces différentes impuretés avec leurs sites préférentiels et leurs énergies d'ionisation.

Impuretés et défauts	Site de Ga	Site de N
Donneurs, énergie d'ionisation ($E_D - E_C$) (eV)		
Si	0.012 – 0.02	
V_N		0.03 – 0.1
C	0.11 – 0.14	
Mg		0.26 – 0.6
Accepteurs, énergie d'ionisation ($E_C - E_A$) (eV)		
V_{Ga}	0.14	
Mg	0.16 – 0.21	
Si		0.19
Zn	0.21 – 0.34	
Hg	0.41	
Cd	0.55	
Be	0.7	
Li	0.75	
C		0.89
Ga		0.59 – 1.09

Tableau IV.1 [58] : Les impuretés et les défauts dans GaN ;

V_N : manque d'azote et V_{Ga} : manque de gallium.

IV.4 Semi-conducteurs à l'équilibre : statistique d'occupation des niveaux profonds, compensation

Pour déterminer les concentrations des porteurs libres et l'état d'occupation des centres introduisant des niveaux profonds, il suffit de connaître la position du niveau de Fermi. Sa position peut être déterminée par le diagramme de Shockley qui traduit la neutralité électrique : en abscisse, la position du niveau de Fermi, et en ordonnée, le logarithme de chacun des deux membres de l'équation de neutralité.

Deux cas se présentent pour un semi-conducteur de type n qui admet une concentration en impuretés de dopage N_D , et de niveau d'énergie ε_D .

1/ Les impuretés sont des accepteurs profonds :

Les accepteurs ont une concentration N_{TA} et un niveau d'énergie ε_{TA} , l'équation de neutralité électrique s'écrit :

$$n + N_{TA}^- = p + N_D^+ \quad (IV.9)$$

n et p sont les concentrations des électrons et des trous respectivement.

N_{TA}^- est la concentration des accepteurs ionisés, donnée par l'équation :

$$N_{TA}^- = N_{TA} \times f(\varepsilon_{TA}) \quad (IV.10)$$

N_D^+ est la concentration des donneurs ionisés positivement, donnée par l'équation :

$$N_D^+ = N_D (1 - f(\varepsilon_D)) \quad (IV.11)$$

$f(\varepsilon_j)$ est la fonction d'occupation (de distribution) de Fermi du niveau E_j .

Le niveau de Fermi se situe au voisinage du niveau profond, c'est le phénomène de compensation par piège profond. La concentration des électrons est inférieure à N_D . Tant que N_{TA} est inférieur à N_D , on a $p < N_D^+$ et donc :

$$n \cong N_D - N_{TA} \quad (IV.12)$$

2/ Les impuretés sont de types opposés :

L'une des impuretés est de type donneur avec une densité N_{TD} ; et l'autre de type accepteur avec une densité N_{TA} , voisine de N_{TD} . Cette situation est rencontrée dans GaN, avec C comme donneur et Mg comme accepteur, tels que :

$$p + N_D^+ + N_{TD}^+ = n + N_{TA}^- \quad (IV.13)$$

Dans le cas où $N_D < N_{TD} < N_{TA}$; le matériau se trouve fortement compensé, le niveau de Fermi se trouve alors au milieu de la bande interdite.

IV.5 Equation de Boltzmann pour un gaz d'électrons [60]

IV.5.1 Approximation semi classique

Dans l'approximation semi classique, l'électron est repéré par sa position r , par son vecteur d'onde \vec{k} et par un indice de bande n . En présence d'un champ électrique et d'un champ magnétique appliqués ($E(r, t)$, $B(r, t)$) ; n , r et \vec{k} évoluent de la manière suivante :

- L'indice de bande est une constante de mouvement : il n'y a pas de transition inter bandes.
- Le mouvement d'un électron entre deux collisions, dans une bande donnée, est régi par les équations semi classiques du mouvement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial r}{\partial t} = v_k = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon_k \\ \hbar k = e[\varepsilon(r, t) + v_k \times B(r, t)] \end{array} \right. \quad \text{(IV.14)}$$

$$\quad \text{(IV.15)}$$

e est la charge de l'électron, v_k et ε_k étant sa vitesse moyenne et son énergie dans l'état k .

La fonction de distribution des électrons dans une bande, est donnée par :

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f(r, k, t) dr dk dt \quad \text{(IV.16)}$$

$\frac{2}{(2\pi)^3} f(r, k, t) dr dk$ est le nombre moyen d'électrons qui se trouvent à l'instant t , dans

l'élément de volume $dr dk$ centré en r et ayant un vecteur d'onde dans l'élément dk centré en k . Le facteur 2 est pour tenir compte des deux orientations du spin.

IV.5.2 Formulation de l'équation de Boltzmann [60]

L'étude du transport électronique dans les semi-conducteurs est difficile car il faut étudier un ensemble d'électrons dont on ignore la distribution.

En l'absence de collisions, le théorème de Liouville prouve que le volume d'un élément de l'espace de phase reste constant :

$$f_k(r + dr, t + dt) = f_k(r, t) \quad \text{(IV.17)}$$

En présence de collisions ; la variation de $f_k(\vec{r}, t)$, dans le volume $[d\vec{r} d\vec{k}]$ à l'instant t , est due aux collisions avec les impuretés. Elle est donnée par l'équation différentielle :

$$f_k(r+dr, t+dt) - f_k(r, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (\text{IV.18})$$

En passant à la dérivée de $f_k(r, t)$ par rapport à toutes les variables du système, on obtient :

$$d f_k(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) dt + \left(\frac{\partial f}{\partial k} \right) dk + \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right) dr \quad (\text{IV.19})$$

$$\frac{\partial f_k(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial k} \right) \frac{dk}{dt} + \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right) \frac{dr}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (\text{IV.20})$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{V} \vec{\nabla}_r f + \vec{F} \vec{\nabla}_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (\text{IV.21})$$

Cette équation est celle du transport de Boltzmann. L'intégrale de collision $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$ est

valable pour les différentes collisions que peuvent subir les électrons.

$F(r, t) = e[\varepsilon(r, t) + v_k \times B(r, t)]$: C'est la force de Lorentz.

Les électrons sont des fermions, donc la fonction de distribution globale est celle de Fermi-Dirac :

$$f^{(0)}(\varepsilon_k) = [1 + \exp((\varepsilon - \mu) / k_B T)]^{-1} \quad (\text{IV.22})$$

μ étant le potentiel chimique (ou niveau de Fermi E_F).

IV.5.3 Equation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation [58]

Le terme $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$ a un rôle de relaxer la fonction de distribution vers une fonction de

distribution d'équilibre local, qui est une distribution de Fermi - Dirac :

$$f^{(0)}(r, k, t) = \left[1 + \exp \frac{\varepsilon_k - \mu(r, t)}{K_B T} \right]^{-1} \quad (\text{IV.23})$$

Dans cette expression, T et $\mu(r, t)$ sont les valeurs de la température et du potentiel chimique, respectivement.

La dérivée de collision est exprimée, dans l'approximation du temps de relaxation, par :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \approx \frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad (\text{IV.24})$$

Le temps de relaxation τ dépend du vecteur d'onde \vec{k} (ou de l'énergie ε_k) ; cette dépendance est liée aux mécanismes de collisions.

IV.5.3.1 Limites de validité de l'équation de Boltzmann [60]

IV.5.3.1.1 Séparation des échelles de temps

Pour que l'équation de Boltzmann soit valable, il faut considérer les collisions comme locales et instantanées. La durée d'une collision τ_0 doit être négligeable devant l'intervalle de temps τ entre deux collisions : τ est appelé temps de collision. Sinon, l'électron pourra se trouver en même temps sous l'influence de deux centres diffuseurs différents. Autrement dit, il faut qu'il y ait deux échelles de temps bien séparées, l'une est la durée d'une collision et l'autre est l'intervalle de temps typique séparant deux collisions.

IV.5.3.1.2 Limitation quantique

Ces limitations sont de deux ordres : la diffusion par chaque centre est décrite par la mécanique quantique. La probabilité de diffusion de l'électron, d'un état $|k\rangle$ vers un état $|k'\rangle$, est calculée par l'équation de Fermi. Pour pouvoir considérer une collision unique ; il faut que l'intervalle de temps Δt , sur lequel on étudie l'évolution de la fonction de distribution, soit plus petit que le temps de collision τ . Cette condition s'écrit sous la forme du critère de Peirls :

$$\hbar/\tau \ll k_B T \quad (\text{IV.25})$$

IV.6 Probabilité d'interaction [60]

Les paramètres nécessaires pour décrire une collision sont : le temps t , le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron et sa position r .

On pose :
$$\varepsilon(1 + \alpha \varepsilon) = \delta(\varepsilon) \quad (\text{IV.26})$$

La probabilité conditionnelle, pour réaliser la transition entre k et k' , dans l'intervalle de temps dt , est obtenue par la formule de Fermi :

$$W_{k,k'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k | v_i | k' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}) \quad (\text{IV.27})$$

$\langle k | v_i | k' \rangle$ est le module de l'élément de la matrice potentiel ; (V_i) est le perturbateur d'un centre diffuseur entre les états k et k' .

La probabilité d'une transition d'un état k vers un état k' qui était initialement vide, dans l'intervalle de temps dt , est le produit de $W_{k,k'}$ par f_k qui est la probabilité pour que l'état k soit occupé.

Dans le cas de collision avec les impuretés, l'intégrale de collision est donnée par :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = \sum [W_{k,k'} \times f_k (1-f_k) - W_{k',k} \times f_{k'} (1-f_{k'})] \quad (IV.28)$$

ou encore par :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int [W_{k,k'} \times f_k (1-f_k) - W_{k',k} \times f_{k'} (1-f_{k'})] dk' \quad (IV.29)$$

V est le volume de l'échantillon considéré.

IV.7 Calcul de la probabilité d'interaction et de l'angle de déviation, dans le cas général

L'analyse des collisions entre les électrons et les phonons ou les impuretés, nous permet de connaître l'état de l'électron après le choc, et la probabilité (ou la fréquence) de collisions. L'électron possède au début, un vecteur d'onde \vec{k} et une énergie ε . Après une collision, ces grandeurs deviennent \vec{k}' et ε' .

Le phonon est caractérisé par son énergie $\varepsilon_q = \hbar\omega_j(q)$ et par son vecteur d'onde \vec{q} .

Les transitions $\vec{k} \longrightarrow \vec{k}'$ doivent vérifier les relations de conservation :

$$\begin{cases} \varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar\omega_j(q) \\ \vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} \end{cases} \quad (IV.30)$$

Ces transitions doivent être compatibles avec la structure de bandes d'énergie du matériau.

Au cours de la collision, l'électron se déplace dans son diagramme de bandes. Il y a deux types de transitions :

- Les transitions "intra vallée" : Elles concernent les phonons de faible vecteur d'onde qui occupent le centre de la zone de Brillouin. L'électron reste toujours dans la même vallée, après le choc.

- Les transitions "intervallée" : Elles provoquent le passage de l'électron d'une vallée à une autre qui peut être équivalente à la première (transition $X \longleftrightarrow X$ ou $L \longleftrightarrow L$), ou bien non équivalente ($\Gamma \longleftrightarrow X$, $\Gamma \longleftrightarrow L$ ou $X \longleftrightarrow L$). Ces transitions nécessitent des phonons qui ont un grand vecteur d'onde dont le point représentatif est situé au bord de la zone de Brillouin.

Chaque processus de collision a une densité de probabilité $S_j(k, k')$ qui caractérise la probabilité, par unité de temps, pour que le processus j fasse passer l'électron de l'état défini par le vecteur d'onde \vec{k} , à un autre état défini par le vecteur d'onde \vec{k}' . La probabilité par unité de temps, pour avoir l'interaction j, est donnée par l'équation générale :

$$\lambda_j(\vec{k}) = \int_{\substack{\text{sur tous les états} \\ k' \text{ possibles}}} s_j(\vec{k}, \vec{k}') dk' \quad (\text{IV.31})$$

L'expression de $S_j(k, k')$ dépend uniquement des modules des vecteurs d'ondes \vec{k} et \vec{k}' et de l'angle β qui les sépare, car les vallées sont considérées isotropes.

La probabilité $\lambda(k)$ pour qu'un électron, se trouvant dans l'état k , subisse une interaction par unité de temps, se calcule en intégrant sur tous les états finaux, la densité de probabilité $S(\vec{k}, \vec{k}')$ du passage de l'état \vec{k} à l'état \vec{k}' :

$$\lambda(k) = \frac{V}{8\pi^3} \times 2\pi \times \int_0^\pi \left[\int_0^\infty S(\vec{k}, \vec{k}') \times k'^2 \cdot dk' \right] \sin \beta \cdot d\beta \quad (\text{IV.32})$$

Où $\frac{V}{8\pi^3}$ désigne la densité d'état dans l'espace des moments, et le facteur 2π traduit la symétrie de révolution autour de \vec{k} , de l'ensemble des états possibles.

Dans un premier temps, l'intégration se fait par rapport au module k' . Nous savons que le module du vecteur d'onde et l'énergie de l'électron sont reliés par la relation :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \varepsilon(1 + \alpha \cdot \varepsilon) \end{array} \right. \quad (\text{IV.33})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\hbar^2 k'^2}{2m^*} = \varepsilon'(1 + \alpha \cdot \varepsilon') \end{array} \right. \quad (\text{IV.34})$$

Il est donc possible d'exprimer la probabilité en fonction des énergies ε et ε' . Après intégration sur l'énergie, la probabilité $\lambda(\varepsilon)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\lambda(\varepsilon) = C_\varepsilon \cdot \int_0^\pi P_\varepsilon(\beta) d\beta \quad (\text{IV.35})$$

Pour obtenir l'angle de déviation β suivant la distribution $P_\varepsilon(\beta)$; le paramètre rm (pour dire random) est tiré au hasard entre 0 et 1, et l'on résout l'équation :

$$\int_0^\beta P_\varepsilon(\beta') d\beta' = rm \times \int_0^\pi P_\varepsilon(\beta) d\beta \quad (\text{IV.36})$$

IV.7.1 Interaction avec les impuretés ionisées [58-60]

Le modèle choisi ne tient compte que d'interactions avec les impuretés totalement ionisées. La densité de probabilité relative au passage d'un état \vec{k} à un état \vec{k}' , au cours de cette interaction élastique, s'écrit :

$$S(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{32\pi^3 e^4 N_{imp}}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s)^2 \hbar V} \times \frac{G(k, k')}{\left(|\vec{k} - \vec{k}'| + \theta^2\right)^2} \times \delta(\varepsilon(k') - \varepsilon(k)) \quad (\text{IV.37})$$

N_{imp} est la concentration en impuretés. θ est l'inverse de la distance d'écran ; elle est reliée à la concentration en impuretés par la relation :

$$\theta = e \sqrt{\frac{N_{imp}}{\varepsilon_0 \varepsilon_s K_B T}} \quad (\text{IV.38})$$

$G(k, k')$ est l'intégrale de recouvrement, en tenant compte de la non parabolicité des bandes d'énergie :

$$G(k, k') = \left[\left(\frac{1 + \alpha \cdot \varepsilon(k)}{1 + 2\alpha \cdot \varepsilon(k)} \times \frac{1 + \alpha \cdot \varepsilon(k')}{1 + 2\alpha \cdot \varepsilon(k')} \right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha \cdot \varepsilon(k)}{1 + 2\alpha \cdot \varepsilon(k)} \times \frac{\alpha \cdot \varepsilon(k')}{1 + 2\alpha \cdot \varepsilon(k')} \right)^{1/2} \times \cos \beta \right]^2 \quad (\text{IV.39})$$

A partir de l'équation (IV.31) qui est l'intégration sur tous les états \vec{k}' [58-59], on intègre sur l'énergie et l'on obtient la probabilité d'interaction en fonction de ε :

$$\lambda(\varepsilon) = \frac{e^4 N_{imp} \times m^{*3/2} \cdot \delta^{1/2}(\varepsilon)}{\sqrt{2\pi}(\varepsilon_0\varepsilon_s)^2 \cdot \hbar^4} \times \int_0^\pi \frac{(1 + \alpha\varepsilon + \alpha\varepsilon \cos \beta)^2}{(2k^2(1 - \cos \beta) + \theta^2)^2} \times \sin \beta \cdot d\beta \quad (\text{IV.40})$$

Après intégration complète, la probabilité d'interaction avec les impuretés par unité de temps, est de la forme :

$$\lambda(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2\pi} N_{imp} \times e^4 \varepsilon^{-4}}{(4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_s)^2 m^{*1/2}} \times \frac{(1+2\alpha\varepsilon)}{(1+\alpha\varepsilon)^3} \times I \quad (\text{IV.41})$$

$$\text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} I = \frac{[1 + 2e_k^4 (\theta/2k)^2]^2}{4(\theta/2k)^2 [1 + (\theta/2k)^2]} + e_k^2 [1 + 2e_k^2 (\theta/2k)^2] \text{Ln} \left[\frac{(\theta/2k)^2}{1 + (\theta/2k)^2} \right] + e_k^4 \end{array} \right. \quad (\text{IV.42})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} e_k = \left(\frac{\alpha \varepsilon}{1 + 2\alpha \varepsilon} \right)^{1/2} \end{array} \right. \quad (\text{IV.43})$$

Dans l'expression de I, les 2^{ème} et 3^{ème} termes sont négligeables devant le 1^{er} terme. La probabilité d'interaction s'écrit donc sous la forme simplifiée (avec toujours $\varepsilon(1 + \alpha \varepsilon) = \delta(\varepsilon)$) :

$$\lambda(\varepsilon) = \frac{e^2 \cdot m^{*1/2} \cdot k_B \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot \hbar^2 \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{1 + 2\alpha \varepsilon}{\delta(\varepsilon)^{1/2}} \quad (\text{IV.44})$$

ε_s et ε_0 sont les permittivités diélectriques relatives, e étant la charge de l'électron.

L'équation (IV.40) fait apparaître la fonction de distribution de l'angle β de déviation. En utilisant la relation (IV.36), et après avoir tiré au hasard un réel rm entre 0 et 1, l'angle β est donné finalement par la relation :

$$\cos \beta = 1 - \frac{2rm}{1 + (1 - rm)(4k^2/\theta^2)} \quad (\text{IV.45})$$

IV.7.2 Les interactions électron-phonon [59]

Quand les électrons se déplacent dans un matériau, ils sont perturbés par des collisions sur les imperfections du réseau cristallin. Les perturbations les plus efficaces sont celles dues à la vibration du réseau donnant naissance aux collisions électrons-phonons.

IV.7.2.1 Vibrations réticulaires dans les composés III-V, dispersion des phonons

Un mode de vibration est caractérisé par sa pulsation ω et son vecteur d'onde q . Le graphe qui représente les relations de dispersion $\omega(q)$ dans les matériaux III-V est composé de six branches : trois branches acoustiques et trois optiques. Ces relations changent avec la direction de propagation dans le cristal.

- Les branches acoustiques sont appelées ainsi parce qu'elles comprennent les ondes acoustiques ordinaires du cristal. Leur domaine de fréquences s'étend depuis zéro jusqu'à des valeurs qui sont couramment de l'ordre de quelques 10^{12} Hz. Les vibrations acoustiques ont une énergie nulle au centre de la zone de Brillouin ; mais elle augmente avec le module du vecteur d'onde, et peut atteindre les branches optiques aux limites de la zone.
- Les branches optiques sont des bandes situées au-delà, approximativement à partir de 6×10^{12} Hz. Une telle fréquence est celle de la lumière infrarouge, de longueur d'onde $\lambda = 50 \mu\text{m}$. L'énergie du phonon optique ayant cette fréquence est, en nombre d'ondes, $\lambda^{-1} = 200 \text{cm}^{-1}$, soit $1/40 \text{eV}$ (25meV).

Les vibrations optiques ont une énergie $\hbar\omega_0$ qui varie peu avec le vecteur d'onde q . Dans les composés III-V, le couplage entre un électron et un mode de vibration peut être polaire ou non polaire :

1. Couplage polaire : il s'effectue par des interactions coulombiennes. Il apparaît par des déplacements des barycentres positifs et négatifs à l'intérieur de la maille élémentaire.
2. Couplage non polaire : il s'effectue à travers une déformation locale du potentiel cristallin, induite par la vibration des distances inter atomiques.

Chaque mode de vibration j , associé à une fréquence $\nu_j(q)$ [ou bien à $\omega_j(q)$], peut être considéré comme un oscillateur harmonique avec une énergie quantifiée $\varepsilon_j(q,n)$ qui peut prendre des valeurs :

$$\varepsilon_j(q,n) = (n+1/2) \times \hbar\omega_j(q) \quad (\text{IV.46})$$

Où n est la concentration des électrons.

Cette quantification montre que le mode ne peut perdre ou gagner de l'énergie que par un quantum $\hbar\omega_j$ appelé aussi «phonon». L'émission (ou l'absorption) d'un phonon par un électron, est régie par une probabilité qui dépend de la densité des phonons présents à la température T . Dans le tableau IV.2, sont donnés les nombres d'ondes des phonons, à 300K (LO : phonon optique longitudinal, TO : phonon optique transversal) :

Phonon	λ^{-1}	Technique utilisée
$\nu_{A1}(TO\parallel)$	533cm^{-1}	Spectroscopie de Raman [61]
$\nu_{E1}(TO\perp)$	559cm^{-1}	Spectroscopie de Raman [62]
$\nu_{E1}(LO\perp)$	746cm^{-1}	Analyse de Kramers-Kronig par réflectivité IR [63]
$\nu_{A1}(LO\parallel)$	744cm^{-1}	Analyse de Kramers-Kronig par réflectivité IR [63]

Tableau IV.2 : Nombre d'ondes du phonon dans GaN.

IV.7.2.2 Interaction acoustique [60]

C'est une interaction élastique et intravallée. Ses effets sont souvent masqués par les interactions intervallées qui prédominent en vallées latérales. Elle se manifeste à énergie constante ; et quand un porteur subit ce type d'interaction, son module de vecteur d'onde reste constant dans cette vallée.

La densité de probabilité s'écrit :

$$S(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \times B_{ac}(\vec{k}, \vec{k}') \times N_{ac} \times \delta(\varepsilon(k') - \varepsilon(k)) \quad (\text{VI.47})$$

$$\text{Avec} \quad \begin{cases} B_{ac}(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\hbar}{2\rho \cdot s \cdot V} \times E_{ac}^2 \times |\vec{k} - \vec{k}'| \times G(k, k') & (\text{IV.48}) \\ N_{ac} = \frac{1}{\exp(\hbar \cdot s \cdot |k - k'| / K_B \cdot T) - 1} \approx \frac{K_B \cdot T}{|\vec{k} - \vec{k}'| \cdot \hbar \cdot s} & (\text{IV.49}) \end{cases}$$

$G(k, k')$ est toujours la même relation (IV.39) ; ε_{∞} et ε_s sont les permittivités diélectriques relatives dynamique et statique ; T est la température du réseau ; k_B est la constante de Boltzmann ; \hbar est la constante de Planck ; e est la charge de l'électron ; E_{ac} désigne le potentiel de déformation acoustique ; s est la vitesse du son ; ρ est la masse volumique du matériau.

L'intégration sur l'énergie donne :

$$\lambda_{ac}(\varepsilon) = \frac{K_B \cdot T \cdot E_{ac}^2 \cdot m^{*3/2}}{\pi \cdot \rho \cdot s^2 \cdot \hbar^4 \sqrt{2}} \times \delta^{1/2}(\varepsilon) \times \int_0^{\pi} (1 + \alpha \cdot \varepsilon + \alpha \cdot \varepsilon \cdot \cos \beta)^2 \times \sin \beta \cdot d\beta \quad (\text{IV.50})$$

Après une intégration complète ; la probabilité d'interaction acoustique, par unité de temps, est finalement donnée par la relation :

$$\lambda_{ac}(\varepsilon) = \frac{K_B \cdot T \cdot E_{ac}^2 \cdot m^{*3/2}}{\rho \cdot s^2 \cdot \hbar^4 \cdot 3\pi \cdot \sqrt{2}} \times \delta^{1/2}(\varepsilon) \times \frac{3(1 + \alpha\varepsilon)^2 + (\alpha\varepsilon)^2}{(1 + 2\alpha\varepsilon)} \quad (\text{IV.51})$$

Avec : $\delta(\varepsilon) = \varepsilon(1 + \alpha\varepsilon)$ et $\delta(\varepsilon') = \varepsilon'(1 + \alpha\varepsilon')$

L'expression (IV.50) fait apparaître la fonction de distribution de l'angle β . Après tirage au sort d'un réel rm compris entre 0 et 1, l'angle β s'obtient en résolvant l'équation :

$$rm \times \int_0^\pi (1 + \alpha\varepsilon + \alpha\varepsilon \cos \beta)^2 \times \sin \beta \cdot d\beta = \int_0^\beta (1 + \alpha\varepsilon + \alpha\varepsilon \cos \beta)^2 \times \sin \beta \cdot d\beta \quad (\text{IV.52})$$

On trouve alors :

$$\cos \beta = \frac{\left((1 + 2\alpha\varepsilon)^3 \times (1 - rm) + rm \right)^{1/3} - 1}{\alpha\varepsilon} - 1 \quad (\text{IV.53})$$

La plupart du temps, $\alpha\varepsilon$ est négligeable devant 1 ; cette distribution est alors quasi-uniforme.

IV.7.2.3 Interaction piézoélectrique [58-59]

Cette interaction existe dans les cristaux piézoélectriques, mettant en jeu un phonon acoustique. Elle a un effet négligeable sur le comportement de l'électron car elle est élastique et ne provoque aucune déviation. La densité de probabilité relative au passage d'un état \vec{k} à un état \vec{k}' s'écrit :

$$S(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{e^2 \cdot k_B \cdot T \cdot P_{pi}^2 \times G(k, k')}{4\pi^2 \cdot \hbar \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot |\vec{k} - \vec{k}'|^2} \times \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (\text{IV.54})$$

P_{pi}^2 est le potentiel piézoélectrique, un coefficient sans dimension, et qui s'exprime en fonction des constantes piézoélectriques connues h_{14} , c_{11} , c_{12} et c_{44} par la relation :

$$P_{pi}^2 = \frac{1}{35} \cdot h_{14}^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot \left(\frac{12}{c_l} + \frac{16}{c_t} \right) \quad (\text{IV.55})$$

$$\text{Où } \begin{cases} c_l = \frac{3c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{5} \\ c_t = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} \end{cases} \quad (\text{IV.56})$$

Après intégration sur l'énergie, l'expression de la probabilité d'interaction devient :

$$\lambda(\varepsilon) = \frac{e^2 k_B T \cdot P^2 \cdot m^{*1/2}}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \hbar^2 \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_s \cdot (1 + 2\alpha\varepsilon) \cdot \delta^{1/2}(\varepsilon)} \times \int_0^\pi \frac{(1 + \alpha\varepsilon + \alpha\varepsilon \cos \beta)^2 \cdot \sin \beta \cdot d\beta}{1 - \cos \beta} \quad (\text{IV.57})$$

Par rapport à l'énergie, on constate que l'interaction piézoélectrique est la plus improbable parmi toutes les interactions étudiées.

L'intégrale sur β présente une indétermination à l'origine, la loi de probabilité au voisinage de $\beta=0$ est impropre. Cette difficulté est purement mathématique ; car $\lambda(\varepsilon) \rightarrow \infty$ quand $\beta \rightarrow 0$. Pour contourner cette difficulté purement liée aux limites du modèle mathématique ; la borne inférieure est ramenée à une valeur a suffisamment petite, pour que la perturbation apportée par cette approximation soit inopérante : on prend en l'occurrence $a=0.01$ radians. L'expression de la probabilité d'interaction s'écrit alors, après intégration (où P_{pi}^2 est le potentiel piézoélectrique) :

$$\lambda_{pi}(\varepsilon) = \frac{e^2 \cdot k_B \cdot T \cdot P_{pi}^2 \cdot m^{*1/2}}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \hbar^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot \delta^{1/2}(\varepsilon)} \times \frac{I}{(1 + 2\alpha\varepsilon)} \quad (\text{IV.58})$$

$$\text{Avec : } I = (1 + 2\alpha\varepsilon)^2 \ln \left| \frac{2}{1 - \cos a} \right| - 2\alpha\varepsilon(1 + \alpha\varepsilon)(1 + \cos a) + \frac{(\alpha\varepsilon)^2}{2} [4 - (1 - \cos a)^2] \quad (\text{IV.59})$$

L'équation (IV.57) met en évidence la fonction de distribution de l'angle β . Après avoir tiré au sort le nombre rm compris entre 0 et 1 ; l'angle de déviation β et rm , obéissent à l'équation :

$$rm = \frac{1}{I} \times \int_a^\beta \frac{(1 + \alpha\varepsilon + \alpha\varepsilon \cos \beta')^2}{1 - \cos \beta'} \times \sin \beta' \cdot d\beta' \quad (\text{IV.60})$$

Et l'on obtient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\alpha^2 \varepsilon^2}{2} \left[(1 - \cos \beta)^2 - (1 - \cos a)^2 \right] - 2\alpha\varepsilon(1 + 2\alpha\varepsilon) \left[(1 - \cos \beta) - (1 - \cos a) \right] \\ + (1 + 2\alpha\varepsilon)^2 \times \text{Ln} \left(\frac{1 - \cos \beta}{1 - \cos a} \right) - rm \times I = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.61})$$

C'est une équation qui n'admet pas de solution analytique simple. Elle est résolue numériquement par une méthode de dichotomie initialisée à la valeur la plus probable $\beta=a$.

IV.7.2.4 Interaction optique polaire intra vallée [60]

L'interaction optique polaire est inélastique, et très importante dans toutes les vallées. Elle est accompagnée d'une émission ou d'une absorption de phonon d'énergie $\hbar\omega_0$ comparable à celle de l'électron, à température ambiante. Ce type d'interaction a un grand effet sur l'évolution de la mobilité à faibles champs électriques. Les seules énergies possibles après interaction sont donc :

$$\varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar\omega_0 \quad (\text{IV.62})$$

Le passage d'un état \vec{k} à un état \vec{k}' , au cours de cette interaction, est décrit par la densité de probabilité :

$$S(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} B_0(\vec{k}, \vec{k}') \times \left(N_0 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \times \delta[\varepsilon(k')] \times \delta[\varepsilon(k') - \varepsilon(k) \pm \hbar\omega_0] \quad (\text{IV.63})$$

$$\text{Où} \quad \left\{ \begin{aligned} B_0(\vec{k}, \vec{k}') &= \frac{2\pi e^2 \hbar \omega_0}{4\pi \varepsilon_0 |\vec{k} - \vec{k}'|^2} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \cdot G(\vec{k}, \vec{k}') \end{aligned} \right. \quad (\text{IV.64})$$

$$\left\{ \begin{aligned} N_0 &= \frac{1}{\exp(\hbar\omega_0 / K_B \cdot T) - 1} \end{aligned} \right. \quad (\text{IV.65})$$

N_0 est la fonction de répartition des phonons ; $G(\vec{k}, \vec{k}')$ est l'intégrale de recouvrement en tenant compte de la non parabolicité des bandes d'énergie ; ε_∞ et ε_s sont les permittivités diélectriques relatives ; T est la température du réseau ; K_B est la constante de Boltzmann ; \hbar est la constante de Planck ; e est la charge de l'électron.

L'intégration sur tous les états \vec{k}' est toujours la même (IV.31), à rappeler :

$$\lambda(\mathbf{k}) = \frac{V}{8.\pi^3} . 2\pi. \int_0^\pi \left[\int_0^\infty S(\vec{k}, \vec{k}') k'^2 dk' \right] \sin \beta . d\beta$$

Après les changements de variables $\varepsilon(1 + \alpha.\varepsilon') = \frac{\hbar^2 . k'^2}{2m^*}$, $\delta(\varepsilon) = \varepsilon.(1 + \alpha.\varepsilon)$ et

$\delta(\varepsilon') = \varepsilon'.(1 + \alpha.\varepsilon')$; on intègre immédiatement sur ε' , compte tenu des propriétés de la fonction de Dirac, et l'on trouve :

$$\lambda(\varepsilon) = \frac{e^2 . m^{*1/2} . \omega_0}{\hbar . \sqrt{2} . 4 . \pi . \varepsilon_0} \times \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \times \frac{\sqrt{\delta(\varepsilon')}}{1 + 2\alpha.\varepsilon} \times \int_0^\pi \frac{(\sqrt{1 + \alpha.\varepsilon} . \sqrt{1 + \alpha.\varepsilon'} + \alpha \sqrt{\varepsilon.\varepsilon'} . \cos \beta)^2}{\delta(\varepsilon) + \delta(\varepsilon') - 2 \cos \beta . \sqrt{\delta(\varepsilon).\delta(\varepsilon')}} \sin \beta d\beta \times \left(N_0 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (IV.66)$$

Après intégration sur β ; la probabilité d'interaction optique polaire, par unité de temps, est donnée par la relation :

$$\lambda_{op}(\varepsilon) = \frac{e^2 m^{*1/2} \omega_0}{4\sqrt{2} \pi \hbar \varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \frac{1 + 2\alpha.\varepsilon}{\sqrt{\delta(\varepsilon)}} F(\varepsilon, \varepsilon') \left(N_0 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (IV.67)$$

Avec :

$$F(\varepsilon, \varepsilon') = \frac{1}{A} \left(B \operatorname{Ln} \left(\frac{\delta^{1/2}(\varepsilon) + \delta^{1/2}(\varepsilon')}{\delta^{1/2}(\varepsilon) - \delta^{1/2}(\varepsilon')} \right) + C \right) \quad (IV.68)$$

$$A = 4(1 + \alpha\varepsilon)(1 + \alpha\varepsilon') + (1 + 2\alpha\varepsilon)(1 + 2\alpha\varepsilon') \quad (IV.69)$$

$$B = [2(1 + \alpha\varepsilon) \times (1 + \alpha\varepsilon') + \alpha \times (\delta(\varepsilon) + \delta(\varepsilon'))]^2 \quad (IV.70)$$

$$C = -2\alpha[\delta(\varepsilon) . \delta(\varepsilon')]^{1/2} \times [4(1 + \alpha\varepsilon)(1 + \alpha\varepsilon') + \alpha \times (\delta(\varepsilon) + \delta(\varepsilon'))]^2 \quad (IV.71)$$

L'équation (IV.66) fait apparaître la fonction de distribution $P_\varepsilon(\beta)$ de l'angle β , qui peut s'écrire :

$$P_\varepsilon(\beta) = \frac{(\sqrt{1 + \alpha.\varepsilon} . \sqrt{1 + \alpha.\varepsilon'} + \alpha \sqrt{\varepsilon.\varepsilon'} . \cos \beta)^2}{\delta(\varepsilon) + \delta(\varepsilon') - 2 \cos \beta . \sqrt{\delta(\varepsilon).\delta(\varepsilon')}} \times \sin \beta \quad (IV.72)$$

Pour β tiré au hasard entre 0 et π , on détermine l'angle β qui vérifie toujours la même relation (IV.36).

Après intégration, on obtient une équation (où L et M sont des constantes) sous la forme :

$$\begin{aligned} & \frac{L}{2} \times \text{Ln} \left(1 + \frac{2\sqrt{\delta(\varepsilon)}\delta(\varepsilon') \cdot (1 - \cos \beta)}{(\sqrt{\delta(\varepsilon)} - \sqrt{\delta(\varepsilon')})^2} \right) + \frac{M}{2} (1 - \cos \beta) - \alpha^2 \cdot \delta(\varepsilon)\delta(\varepsilon') (1 - \cos^2 \beta) = \\ & = rm \times \left[L \times \text{Ln} \frac{\sqrt{\delta(\varepsilon)} + \sqrt{\delta(\varepsilon')}}{|\sqrt{\delta(\varepsilon)} - \sqrt{\delta(\varepsilon')}|} + M \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.73})$$

Cette expression ne permet pas d'exprimer $\cos \beta$ sous forme analytique. On peut toutefois remarquer que α a été introduit en développant la relation de dispersion en série du premier ordre en ε . On peut alors faire de même pour la dernière équation, en la développant au second ordre en α , on obtient :

$$\cos \beta = \frac{1 + f - (1 + 2f)^r}{f} \quad (\text{IV.74})$$

Avec :

$$f = \frac{2\sqrt{\varepsilon \cdot \varepsilon'}}{(\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon'})^2} \quad (\text{IV.75})$$

IV.7.2.5 Interaction optique polaire intervallée équivalente et non équivalente

[58-59-60]

Dans ces interactions inélastiques, l'état initial et l'état final ne sont pas dans la même vallée ; et la probabilité de transfert est proportionnelle au nombre de vallées équivalentes. Dès que les conditions sur l'énergie sont satisfaites, ces interactions jouent le rôle le plus important parmi toutes les autres interactions. Cela est dû à leur forte probabilité et à leurs conséquences sur le comportement de l'électron. Ce type d'interaction exige que l'énergie après interaction soit supérieure à l'énergie au fond de la vallée d'accueil, suivant l'inégalité :

$$\varepsilon_i \pm \hbar\omega_{ij} \geq \Delta_{ij} \quad (\text{IV.76})$$

ε_i est l'énergie mesurée par rapport au bas de la vallée Γ .

$\hbar\omega_{ij}$ est l'énergie du phonon.

Δ_{ij} est l'écart d'énergie entre la vallée de départ Γ et le bas de la vallée d'arrivée (X ou L pour β -GaN) (L ou M-L pour α -GaN).

L'électron transféré dans une vallée, subit les effets directs de l'interaction qui sont la variation de l'énergie et du vecteur d'onde, et toutes les discontinuités dues à la non équivalence entre la vallée d'origine et la vallée d'arrivée : masse effective et coefficient de non parabolicité qui changent. Ce transfert provoque aussi une variation de l'énergie cinétique qui correspond à la différence de niveaux entre les deux vallées.

La densité de probabilité de passage de l'état \vec{k} à l'état \vec{k}' , permettant le transfert de la vallée i vers la vallée j équivalente ou non, s'écrit :

$$S_{ij}(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot B_{ij}(k, k') \left(N_{ij} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \cdot \delta[\varepsilon_j(k') - \varepsilon_i(k) + \Delta_j - \Delta_i \pm \hbar\omega_{ij}] \quad (\text{IV.77})$$

Où

$$B_{ij}(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{Z_{ij} \cdot \hbar \cdot E_{ij}^2 \cdot (1 + \alpha_i \cdot \varepsilon_i) \cdot (1 + \alpha_j \cdot \varepsilon_j)}{2\rho \cdot \omega_{ij} \cdot V \cdot (1 + 2\alpha_i \cdot \varepsilon_i) \cdot (1 + 2\alpha_j \cdot \varepsilon_j)} \quad (\text{IV.78})$$

$$N_{ij} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{ij}/K_B \cdot T) - 1} \quad (\text{IV.79})$$

$\hbar\omega_{ij}$ est l'énergie du phonon échangé ; Δ_i et Δ_j sont les énergies relatives aux fonds des vallées i et j ; ε_i et ε_j sont les énergies relatives dans chaque vallée ; α_i et α_j sont les coefficients de non parabolicité des vallées ; Z_{ij} est le nombre de vallées d'arrivée de type j quand on part de la vallée i ; E_{ij} est le potentiel de déformation intervallée entre la vallée i et la vallée j ; ρ est la masse volumique du matériau.

L'intégration sur tous les états \vec{k}' finaux nous conduit à la probabilité d'interaction, par unité de temps, qui est donnée par :

$$\lambda_{ij}(\varepsilon_i) = \frac{Z_{ij} \cdot m_j^{*3/2} \cdot E_{ij}^2}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot \rho \cdot \omega_{ij} \cdot \hbar^3} \times \left(N_{ij} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \times \frac{\delta_j(\varepsilon_i) \cdot (1 + \alpha_i \cdot \varepsilon_i) \cdot (1 + \alpha_j \cdot \varepsilon_j)}{(1 + 2\alpha_i \cdot \varepsilon_i)} \quad (\text{IV.80})$$

On remarque que $S(\vec{k}, \vec{k}')$ ne dépend pas de l'angle β de déviation, sur la sphère représentative de l'énergie finale, tous les états \vec{k}' finaux sont équiprobables. L'angle β est alors obtenu en tirant au hasard un réel rm entre 0 et 1 tel que :

$$rm = \int_0^{\beta} \frac{\sin \beta' . d\beta'}{2} \quad (\text{IV.81})$$

$$\text{Soit} \quad \cos \beta = 1 - 2rm \quad (\text{IV.82})$$

IV.7.2.6 Interaction optique non polaire [59]

Elle est inélastique et ses effets sur l'électron sont comparables à ceux causés par l'interaction optique polaire intervallée équivalente avec $Z_{ij}=1$. Elle n'a lieu que dans les vallées de symétrie L (L ou M-L), et elle est accompagnée d'une absorption ou émission d'un phonon optique non polaire. Le traitement de ce type d'interaction est alors le même que celui des interactions optiques polaires intervallées avec $j=i$.

IV.7.3 Influence de la position de l'électron sur la nature de l'interaction [60]

La nature, la probabilité et l'efficacité des processus d'interactions dépendent de la position de l'électron dans son diagramme de bande ; nous avons quatre cas :

1. L'électron possède une faible énergie dans Γ :

Si l'énergie ε de l'électron est plus faible que l'énergie d'émission $\hbar\omega_0$ du phonon optique polaire, les interactions acoustiques ou piézoélectriques prédomineront. Elles sont des collisions élastiques et isotropes ; et elles rendent aléatoire, la direction du vecteur vitesse des électrons. Elles sont d'une grande influence sur le transport de charges sous l'action d'un champ électrique. Leur probabilité totale est $\lambda \approx 10^{12} \text{s}^{-1}$. Dans le cas d'absorption d'un phonon, cette probabilité décroît rapidement avec la température. L'absorption d'un phonon optique polaire (OPA) est aussi possible avec la même probabilité.

2. L'électron possède une plus forte énergie dans Γ :

Lorsque l'énergie ε de l'électron est supérieure à $\hbar\omega_0$, l'émission d'un phonon optique polaire (OPE) est possible. Cette interaction a lieu pour une probabilité de $5-6 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$. L'électron est alors dévié de sa trajectoire initiale, une déviation qui décroît quand l'énergie ε augmente. L'émission d'un phonon optique polaire devient le processus dominant quand l'énergie cinétique de l'électron dépasse 91-92meV. Quand l'énergie de l'électron augmente davantage ; il est de moins en moins dévié de sa trajectoire et le module de sa vitesse augmente. En dépit de la perte d'énergie due à l'émission de phonon (91-92meV), l'électron va se transporter de plus en plus vite dans la direction du champ électrique qui l'accélère.

Cette particularité de l'interaction optique polaire est une des raisons qui expliquent les valeurs élevées de la mobilité électronique dans GaN.

3. Le transfert de l'électron, de Γ dans les vallées supérieures :

Quand l'électron possède une énergie supérieure à l'une des énergies intervallées ($\Delta E_{\Gamma L}$ ou $\Delta E_{\Gamma X}$ par exemple), il peut être transféré vers les vallées supérieures de la bande de conduction (L ou X). La probabilité est très importante au point où ces processus dominant à leur tour l'ensemble des collisions. Les transferts intervallées mettent en jeu les phonons du bord de la zone de Brillouin, dont le vecteur d'onde k_0 est grand devant celui de l'électron dans la vallée Γ . Les vecteurs \vec{k}' sont répartis sur un cercle de rayon k_0 . Les transferts s'accompagnent d'une variation d'énergie de $\sim 92\text{meV}$ qui s'ajoute à la transformation de l'énergie cinétique en énergie potentielle $\Delta E_{\Gamma L}$ ou $\Delta E_{\Gamma X}$.

4. L'électron est dans les vallées supérieures :

La masse des électrons transférés dans les vallées supérieures est plus grande que celle dans la vallée Γ . Pour c-GaN : elle est de $0.15m_0$ dans Γ , $0.4m_0$ dans L et $0.6m_0$ dans X ; Pour h-GaN : $m^*=0.20m_0$ dans Γ , $m^*=0.4m_0$ dans X/L₂, et $m^*=0.6m_0$ dans L/L-M.

Les interactions électron-phonon sont isotropes et d'une probabilité élevée. Elles influent beaucoup sur le déplacement de l'électron dans un champ électrique. Ces propriétés, avec la croissance de la masse effective, peuvent réduire la mobilité des électrons dans les vallées satellites. Ces interactions sont de trois types :

- Intervallées qui mettent en jeu des phonons acoustiques ou piézoélectriques, ou l'absorption d'un phonon optique polaire.
- Intervallées équivalentes qui consistent en un transfert d'une vallée X dans l'une des deux autres vallées équivalentes, ou bien d'une vallée L dans l'une des trois autres ; dans le cas du c-GaN. Dans le cas du h-GaN ; le transfert se fait d'une vallée L/L-M dans les cinq autres qui lui sont équivalentes.
- Intervallées non équivalentes qui consistent en un transfert dans les vallées non équivalentes ($\Gamma \longleftrightarrow X$, $\Gamma \longleftrightarrow L$ ou $X \longleftrightarrow L$).

IV.8 La mobilité électronique [59]

IV.8.1 Temps de relaxation du courant

La connaissance de la probabilité totale d'interaction des électrons avec les phonons est insuffisante pour déterminer la mobilité électronique, car on doit tenir compte des déviations des trajectoires au cours des collisions. Pour calculer la vitesse ou la mobilité électronique, il faut connaître la fréquence des chocs et l'angle de déviation. Ces deux paramètres sont regroupés en un seul, appelé «temps de relaxation du courant τ_m ».

Pour un choc élastique dans une bande d'énergie parabolique ; I étant le courant associé à un groupe de porteurs dont l'énergie est ε , on peut établir une équation de relaxation :

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I}{\tau_m} \quad (\text{IV.83})$$

Schrockley a montré que τ_m peut être donné par l'équation :

$$\tau_m = \left(\lambda_j(\varepsilon) \times \langle 1 - \cos \beta_j(\varepsilon) \rangle \right)^{-1} \quad (\text{IV.84})$$

Avec β_j l'angle de déviation de la trajectoire de l'électron et $\langle 1 - \cos \beta_j(\varepsilon) \rangle$ la valeur moyenne, sur un grand nombre d'interactions.

L'expression du temps de relaxation fait apparaître la fréquence des chocs $\lambda_j(\varepsilon)$ et les déviations angulaires. La durée de relaxation s'accroît pour des collisions à petits angles de déviation.

IV.8.2 Calcul de la mobilité

La vitesse moyenne d'entraînement, de la population électronique soumise à un champ électrique E , est donnée par :

$$v_e = q \frac{\tau_m}{m^*} E \quad (\text{IV.85})$$

La mobilité « sécante » est le facteur de proportionnalité de la vitesse d'entraînement au module du champ appliqué ; elle s'écrit :

$$\mu = v_e/E = q \times \tau_m / m^* \quad (\text{IV.86})$$

Pour une population d'électrons ayant une énergie distribuée autour d'une valeur moyenne $\bar{\varepsilon}$; le temps de relaxation affecté à une valeur déterminée ε de l'énergie, doit être remplacé par le temps de relaxation moyen. Le calcul doit être fait pour l'ensemble des collisions, en pondérant les résultats pour chaque valeur de l'énergie ε , pour tenir compte de la distribution.

IV.9 Autres interactions

IV.9.1 Interaction des électrons avec les centres Coulombiens

Parmi les causes de perturbation de la trajectoire électronique ; il y a aussi les interactions coulombiennes sur les impuretés chargées électroniquement qui jouent un rôle important, dans les composés III-V d'une manière générale. C'est un problème délicat, à cause de la présence du phénomène d'écrantage des centres coulombiens par les porteurs libres.

La figure (IV.1) donne la déviation de l'électron ayant une vitesse initiale \vec{v} , attiré par un centre coulombien porteur de charge Q . L'angle de déviation θ de cet électron, après son passage au voisinage du centre, est donné par la relation :

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{Qq}{\varepsilon_0 \varepsilon_r m^* v^2 b} \quad (\text{IV.87})$$

Avec m^* : la masse de l'électron, q : sa charge, Q : la charge du centre et b : la distance du centre coulombien à la droite portant la trajectoire initiale de l'électron.

L'électron change complètement sa direction initiale lorsque $\theta > \frac{\pi}{2}$, pour lequel on a :

$$b_c = (Qq/\varepsilon_0 \varepsilon_r m^* v^2) > b \quad (\text{IV.88})$$

La direction du vecteur d'onde de l'électron, après le choc, devient complètement aléatoire. Le temps de relaxation du courant est donné par l'expression approchée de Bulman qui exprime le temps de relaxation du courant sur les impuretés :

$$\tau_{imp} = (\pi b_c^2 \times Ncb \times v)^{-1} \approx (2\varepsilon)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_0 \varepsilon_r)^2 m^{\frac{1}{2}} / \pi Q^2 Ncb \quad (\text{IV.89})$$

Le terme $\sigma = \pi b_c^2$ représente la section efficace ; Ncb est la densité des centres coulombiens présents dans le cristal ; $\varepsilon (=1/2 mv^2)$ est l'énergie cinétique de l'électron.

L'interaction électron- impureté ionisée est élastique (elle conserve l'énergie de l'électron).

L'expression du temps de relaxation du courant montre que la perturbation provoquée par les impuretés ionisées dans un semi-conducteur est plus importante lorsque la densité des centres coulombiens est plus grande et l'énergie des électrons est plus petite.

Les collisions électron-électron sont dans le groupe des diffusions coulombiennes. Elles conservent l'énergie totale de la population électronique, et sont donc d'une importance moindre. Elles ont le rôle de redistribuer l'énergie et le moment dans cette population. Elles agissent sur la forme de la fonction de distribution, ce qui a pour effet de changer l'interaction de la population avec les autres mécanismes. L'interaction électron-électron n'est importante

que si la densité des électrons dépasse 10^{18} cm^{-3} .

GaN est l'un des matériaux à grande densité d'électrons libres, ce type d'interaction tend à y distribuer l'énergie et le moment, sous la forme d'une maxwellienne déplacée.

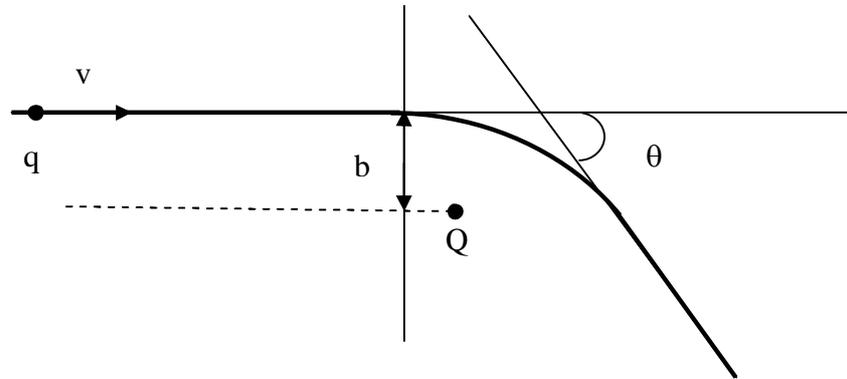


Figure IV.1 [59] : La déviation d'un électron par un centre coulombien.

IV.10 Transport des charges en régime stationnaire : caractéristique vitesse-champ

IV.10.1 Vitesse et mobilité différentielles

Quand un matériau semi-conducteur est soumis à un champ électrique ; les électrons sont accélérés, et vient s'ajouter à leur vitesse aléatoire d'agitation thermique, une composante d'entraînement. Après une phase transitoire très brève, à la suite de l'apparition du champ ; un régime stationnaire est atteint, lequel est caractérisé par le fait qu'en tout point et à tout instant, l'énergie gagnée par les électrons dans le champ est compensée exactement par l'énergie perdue lors des collisions.

La distribution de l'énergie des électrons est déplacée dans le sens des énergies croissantes, par rapport à la maxwellienne de l'équilibre. L'écart entre la valeur moyenne de l'énergie stationnaire ε_{st} de cette distribution et l'énergie moyenne d'agitation thermique $3/2k_B T$, s'accroît avec le champ électrique appliqué. Lorsque cet écart atteint plusieurs fois $3/2k_B T$, on dit que les électrons sont « chauds ».

La fréquence et l'efficacité des chocs sur les phonons, croissent avec l'énergie des électrons. Pour l'ensemble des électrons, cette croissance se traduit par la variation non linéaire de la vitesse stationnaire d'entraînement (ou vitesse d'entraînement) en fonction de l'intensité du champ électrique E .

Les courbes représentant la vitesse de dérive et l'énergie des électrons (fig.IV.2), en fonction du champ E , gardent les mêmes allures avec les valeurs critiques qui varient selon les auteurs. Ces deux figures représentent le cas du GaN intrinsèque, à la température ambiante. Généralement ; le maximum de la vitesse est autour de 2.5×10^7 cm/s et apparaît quand l'énergie moyenne est près de l'énergie de transfert dans la vallée X (ou L).

Ce maximum est atteint pour un champ de 110kV/cm dans c-GaN et de 175 kV/cm dans h-GaN. Après ce maximum, la vitesse décroît pour atteindre une valeur stationnaire près de 1.5×10^7 cm/s dans le cas du c-GaN et un peu plus pour h-GaN, à partir d'un champ électrique de 300kV/cm.

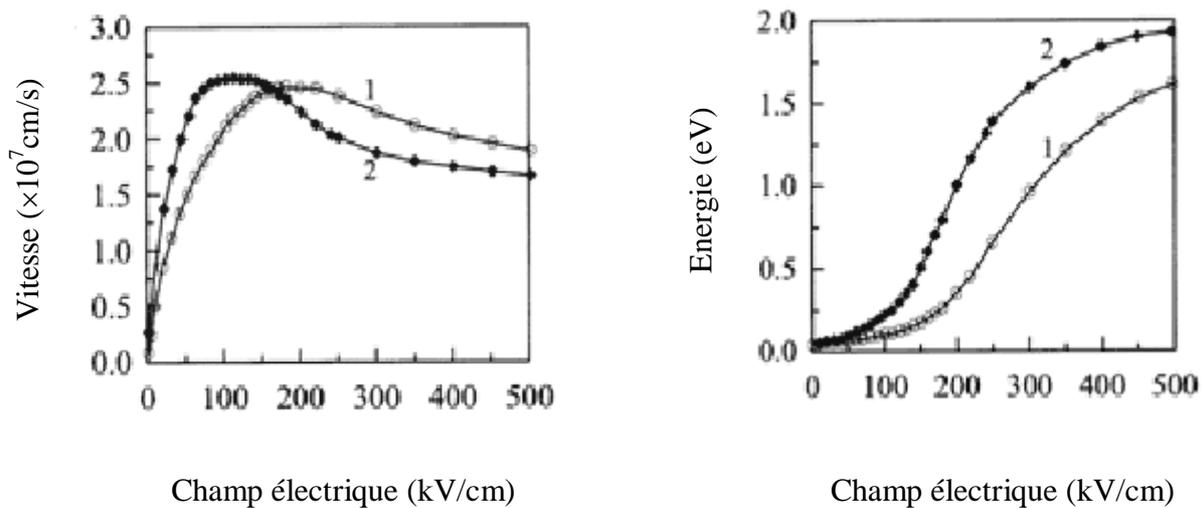


Figure IV.2 : Vitesse de dérive électronique stationnaire [61] et énergie moyenne stationnaire [62], en fonction du champ électrique pour GaN :

1- hexagonal, 2- cubique.

On peut expliquer cette distribution de la vitesse, de la manière suivante :

- Pour un faible champ électrique ; la mobilité est déterminée plutôt par les interactions avec les phonons optiques polaires (absorption comme émission) puisque, à la température ordinaire, l'énergie thermique moyenne des électrons dépasse $\hbar\omega_0$. Quand le champ dépasse 110kV/cm pour c-GaN (175kV/cm pour h-GaN), l'énergie atteint $\Delta E_{\Gamma X}$; et une partie des électrons sont transférés dans les vallées supérieures de la bande de conduction. La masse effective des électrons dans ces vallées est plus grande que celle dans la vallée Γ , et les chocs qu'ils subissent avec les phonons du bord de la zone de Brillouin (interactions intervallées) sont plus nombreux. Cela cause une dispersion quasi isotrope des vitesses qui va ralentir les électrons. La vitesse moyenne d'entraînement est donnée par :

$$v_{st} = \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{IV.90})$$

Avec n_1 le nombre d'électrons qui restent dans la vallée Γ avec la vitesse v_1 , et n_2 le nombre d'électrons transférés et dont la vitesse chute à v_2 .

- Pour un fort champ électrique ; n_2 augmente et n_1 diminue. De ce fait, la vitesse d'entraînement va tendre vers une limite voisine à la vitesse v_2 . Cette limite représente « la vitesse de saturation ».

A titre de comparaison ; nous reportons dans la figure IV.3, des courbes de la vitesse de dérive électronique stationnaire $v_{st}(E)$ des composés GaN et GaAs, et celles de SiC et Si ; et dans la figure IV.4, nous reportons celles de InN, GaN et GaAs.

Les nitrures admettent une vitesse plus importante : elle atteint environ $4.25 \times 10^7 \text{ cm/s}$ pour InN, $3.02 \times 10^7 \text{ cm/s}$ pour h-GaN et ne dépasse pas $1.8 \times 10^7 \text{ cm/s}$ pour GaAs. Pour GaAs, elle est stable à partir d'un champ de 30 kV/cm ; tandis que pour GaN et InN, elle ne le sera qu'à partir de $270\text{-}300 \text{ kV/cm}$.

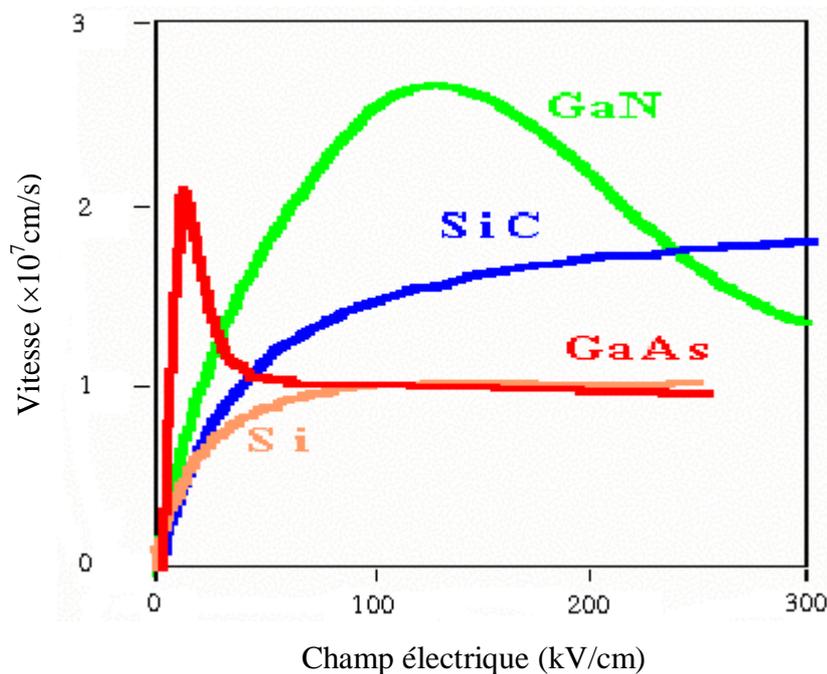


Figure IV.3 [63] : Vitesse en fonction de E ; pour GaN, SiC, Si et GaAs.

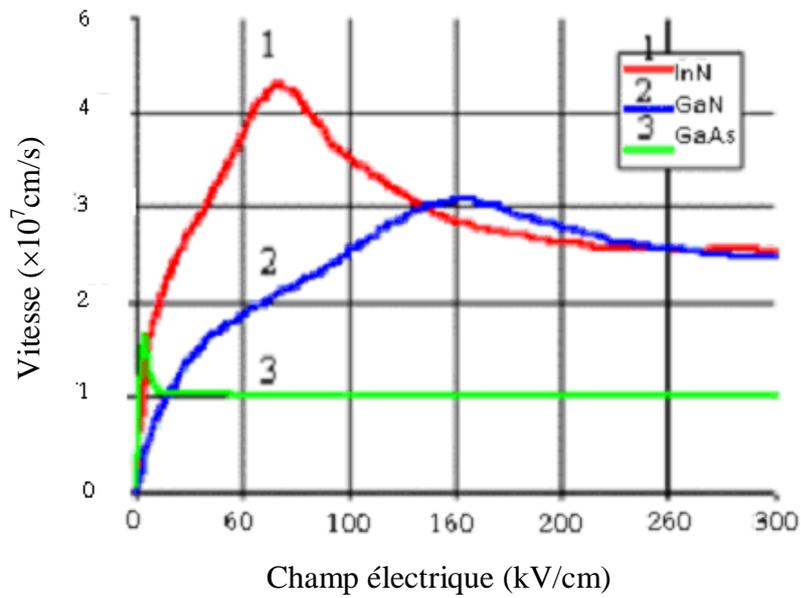


Figure IV.4 [64] : Vitesse en fonction du champ pour InN, GaN et GaAs.

La vitesse en fonction de E , pour h-GaN à 300K (figure IV.5) varie peu avec la concentration des impuretés.

La présence des impuretés ionisées réduit la valeur initiale de la mobilité sans changer la valeur de la vitesse de saturation (au delà de 300kV/cm). Ceci est dû aux interactions coulombiennes qui n'agissent qu'aux basses énergies.

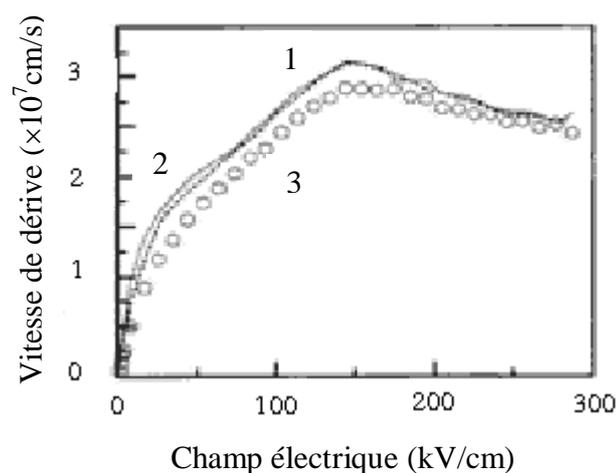


Figure IV.5 [65] : Vitesse en fonction du champ pour GaN non intentionnellement dopé n :

(1) : $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; (2) : $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; (3) : $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

La mobilité est plus importante à basses températures, et lorsque la concentration des impuretés augmente, elle décroît (fig.IV.6). La vitesse stationnaire peut être exprimée par la formule suivante où E_c est l'énergie cinétique et l est la longueur de diffusion :

$$v(E) = \frac{\mu_0 E + v_{\text{sat}} (\varepsilon / E_c)^4}{1 + (\varepsilon / E_c)^4} \quad [59] \quad (\text{IV.91})$$

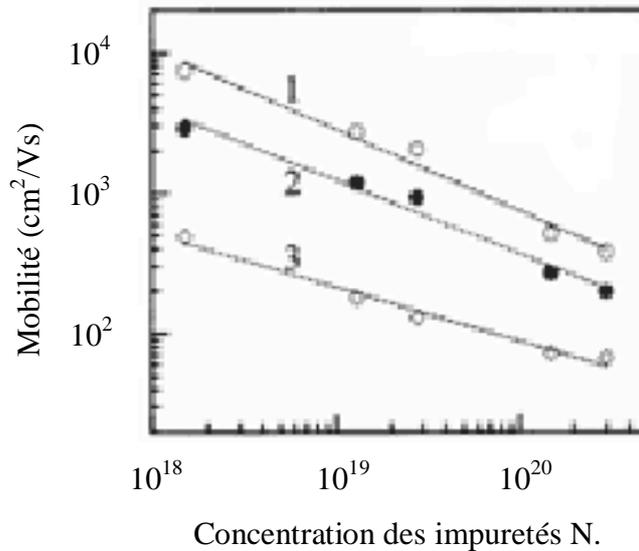


Figure IV.6 [66] : Evolution de la mobilité (pour β -GaN) en fonction de la concentration en impuretés de dopage pour différentes températures : 1) $T=80\text{K}$; 2) : $T=150\text{K}$; 3) : $T=300\text{K}$.

IV.10.2 Influence de l'épaisseur de la couche tampon

Dû à une grande différence dans la constante du réseau ; les cristaux des nitrures développés sur substrat saphir, produisent quelquefois des craquements pendant le refroidissement ; leur mobilité par effet Hall n'est que de 10 à $30\text{cm}^2/\text{Vs}$. Pour pallier à ce problème, on a été amené à utiliser une mince couche de AlN comme couche tampon, avant le développement du GaN par la méthode EPVOM. Ainsi ; on a amélioré la mobilité des porteurs de la couche active, qui devenait $350 - 400\text{cm}^2/\text{Vs}$, à la température ambiante.

Quand on utilise GaN comme couche tampon au lieu de AlN (figure IV.7), la mobilité augmente davantage. Pour une couche tampon de 200\AA , elle atteint un maximum de $900\text{cm}^2/\text{Vs}$ à la température ambiante et de $1500\text{cm}^2/\text{Vs}$ à la température de 77K .

Quand la couche tampon de GaN devient inférieure à 200\AA , la mobilité chute brutalement. Ce phénomène demeure inexplicable, mais on prétend qu'il serait dû à une augmentation de pression dans les couches [62].

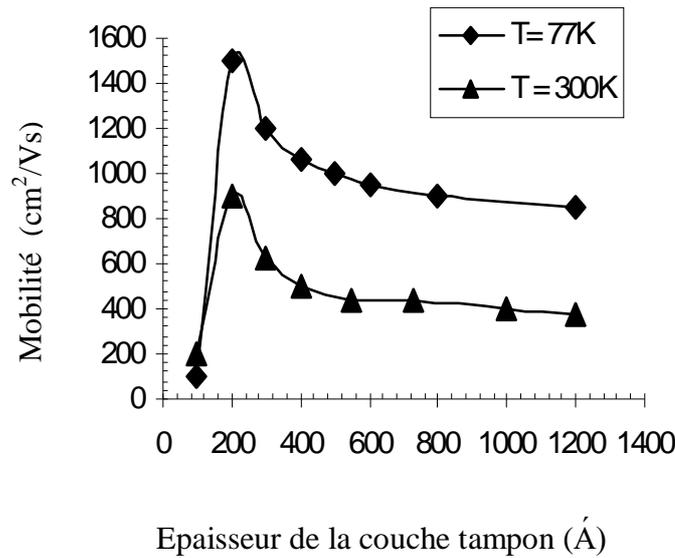


Figure IV.7 : La mobilité en fonction de l'épaisseur de la couche tampon.

IV.10.3 Coefficient de diffusion

La dispersion du vecteur vitesse par les collisions, donne naissance au phénomène de diffusion. Quand l'énergie des électrons est proche de l'énergie thermique, les collisions les plus importantes sont soit avec les phonons acoustiques soit avec les impuretés ionisées ; ces chocs sont isotropes. Le coefficient de diffusion suit la loi d'Einstein [59] :

$$D = \frac{kT}{q} \mu_d \quad (\text{IV.92})$$

Avec $\mu_d = \frac{dv}{dE}$, qui est la mobilité différentielle.

- Pour les faibles champs électriques ; la mobilité différentielle est proche de la mobilité sécante, soit $\mu_d = \mu_0$.
- Quand l'énergie dépasse 91-92meV ; il y a apparition des émissions optiques polaires qui conduisent à une dispersion anisotrope du vecteur vitesse, et dont la direction parallèle au champ électrique appliqué est la plus favorisée. La diffusion diffère alors selon que l'on considère la direction parallèle ou la direction perpendiculaire au champ électrique.

IV.10.4 Evolution de la courbe de vitesse $v_{st}(E)$ aux températures cryogéniques

Quand on porte le cristal à des températures très basses ; l'énergie de l'agitation thermique des électrons ($3/2k_B T$) devient nettement plus petite que l'énergie du phonon optique polaire ($\hbar\omega_0 \approx 91.2\text{meV}$). A $T=77\text{K}$ qui est la température de l'azote liquide, l'énergie de l'agitation thermique ne dépasse pas 9.96meV . Pour les électrons de basses énergies, les interactions dominantes se produisent avec les phonons acoustiques ou par absorption d'un phonon optique. La densité des phonons est très réduite, les probabilités d'interactions sont alors très faibles.

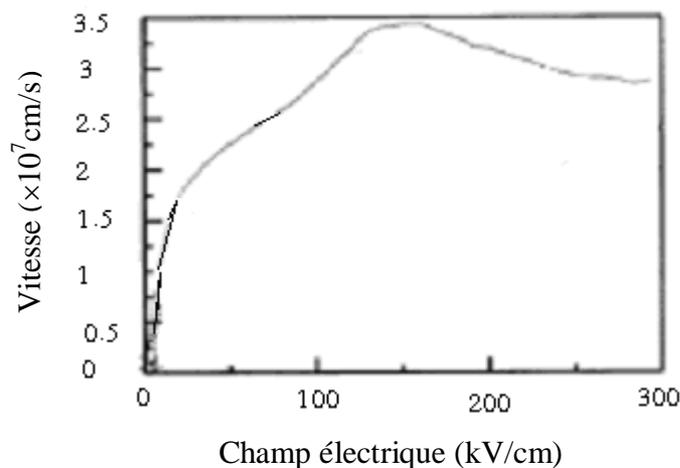


Figure IV.8 [65] : Vitesse en fonction du champ électrique, à $T = 77\text{K}$.

On peut diviser la gamme du champ électrique appliqué (Figure IV.8) en trois régions, dans lesquelles les interactions diffèrent :

- Pour les faibles champs électriques ($E < 50\text{kV/cm}$) : l'énergie moyenne des électrons est inférieure à $\hbar\omega_0$. Les interactions ont lieu sur les phonons acoustiques, piézoélectriques ou optiques, avec une probabilité très réduite ; ou bien sur les impuretés. La vitesse croît rapidement et la mobilité diminue en augmentant N .
- La région des champs moyens ($50\text{kV/cm} < E < 250\text{kV/cm}$) : l'énergie moyenne est supérieure à $\hbar\omega_0$ et inférieure à $\Delta E_{\Gamma L}$, l'interaction OPE est possible. La mobilité est de même ordre de grandeur que celle à une température ordinaire, et la vitesse croît moins rapidement.
- La région des champs élevés ($E > 250\text{kV/cm}$) : le transfert dans les vallées supérieures est possible et la vitesse diminue quand le champ augmente.

IV.11 Transport électrique en régime non stationnaire

Quand la vitesse et l'énergie moyennes des électrons, ne sont pas stabilisées après l'application d'un échelon de champ électrique par exemple, nous sommes dans le cas du régime non stationnaire. Au cours des transitions dans ce régime, il peut y avoir l'apparition du phénomène de survitesse ou des phénomènes balistiques qui conduisent à des vitesses de transport très supérieures aux vitesses stationnaires.

IV.11.1 Phénomène de survitesse

Les technologies submicroniques ont permis la fabrication de dispositifs dans lesquels le champ électrique peut croître rapidement jusqu'à atteindre des valeurs très grandes sur des petites distances ; une partie du parcours des électrons est effectuée en survitesse.

Quand un champ électrique évolue en échelon ; les électrons, qui y sont soumis, ne peuvent acquérir instantanément leur vitesse stationnaire correspondant à la valeur maximale du champ, l'explication réside dans l'évolution de l'énergie cinétique de ces électrons.

A cause des chocs, l'énergie ne peut pas évoluer très vite comme elle le ferait lors d'un vol balistique. La mobilité des électrons ne passe alors des valeurs élevées à des valeurs faibles d'une façon instantanée, quand le champ électrique augmente : la fréquence et l'efficacité des chocs suivent l'énergie des électrons. Au début de leur parcours, les électrons ont une mobilité élevée, et puisque le champ est intense, les électrons vont avoir des vitesses très grandes : c'est la survitesse.

Nous pouvons illustrer le phénomène par la figure IV.9. En appliquant un échelon de champ électrique à la position x_0 (ou à $t=t_0$) ; l'énergie des électrons ne croît pas instantanément à partir de la position x_0 (t_0) et leur mobilité conserve des valeurs élevées pendant un certain temps, puis elle commence à décroître bien après x_0 (t_0). La vitesse d'entraînement des électrons présente des valeurs très supérieures à celles qui correspondent à l'état stationnaire : c'est le phénomène de survitesse.

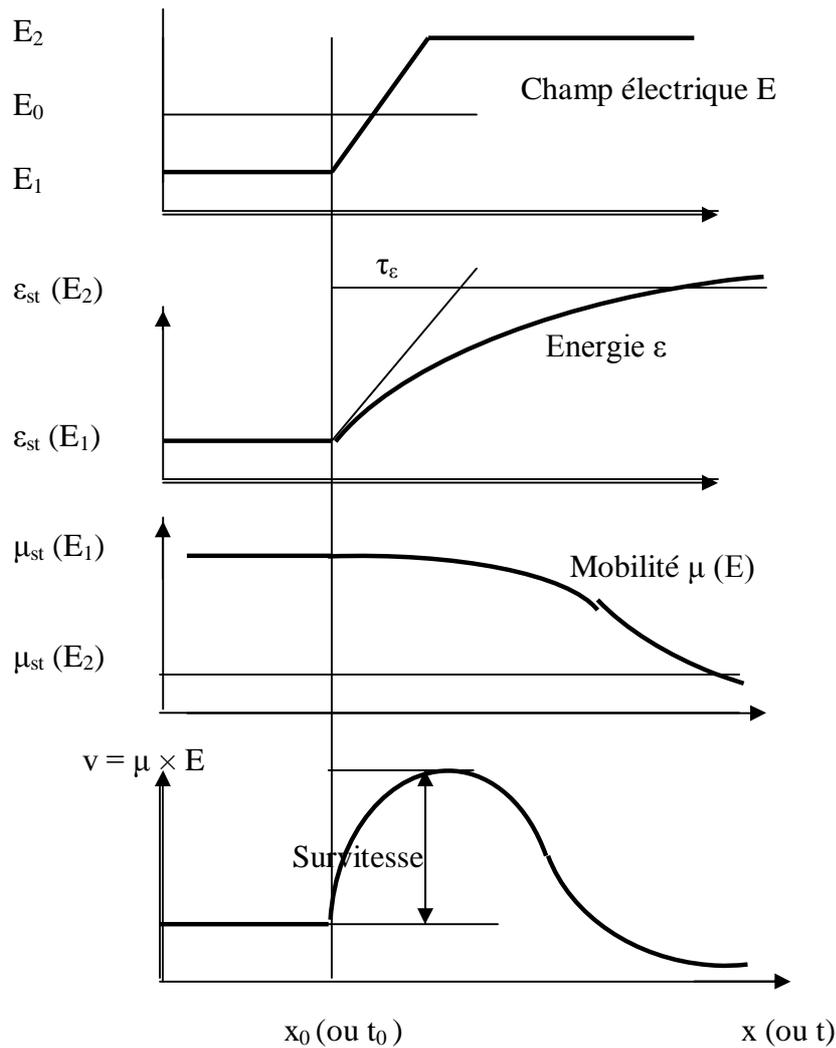


Figure IV.9 [59] : Présentation du phénomène de survitesse dans GaN.

Le pic de survitesse peut aller jusqu'à 9×10^7 cm/s dans le cas du c-GaN pour un champ de 400kV/cm, sur une durée de 0.05ps (figure IV.10).

Le phénomène inverse (sous vitesse) peut être observé quand les électrons chauds franchissent un échelon décroissant de champ électrique. Les électrons ayant une énergie qui ne décroît pas instantanément, conservent une mobilité faible et vont être ralentis très rapidement.

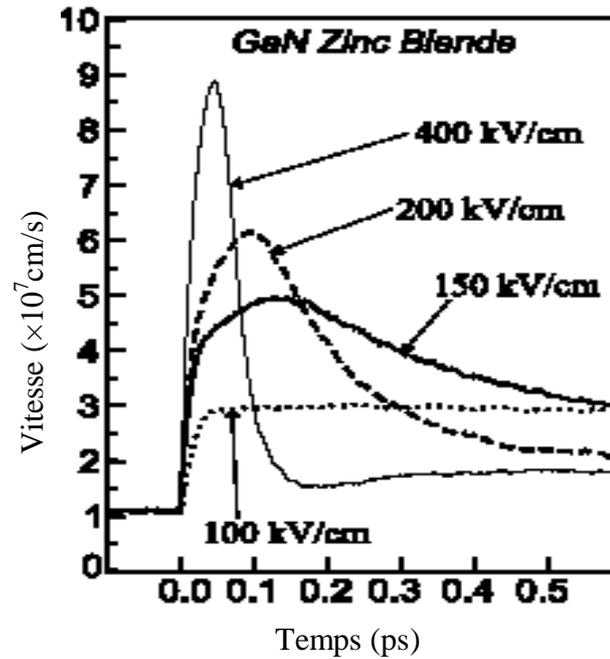


Figure IV.10 [67] : Vitesse transitoire en fonction du temps.

IV.11.2 Les équations de relaxation de l'impulsion et de l'énergie

L'étude du transport en régime transitoire ne peut pas s'effectuer sur la base des grandeurs habituelles de l'électrocinétique. La résolution de l'équation de Boltzmann se fait avec des approximations, et nous permet d'avoir certains paramètres comme les temps de relaxation de l'impulsion τ_m et de l'énergie τ_e .

L'électron est caractérisé par sa position \vec{r} (x, y, z) et son impulsion $\hbar\vec{k}$ ($\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$). La donnée du vecteur d'onde et le diagramme de bandes permettent de connaître l'énergie et la vitesse :

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon \quad (\text{IV.93})$$

$\vec{\nabla}_k$ désigne l'opérateur $\frac{\partial}{\partial k_x}, \frac{\partial}{\partial k_y}, \frac{\partial}{\partial k_z}$. L'action des forces extérieures se traduit par la

dérivée de l'impulsion :

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{IV.94})$$

Où : E est le champ électrique et B est le champ magnétique.

L'équation de Boltzmann établit le bilan des flux des particules entrant ou sortant d'un élément de volume de l'espace des phases. La population électronique est désignée par $f(\vec{r}, \vec{k})$.

dn est le nombre d'électrons ayant un vecteur de position \vec{r} et un vecteur d'onde \vec{k} compris dans le volume élémentaire d_3r et d_3k , il est donné par la formule :

$$dn = N \times f(\vec{r}, \vec{k}) d_3r d_3k \quad (\text{IV.95})$$

Où N est le nombre total des particules.

A l'aide de l'équation de répartition, l'équation de Boltzmann devient :

$$\frac{d}{dt} f d_3r d_3k = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{diffusion}} d_3r d_3k + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{forces extérieures}} d_3r d_3k + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collisions}} d_3r d_3k \quad (\text{IV.96})$$

Les trois termes du second membre désignent les bilans des entrées et des sorties dans le volume élémentaire.

L'équation de Boltzmann nous permet de déterminer la fonction f qui nous donne la possibilité de connaître un certain nombre de paramètres, comme des moyennes sur l'ensemble de la population située en un point donné, en particulier :

L'énergie moyenne en un point r :

$$\varepsilon(\vec{r}) = \int \varepsilon(k) f(k) d_3k \quad (\text{IV.97})$$

La quantité de mouvement moyenne :

$$\vec{p}(r) = m^* \overline{v(r)} = \hbar \int \vec{k} f(k) d_3k \quad (\text{IV.98})$$

L'étude directe de ces grandeurs, au cours du temps, peut s'avérer plus simple que la résolution complète de l'équation de Boltzmann.

IV.11.2.1 L'équation de relaxation de l'énergie moyenne

Pendant la relaxation des électrons, leur énergie moyenne obéit à l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} (n\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x} (n v_x \varepsilon) = q \times n \times E_x \times v_x - n \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau_\varepsilon(\varepsilon)} \quad (\text{IV.99})$$

ε_0 est l'énergie thermique des électrons ; $\tau_\varepsilon(\varepsilon)$ est le temps de relaxation de l'énergie moyenne, il est aussi une fonction de l'énergie ; $\frac{\partial}{\partial x} (n v_x \varepsilon)$ représente le bilan du flux d'énergie transportée par les électrons ; $(q \times n \times E_x \times v_x)$ représente le gain d'énergie dans le champ électrique, par unité de temps ; $\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau_\varepsilon(\varepsilon)}$ est le terme de relaxation.

IV.11.2.2 l'équation de relaxation de la quantité moyenne de mouvement

La quantité moyenne de mouvement est relaxée selon l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} n m^* v_x + \frac{\partial}{\partial x} (n m^* v_x^2) = q n E_x - \frac{n m^* v_x}{\tau_m(\varepsilon)} \quad (\text{IV.100})$$

$\tau_m(\varepsilon)$ est le temps de relaxation de la quantité de mouvement. $\frac{\partial}{\partial x} (n m^* v_x^2)$ est le bilan du flux

de la quantité de mouvement, et $(q n E_x)$ est la force appliquée au système.

Dans ces équations, τ_m et τ_ε dépendent de l'énergie mais pas du chemin suivi par la population des porteurs pour parvenir à l'énergie moyenne instantanée ε . En effet ; quand un régime stationnaire est atteint avec une valeur ε_{st} , les temps de relaxation doivent vérifier les équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (n v_x \varepsilon_{st}) = q n E v_x - n \frac{\varepsilon_{st} - \varepsilon_0}{\tau_\varepsilon(\varepsilon_{st})} \\ \frac{\partial}{\partial t} (n m^* v_x) = q n E - \frac{n m^* v_x}{\tau_m(\varepsilon)} \end{array} \right. \quad (\text{IV.101})$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (n m^* v_x) = q n E - \frac{n m^* v_x}{\tau_m(\varepsilon)} \end{array} \right\} \quad (\text{IV.102})$$

Dans le cas d'un matériau homogène et un champ uniforme, τ_m et τ_ε seront donnés par les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_m(\varepsilon_{st}) = \frac{m^* v_x}{q} \\ \tau_\varepsilon(\varepsilon_{st}) = \frac{\varepsilon_{st} - \varepsilon_0}{q E_x v_x} \end{array} \right. \quad (\text{IV.103})$$

$$\left. \begin{array}{l} \tau_\varepsilon(\varepsilon_{st}) = \frac{\varepsilon_{st} - \varepsilon_0}{q E_x v_x} \end{array} \right\} \quad (\text{IV.104})$$

La mobilité, en fonction de $\tau_m(\varepsilon)$ et de la masse effective $m^*(\varepsilon)$, est donnée par :

$$\mu(E) = \frac{q \tau_m(\varepsilon)}{m^*(\varepsilon)} \quad (\text{IV.105})$$

Bien que le régime stationnaire soit atteint rapidement pour la quantité de mouvement, la mobilité reste en régime transitoire pendant une durée τ_ε ; c'est-à-dire que l'énergie n'atteint sa valeur stationnaire, entre-temps. C'est le phénomène de surtension qui se manifeste chaque fois que τ_ε est supérieur à τ_m .

IV.12 Conclusion

Les bandes de conduction ne sont pas parfaitement paraboliques. Cette non parabolicité est mise en évidence par la méthode de perturbation appliquée à l'hamiltonien de l'électron. La vallée Γ est à symétrie sphérique, le coefficient d'inertie et la masse effective de densité d'état y sont alors confondus

Les vallées satellites ne présentent pas une symétrie sphérique ; cela implique que la masse transversale m_t^* des électrons, est différente de leur masse longitudinale m_l^* .

Les semi-conducteurs à grand gap, comme GaN, sont sensibles à la présence des impuretés et des défauts qui introduisent des niveaux d'énergie profonds, situés dans la bande interdite.

Pour déterminer les concentrations des porteurs libres et l'état d'occupation des centres introduisant des niveaux profonds, il faut connaître la position du niveau de Fermi.

Un mode de vibration est caractérisé par sa pulsation ω et son vecteur d'onde q . Le graphe qui représente les relations de dispersion $\omega(q)$ dans les matériaux III-V est composé de six branches : trois branches acoustiques et trois optiques. Ces relations changent avec la direction de propagation dans le cristal.

Le minimum de la bande de conduction Γ présente une courbure accentuée, la densité effective d'états N_c y est alors faible. Pour h-GaN, $N_C = 2.23 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$; et pour c-GaN, $N_C = 1.195 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Pour GaAs ; $N_C = 4.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$; et pour Si, elle est de l'ordre de $2.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. C'est la raison pour laquelle ; dans ces matériaux, il est difficile d'obtenir de très fortes concentrations sans la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction.

L'étude du transport électronique est difficile car il faut étudier un ensemble d'électrons dont on ignore la distribution, et qui sont perturbés par de multiples interactions :

- 1/ Interactions avec les impuretés ionisées.
- 2/ Interactions acoustiques.
- 3/ Interactions piézoélectriques.
- 4/ Interactions optiques polaires intervallée équivalentes et non équivalentes.
- 5/ Interactions optiques non polaires.

Les perturbations les plus efficaces sont celles dues à la vibration du réseau donnant naissance aux collisions électrons-phonons qui sont de trois types :

- Intervallées qui mettent en jeu des phonons acoustiques ou piézoélectriques, ou l'absorption d'un phonon optique polaire.
- Intervallées équivalentes qui consistent en un transfert d'une vallée X dans l'une des deux autres vallées équivalentes, ou bien d'une vallée L dans l'une des trois autres ; dans le cas du c-GaN. Dans le cas du h-GaN ; le transfert se fait d'une vallée L/L-M dans les cinq autres qui lui sont équivalentes.
- Intervallées non équivalentes qui consistent en un transfert dans les vallées non équivalentes ($\Gamma \leftrightarrow X$, $\Gamma \leftrightarrow L$ ou $X \leftrightarrow L$). Ces transitions nécessitent des phonons qui ont un grand vecteur d'onde dont le point représentatif est situé au bord de la zone de Brillouin.

Ces interactions sont isotropes et d'une probabilité élevée. Elles influent beaucoup sur le déplacement de l'électron dans un champ électrique. Ces propriétés, avec la croissance de la masse effective, peuvent réduire la mobilité des électrons dans les vallées satellites.

CHAPITRE V : CALCUL DU TRANSPORT ELECTRIQUE PAR LA METHODE DE MONTE CARLO.

V.1 Introduction

Nous commençons par expliquer la technique de Monte Carlo. Il est alors nécessaire de traiter les notions de la méthode du "self scattering", du temps de vol libre des électrons, leur mouvement et leurs angles de déviation. Nous expliquons aussi la mise en œuvre de la simulation et nous décrivons son logiciel.

Nous utilisons la méthode de Monte Carlo pour étudier le transport électrique dans c-GaN et h-GaN ; nous calculons notamment : l'énergie en fonction du champ, la mobilité en fonction du champ et de la température, la vitesse de dérive en fonction du champ pour plusieurs températures et pour plusieurs concentrations d'électrons, et enfin la vitesse en fonction du temps et en fonction de la distance pour plusieurs champs électriques dans le régime transitoire.

En même temps ; nous reportons quelques résultats publiés, pour valider nos résultats.

V.2 Méthode de Monte Carlo [32-60]

La simulation par la méthode de Monte Carlo est l'une des techniques les plus utilisées pour étudier le fonctionnement physique des composants électroniques, offrant la possibilité de reproduire fidèlement les divers phénomènes microscopiques qui se produisent dans les matériaux semi-conducteurs. Elle permet de se fixer un triple objectif :

- Elle facilite l'étude des phénomènes de mobilité ou de diffusion dans les matériaux, par la comparaison des résultats obtenus théoriquement avec les données expérimentales. Ce faisant, on peut apporter des éléments utiles et nouveaux sur les mécanismes physiques qui déterminent la dynamique électronique dans un semi-conducteur.
- Elle permet une étude précise des variations de la vitesse de dérive et du coefficient de diffusion en régimes stationnaire et transitoire. Elle peut fournir les données de base nécessaires à la résolution numérique des composants à partir des équations de l'électrocinétique.

- Elle permet la simulation directe de certains de ces composants et s'avère, en définitive, une méthode d'approche plus précise, plus fiable et même parfois plus simple que les techniques numériques classiques.

Cette méthode se qualifie par la rapidité de son exécution et sa souplesse d'emploi dans les diverses applications. Elle est basée sur un processus de tirage au sort à partir de lois de probabilités calculées. Ces lois sont les probabilités d'interactions subies par les porteurs durant leur mouvement dans le semi-conducteur.

Pour simuler le comportement des électrons dans un semi-conducteur ; on détermine la fonction de répartition des électrons en résolvant l'équation de Boltzmann, et on suit le comportement de chaque électron au cours du temps dans l'espace réel et dans l'espace des vecteurs d'ondes.

Considérons un électron d'énergie $\varepsilon(t)$, de vecteur d'onde $k(t)$ placé en $r(t)$, où règne un champ électrique $E(r,t)$. Sous l'action de ce champ électrique, les échanges d'énergie et d'impulsion avec le réseau cristallin, et la déviation de la trajectoire de l'électron par les impuretés, vont modifier son énergie, son vecteur d'onde et sa position. En appliquant les lois de la mécanique et de l'électrodynamique ; on peut déterminer théoriquement le comportement de chaque électron dans le temps et dans l'espace.

Une telle approche, compte tenu de très grandes densités d'atomes dans les cristaux, est totalement irréaliste avec les moyens actuels de calcul.

Afin de rendre le problème plus réaliste :

On fait une étude statistique des échanges d'énergie possibles, entre les électrons et les modes de vibrations du réseau et les impuretés, ce qui nous permet de calculer la probabilité de ces interactions et leur action sur l'énergie et le vecteur d'onde de l'électron.

On suppose que ces interactions sont elles-mêmes instantanées, et on peut faire déplacer les électrons en vol libre sous le seul effet du champ électrique entre deux chocs. Le temps de vol libre est déterminé par tirage au sort.

Lorsqu'une interaction a lieu ; on détermine sa nature par tirage au sort, et on modifie l'énergie et le vecteur d'onde de l'électron, en conséquence. La répartition des électrons change ; on calcule le champ électrique qui en résulte, à des intervalles de temps suffisamment petits, pour pouvoir le supposer constant entre deux calculs.

V.2.1 Temps de vol libre [32-60]

Le mouvement des particules est alors considéré comme une succession de vols libres (sous l'action du seul champ électrique), entrecoupée d'interactions instantanées.

Si $\lambda(k(t))\partial t$ présente la probabilité pour qu'un électron ait une interaction entre t et $t+\partial t$; la probabilité $P_f(t)$, pour que l'interaction ne se produise pas au temps t , sera donnée par [32-60] :

$$P_f(t) = \prod_i (1 - \lambda(k(t))\partial t) \quad (\text{V.1})$$

Avec :

$$t = \sum_i \partial t_i \quad (\text{V.2})$$

Ce qui donne :

$$P_f(t) = \exp\left(-\sum_i \lambda(k(t))\partial t_i\right) \quad (\text{V.3})$$

$$P_f(t) = \exp\left(-\int_0^t \lambda(k(t'))\partial t'\right) \quad (\text{V.4})$$

D'où l'on déduit la probabilité pour que l'électron ait un vol libre pendant Δt :

$$p(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} \lambda(k(t)) \cdot \exp\left[-\int_0^t \lambda(k(t'))\partial t'\right] \partial t \quad (\text{V.5})$$

$$p(\Delta t) = 1 - \exp\left[-\int_0^{\Delta t} \lambda(k(t))\partial t\right] \quad (\text{V.6})$$

La probabilité (V.6) donne les durées de vols libres qui seront effectivement suivis d'un choc. La procédure adoptée initialement par Kurosawa, pour déterminer les temps de libre parcours, consiste à tirer au hasard des nombres rm à distribution uniforme entre 0 et 1, et de résoudre l'équation intégrale suivante :

$$\int_0^{\Delta t} \lambda(k(t))\partial t = -Ln(rm) \quad (\text{V.7})$$

Dans le cas général ; l'expression de (V.6) est assez complexe, et l'équation (V.7) n'est pas intégrable analytiquement. Pour simplifier l'expression (V.6) ; Rees a suggéré d'ajouter à l'ensemble des mécanismes des collisions existants, un processus d'interaction qui ne modifie pas l'état du système lorsqu'on le fait intervenir : c'est le processus de collision fictive ou "Self Scattering".

V.2.2 Méthode du self scattering

Cette méthode consiste à introduire une interaction fictive supplémentaire dite "Self Scattering λ_{SC} " qui est sans effet sur le mouvement de l'électron. La probabilité λ_{SC} est choisie de manière à ce que la probabilité totale d'interaction $\Gamma = \lambda_{SC} + \sum_i \lambda_i$ soit une constante (figure V.1) ; ce qui fournit une expression particulièrement simple pour $p(\Delta t)$:

$$p(\Delta t) = \Gamma e^{-\Gamma \Delta t} \quad (\text{V.8})$$

Si rm est un nombre aléatoire à distribution uniforme entre 0 et 1, on aura d'après (V.7) :

$$\Delta t = -\frac{1}{\Gamma} \times \text{Ln}(rm) \quad (\text{V.9})$$

La succession des opérations est alors sans changement, mais le Self Scattering doit maintenant figurer parmi les interactions susceptibles de se produire à la fin du vol libre.

Il faut cependant que Γ soit au moins égale aux plus grandes sommes $\sum_i \lambda_i$ susceptibles d'être atteintes, de manière à éviter des valeurs négatives de λ_{SC} .

Pour utiliser la relation (V.8), il faut se fixer à l'avance la valeur de Γ ; il est donc nécessaire de connaître à priori la valeur maximum que prendra la quantité $\sum_i \lambda_i$ dans la simulation envisagée.

Une fois la durée de vol libre Δt déterminée, on calcule l'ensemble des probabilités des interactions susceptibles de se produire à l'instant considéré. Comme on a nécessairement par définition :

$$\sum_{i=0}^N \lambda_i(\vec{k}) = \Gamma \quad (\text{V.10})$$

Le tirage d'un nouveau nombre aléatoire rm , à distribution uniforme entre 0 et 1, permet par le test de l'inégalité, d'écrire :

$$rm < \sum_{i=0}^N \lambda_i(\vec{k}) = \lambda_{SC} + \sum_{i=1}^m \lambda_i(\vec{k}) \quad (\text{V.11})$$

Pour tout nombre rm ; il y a un processus d'interaction choisi, qui interviendra.

Dans ce test ; si la collision choisie est une collision fictive dont la probabilité est λ_{SC} , elle laissera le vecteur d'onde inchangé et le mouvement se poursuivra directement pour le Δt suivant. Dans le cas contraire, de nouveaux nombres aléatoires permettent de définir la position du vecteur d'onde après le choc.

L'avantage de cette procédure est le pouvoir de choisir la valeur de Γ , de manière à minimiser le nombre de collisions fictives, puisqu'elles n'ont aucun effet sur la trajectoire de l'électron.

Il faut signaler que cette première méthode a été utilisée par de nombreux auteurs, pour étudier un grand nombre de matériaux. En particulier ; elle a été détaillée par Fawcett, Boardman et Swain dans l'étude du GaAs. Elle est décrite aussi sur un plan un peu plus général par Albengi Quaranta, Jacoboni et Ottaviani, pour l'étude des composés III-V et II-VI [32-60].

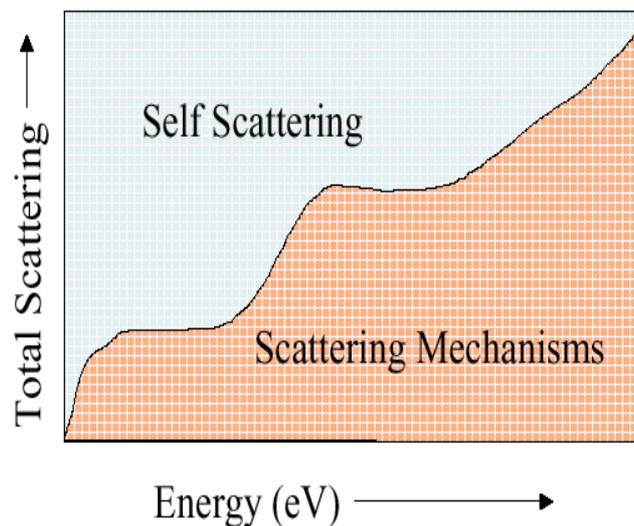


Figure V.1 [32] : Probabilité totale d'interaction et Self Scattering.

V.2.3 Mouvement des électrons

Durant son vol libre, l'électron se déplace dans l'espace réel et dans l'espace des vecteurs d'onde, sous champ électrique constant E (figure V.2). Son vecteur d'onde évolue suivant l'axe des x , selon l'équation fondamentale de la dynamique :

$$k(t) = k(0) - \frac{e \times E}{\hbar} \times t \quad (\text{V.12})$$

L'énergie de l'électron est liée à son vecteur d'onde par la relation :

$$\frac{\hbar^2 \times k^2(t)}{2m^*} = \varepsilon(t) \times (1 + \alpha \varepsilon(t)) \quad (\text{V.13})$$

Où m^* est la masse effective de l'électron, et α le coefficient de non parabolicité de la vallée dans laquelle il se trouve.

D'où l'on tire son énergie :

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{2\alpha} \left[\sqrt{1 + \frac{2\alpha \cdot \hbar^2 \cdot k^2(t)}{m^*}} - 1 \right] \quad (\text{V.14})$$

La vitesse de l'électron a donc pour expression :

$$v(t) = \frac{1}{\hbar} \times \frac{\partial \varepsilon(t)}{\partial k} = \frac{\hbar \times k(t)}{m^* (1 + 2\alpha \cdot \varepsilon(t))} \quad (\text{V.15})$$

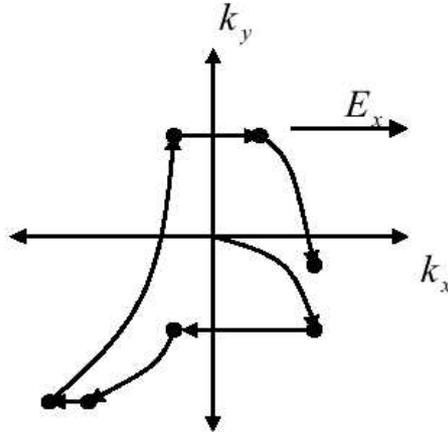


Figure V.2 [32] : Mouvement d'un électron dans l'espace des vecteurs d'onde.

V.2.4 Choix des angles de déviation [19]

Quand une interaction est choisie, elle est supposée instantanée et son effet provoque une discontinuité dans l'évolution de l'état de l'électron. Cet effet se manifeste à la fois par un éventuel échange d'énergie et par un brusque changement d'orientation de la vitesse de l'électron. Il se traduit dans l'espace des moments par une variation instantanée du vecteur d'onde en module et en direction.

Tout échange éventuel d'énergie au cours de l'interaction se traduit donc au niveau du vecteur d'onde par une variation brutale de son module qui ne dépend que des énergies initiale ε et finale ε' .

C'est un changement d'orientation du vecteur d'onde (figure V.3) qui décrit la déviation subie par l'électron. Le vecteur d'onde \vec{k}' est repéré par rapport au vecteur d'onde initial \vec{k} par un angle de déviation β .

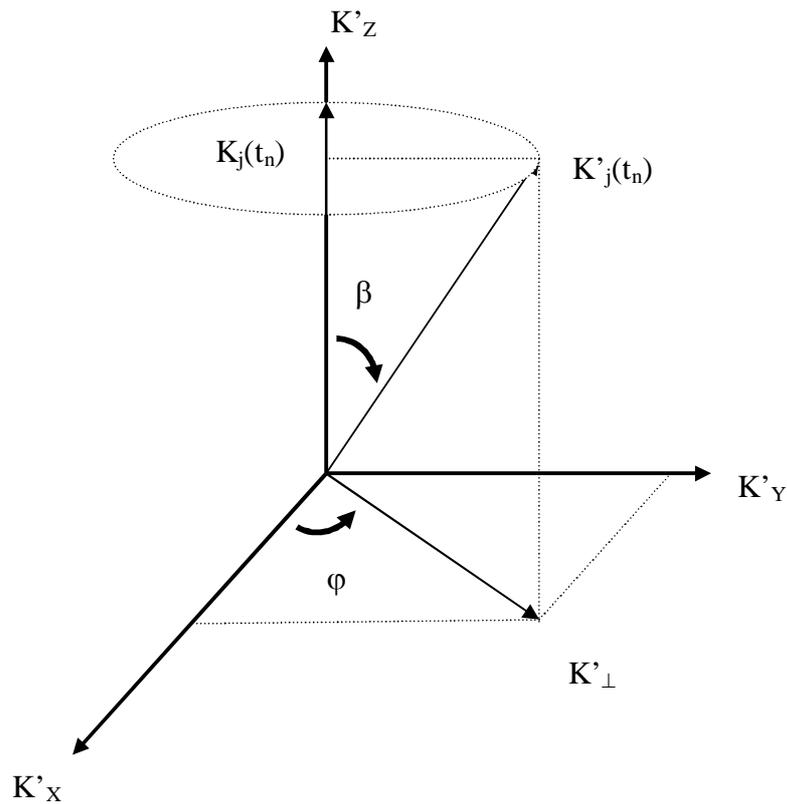


Figure V.3 [32] : Orientation du vecteur d'onde.

L'angle de déviation du vecteur d'onde est lui aussi déterminé par tirage au sort suivant une loi de probabilité caractéristique de l'interaction [15]. Pour cela, on tire deux nombres aléatoires rm_1 et rm_2 suivant des distributions dépendant du type d'interaction qui vient d'être choisie. En se plaçant dans un repère lié au vecteur d'onde k avant la collision (figure V.4), on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi = 2\pi \times rm_1 \\ \cos \beta = 1 - 2rm_2 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(V.16)} \\ \text{(V.17)} \end{array}$$

Il arrive, pour certaines interactions, que la détermination de l'angle β en fonction du réel rm , ne soit pas immédiate. Les méthodes utilisées alors, font appel à des techniques d'analyse numériques.

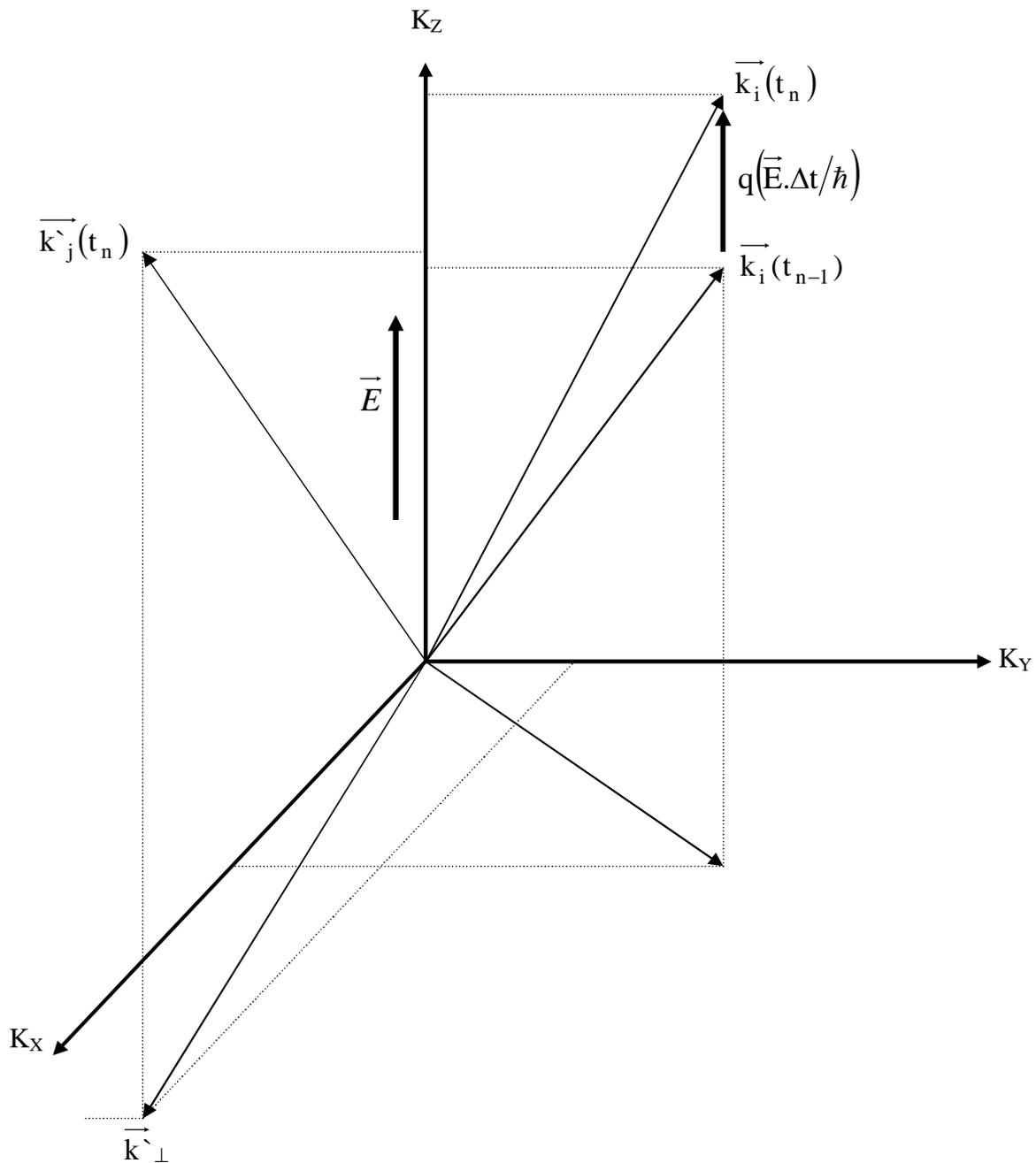


Figure V.4 [32] : Angles de déviation.

V.2.5 Mise en œuvre de la simulation [31-32-60]

La méthode de simulation de Monte Carlo est établie avec un logiciel écrit en langage C, qui permet de remplir deux fonctions essentielles :

- La première est consacrée au calcul des probabilités à partir des expressions usuelles.
- La deuxième fonction est destinée à la détermination des grandeurs instantanées (énergie, vitesse, position) définies sur un ensemble d'électrons, par la procédure «Self Scattering» pour laquelle, les durées de vol libre sont distribuées pour chaque électron.

Le traitement du problème comporte alors deux étapes, pour chaque porteur :

1- Une étape de vol libre entre les instants t et $t+\Delta t$; un intervalle de temps où l'état du porteur est donné par les lois de la dynamique, compte tenu de son état à l'instant t . Pour le porteur p , on connaît donc la position du vecteur d'onde $\vec{k}_p(t)$, sa position \vec{r}_p à l'instant t et son énergie ε qui est donnée par [32-60] :

$$\varepsilon_p(t) = \varepsilon(\vec{k}_p(t)) \quad (\text{V.18})$$

Après un vol libre de durée Δt ; on aura :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}_p(t + \Delta t) = \vec{k}_p(t) + \frac{e\vec{E}}{\hbar} \Delta t \\ \vec{r}_p(t + \Delta t) = \vec{r}_p(t) + \int_t^{t+\Delta t} \vec{v}_p(t') \partial t' \end{array} \right. \quad (\text{V.19})$$

$$\vec{r}_p(t + \Delta t) = \vec{r}_p(t) + \int_t^{t+\Delta t} \vec{v}_p(t') \partial t' \quad (\text{V.20})$$

Et l'on a alors :

$$\varepsilon_p(t + \Delta t) = \varepsilon(\vec{k}_p(t + \Delta t)) \quad (\text{V.21})$$

2- La deuxième étape de calcul consiste à voir si le porteur a subi ou non une collision. On calculera son nouvel état s'il y a collision (recherche de l'interaction pendant l'intervalle de temps Δt par tirage au sort d'un nombre aléatoire) :

- S'il n'y a pas d'interaction, on ne modifiera pas l'état du porteur.
- S'il y a interaction, on placera l'interaction précisément à l'instant $t+\Delta t$ et on cherchera le nouveau vecteur d'onde k'_p après le choc, par tirage au sort. Son état sera alors défini par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}_p(t + \Delta t) \\ \varepsilon_p(t + \Delta t) = \varepsilon(\vec{k}_p(t + \Delta t)) \\ \vec{r}_p(t + \Delta t) = \vec{r}_p(t + \Delta t) \end{array} \right. \quad (\text{V.22})$$

$$\varepsilon_p(t + \Delta t) = \varepsilon(\vec{k}_p(t + \Delta t)) \quad (\text{V.23})$$

$$\vec{r}_p(t + \Delta t) = \vec{r}_p(t + \Delta t) \quad (\text{V.24})$$

Les résultats obtenus sont fortement dépendants de nombreux paramètres qui caractérisent le matériau et qui, malheureusement, sont parfois très mal connus.

La procédure générale d'exécution du logiciel, dont nous présentons l'organigramme à la figure V.5 où N_e désigne le nombre d'électrons, est composée de quatre étapes essentielles :

1. Lecture du fichier de données concernant les paramètres du matériau.
2. Entrée des données telles que le nombre de particules simulées (N_s), le pas du temps, le pas d'énergie, le champ électrique appliqué, le temps maximum de simulation (T_s), etc...
3. Exécution du logiciel.
4. Fourniture de deux fichiers de sorties :
 - Le premier fichier contient les valeurs des probabilités d'interaction.
 - Le deuxième contient les valeurs des grandeurs moyennes (l'énergie, la vitesse).

La méthode de calcul Monte Carlo est précise, fiable et même parfois plus simple que les techniques numériques classiques ; néanmoins elle demande beaucoup d'espace mémoire, c'est l'une des principales difficultés. Une station permettrait de simuler plus d'électrons, et ainsi obtenir de meilleurs résultats.

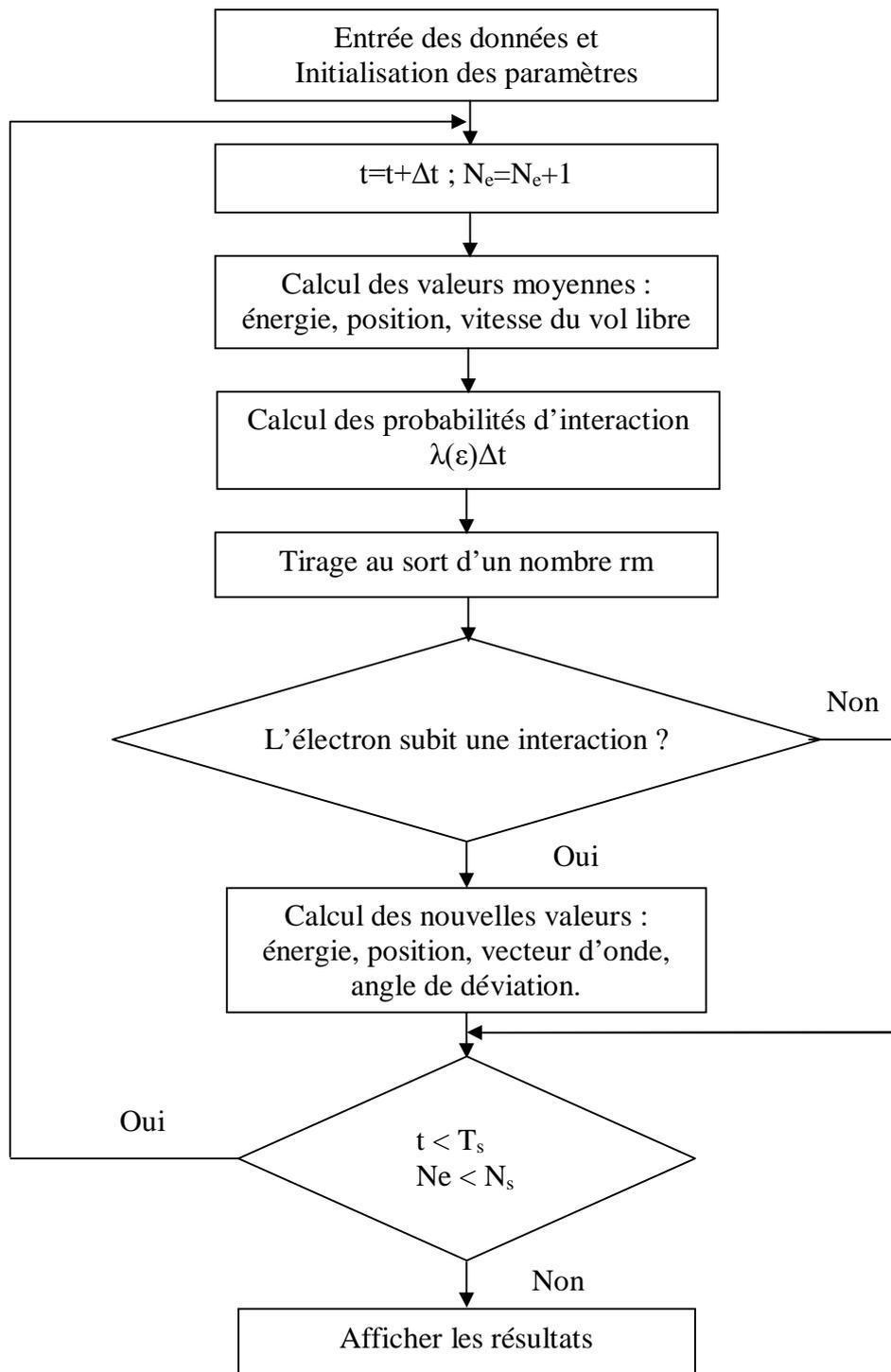


Figure V.5 : Organigramme de la méthode de Monte Carlo.

V.3 Calcul du transport électrique

Dans notre étude, nous considérons un modèle simplifié à trois vallées non paraboliques mais isotropes ; la masse des électrons, leur énergie ε et le coefficient de non parabolicité α de la vallée où ils se trouvent, sont reliés par la relation : $\alpha = (1 - m^*/m_0) \times \varepsilon$ [70] (dans les vallées supérieures). Cela n'est pas exactement le cas dans une description complète de la structure de bande. Nous simulons 120 particules ; et nous considérons les dispersions piézoélectriques, les dispersions des impuretés ionisées, des phonons acoustiques et celles des phonons optiques polaires intervallées et non intervallées.

La structure de bande de GaN peut être décrite classiquement par le modèle de trois vallées (Γ , L, X pour β -GaN ; Γ , M-L, A pour α -GaN) quasi paraboliques. C'est le modèle de "Littlejohn" qui est suffisant pour décrire le comportement électrique du composé. Il est schématisé par la figure V.6 :

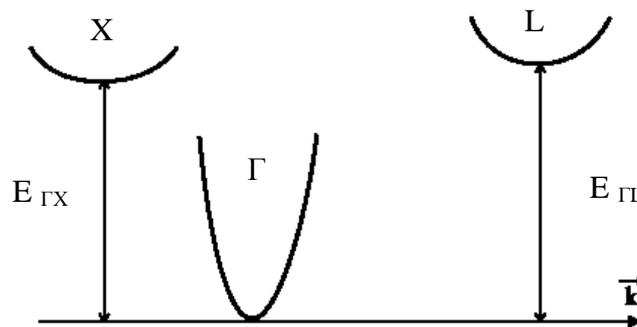


Figure V.6 : Modèle de Littlejohn, utilisé pour l'étude du transport électrique dans GaN.

V.3.1 Calcul du transport électrique en régime stationnaire

GaN est non intentionnellement dopé n. Lorsque les électrons sont portés à une température T , ils sont soumis à l'effet de l'agitation thermique et ils sont animés d'un mouvement brownien dont la vitesse moyenne est nulle.

Sous l'effet d'un champ électrique appliqué, les électrons sont accélérés. Leur énergie augmente et ils peuvent passer aux niveaux supérieurs dans la bande de conduction. Cependant, les collisions inélastiques vont faire diminuer cette énergie et leur modifier la direction de propagation. Ces collisions vont donc ralentir leur mouvement parallèle au champ électrique.

Le régime stationnaire est atteint quand il y a un équilibre entre l'accélération engendrée par

le champ électrique et le freinage dû aux collisions. Dans ce régime ; la vitesse moyenne a une composante non nulle dans la direction du champ électrique : c'est «la vitesse de dérive». L'énergie cinétique globale a deux composantes : la première est liée à l'effet de l'agitation thermique et la deuxième est due à l'effet du champ électrique appliqué. Ces composantes dépendent des collisions.

Dans ce qui va suivre, nous allons appliquer cette méthode pour calculer les grandeurs évoquées à l'introduction, en utilisant les paramètres donnés à l'annexe C.

V.3.1.1 Energie des électrons en fonction du champ électrique

Le comportement des électrons dépend de l'énergie qu'ils acquièrent sous la variation de la température et/ou du champ électrique E . Pour un dopage résiduel de 10^{17}cm^{-3} , à la température ambiante (300K), nous étudions la variation de l'énergie (ϵ) des porteurs en fonction du champ électrique appliqué E .

Comme les énergies des électrons et leurs occupations des vallées, sont indissociables ; nous donnons leurs populations dans la vallée Γ à la figure V.7.

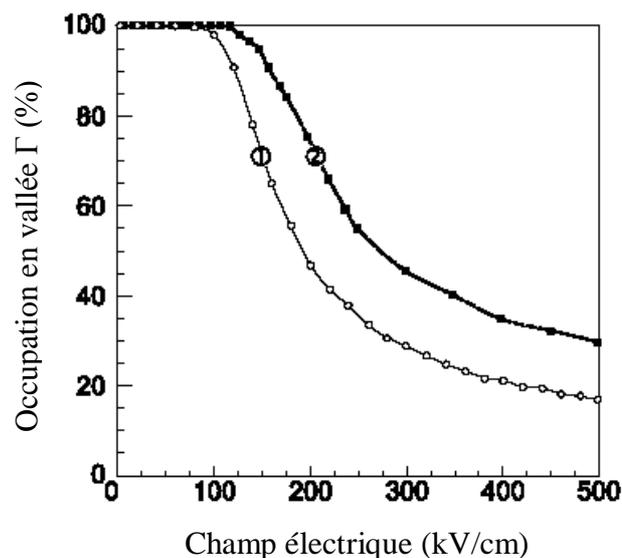


Figure V.7 : Population électronique en vallée Γ , dans β -GaN, en fonction du champ électrique : 1- Université de Lille [68] et 2- Brennan [62].

Nous représentons les énergies calculées, dans la figure V.8. Pour comparaison ; nous reportons aussi sur la figure V.9, les résultats obtenus par Brennan [62] qui a considéré une description complète de la structure de bande et ceux obtenus à l'université de Lille [68] où ils ont utilisé un modèle de trois vallées isotropes et non paraboliques.

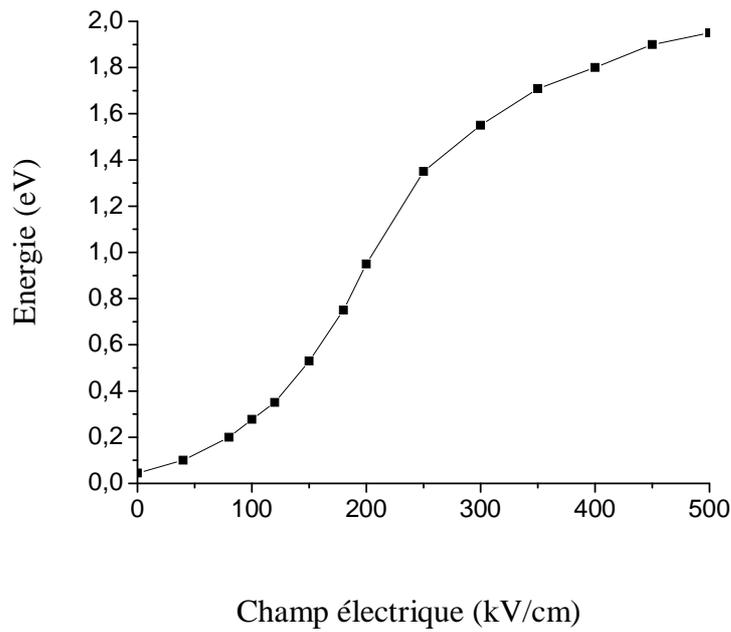


Figure V.8 : Evolution de l'énergie du champ électrique pour GaN cubique à $T=300\text{K}$, pour une concentration de 10^{17}cm^{-3} .

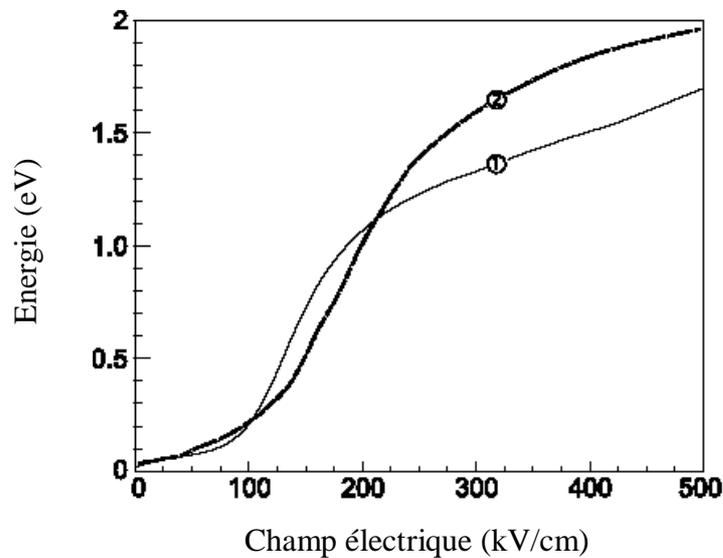


Figure V.9 : Variation de l'énergie en fonction du champ électrique par :

1- L'université de Lille,

2- Brennan (1995).

Pour un champ nul ; l'énergie des électrons est de 45meV , une valeur proche de l'énergie thermique calculée ($3/2k_B T = 38.75\text{meV}$). Quand les porteurs sont soumis à un champ électrique, ils vont acquérir de l'énergie qui peut être divisée en trois zones :

- La première zone va de 0 à 100kV/cm où presque la totalité des électrons sont dans la vallée Γ . Dès qu'on applique un champ électrique, l'énergie des électrons augmente lentement, pour atteindre 0.27eV à $E=100\text{kV/cm}$. Les porteurs traités par le modèle complet se montrent légèrement plus énergétiques, ce qui est cohérent avec les vitesses.
- La deuxième zone est comprise entre 100 et 350kV/cm : dans cet intervalle, ϵ croît rapidement pour atteindre 0.3eV à $E=110\text{kV/cm}$ et 1.82eV à 350kV/cm. Les électrons restent majoritaires en vallée Γ avec une occupation à plus de 85% jusqu'à un champ de 110kV/cm ; dans cette vallée, ils peuvent monter plus haut en énergie, d'où un pic de vitesse plus élevé vers 110kV/cm. Puis ils commencent à être transférés en vallée X.
- La troisième zone commence à partir de 350kV/cm : les électrons gagnent de plus en plus vite les vallées supérieures pour y être pratiquement à 80%. La tendance s'inverse pour l'énergie qui va rester pratiquement constante ; elle varie alors peu avec E, et tend vers sa valeur de saturation qui est de l'ordre de 1.95eV à 500kV/cm. En effet ; la masse des porteurs dans les vallées supérieures est plus grande qu'en vallée Γ , leur énergie tend à se stabiliser en vertu de la loi qui relie leur masse et leur énergie.

Avec le modèle complet, les porteurs transférés sont moins nombreux car l'intervalle d'énergie entre les vallées Γ et X est de 1.4eV, valeur supérieure à 1.19eV utilisée dans le modèle de trois vallées. Avec le modèle simplifié ; les porteurs, assez hauts en énergie dans la vallée Γ , finissent par gagner la vallée X où ils obtiennent une énergie plus faible par rapport au modèle complet.

Vers un champ électrique de l'ordre de 225kV/cm, l'écart entre les deux courbes commence à se creuser.

A 500kV, les occupations en vallée Γ sont de l'ordre de 16% pour le modèle simplifié, et 29% pour le modèle complet. Autrement dit ; 84% et 71% des porteurs occupent les vallées supérieures, respectivement pour les deux modèles. Et comme ces vallées sont plus hautes avec le modèle réaliste, les énergies obtenues par Brennan (~1.98eV) sont plus importantes que celles de l'autre modèle (~1.7eV). Dans notre cas, nous obtenons à peu près 1.95eV.

Notons que leurs courbes se croisent pour deux valeurs du champ électrique :

- Vers 103kV/cm, l'énergie est à peu près 0.23eV dans les deux modèles ; nous en obtenons 0.28eV.
- Vers 225kV/cm ; nous obtenons la même énergie que les deux modèles considérés, soit 1.15eV.

V.3.1.2 Mobilité des électrons en fonction du champ électrique

La vitesse des porteurs de charges est un des paramètres essentiels pour décrire le comportement d'un composé. Dans notre étude, nous nous intéressons à la vitesse de dérive qui est une vitesse moyenne de parcours. En effet ; sous l'influence de l'énergie thermique, les électrons vont avoir un chemin aléatoire, et par conséquent ils ont un parcours nul (la somme est nulle), mais quand ils sont soumis à l'action d'un champ électrique, leur chemin n'est plus aléatoire et la distance parcourue n'est pas nulle.

Après avoir subi un choc, un électron va avoir une composante de vitesse nulle dans le sens parallèle au champ électrique, mais l'effet de l'agitation thermique lui permet de reprendre de la vitesse. Les électrons se déplacent dans le sens contraire de celui du champ électrique. Les effets des collisions perturbent le mouvement de l'électron.

Dans son modèle, Einstein a supposé que chaque atome est constitué d'un oscillateur harmonique vibrant d'une manière indépendante, avec un mouvement sinusoïdal et une énergie quantifiée. Son modèle est parfait pour les grandes températures mais il reste insuffisant pour les très faibles températures, car il néglige les interactions entre les atomes.

Debye a amélioré ce modèle en tenant compte des interactions entre les plus proches voisins.

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux collisions successives (la distance traversée par l'électron). Elle s'approche de la distance d'équilibre entre les ions avec lesquels les électrons entrent en collision dans un gaz d'électrons.

La vitesse instantanée est donnée par l'équation :

$$v = \Delta l / \Delta t \quad (\text{V.25})$$

Où Δl est le libre parcours moyen, et Δt est le temps entre deux collisions.

La mobilité est définie comme le rapport de la vitesse de dérive sur le champ électrique, dépendant des collisions :

$$\mu = v/E \quad (\text{V.26})$$

Dans un cristal parfait ; à $T=0\text{K}$, il y a des directions où l'électron peut se déplacer sans subir de chocs. Lorsque la température augmente, l'effet de l'agitation thermique va perturber cet ordre. En effet ; les atomes se mettent à vibrer autour de leur position d'équilibre, ce qui va réduire le libre parcours moyen des électrons libres et par conséquent, leur vitesse et leur mobilité vont diminuer.

Pour $n=10^{17}\text{cm}^{-3}$ et $T=300\text{K}$; nous représentons sur la figure V.10, la mobilité des électrons calculée en fonction du champ électrique. Elle peut être divisée en trois parties :

1°) Pour les faibles valeurs du champ : les porteurs libres sont encore dans la vallée Γ où leurs masses effectives et leurs énergies sont faibles, ils ont alors une grande mobilité. En augmentant, le champ appliqué leur fournit l'énergie suffisante pour qu'ils immigrent en vallées supérieures : leur mobilité décroît alors rapidement de $980\text{cm}^2/\text{Vs}$ pour $E=10\text{kV/cm}$, à $340\text{cm}^2/\text{Vs}$ pour $E=70\text{kV/cm}$.

2°) Entre 70 et 110kV/cm , la mobilité diminue très peu (de $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ pour une augmentation de 1kV/cm). Nous qualifions cette zone de critique : les porteurs libres seraient divisés, à égalité, entre les vallées supérieures et la vallée Γ .

3°) A partir de $E=110\text{kV/cm}$, pour lequel la mobilité est de $300\text{cm}^2/\text{Vs}$, la population des électrons devient plus importante dans les vallées supérieures. Leurs énergies et leurs masses y sont plus grandes ; leur mobilité décroît moins rapidement que dans la première zone, pour tendre vers une saturation de l'ordre de $78\text{cm}^2/\text{Vs}$.

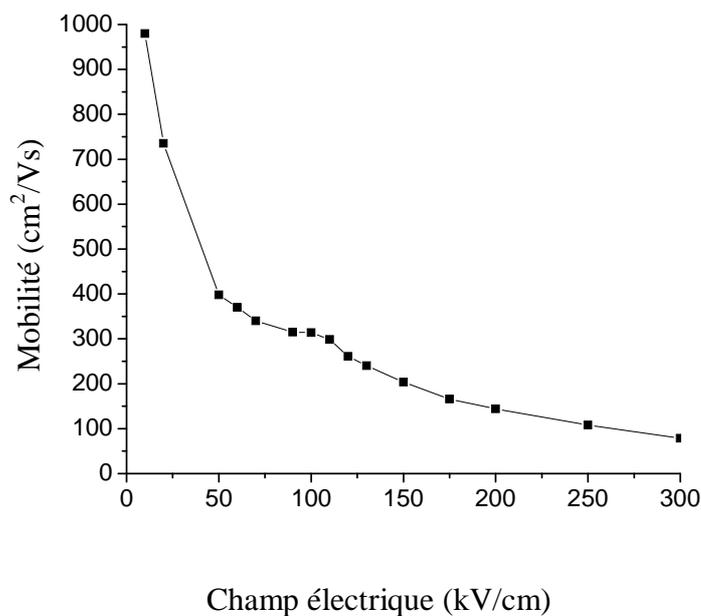


Figure V.10 : Mobilité des électrons en fonction du champ électrique.

V.3.1.3 Mobilité des électrons en fonction de la température

Pour $\beta\text{-GaN}$; la seule valeur expérimentale disponible de la masse effective des électrons, qui est obtenue par mesure de la résonance du spin, est : $m^*=0.15m_0$. Pour $\alpha\text{-GaN}$; plusieurs valeurs sont rapportées dans la littérature. Nous prenons celle donnée par Drechsler et al. et par Barker and Illegems : $m^*=0.20m_0$. Cette petite différence de masse donnerait l'avantage au $\beta\text{-GaN}$, pour la mobilité des électrons.

Cependant ; les deux phases possèdent les mêmes valeurs pour la densité et les constantes diélectriques [58-62-69], à cause de l'indisponibilité de données expérimentales pour β -GaN. En plus ; les potentiels de déformation des phonons acoustiques et des phonons optiques polaires sont les grandeurs les plus déterminantes de la mobilité à faible champ, et elles sont les mêmes pour les deux phases [68]. β -GaN et α -GaN possèdent alors des paramètres de dispersions, qui dominent à faible champ, similaires ; ils ont donc la même mobilité des électrons. Pour $n=10^{17}\text{cm}^{-3}$; nous calculons la mobilité des électrons en fonction de la température. Les résultats sont illustrés par la figure V.11.

Les paramètres pris en considération et exigés pour la simulation de Monte Carlo, affectent plutôt les mécanismes de dispersions aux extrémités du champ faible et du champ fort ; mais ils n'influent pas sur la mobilité des électrons pour le champ électrique considéré.

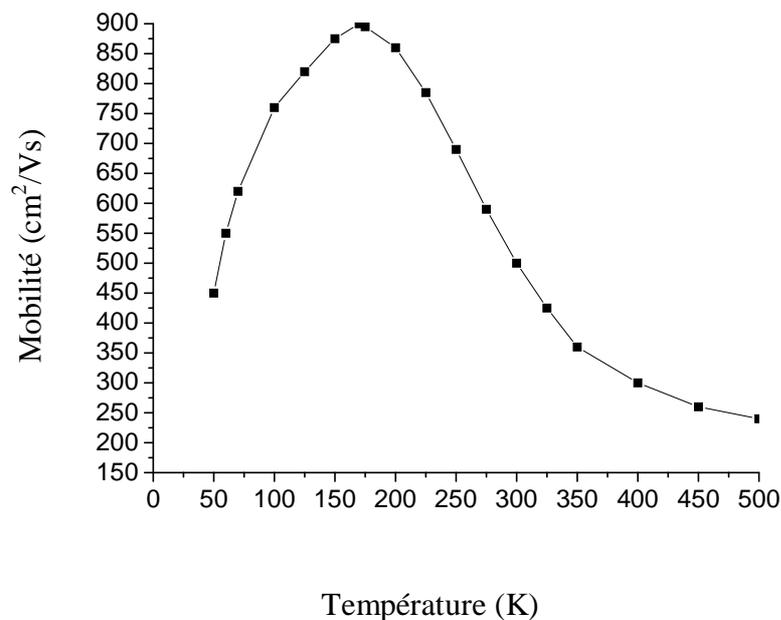


Figure V.11 : Mobilité des électrons en fonction de la température.

- Au dessous de la température 70K ; les impuretés ionisées sont plus proches de la bande de conduction, c'est leur dispersion qui va dominer.
- À partir de $T=70\text{K}$, la dispersion des phonons optiques polaires prend naissance et s'amplifie avec la température. La mobilité augmente jusqu'à un maximum de $900\text{cm}^2/\text{Vs}$ pour une température de 170K. Entre 70 et 200K, les deux dispersions existent simultanément.

- Au dessus de la température 200K, c'est la dispersion des phonons optiques polaires qui domine. La mobilité décroît à $500\text{cm}^2/\text{Vs}$ pour $T=300\text{K}$, et elle se stabilise vers une valeur de $240\text{cm}^2/\text{Vs}$ à haute température.

Jusqu'à $T=300\text{K}$, la courbe serait une tranche de parabole. Après, la mobilité serait proportionnelle à l'inverse du carré de la température.

V.3.1.4 Vitesse des électrons en fonction du champ électrique

Nous calculons la vitesse des électrons en fonction du champ électrique E , à $T=300\text{K}$, pour $n=10^{17}\text{cm}^{-3}$, pour les deux phases du GaN [58-62-70]. Les résultats sont illustrés par la figure V.12.

- Pour les faibles champs électriques ; les dispersions des impuretés ionisées et des phonons acoustiques dominant. La vitesse des porteurs libres croît rapidement avec le champ car ils sont encore majoritaires dans la vallée Γ où leur masse effective est faible. Elle atteint un maximum de $3.25 \times 10^7\text{cm/s}$ pour un champ critique de 110kV/cm , dans le cas du $\beta\text{-GaN}$. Pour $\alpha\text{-GaN}$; le pic est d'environ $3 \times 10^7\text{cm/s}$ pour un champ critique de 170kV/cm . Les écarts entre ces valeurs proviennent des différences de séparation entre la vallée centrale et les vallées satellites. La vitesse dépend aussi des interactions avec les phonons optiques polaires (absorption comme émission) puisqu'à la température ordinaire, l'énergie thermique moyenne des électrons dépasse $\hbar\omega_0$.

- A partir du champ critique ; les électrons ont une grande énergie et donc ils s'échauffent : c'est le mécanisme de dispersion des phonons optiques polaires qui commence à dominer. Quand le champ électrique dépasse la valeur critique (appelée aussi le champ de seuil), l'énergie atteint $\Delta E_{\Gamma X}$ ($\Delta E_{\Gamma L}$) et une partie des électrons sont transférés dans les vallées supérieures à la bande de conduction Γ . Dans ces vallées ; la masse effective des électrons est plus grande que dans la vallée Γ , et leur nombre y augmente. Les chocs qu'ils subissent avec les phonons du bord de la zone de Brillouin (interactions intervallées) sont plus nombreux et causent une dispersion quasi isotrope de la vitesse des électrons ; leur vitesse parallèle au champ, se voit alors diminuer.

Les vitesses de saturation sont de l'ordre de $2.43 \times 10^7\text{cm/s}$ pour $\beta\text{-GaN}$, et $2 \times 10^7\text{cm/s}$ pour $\alpha\text{-GaN}$.

Nous remarquons que $\beta\text{-GaN}$ montre une vitesse d'électrons plus grande, sauf pour les températures comprises entre 150 et 230K, où elle est en faveur de $\alpha\text{-GaN}$. Dans cette gamme de températures ; pour $\alpha\text{-GaN}$, les vallées satellites commencent déjà à se saturer, ce qui limite

le pouvoir aux électrons de se mouvoir. Par contre ; pour h-GaN, les porteurs de charges commencent à peine à être transférés dans les vallées supérieures, et donc leur vitesse est plus grande.

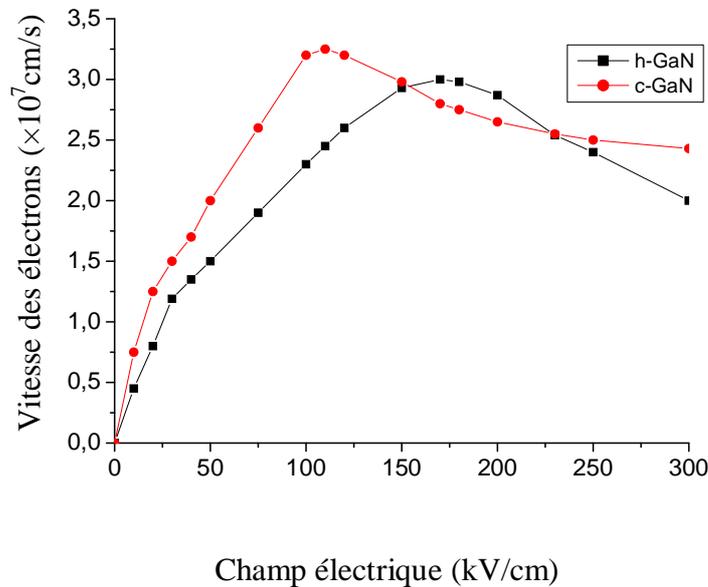


Figure V.12 : Vitesse des électrons en fonction du champ électrique, à 300K.

Dans notre étude ; nous obtenons dans le cas du c-GaN, une vitesse maximale de 3.25×10^7 cm/s pour un champ de 110kV/cm, et une vitesse de saturation de 2.43×10^7 cm/s.

Le même calcul a été fait en 1995, par Brennan qui a utilisé un modèle de Monte Carlo basé sur une description complète de la structure de bande. Il a obtenu un pic de vitesse égal à 2.5×10^7 cm/s pour un champ de seuil de 110kV/cm, et une vitesse de saturation de 1.7×10^7 cm/s, à 500kV/cm.

A l'université de Lille, ils ont utilisé le modèle de type trois vallées isotropes et non paraboliques ; ils ont obtenu un pic de vitesse de 2.9×10^7 cm/s pour un champ critique de 125kV/cm, et la même vitesse de saturation.

- L'écart entre nos résultats et ceux de l'université de Lille, est dû à la différence des paramètres utilisés et au nombre de particules étudiées. Ils ont simulé 10 000 particules, avec un ensemble Monte Carlo.
- L'écart de performances entre nos résultats et ceux de Brennan, est lié à la représentation de la structure de bande considérée. Tout d'abord, le modèle simplifié ne tient pas compte du

caractère non isotrope de la zone de Brillouin. D'autre part ; l'élévation de la masse avec l'énergie selon la relation $m^* = m_0 \times (1 + \alpha \epsilon)$, n'est pas exactement celle décrite par le modèle complet dans les vallées supérieures.

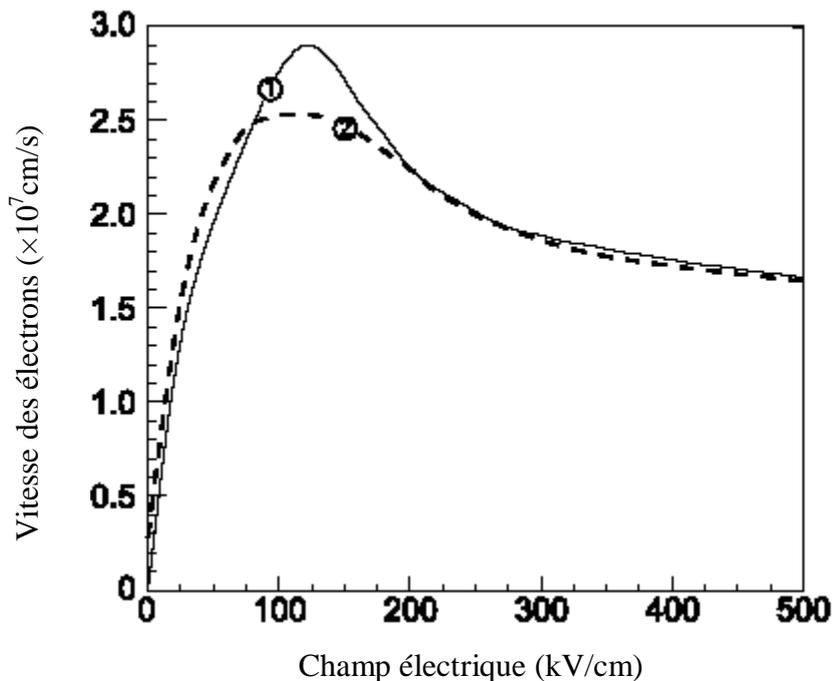


Figure V.13 : Variation de la vitesse de dérive en fonction du champ électrique par :

1- L'université de Lille [68]

2- Brennan [62].

V.3.1.5 Vitesse de dérive en fonction du champ électrique, pour différentes concentrations [58-62-70]

Pour une température de 300K ; nous calculons la vitesse des électrons en fonction du champ électrique E , pour trois concentrations d'électrons ($n=10^{16}$, 10^{17} et 10^{18} cm⁻³). Les résultats sont illustrés par la figure V.14.

L'allure de la courbe reste pratiquement la même pour toutes les concentrations ; mais il y a une diminution du pic de la vitesse et une légère augmentation du champ de seuil pour les fortes concentrations.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les possibilités de collisions entre les électrons sont accrues par l'augmentation du dopage, ce qui va diminuer leur vitesse.

L'effet du dopage se fait ressentir à faibles champs ; mais quand le champ est très fort, les courbes ont tendance à se rejoindre. En effet ; quand le champ électrique atteint des valeurs très grandes, les porteurs s'échauffent énormément et subissent de moins en moins l'influence des centres ionisés.

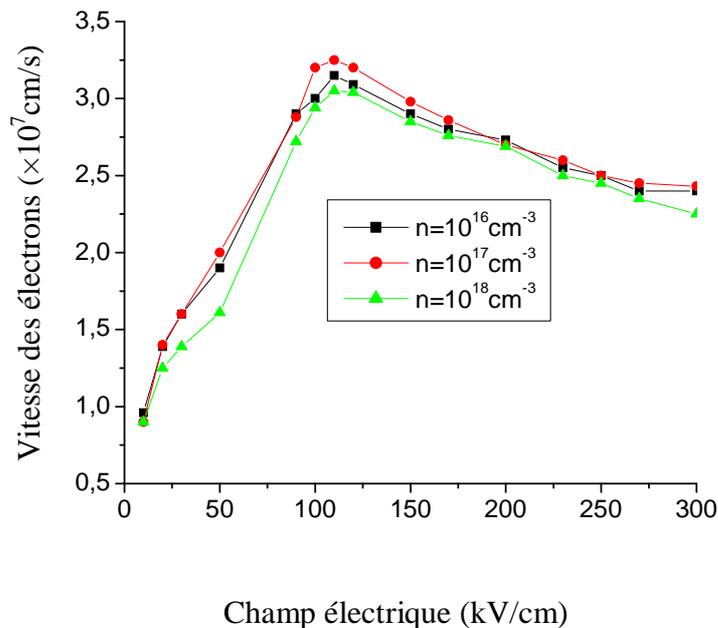


Figure V.14 : Evolution de la vitesse en fonction du champ électrique pour plusieurs concentrations d'électrons.

- Pour les faibles champs ; les dispersions des impuretés ionisées et des phonons acoustiques dominent. Les porteurs libres sont encore majoritaires dans la vallée Γ où leur masse effective est faible. Leur vitesse croît rapidement avec le champ ; elle atteint un maximum de $3.15 \times 10^7 \text{ cm/s}$ pour $n=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $3.25 \times 10^7 \text{ cm/s}$ pour $n=10^{17} \text{ cm}^{-3}$, pour un même champ critique de 110 kV/cm . Pour $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$; le pic, de $3.09 \times 10^7 \text{ cm/s}$, est légèrement décalé vers les champs élevés.
- À partir du champ critique ; les électrons occupent de plus en plus les vallées supérieures où ils acquièrent une grande énergie et ils deviennent plus lourds. Ils s'échauffent et la possibilité de collisions entre eux augmente, ce qui les ralentit. La vitesse commence alors à diminuer, mais lentement : c'est le mécanisme de dispersion des phonons optiques polaires qui domine. Pour les deux premières concentrations, la vitesse saturation est de l'ordre de $2.43 \times 10^7 \text{ cm/s}$.

Pour $n=10^{18}\text{cm}^{-3}$, elle est de $2.25\times 10^7\text{cm/s}$.

Généralement ; un plus grand dopage entraîne une plus grande probabilité de collision entre les électrons, et donc une plus faible vitesse avec un léger décalage du maximum vers les champs élevés.

V.3.1.6 Vitesse de dérive, en fonction du champ électrique, pour différentes températures [58-62-70]

Pour un dopage non intentionnel de 10^{17}cm^{-3} ; nous calculons la vitesse de dérive des électrons en fonction du champ électrique, avec la température comme paramètre. Nous prenons $T=77, 300, 500$ et 1000K . Les résultats sont illustrés par la figure V.15.

Pour toutes les températures ; la vitesse garde pratiquement la même allure. Au début ; elle croît avec une grande pente jusqu'au champ critique, puis elle commence à diminuer lentement pour tendre vers la vitesse de saturation.

La plus grande vitesse est obtenue pour $T=77\text{K}$ qui est la température d'ébullition de l'azote, le maximum est alors de $3.43\times 10^7\text{cm/s}$ pour un champ critique de 110kV/cm . Pour le même champ critique ; nous obtenons des pics toujours prononcés, de $3.25\times 10^7\text{cm/s}$ pour $T=300\text{K}$ et de $3\times 10^7\text{cm/s}$ pour $T=500\text{K}$.

L'augmentation de la température apporte un gain plus important en énergie cinétique aux électrons, qui vont se mouvoir plus et entrer en collisions avec les atomes avoisinants en leur transférant les énergies acquises. Les atomes subissent alors un plus grand effet de l'agitation thermique, ce qui augmente les possibilités de chocs entre les électrons. Le maximum de la vitesse diminue alors en se déplaçant légèrement vers les champs élevés.

Pour $T=1000\text{K}$; la vitesse admet un maximum de $2.25\times 10^7\text{cm/s}$ pour un champ critique de 125kV/cm . A partir de ce champ ; l'énergie acquise par les électrons, dans les vallées supérieures, est très importante. La vitesse variera peu avec les champs supérieurs, d'où l'on a une diminution moins importante que pour les autres températures.

Pour des températures allant jusqu'à 500K , la bosse dans les caractéristiques vitesse-champ est attribuée à la dispersion des impuretés. A températures plus élevées, la bosse disparaît, due à la dominance de la dispersion des phonons optiques polaires et à une réduction dans la dispersion des impuretés. Les vitesses de saturation sont $2.8, 2.43, 1.92$ et $1.82\times 10^7\text{cm/s}$, respectivement pour $T=77, 300, 500$ et 1000K .

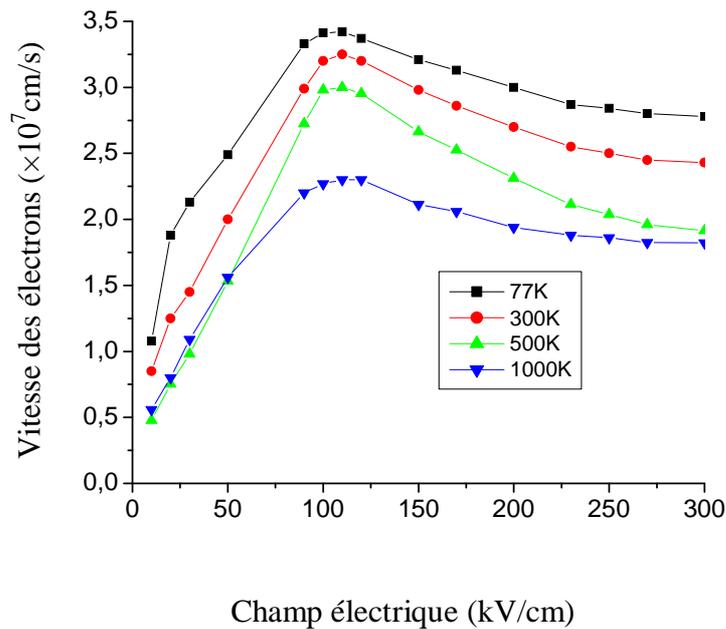


Figure V.15 : Vitesse de dérive des électrons en fonction du champ, pour différentes températures.

- Sous condition faible champ :

A basses températures ; les électrons ont une faible énergie, les dispersions des impuretés ionisées et des phonons acoustiques, présentes, sont alors étouffées ; d'où une amélioration dans la mobilité et la vitesse des électrons.

Ces dispersions, en même temps que le pic de la vitesse, commencent à s'estomper quand la température devient importante ; et la population des phonons optiques polaires croît. L'absorption de ces derniers par les électrons devient de plus en plus probable, pour être dominante aux températures élevées.

- Sous condition fort champ :

Les électrons ont déjà une grande énergie à basse température ; les dispersions des phonons optiques polaires, des phonons acoustiques, des phonons intervalles équivalents et non équivalents sont plus probables.

Pour les températures inférieures à 150K, la dispersion des phonons optiques polaires est le mécanisme dominant. La dispersion des phonons intervalles non équivalents, due à la dispersion des électrons de la vallée centrale (Γ) vers les vallées supérieures (X et L) (ou bien L et M-L) et vice-versa, prend naissance à partir de 100K et devient dominante vers 250K.

A partir de 450K, ces quatre processus de dispersions ont des probabilités comparables. Pour tous ces mécanismes de dispersions, le réseau dépend faiblement de la température ; l'écart entre les vitesses de saturation diminue avec l'augmentation du champ.

V.3.2 Calcul du transport en régime non stationnaire

V.3.2.1 Phénomène de survitesse

A l'équilibre thermique, l'énergie des électrons est $3/2 K_B T$; ils ont un mouvement aléatoire, et la somme de leurs vitesses est nulle. Mais l'application d'un champ électrique rend la vitesse non nulle.

Le phénomène de survitesse est caractérisé par deux facteurs qui dépendent de l'énergie de l'électron :

1. Le temps de relaxation du moment τ_m qui représente la rapidité avec laquelle l'orientation du vecteur vitesse des électrons se relaxe.
2. Le temps de relaxation de l'énergie des électrons τ_e .

Les interactions subies par les électrons sont isotropes, et possèdent un effet plus important sur l'orientation de leur vecteur vitesse que sur leur énergie.

Les relaxations du moment et de l'énergie sont données par les équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(m^* \vec{v})}{dt} = e \vec{E} - \frac{m^* \vec{v}}{\tau_m} \\ \frac{d(\varepsilon)}{dt} = e \vec{v} \cdot \vec{E} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{th}}{\tau_m} \end{array} \right. \quad (V.27)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(m^* \vec{v})}{dt} = e \vec{E} - \frac{m^* \vec{v}}{\tau_m} \\ \frac{d(\varepsilon)}{dt} = e \vec{v} \cdot \vec{E} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{th}}{\tau_m} \end{array} \right. \quad (V.28)$$

Où e est la charge de l'électron, \vec{v} est sa vitesse, ε est son énergie, m^* est sa masse effective, et \vec{E} est le champ électrique appliqué.

A $t=0$, on applique un échelon de champ électrique supérieur au champ critique :

1. Pour $t \ll \tau_m$: l'énergie des porteurs augmente un peu et devient voisine de l'énergie thermique. La mobilité croît et égale celle des porteurs dans la bande de conduction : $\mu(\varepsilon) = \mu(\varepsilon_{th})$. La vitesse a donc pour valeur : $\vec{v} = \mu(\varepsilon_{th}) \times \vec{E}$.

La mobilité est plus importante pour les faibles champs électriques : $\mu(\varepsilon) > \mu(\varepsilon_{th})$.

Elle est moins importante pour les valeurs élevées du champ électrique, mais elle diminue peu quand ce champ augmente, et cela donne une accélération effective des électrons dans le champ : un phénomène de survitesse a lieu donc dans ce régime dit transitoire.

2. Pour $t \geq \tau_m$: on est dans le régime balistique qui représente la courte période avant toute collision.
3. Pour $t \gg \tau_m$: la première équation (V.27) devient stationnaire :

$$\vec{v} = \left(\frac{e \tau_m (\varepsilon)}{m^* (\varepsilon)} \right) \vec{E} = \mu \vec{E} \quad (\text{V.29})$$

Dans ce cas ; l'énergie des porteurs devient de plus en plus grande et lorsqu'elle atteint l'énergie de transfert vers les autres vallées latérales, la mobilité va décroître.

Le régime devient alors stationnaire.

Après avoir subi plusieurs interactions ; les électrons atteignent le régime stationnaire, et la distance qu'ils auront parcourue est plus grande que le libre parcours moyen. Pour cela, il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans le régime transitoire, par rapport au temps et à la position.

Dans ce régime ; la vitesse atteint des valeurs très grandes pour des temps inférieurs au picoseconde, et pour des distances inférieures au dixième du micromètre.

V.3.2.2 Vitesse en fonction du temps

Actuellement, GaN est très utilisé dans la fabrication des transistors à effet de champ, fonctionnant à haute température, haute puissance et haute fréquence. Les champs électriques y varient très brutalement et des effets non stationnaires pourraient se produire. Il est donc indispensable d'étudier le comportement du matériau dans le régime transitoire. Après un temps de dérive de 1ps dans un champ électrique de 10kV/cm, nous appliquons des échelons de champ électrique de valeurs 100, 150, 200 et 400kV/cm, pour les deux phases. Les variations temporelles de la vitesse sont illustrées par les figures V.16 et V.17.

Tant que le champ électrique appliqué est inférieur au champ critique (de seuil) qui est égal à 110kV/cm pour β -GaN et 170kV/cm pour α -GaN), l'effet de survitesse ne se produit pas. Ce dernier commence à se manifester pour des champs plus grands.

Pour un champ électrique de l'ordre de 150kV/cm pour c-GaN, et jusqu'à 200 kV/cm pour h-GaN ; les vitesses commencent à présenter un pic franc.

En effet ; les électrons dans la vallée Γ , où ils ont une masse effective faible et une mobilité élevée, acquièrent un gain énorme en énergie, ce qui leur permet une grande accélération pour atteindre la vitesse maximale.

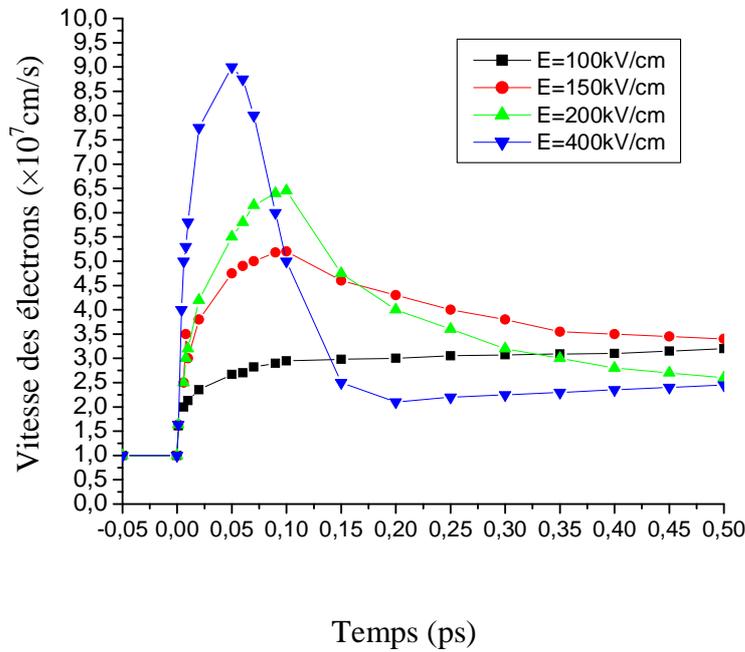


Figure V.16 : Vitesse transitoire en fonction du temps dans c-GaN, pour différentes valeurs du champ électrique.

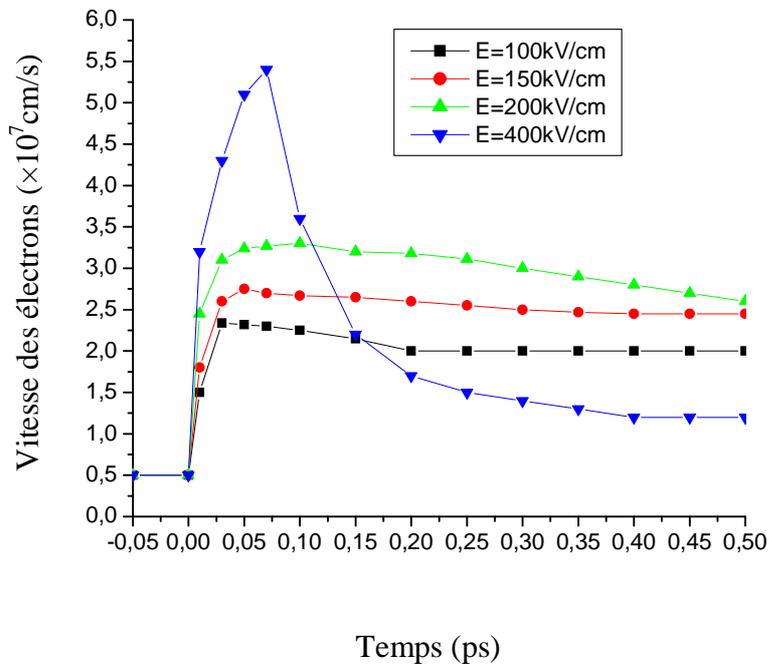


Figure V.17 : Vitesse transitoire en fonction du temps dans h-GaN, pour différentes valeurs du champ électrique.

- 1/ $E=100\text{kV/cm}$** : Pour c-GaN ; la vitesse atteint $3 \times 10^7 \text{cm/s}$ à 0.1ps et se stabilise à $3.2 \times 10^7 \text{cm/s}$ à partir de 0.5ps. Dans le cas du h-GaN ; la vitesse montre une légère bosse à 0.03ps (soit $2.34 \times 10^7 \text{cm/s}$) et se stabilise à $2 \times 10^7 \text{cm/s}$ à partir de 0.2ps.
- 2/ $E=150\text{kV/cm}$** : Dans le cas du β -GaN ; la vitesse admet un pic assez prononcé de $5.2 \times 10^7 \text{cm/s}$ pour un temps égal à 0.1ps, puis elle tend vers $3.4 \times 10^7 \text{cm/s}$. Pour α -GaN ; elle est de $2.75 \times 10^7 \text{cm/s}$ à 0.05ps, et se stabilise à $2.45 \times 10^7 \text{cm/s}$.
- 3/ $E=200\text{kV/cm}$** : La vitesse atteint $6.45 \times 10^7 \text{cm/s}$ pour β -GaN et $3.3 \times 10^7 \text{cm/s}$ pour α -GaN, à $t=0.1\text{ps}$ pour les deux phases. Elle se stabilise à $2.6 \times 10^7 \text{cm/s}$. Le pic est nettement plus prononcé pour β -GaN.
- 4/ $E=400\text{kV/cm}$** : Le pic est égal à $9 \times 10^7 \text{cm/s}$ pour $t=0.05\text{ps}$ dans β -GaN. Après, la vitesse chute jusqu'à $2.1 \times 10^7 \text{cm/s}$ à 0.2ps pour se stabiliser à $2.45 \times 10^7 \text{cm/s}$. Pour α -GaN, le pic est de $5.4 \times 10^7 \text{cm/s}$, à $t=0.07\text{ps}$.
- Quand l'énergie des électrons atteint l'énergie de transfert vers les autres vallées, leur masse augmente, leur mobilité va diminuer et ils seront bloqués par les autres porteurs existants déjà dans ces vallées. Leur vitesse va alors diminuer dans un temps très court, avec la même allure, pour tendre vers sa valeur stationnaire.
 - Les pics, et les fronts de montée et de descente sont plus prononcés quand le champ augmente. Pour un même champ, ils le sont plus pour β -GaN.
 - Notons aussi que le temps de réponse vient en faveur de β -GaN pour un champ électrique donné, et il est d'autant mieux que le champ est élevé.

V.3.2.3 Vitesse en fonction de la distance

Nous calculons la variation de la vitesse en fonction de la distance parcourue par le porteur, dans le cas du β -GaN seulement, pour plusieurs champs électriques. Les résultats sont illustrés par la figure V.18.

1/ $E=30\text{kV/cm}$: Très rapidement, la vitesse atteint une valeur stationnaire de l'ordre de $2.14 \times 10^7 \text{cm/s}$.

2/ $E=120\text{kV/cm}$: La vitesse monte légèrement en amplitude pour atteindre $4.12 \times 10^7 \text{cm/s}$ à $0.05\mu\text{m}$, et elle se stabilise vers $3.75 \times 10^7 \text{cm/s}$.

3/ $E=200\text{kV/cm}$: Prononcé, le pic est de $5.92 \times 10^7 \text{cm/s}$ à une distance de $0.025\mu\text{m}$ (25nm).

La vitesse de saturation est égale à $2.97 \times 10^7 \text{cm/s}$, à partir de $0.4\mu\text{m}$.

4/ $E=600\text{kV/cm}$: Le pic est très prononcé, égal à $11 \times 10^7 \text{cm/s}$ pour la même distance ($0.025\mu\text{m}$). A partir de $0.35\mu\text{m}$, la vitesse atteint sa saturation de $2 \times 10^7 \text{cm/s}$.

- Le phénomène de survitesse apparaît pour des champs supérieurs au champ critique et devient de plus en plus prononcé avec l'augmentation du champ électrique appliqué.
- Une fois le pic de surtension dépassé, les temps de montée et de descente de la vitesse sont d'autant plus rapides que l'échelon de champ est plus grand.

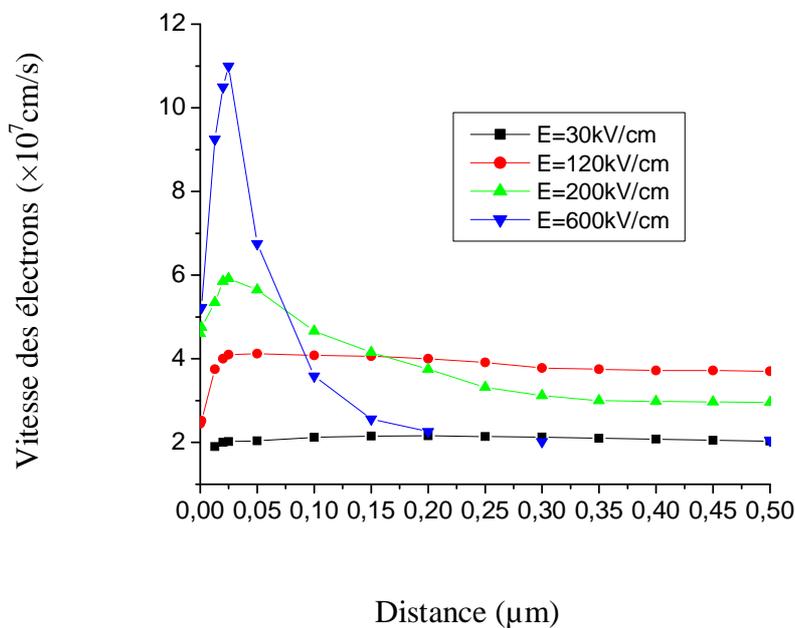


Figure V.18 : Vitesse des électrons en fonction de la distance, dans le régime transitoire.

V.4 Conclusion

Les mécanismes de dispersion considérés, incluent les dispersions des phonons acoustiques, des phonons optiques, intervallées, des impuretés ionisées et piézoélectriques, dans une bande isotrope et non parabolique.

- Sous condition faible champ : la dispersion est dominée par l'absorption des phonons acoustiques, des impuretés ionisées, et des phonons optiques polaires, qui sont tous étouffés

aux plus basses températures, menant à une amélioration dans la mobilité. L'importance des dispersions des impuretés ionisées et des phonons acoustiques, diminue avec la température, alors que la dispersion des phonons optiques polaires devient le mécanisme de dispersion dominant au dessus de 200K. Pour des températures allant jusqu'à 300K, la bosse dans les caractéristiques vitesse-champ est due à la dispersion des impuretés. L'augmentation de la température fait croître la population des phonons ; l'absorption d'un phonon optique polaire par un électron, à faible champ, devient alors très probable. Par conséquent ; la dispersion des phonons optiques polaires domine à température élevée, avec une réduction dans la dispersion des impuretés et une disparition de la bosse du pic.

- Sous condition fort champ : les électrons ont déjà une plus grande énergie à basse température. Les dispersions des phonons optiques polaires, des phonons acoustiques, des phonons intervalles équivalents et des phonons intervalles non équivalents deviennent plus probables. Pour les températures inférieures à 150K, la dispersion des phonons optiques polaires est le mécanisme dominant. La dispersion des phonons intervalles non équivalents, due à la dispersion des électrons de la vallée centrale (Γ) vers les vallées supérieures et vice-versa, commence à partir de 100K et devient le mécanisme dominant autour de 250K. A partir de 450K, ces quatre processus de dispersions ont des probabilités comparables.

Le transport à champ élevé est dominé par les dispersions des phonons optiques polaires et intervalles qui ont une faible dépendance du réseau sur la température.

Pour valider nos résultats, nous les comparons avec ceux des références : [62] où ils considèrent une description complète de la structure de bande, [67] et [68] où ils utilisent le modèle de trois vallées isotropes et non paraboliques, et [70] où ils utilisent un ensemble Monte Carlo avec bandes non paraboliques. Notons que nous n'avons pas utilisé les mêmes paramètres.

- Nos résultats sur l'énergie (figure V.8) concordent bien avec ceux de la référence [62] et moins bien avec ceux de la référence [68], ce serait dû à la différence des nombres de particules simulées.
- Pour $T=300\text{K}$ et $n=10^{17}\text{cm}^{-3}$ (figure V.12) : nous obtenons, pour $\beta\text{-GaN}$, une vitesse maximale égale à $3.25 \times 10^7 \text{cm/s}$ pour un champ critique de 110kV/cm et une vitesse de saturation égale à $2.43 \times 10^7 \text{cm/s}$. A la référence [68], ils obtiennent la même vitesse de saturation et un pic de $2.9 \times 10^7 \text{cm/s}$ pour un champ critique de 125kV/cm . Dans les références [70] et [62], ils obtiennent un maximum de $2.5 \times 10^7 \text{cm/s}$ pour champ critique de 110kV/cm et

une vitesse de saturation de 1.7×10^7 cm/s. A notre avis ; l'écart résulte à la fois du nombre de particules simulées et du modèle de description des bandes.

- Enfin, nous comparons nos résultats de la vitesse en fonction du champ, pour $T=300\text{K}$ et $n=10^{16}\text{cm}^{-3}$ (figure V.14), avec ceux de la référence [67]. Pour le même champ critique de 110kV/cm ; nous obtenons une vitesse maximale de 3.15×10^7 cm/s, la leur est de l'ordre de 2.9×10^7 cm/s. Les vitesses de saturation sont respectivement 2.25×10^7 cm/s et 2×10^7 cm/s. L'écart serait dû au nombre de particules.
- Dans le régime permanent : pour $T=300\text{K}$ et $n=10^{17}\text{cm}^{-3}$; la meilleure vitesse en fonction du champ est obtenue pour β -GaN.
- Dans le régime non stationnaire : nos résultats concordent bien avec ceux des références susdites.
- Entre les deux formes cristallines ; nous pouvons dire que GaN de type zinc blende est plus intéressant car il présente des vitesses de pic et stationnaire plus importantes, et des caractéristiques de transport non stationnaire plus attrayantes. A l'heure actuelle, il fait l'objet de plusieurs investigations à cause des avantages et des propriétés qu'il possède.
- Nous pouvons résumer le transport électrique, d'une manière générale, en quatre points :
 1. L'énergie cinétique des électrons est proportionnelle à l'énergie des phonons optiques.
 2. La vitesse de saturation augmente avec le gap quand on monte dans le tableau périodique.
 3. La mobilité des électrons diminue quand on monte dans la classification périodique. Elle est inversement proportionnelle à m_e qui est elle-même inversement proportionnelle à la courbure de bande.
 4. La courbure de bande est liée à l'énergie du gap ; c'est le couplage interatomique : Quand E_g augmente, la courbure de bande et la masse effective de l'électron augmentent et leur mobilité diminue.

GaN est un candidat très prometteur pour la microélectronique si l'on considère l'estimation de ses performances en terme de transport électronique par rapport aux matériaux classiques. Il concurrence GaAs dans le domaine des MESFET en électronique de puissance.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

- Pour GaN hexagonal, un certain nombre de travaux expérimentaux ont permis d'avancer considérablement dans son étude et son élaboration. Cependant, ses propriétés fondamentales restent moins bien maîtrisées que celles des composés III-V classiques.
- Pour GaN cubique ; l'obtention de cristaux de bonne qualité, est très récente. Peu de données expérimentales relatives à la physique du matériau sont disponibles à l'heure actuelle, il a été étudié surtout en théorie.

1/ En électronique : GaN est un candidat très prometteur pour la microélectronique si l'on considère l'estimation de ses performances en terme de transport électronique par rapport aux matériaux classiques, bien qu'il ait un fort dopage non intentionnel de type n. Parmi ses propriétés :

- Il a un grand gap direct.
- Il possède de très bonnes propriétés physico-chimiques.
- Il possède une grande stabilité chimique aux températures élevées.
- Il admet une conductivité thermique égale à celle du Si, trois fois plus grande que celle du GaAs et trois fois plus petite que celle du SiC.
- Il admet un champ électrique de claquage de l'ordre de 5MV/cm.
- Il admet une grande mobilité des porteurs libres, pouvant atteindre $1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- Il possède de grandes vitesses de dérive et de saturation.

GaN concurrence GaAs dans le domaine des MESFET en électronique de puissance et en haute fréquence. Les transistors à effet de champ à hétérojonction GaN/AlGaIn utilisent aujourd'hui les effets de polarisation qui jouent un rôle primordial sur la densité du gaz bidimensionnel d'électrons présent dans le canal de ces transistors. Leurs performances, en progrès constant, sont d'ores et déjà exceptionnelles (fréquence de coupure supérieure à 100GHz et puissance approchant les 10W par mm de grille à 10GHz). Aussi espère-t-on à terme, utiliser ces dispositifs pour remplacer certains tubes électroniques.

La théorie prédit des champs électriques de 10 MV/cm et 15 MV/cm, respectivement dans les systèmes GaN/AlN et InN/GaN.

Entre les deux formes cristallines, GaN de type zinc blende est plus intéressant car il présente des vitesses de pic et stationnaire plus importantes, et des caractéristiques de transport non stationnaire plus attrayantes.

Parmi leurs applications militaires et civiles, nous pouvons citer :

- Radars :

 - Surveillance au sol (1GHz-4GHz).

 - Conduite de tir (12GHz-20GHz) : HEMT.

- Contre mesure (2-18GHz) : HEMT.

 - Les contre mesures fonctionnent en large bande (2-18GHz) pour protéger l'avion de tous les types de radars.

- Transistors de puissance et transistors hyperfréquence pour les communications par satellites.

 - Il y'a deux familles de composants électroniques de puissance :

 - Transistors bipolaires à hétérojonction

 - Transistors à effet de champ

 - Il existe aussi des MESFET avec une fréquence de coupure de 100GHz à base de α -GaN ; et une fréquence de coupure allant de 135GHz jusqu'à 180GHz (HEMT) à base de β -GaN.

2/ En optique : Son large gap direct lui permet d'émettre dans le bleu, le violet et l'ultraviolet.

Les deux particularités du GaN sont les larges bandes de luminescence : la YL dans GaN-n et la BL dans GaN-p dopé Mg.

Des calculs théoriques sur les paramètres optiques de β -GaN, ont montré qu'il possède plusieurs avantages sur α -GaN, pour la fabrication de dispositifs optiques ; entre autres :

1. Sachant que la longueur d'onde correspondant à la couleur bleue, est située entre 430 et 450nm ; il suffit d'incorporer 20% d'indium dans β -GaN (annexe A), alors que α -GaN exige au moins 25% d'indium : un pourcentage qui risque de dégrader la qualité de l'alliage considéré très distordu par le fait de la grande différence dans les constantes de mailles entre InN et GaN (de 10 à 11%).
2. β -GaN admet une structure symétrique, et donc il est plus facile à cliver pour réaliser des cavités lasers.

Les émetteurs optoélectroniques à base de h-GaN et ses alliages ont déjà atteint le stade de commercialisation.

La réalisation de LED bleues puis vertes de haute brillance à base de GaN, a déjà permis de réaliser des écrans couleur et des feux tricolores entièrement à base de LED. Des sources blanches ont également été réalisées, ayant des performances supérieures à celles des lampes à incandescences : elles consomment beaucoup moins d'énergie que les lampes conventionnellement utilisées, et possèdent une durée de vie nettement supérieure.

Depuis l'avènement des LED haute luminosité encore appelées "HB-LED" (High Brightness LED), les sources lumineuses à semi-conducteurs ont été implantées dans de nombreux dispositifs, et dans divers domaines :

- Signalisation : Feux de signalisations tricolores (réalisés).
 - Signalisations ferroviaires (en cours de réalisation).
 - Signalisations à l'aéroport (à l'étude).
 - Signalisations routières (à l'étude).
- Automobile / Transport : Eclairage intérieur (réalisé par Mercedes).
 - Feux de stop, clignotants, feux de position (réalisé par Mercedes).
 - Feux de croisements, feux de route (à l'étude).
- Affichage : Ecrans géants (réalisé).
 - Rétro-éclairage d'afficheurs LCD (réalisé).
- Eclairage : Les éclairages intérieur et extérieur sont à l'étude.

Parmi les avantages que présentent les LED, nous pouvons citer :

- La consommation : Les systèmes à LED consomment environ un dixième de l'énergie de leurs homologues à incandescence.
 - La durée de vie : Les LED peuvent fonctionner 100000 heures (voire plus), soit plus de 10 ans en fonctionnement continu.
 - La vitesse d'allumage : Le temps de réaction est de l'ordre d'un quart de seconde.
 - La sécurité : Les LED visibles n'émettent pas d'ultraviolet ou d'infrarouge.
- Pour les diodes laser, des enjeux économiques et scientifiques sont importants. Mais le dopage des alliages nitrures à forte teneur en aluminium, indispensables pour l'UV lointain, demeure encore un problème complexe. De plus, ces alliages étant très résistifs, il est très difficile d'obtenir des contacts ohmiques de bonne qualité.
- La réalisation de LD bleues, violettes ou encore UV n'est pas encore généralisée. Seule la firme Nichia commercialise des LD bleues de moyenne puissance à base de GaN. Elle s'est associée en décembre 2002 avec Sony, afin de développer des LD haute puissance émettant à 405nm, en vue de leur utilisation dans le stockage de données sur disques optiques de haute capacité. D'autres firmes comme Cree, Toyoda Gosei ou encore Sanyo, en projettent la production aussi.

Plus récemment, neuf grandes sociétés ont établi les spécifications de la prochaine génération de disques optiques appelée "Blue ray Disc", basée sur l'utilisation d'une diode laser bleue violette. L'utilisation de ce composant permettra d'accroître la capacité de stockage jusqu'à 27Go pour un disque simple face de type DVD. Les sociétés impliquées sont : Hitachi, LG, Matsushita, Pioneer, Philips, Samsung, Sharp, Sony et Thomson.

Matsushita et Hitachi développent un disque optique d'une capacité totale de 100Go en double face, en utilisant un laser possédant une longueur d'onde de 410nm et une puissance de 30mW. Le disque peut enregistrer et lire des données à un taux de transfert de 33Mbits/s, soit environ trois fois plus qu'un DVD "traditionnel". Ce disque de 120mm de diamètre est un disque à changement de phase avec deux couches d'enregistrement par face, avec une capacité de 25Go par couche.

Un autre groupe, composé de Sharp, TDK et AIST (du Japon), a présenté un concept similaire avec un média d'une capacité de 125Go. Ce groupe espère même pouvoir atteindre 200Go par disque, en optimisant encore davantage la couche enregistrable et la vitesse de rotation du disque.

Les applications du laser semi-conducteur UV concernent les domaines de l'environnement, du médical, du biomédical, etc.....

De façon générale ; par rapport à des lampes UV (telles que les lampes à décharge, ou à arc, lampes à xénon, lampes à mercure, lampes à deutérium), les lasers UV permettent de localiser parfaitement le point d'impact de la lumière et d'augmenter la sensibilité de détection pour travailler sur de très petites quantités de matière.

a. Applications à l'environnement : Dans ce domaine d'applications, les photons énergétiques de l'UV peuvent être utilisés à diverses fins : granulométrie de particules de petites dimensions (inférieure à 300nm), détection de polluants gazeux ou des dérivés benzéniques qui tous possèdent des bandes d'absorption dans l'UV, détection par fluorescence pour l'analyse de traces de matériaux (tels Hg, Bi, U, etc....) et des hydrocarbures dans l'eau ou les sols.

L'UV peut être également utilisé pour la chromatographie en phase liquide pour une détection très sensible de polluants en milieu aqueux. En particulier, il devrait être possible de mesurer les teneurs d'ozone dans l'eau, ou d'agents blanchissants pour le papier (tels que ClO₂).

Enfin, l'ionisation en spectrométrie de masse pourrait aussi utiliser des lasers de ce type ; en effet, l'interaction d'un photon avec un atome ou une molécule peut induire une ionisation si

l'énergie du photon est suffisante.

b. Applications médicales : Elles concernent la dermatologie (laser "pigmentaires"), l'ophtalmologie (pour la photo ablation ou la kératectomie photo réfractive pour le traitement de la myopie et de l'astigmatisme), et éventuellement le dentaire pour la polymérisation de résines. Les lasers UV pourraient être également utilisés dans la thérapie photo dynamique qui se développe pour le traitement des affections cancéreuses. D'autre part ; si un dispositif à balayage est développé, il sera possible d'illuminer une zone étendue et à priori contrôlable sans avoir à défocaliser le spot laser, c'est à dire tout en gardant ponctuellement l'intensité du faisceau laser, ce qui peut ouvrir la voie à de multiples applications en dermatologie et en ophtalmologie.

c. Applications biomédicales : Pour le diagnostic biomédical, la détection par fluorescence UV de cellules malades est envisagée pour éviter des prélèvements tels les biopsies. La fluorescence et/ou l'absorption UV induites par laser pourraient également s'appliquer au marquage fluorescent en biologie (ADN) ou à la mesure temporelle de décroissance de fluorescence.

d. Applications au marquage et à l'écriture : Compte tenu du mode d'excitation pour un tel laser, la puissance du faisceau laser ne devrait pas dépasser 10 à 100mW, ce qui exclut les applications où une forte excitation lumineuse est recherchée telles que la découpe laser ou certaines applications chirurgicales (pour lesquelles, d'ailleurs, c'est surtout l'infrarouge qui est utilisé - laser Nd : YAG). Par ailleurs, le remplacement des lasers HeCd par un laser UV compact et à bas coût pourrait également ouvrir un marché dans le domaine des procédés de photo polymérisation et de prototypage rapide.

Les applications de stockage optique de l'information (CD-ROM, DVD,...) ne sont pas visées dans un premier temps car le coût de commercialisation reste à priori élevé. Par contre, le laser UV pourrait avoir des applications en microélectronique, pour l'écriture directe sur film.

3/ En détection : Le soleil produit une grande quantité d'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 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 le guidage de missiles.

Les photodétecteurs disponibles actuellement sont à base de films minces de diamant ($E_g = 5.4\text{eV}$ - 230nm), ou encore à base de SiC ($E_g = 2.9\text{eV}$ - 430nm). Cependant, ils nécessitent l'usage de filtres et ne présentent pas une bonne sélectivité UV/visible. Les nitrures des éléments de la colonne III présentent un fort intérêt pour la détection optique car, le gap des alliages AlInGaN peut varier entre 1.9eV (650nm) et 6.2eV (200nm), et ils possèdent de bonnes performances (sélectivité UV/visible, sensibilité, temps de réponse). La détection UV, en particulier, peut être réalisée à l'aide des alliages AlGa_xN_{1-x}, GaN ayant une absorption à 365nm et AlN à 200nm. Les nitrures III-V présentent en plus une stabilité en environnement chimique ou physique sévère.

ANNEXE A : PROPRIETES ELECTRIQUES ET OPTIQUES DE GaN, AlN, InN ET LEURS ALLIAGES

Pour leurs grands intérêts ; nous allons utiliser, dans le calcul qui suivra, le logiciel commercial MATLAB 6.5 pour représenter la variation du gap et de la mobilité de GaN, AlN, InN, en fonction de la température. Nous calculons aussi la variation de la vitesse de saturation, de la mobilité, du gap et de la longueur d'onde en fonction de la teneur en x, pour les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$.

A.1 Evolution des gaps de GaN, AlN et InN, avec la température

Pour connaître la dépendance de leurs taux de recombinaison radiative sur la température ; faut-il savoir aussi comment varie l'énergie du gap. Le tableau A.1 nous donne les valeurs de leurs gaps (à 0K et 300K), ainsi que leurs facteurs de dépendance sur la température.

		InN	GaN	AlN	T
Cubique	Eg (eV)	1.91	3.37	6.03	0K
		1.89	3.3	5.94	300K
Hexagonal	Eg (eV)	2.02	3.50	6.37	0K
		2	3.43	6.28	300K
α ($\times 10^{-4}$ eV/K)		2.45	9.39	17.99	Phase hexag.
β (K)		624	772	1462	

Tableau A.1 : Gap et coefficients de variation avec la température, pour GaN, InN et AlN.

La diminution de l'énergie de bande interdite, avec la température, trouve son origine dans les deux mécanismes suivants :

- La dilatation thermique modifie les positions des bandes de valence et de conduction.
- Les interactions électron-phonon induisent un décalage des positions relatives des bandes de valence et de conduction. C'est ce phénomène qui contribue fortement à la variation de Eg avec la température.

Varshni a montré que l'énergie de bande interdite décroît, lorsque la température augmente, en suivant approximativement la relation empirique [35-70] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \times T^2 / (\beta + T) \quad (\text{A.1})$$

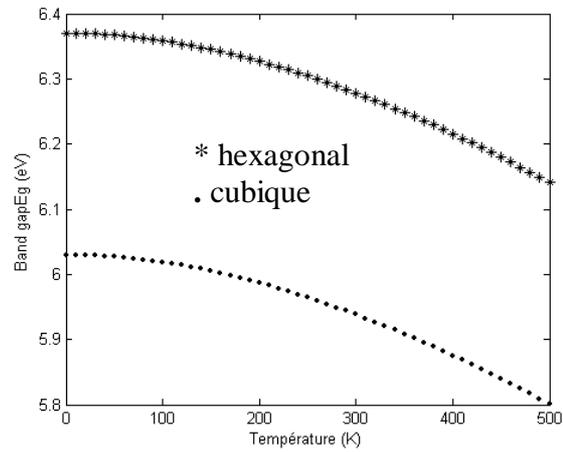


Figure A.1 : Variation de la bande interdite de AlN en fonction de la température.

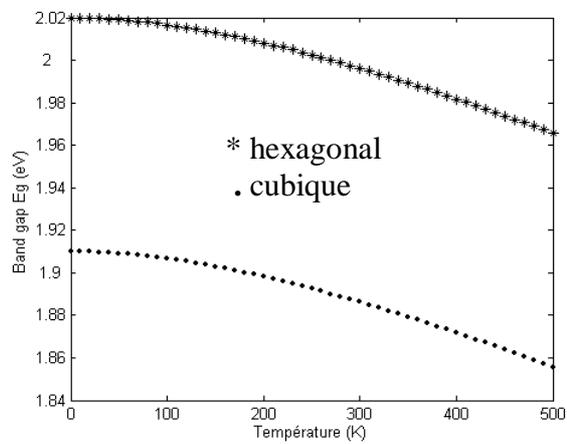


Figure A.2 : Variation de la bande interdite de InN en fonction de la température.

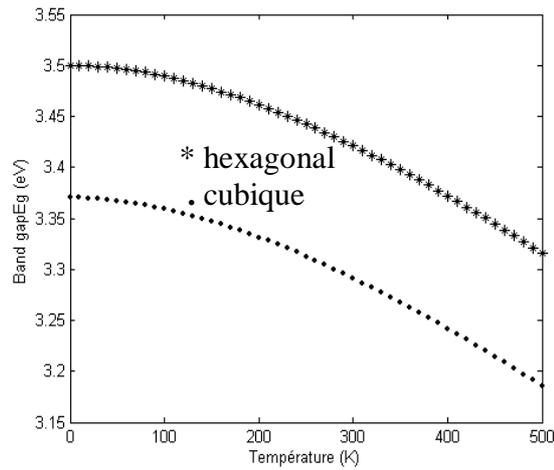


Figure A.3 : Variation de la bande interdite de GaN en fonction de la température.

A.2 Evolution de la mobilité avec la température

A.2.1 Mobilité des électrons dans GaN

Pour approcher ces variations, nous nous référons à l'article [70] où ils ont utilisé la méthode de simulation de Monte Carlo pour calculer les propriétés dans GaN, InN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Ils ont tenu compte des dispersions des phonons acoustiques, des phonons optiques intervallés, des impuretés ionisées et piézoélectriques. Ils ont considéré les bandes anisotropes et non paraboliques. Le calcul est fait à la température ambiante (figure A.4).

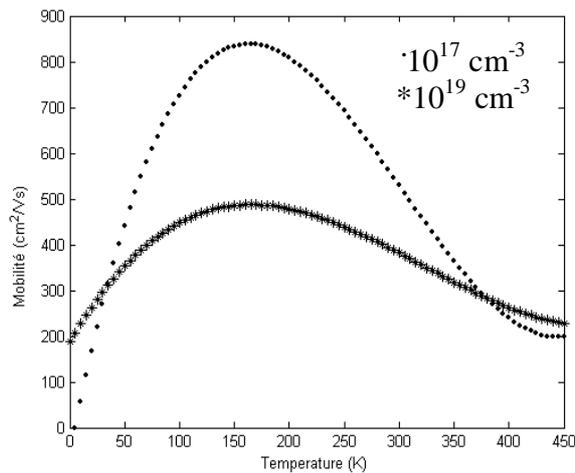


Figure A.4 : Mobilité des électrons dans GaN, en fonction de la température.

Sous condition faible champ ; les pics de la mobilité se produisent pour une température aux alentours de 150K. Ils sont entre 800 et 900 cm^2/Vs pour $n = 10^{17}\text{cm}^{-3}$, et entre 400 et 500 cm^2/Vs pour $n = 10^{19}\text{cm}^{-3}$. A 300K ; les mobilités respectives sont 529.96 cm^2/Vs et 381.61 cm^2/Vs . En augmentant la concentration de dopage, le pic de la mobilité décroît et se déplace légèrement vers les températures élevées. Ce comportement est attribué à la nature de la dispersion des impuretés ionisées. Au-dessus de 200K, les phonons optiques polaires dominant la dispersion, expliquant le comportement de la mobilité sous faible champ à haute température où cette dispersion devient indépendante du dopage.

A.2.2 Mobilité des électrons dans InN :

La mobilité à 300K, sous faible champ électrique, varie de 4000 cm^2/Vs pour $n = 10^{17}\text{cm}^{-3}$ à 1500 cm^2/Vs pour $n = 10^{19}\text{cm}^{-3}$. Les pics respectifs sont de l'ordre de 9000 et 2100 cm^2/Vs .

Avec l'augmentation de la concentration de dopage ; le pic de la mobilité, sous faible champ, diminue, dû à une augmentation de la dispersion des impuretés ; et il se déplace vers les températures élevées. Le pic de la mobilité est localisé autour de 150K [16-70].

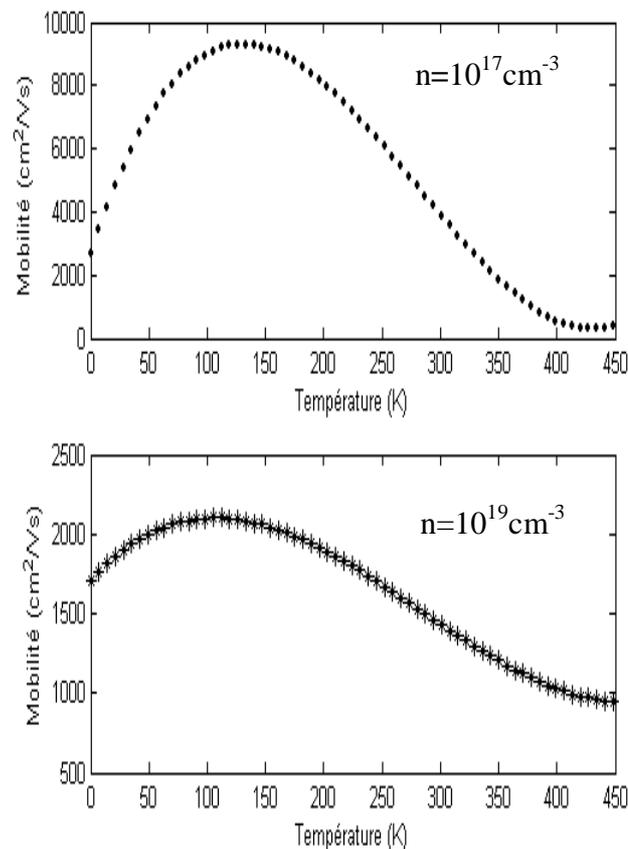


Figure A.5 : Mobilité des électrons dans InN, en fonction de la température.

A.3 Propriétés des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Il est possible d'envisager des dispositifs d'optoélectronique à base de GaN fonctionnant à des longueurs d'ondes allant du rouge à l'ultraviolet. En effet ; les alliages AlInGaN des nitrures des éléments du groupe III, ont un gap variant entre 1,9eV (650nm) et 6,2eV (200nm), en fonction de leurs compositions :

- Pour les alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: $E_g(x) = 1,95x + 3,4(1-x) - bx(1-x)$
- Pour les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: $E_g(x) = 6,2x + 3,39(1-x) - bx(1-x)$

Où b est le paramètre de courbure, déterminé à 1,0(3)eV, pour x entre 0 et 0.4. Il représente la déviation à la linéarité que l'on aurait pu attendre pour E_g en fonction de x [72-73].

Actuellement, des LED à base de GaN et de ses alliages sont réalisées pour des couleurs allant du jaune à l'ultraviolet.

Lorsque l'on dope avec du silicium ces alliages à forte teneur en aluminium, on constate une forte augmentation de la conductivité n à partir de $[\text{Si}] > 10^{18} \text{cm}^{-3}$. On sait à l'heure actuelle doper n les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour toutes les teneurs en aluminium y compris 100% (AlN). Il est toutefois important de noter qu'il existe une limite supérieure dans le dopage du AlN par le silicium. Si la concentration atomique de ce dernier dépasse $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, un phénomène d'auto compensation se produit et AlN devient à nouveau résistif.

La réalisation de contacts ohmiques de bonne qualité sur les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à forte teneur en aluminium dopés n et p , est essentielle pour l'injection de courant. Depuis une vingtaine d'années, on sait déposer des contacts ohmiques à base d'Au, Ag, Ti/Al, Ti/Al/(Ti, Ni, Mo, Pt)/Au sur GaN dopé n , dont la résistivité surfacique est de l'ordre de $4 \times 10^{-7} \Omega \text{cm}^2$ à $10^{-8} \Omega \text{cm}^2$. En guise de comparaison, les contacts AuGeNi utilisés pour GaAs permettent d'atteindre une résistivité surfacique de l'ordre de $10^{-9} \Omega \text{cm}^2$. En ce qui concerne les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, un problème se pose pour les fortes concentrations en aluminium car le matériau devient isolant : entre 45% et 50% d'aluminium, la résistivité passe de $374 \Omega \text{cm}$ à plus de $10^5 \Omega \text{cm}$. Lorsque ces alliages sont dopés n , divers empilements de couches métalliques telles que Ti/Al, Ta/Ti/Al, Ti/Ta/Al et Al/(Ti, Ni, Mo, Pt)/Au permettent d'atteindre typiquement des résistivités surfaciques entre $10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ et $10^{-8} \Omega \text{cm}^2$.

La réalisation de contacts ohmiques sur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dopé p pose des problèmes propres qui ne sont que partiellement surmontés. Le premier problème est la difficulté de faire croître des alliages dopés p à grandes concentrations de trous et de bonne qualité. Le second problème est l'absence de métaux dont le travail de sortie électronique soit supérieur à celui de GaN dopé p et de ses dérivés. Des contacts à base de nickel et d'or ont été réalisés avec succès. Puis le

palladium a également été utilisé sur $\text{Al}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$: De même, un contact Pd/Au a été réalisé sur $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$: Mg. Plus récemment, un contact Pt/Pd/Au a permis d'atteindre une résistivité surfacique de $3.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ sur $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$: Mg.

Pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; plusieurs thèses ont été avancées en ce qui concerne la variation du gap en fonction de la mole Al. Pour la constante de réseau, la variation est raisonnablement linéaire.

A.3.1 Variation du gap de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de mole x

A.3.1.1 Variation du gap de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de mole x (Al)

Une des propriétés clés d'un alliage est la dépendance du gap sur la composition ; et elle paraît contestée dans le cas de cet alliage. Hagen et al. ainsi que Koide et al. ont observé que le gap dévie vers le bas ; alors que Yoshida et al. ont trouvé que le gap augmente avec la fraction de mole Al avec une variation donnée par la relation :

$$E_g(x) = xE_g(\text{AlN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - bx(1-x) \quad (\text{A.2})$$

où b est le paramètre de variation de la bande interdite (appelé aussi paramètre de courbure). Différentes valeurs ont été obtenues : entre autres, $0.62 \pm 0.45\text{eV}$ a été rapportée par Lee et al. ; et $0.353 \pm 0.024\text{eV}$ par Yen-Kuang Kuo and Wen-Wei. Mais il faut noter que ces valeurs sont trouvées pour un matériau non contraint. Nous retiendrions la valeur de $b = 1.0 \pm 0.3\text{eV}$ [72-73] qui est la plus utilisée. Dans la figure III.6, nous représentons la variation du gap de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la fraction de mole Al.

Du moment que la structure de bande d'énergie du $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est directe dans la rangée entière de la composition d'aluminium, nous étudions les caractéristiques du $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour la composition d'aluminium entre zéro et un. Une composition d'aluminium de 0.125 signifie qu'un huitième d'atomes de Ga dans GaN sont substitués par les atomes d'Al.

En remplaçant $E_g(\text{AlN})$ et $E_g(\text{GaN})$ par leurs valeurs à 300K, dans la relation (A.2), nous trouvons les équations suivantes (A.3) qui donnent le gap du $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de x :

$$\begin{cases} E_{g1}(x) = x^2 - 1.64x + 3.3 \text{ eV} & (\text{cubique}) \\ E_{g2}(x) = x^2 + 1.98x + 3.43 \text{ eV} & (\text{hexagonal}) \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

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.

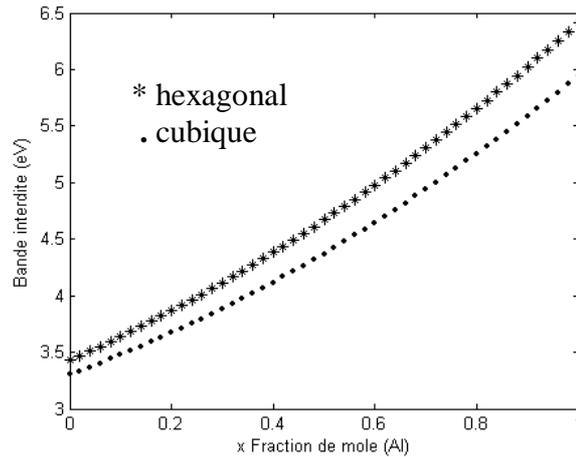


Figure A.6 : Variation du gap dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la mole Al.

A.3.1.2 Variation du gap de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de mole x (In)

Malgré tous les efforts, le comportement exceptionnel du gap de cet alliage reste une issue à controverses. Le paramètre b mesuré, varie de 1 à 5eV ; cette variation serait due partiellement à la qualité des films d'alliages étudiés. Il y'a aussi des difficultés expérimentales rapportées à la méthode utilisée pour mesurer le gap optique. Les incertitudes sont en partie une conséquence du fait que la plupart des études expérimentales ont été portées sur des échantillons où la concentration d'In était assez petite ($x \leq 0.25$) [72-73].

Comme pour AlGaN ; nous prenons $b = 1.0 \pm 0.3 \text{ eV}$, et nous calculons la variation du gap en fonction de la fraction de mole In en utilisant la relation :

$$E_g(x) = x E_g(\text{InN}) + (1-x) E_g(\text{GaN}) - b x (1-x) \quad (\text{A.4})$$

En remplaçant $E_g(\text{InN})$ et $E_g(\text{GaN})$ par leurs valeurs à 300K, nous trouvons les équations (A.5) qui donnent le gap de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de x :

$$\begin{cases} E_{g1}(x) = x^2 - 2.41x + 3.3 \text{ eV} & (\text{cubique}) \\ E_{g2}(x) = x^2 - 2.43x + 3.43 \text{ eV} & (\text{hexagonal}) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

L'énergie du gap diminue et le sommet de la bande de valence au point Γ se décale vers le haut quand la composition d'indium augmente.

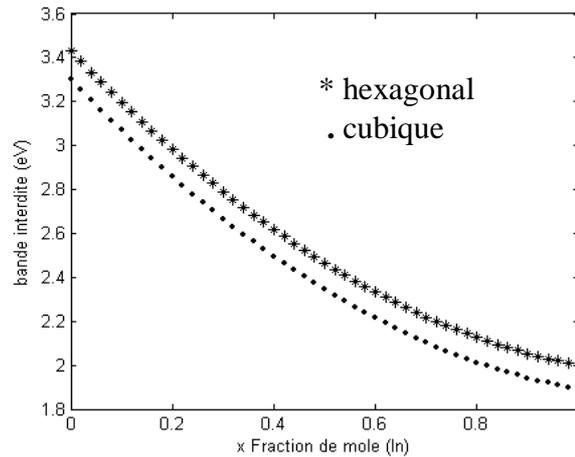


Figure A.7 : Variation du gap de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de mole In.

A.3.2 Vitesse de saturation dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de x

Selon l'ajustage fait par Anwar et al. [70] ; la vitesse de saturation, pour les deux alliages, est donnée par : $V(x) = a + b \times x + c \times x^2$ ($\times 10^7 \text{ cm/s}$), où les constantes a , b et c dépendent du dopage.

A.3.2.1 Vitesse de saturation des électrons dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

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.

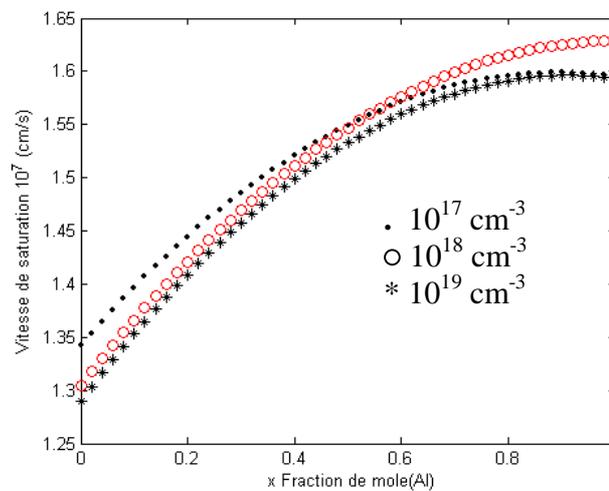


Figure A.8 : Vitesse de saturation des électrons dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de mole Al.

A.3.2.2 Vitesse de saturation des électrons dans $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

A 300K ; en augmentant la fraction de mole In, la vitesse de saturation (fig.A.9) augmente initialement suivie par une décroissance graduelle qui peut être expliquée comme suit : quand la fraction de mole In augmente, la séparation Γ -L et la masse effective des électrons dans la vallée centrale diminuent, pendant que la masse effective des électrons dans la vallée supérieure augmente.

Une réduction de la masse des électrons dans la vallée centrale aboutit à une vitesse de dérive plus grande pour ces électrons. Cependant ; à cause de réduction de la séparation Γ -L, la dispersion intervallée augmente, en même temps que la population de la vallée supérieure qui est caractérisée par une vitesse de dérive plus petite.

Ces deux processus sont compétitifs ; l'augmentation de la vitesse de dérive, due à la réduction de la masse effective dans la vallée centrale, domine pour des fractions, de mole In, jusqu'à 0.7. Pour des fractions plus grandes, la vitesse de dérive diminue car la vallée supérieure devient hautement peuplée. La vitesse de saturation varie peu avec la concentration de dopage.

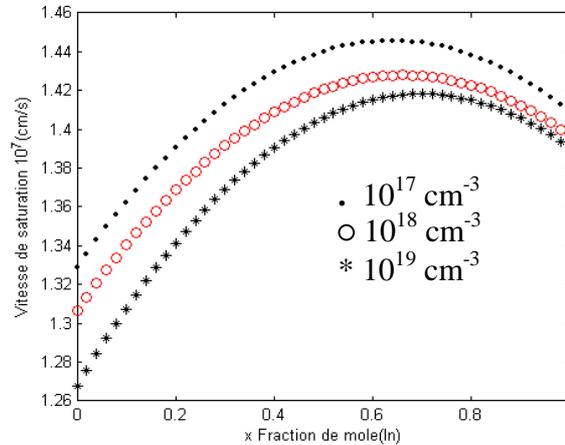


Figure A.9 : Vitesse de saturation de InGaN, en fonction de la fraction de mole In.

A.3.3 Mobilité des électrons dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de x

A faible champ ; la courbe décrivant la mobilité des électrons dans ces alliages, est approchée par l'équation : $\mu(x) = a + b \times x + c \times x^2 + d \times x^3$ [70].

A.3.3.1 Mobilité des électrons dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de x

Sous condition faible champ ; en augmentant la fraction de mole Al, la mobilité chute (fig.A.10). 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.

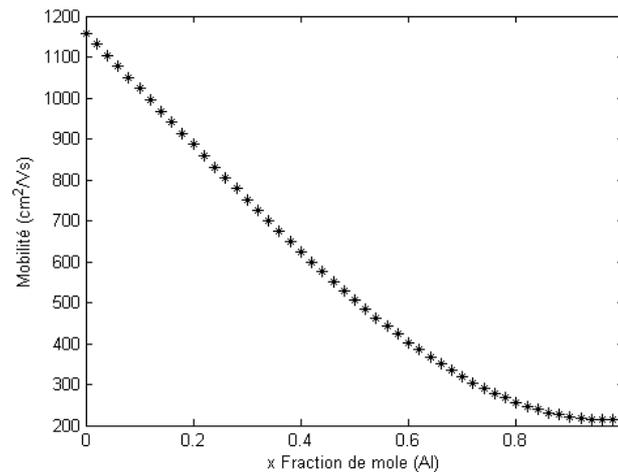


Figure A.10 : Mobilité des électrons dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de mole Al.

A.3.3.2 Mobilité des électrons dans $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de x

Nous représentons la mobilité, à faible champ, en fonction de la fraction de mole In dans $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, à la température ambiante (fig.A.11).

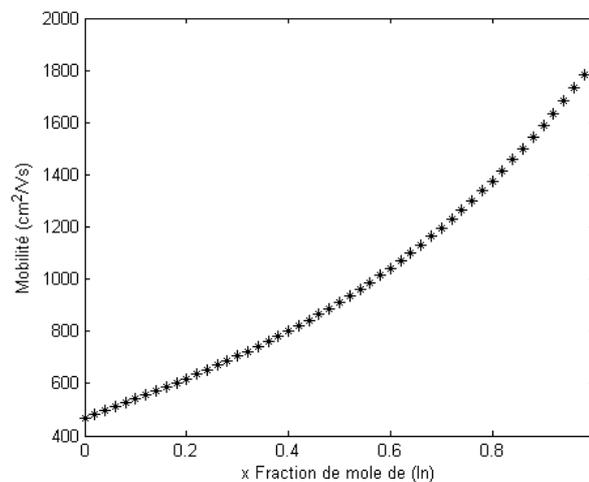


Figure A.11 : Mobilité des électrons dans $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de la fraction de mole In.

En augmentant la fraction de mole In, la mobilité croît, due à la diminution de la masse effective dans la vallée centrale. Contrairement au AlGa_xN, la dispersion des phonons optiques polaires est le mécanisme de dispersion dominant, sans tenir compte du dopage et de la fraction de mole In. La dispersion des phonons acoustiques dépend peu de la concentration de dopage et de la fraction de mole In. Cependant, la dispersion des impuretés ionisées décroît avec la fraction de mole In et dépend légèrement de la concentration de dopage.

A.3.4 Longueurs d'onde émises par Al_xGa_{1-x}N et In_xGa_{1-x}N, en fonction de x

Un grand progrès a été accompli en optoélectronique avec les diodes luminescentes bleues, vertes et rouges, pour le stockage optique ; en électronique, avec des dispositifs opérants en haute puissance, haute température et haute fréquence. Les diodes émettrices de la lumière, à base de semi-conducteurs, constituent un potentiel considérable pour remplacer les sources lumineuses classiques. Les diodes émettant dans la gamme infrarouge et le visible allant du rouge au vert sont maîtrisées.

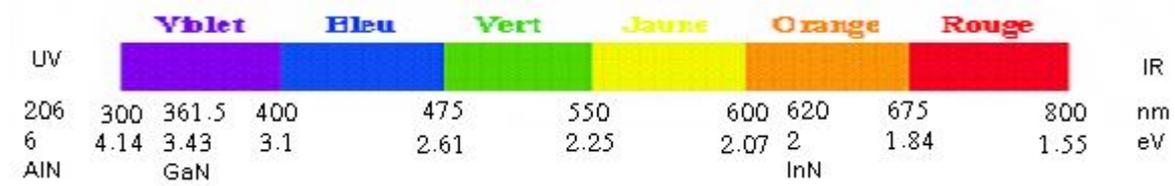
En revanche, l'élaboration de structures permettant d'émettre dans les plus courtes longueurs d'onde afin de couvrir la gamme optique bleue et UV est moins avancée.

Il est possible d'envisager des dispositifs d'optoélectronique à base de GaN, fonctionnant à des longueurs d'ondes allant du rouge à l'ultraviolet. En effet, les alliages ternaires des nitrures des éléments du groupe III, ont un gap variant entre 1.9eV (650nm) et 6.2eV (200nm), en fonction de leurs compositions. La première caractéristique d'un dispositif optoélectronique est sa longueur d'onde d'émission qui définit le type de rayonnement. Si le rayonnement est visible, elle correspond à une couleur, le blanc étant la somme de ces couleurs.

Les trois couleurs fondamentales (rouge, verte et bleue) permettent de générer n'importe quelle couleur, avec des taux bien déterminés. De la raie d'émission, on détermine la pureté de la couleur émise par une source monochromatique.

La longueur d'onde λ et l'énergie du gap E_g sont reliées par la relation : $E_g = h \times \nu = h \times c / \lambda$, où h est la constante de Planck et c est la vitesse de la lumière. λ est alors donnée par : $\lambda = h \times c / E_g$. Nous calculons la longueur d'onde émise par Al_xGa_{1-x}N (et In_xGa_{1-x}N), en fonction de la fraction de mole Al (et In). En appliquant la relation (A.6) (où λ sera en nm et E_g en eV), nous allons commettre une erreur relative qui sera inférieure ou égale à 5×10^{-4} .

$$\lambda(x) = 1240 / E_g(x) \quad (\text{A.6})$$



A.3.4.1 Variation de la longueur d'onde émise par $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de x

La longueur d'onde d'émission de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est représentée par la figure A.12. Elle diminue en augmentant la fraction de mole Al ; elle est de l'ordre de 380nm pour $x = 0$ (GaN), et de 210nm pour $x = 1$ (AlN), pour le cubique. Pour la phase hexagonale, les valeurs sont respectivement aux alentours de 360nm et 190nm.

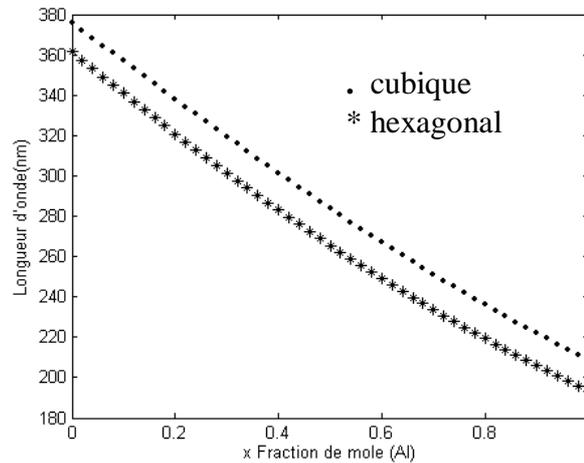


Figure A.12 : Longueur d'onde d'émission de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de x .

A.3.4.2 Variation de la longueur d'onde émise par $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en fonction de x

InGaN est beaucoup plus étudié que le premier alliage ; il est très prometteur comme matériau en puits quantique "QW", en vue de fabriquer des dispositifs optiques tels que les LED et LD pouvant émettre la lumière verte et bleue, pour le stockage optique à haute densité. D'importantes études théoriques et expérimentales ont été menées sur les propriétés optiques extraordinaires de cet alliage. Nagatomo et al. ont observé que sa constante de réseau est 11% plus grande que celle du GaN ; cela limite l'épaisseur de couche de InGaN sur GaN. Ils ont observé aussi que la constante de réseau varie linéairement avec la fraction de mole In jusqu'à au moins 0.42.

Le même calcul (éq.A.6) nous donne la longueur d'onde émise par l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en

fonction de la fraction de mole In (x) (fig.A.13). La longueur d'onde augmente avec la fraction de mole In. Elle est de 380nm pour $x = 0$ (c-GaN), et de 660nm pour $x = 1$ (InN) ; elle est inversement proportionnelle à la variation du gap.

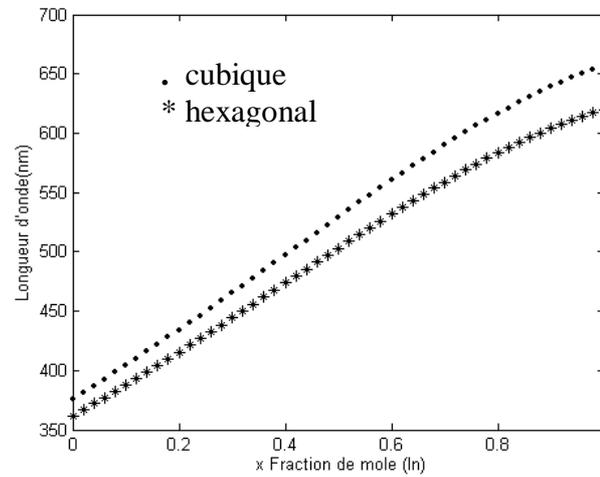


Figure A.13 : Longueur d'onde d'émission de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de x .

Annexe B : GENERALITES SUR LES DISPOSITIFS ELECTRONIQUES ET OPTIQUES [24]

B.1 Jonction p-n, photoémission, effet photovoltaïque et laser

B.1.1 Jonction p-n

Une jonction p-n consiste en l'association de deux couches semi-conductrices dopées n et p (fig. B.1).

Si les bandes sont plates, la jonction ne peut être en équilibre, puisque les niveaux de Fermi E_F sont différents de chaque côté. Des électrons passent de la zone de type n vers celle de type p, en formant une région de charge d'espace où il n'y a pas de porteurs. La charge non compensée des impuretés ionisées, provoque la courbure des bandes jusqu'au point où les niveaux de Fermi s'égalisent.

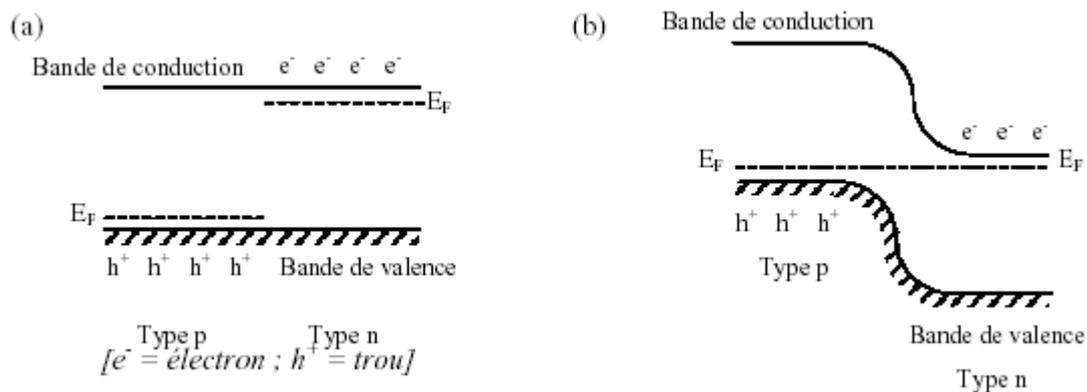


Figure B.1 : Jonction p-n (a) bandes en non équilibre, à cause de la différence des niveaux de Fermi E_F ; (b) jonction en équilibre avec le niveau de Fermi constant tout du long, (Selon M. Savelli et al.).

B.1.2 Emission de photons

Selon l'état de polarisation, inverse ou directe (fig.B.2), le dispositif est isolant ou conducteur. En polarisation inverse, la largeur et la hauteur de la zone isolante augmentent, piégeant ainsi les trous et les électrons ; la jonction joue le rôle de redresseur.

En polarisation directe, les électrons passant dans la zone p se recombinent avec les trous, et de même les trous avec l'électron de la zone n. Deux mécanismes existent pour ces recombinaisons : non radiatif ou radiatif.

Dans le premier, l'énergie de recombinaison est dissipée via les vibrations de réseau sous forme de chaleur. Dans le second, des photons sont émis avec une énergie correspondant au gap du semi-conducteur. Dans les dispositifs à base de semi-conducteurs à gap indirect, la recombinaison est principalement non radiative : la recombinaison radiative est interdite. Dans les dispositifs à base de semi-conducteur à gap direct, une proportion importante de recombinaison radiative est observée. Cette espèce de recombinaison radiative peut aussi se développer sur des sites d'impuretés. La jonction p-n joue alors le rôle de diode émettrice de lumière.

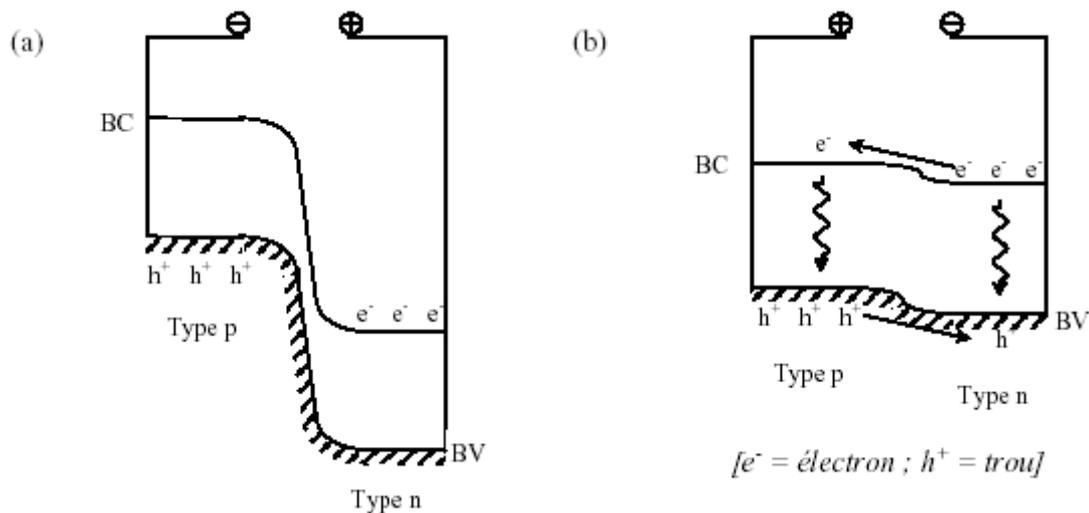


Figure B.2 : Rectification par une jonction p-n ; (a) polarisation inverse, (b) polarisation directe, (selon M. Savelli et al.).

B.1.3 Effet photovoltaïque

L'inverse de l'émission de lumière est l'effet photovoltaïque (fig.B.3).

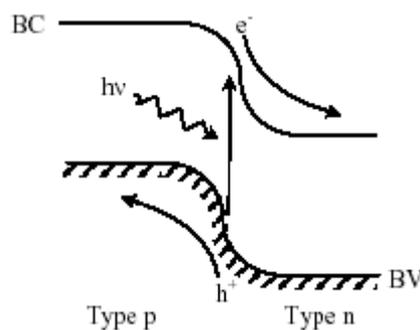


Figure B.3 : Effet photovoltaïque : les électrons et les trous, produits par l'absorption d'un photon, sont séparés par la courbure de bande.

Alors que l'absorption d'un photon dans un semi-conducteur génère des paires électron-trou qui se recombinent rapidement, la courbure de bande fait que les électrons et les trous se déplacent en direction opposée dans une jonction p-n. Les porteurs peuvent alors être collectés et leur nombre est proportionnel au nombre de photons d'énergie $h\nu$ absorbés.

B.1.4 Jonction semi-conducteur métal

Un autre type de jonction est également réalisé avec les semi-conducteurs : il s'agit des jonctions semi-conducteur métal (fig. B.4 (a)). Le niveau de Fermi E_F est alors ancré dans le gap : cette situation est caractéristique d'une barrière Schottky. La couche d'épuisement engendre des propriétés de redresseur semblable à une jonction p-n.

La polarisation inverse augmente la courbure de bande, ce qui ne permet pas de circulation de courant (fig. B.4 (b)). En revanche, la polarisation directe abaisse le niveau de Fermi du métal, ce qui permet le passage des électrons (fig. B.4 (c)). Des électrons s'écoulent du semi-conducteur vers le métal. Ces jonctions présentent l'avantage d'avoir un temps de réponse plus court que les jonctions p-n.

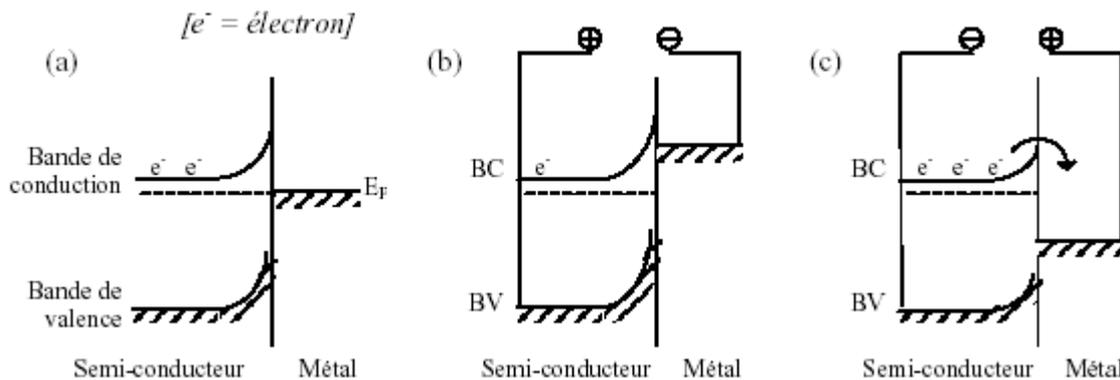


Figure B.4 : Barrière Schottky formée par une jonction semi-conducteur métal : (a) en équilibre, (b) sous polarisation inverse et (c) sous polarisation directe, selon M. Savelli et al.

B.1.5 Rayonnement laser

Les lasers (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) sont des sources de rayonnement mettant en œuvre une technique d'émission dite stimulée, par opposition à celle des sources usuelles de lumière, qui est spontanée. Dans l'émission spontanée, la direction et l'instant d'émission du photon sont aléatoires. L'émission induite, elle, n'a lieu que si l'atome

est soumis à un champ électromagnétique de même fréquence ν que celle correspondant à la transition. La présence d'un tel champ, induit la désexcitation de l'atome, et donc l'émission d'un photon qui présente une propriété très remarquable : non seulement il a, par définition, la même fréquence que celle du champ inducteur, mais surtout il est émis en phase avec celui-ci, et dans la même direction.

Après l'émission induite, rien ne permet de discerner le photon induit de celui inducteur : ce phénomène est donc une véritable amplification du rayonnement inducteur. Cependant, la possibilité d'amplifier effectivement un rayonnement va dépendre de l'importance de l'émission induite. Pour permettre le fonctionnement d'un laser ; il faut réaliser un "pompage", c'est-à-dire rendre le nombre d'atomes excités supérieur au nombre d'atomes dans l'état fondamental, on dit qu'on réalise une inversion de population.

Les photons induits ont même direction et même sens de propagation que ceux qui stimulent leur émission. Pour obtenir un nombre suffisant de rencontres avec des atomes excités, on utilise deux miroirs plans parallèles. L'un de ces miroirs est aussi parfaitement réfléchissant que possible, l'autre légèrement transparent, pour laisser sortir le faisceau que l'on veut utiliser. Des ondes stationnaires s'établissent entre les deux miroirs, dont la distance doit être un multiple entier de la demi-longueur d'onde. Cet ensemble constitue ce que l'on nomme la cavité du laser ; et la présence de cette cavité confère à la lumière émise par les lasers, plusieurs de ses caractéristiques les plus essentielles, et en particulier la double cohérence temporelle et spatiale. De nombreuses méthodes de pompage ont été utilisées pour obtenir une émission stimulée à partir de semi-conducteurs : excitation optique, bombardement électronique, ou encore excitation par injection d'un courant dans une jonction p-n polarisée électriquement. Dans ce dernier cas ; on peut trouver, pour un potentiel de polarisation assez grand, une région active dans le voisinage de la jonction qui présente une inversion de population. Comme cette région est généralement très mince, on obtient un gain lumineux maximal sur un parcours raisonnable, dans le plan de la jonction proprement dite. D'où la structure géométrique de la cavité laser correspondant à une diode laser : les faces du cristal sont polies et forment les miroirs de la cavité. De tels systèmes fonctionnent en régime pulsé aussi bien qu'en régime continu.

B.2 Caractéristiques et performances des dispositifs en électronique et optoélectronique

B.2.1 Longueur d'onde, largeur à mi-hauteur

La première caractéristique d'un dispositif d'optoélectronique est la longueur d'onde d'émission λ ainsi que sa largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width Middle Height). La longueur d'onde définit le type de rayonnement. Si le rayonnement est visible, elle correspond à une couleur, le blanc étant la somme de ces couleurs. La FWHM de la raie d'émission détermine la pureté de la couleur émise par une source monochromatique.

B.2.2 Indice de rendu de couleur, température de couleur pour une source blanche

Une source de lumière blanche est caractérisée par son indice de rendu de couleur R et sa température de couleur T_c . L'indice de rendu de couleur détermine l'aptitude d'une lumière, caractérisée par sa composition spectrale, à donner une perception satisfaisante de la couleur des objets. L'indice de rendu de couleur est d'autant moins bon que R est petit.

La température de couleur est plus complexe à définir. L'incandescence est l'émission de lumière par un corps du seul fait de sa température (par opposition à la luminescence). Par définition ; un corps noir absorbe intégralement les radiations reçues, l'émission de lumière par incandescence est alors, à surface égale, la même pour tous ces corps, et supérieure à celle de tous les corps non noirs. Lorsqu'une lumière a même composition spectrale que la lumière émise par un corps incandescent noir de température T_c , celle-ci est appelée température de couleur. Les étalons utilisés sont :

- A (lampe à incandescence) : $T=2856K$.
- B (lumière directe du soleil) : $T=4800K$.
- C (lumière moyenne du jour) : $T=6500K$.

B.2.3 Flux lumineux et énergétiques, puissance de travail, efficacité lumineuse

Le flux lumineux F (en lumen : lm) correspond à la valeur instantanée d'un débit de rayonnement. Pour une lumière de composition spectrale déterminée, il est proportionnel à la puissance transportée, dite flux d'énergie Φ (en watts : W). Par définition ; le lumen est le flux reçu par une surface de $1m^2$ dont l'éclairement est partout de 1 lux.

La puissance de sortie d'un dispositif émettant un rayonnement, correspond au flux énergétique Φ .

L'efficacité lumineuse K d'un rayonnement (en $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$) est égale au rapport du flux lumineux sur le flux d'énergie.

B.2.4 Intensité lumineuse, luminance

L'intensité lumineuse d'une source (en candela : Cd) est le rapport entre le flux émis et l'angle solide dans lequel il est émis. Par définition ; la candela est l'intensité lumineuse d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence $540\times 10^{12}\text{Hz}$ et dont l'intensité énergétique, dans la direction considérée, est $1/683$ watt par stéradian ($\text{W}\cdot\text{sr}^{-1}$). La luminance L (ou éclat ou brillance) est la valeur locale du rapport entre le flux et l'étendue géométrique. L'unité de luminance la plus souvent utilisée est la candela par mètre carré ($\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$), appelée aussi nit (nt).

Pour comparer la brillance de différentes sources, on compare en fait leur intensité lumineuse.

B.2.5 Tension seuil et de travail - Densité de charge seuil d'une LED ou d'une LD

Pour les dispositifs tels que les LED et les LD, il existe une densité de charge (en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et une tension (en V) seuil, qu'il faut conjointement dépasser pour avoir une émission de photon.

La tension (U) de travail est celle qui est appliquée lors du fonctionnement du dispositif.

B.2.6 Rendement quantique d'une LED ou d'une LD

Le rendement quantique interne η_i est le rapport du nombre d'électrons émis sur le nombre d'électrons injectés. On préfère utiliser le rendement quantique externe η_e , qui est le rapport du nombre d'électrons émis participant au rayonnement du dispositif d'optoélectronique, sur le nombre d'électrons injectés.

ANNEXE C : PARAMETRES UTILISES POUR GaN

GaN hexagonal (α -GaN) a été sujet de plusieurs recherches théoriques et expérimentales. On trouve dans la littérature, des valeurs qui varient d'un laboratoire à un autre, et même parfois des controverses. Nous avons essayé de prendre les valeurs les plus utilisées.

Pour GaN cubique (β -GaN) ; très peu de valeurs expérimentales sont disponibles, il a été surtout étudié théoriquement. Par exemple, la seule valeur expérimentale disponible de la masse effective des électrons, qui est obtenue par mesure de la résonance du spin, est : $m^* = 0.15 \times m_0$.

(*) Nous avons calculé les vitesses acoustiques, en utilisant les relations [58-59] :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_l = (C_l / \rho)^{1/2} \\ C_l = (3C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/5 \\ V_t = (C_t / \rho)^{1/2} \\ C_t = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \end{array} \right.$$

(Les C_{ij} sont des constantes piézoélectriques).

C.1 Paramètres relatifs au matériau GaN cubique

Constant du réseau ($\times 10^{-10}$ m)	4.50 [74]		
Densité ($\times 10^3$ kg.m ⁻³)	6.15 [75]		
Affinité électronique en Joule (eV)	6.56 $\times 10^{-19}$ (4.1) [58-70]		
Constante piézoélectrique (c.m ⁻³)	0.5 [70-75]		
Energie du phonon LO (Joule)	0.14592 $\times 10^{-19}$ (91.2 meV) [58-70]		
Vitesse acoustique longitudinale (m/s)	*6.9 $\times 10^3$		
Vitesse acoustique transversale (m/s)	*5.02 $\times 10^3$		
Constante diélectrique statique	8.3 - 9.5 [58]		
Constante diélectrique en haute fréquence	5.2 - 5.35 [58]		
Vallée	Γ	L	X
Masse effective ($\times 10^{-31}$ Kg) [76]	1.365 (0.15m ₀)	5.46 (0.6m ₀)	3.64 (0.4m ₀)
Coefficient de non parabolicité ($\times 10^{+18}$ J ⁻¹) [69] (eV ⁻¹)	1.3312 0.213	0.18125 0.029	0.35 0.065
Gap par rapport à la bande de valence ($\times 10^{-19}$ J) (eV) [69]	5.2 3.299	9.44 - 9.6 5.9 - 6	7.36 - 7.68 4.6 - 4.8
Energie qui sépare les vallées ($\times 10^{-19}$ J) [69] (eV)	0	4.16 2.6	2.08 - 2.4 1.3 - 1.5
Potentiel de déformation acoustique ($\times 10^{-19}$ J) (eV) [68]	16.16 10.1	16.16 10.1	16.16 10.1
Potentiel de déformation optique ($\times 10^{-19}$ J) [68] (eV)	16.16 10.1	16.16 10.1	16.16 10.1
Energie du phonon optique ($\times 10^{-19}$ J) [68] (eV)	0.139 0.0873	0.139 0.0873	0.139 0.0873
Nombre de vallées équivalentes	1	4	3
Potentiel de déformation intervallée ou bien constante de couplage intervallée ($\times 10^{-8}$ J/m) [68-70] (eV/m)	Γ	0	1.6 10 ¹¹
	L	1.6 10 ¹¹	1.12 0.7 $\times 10^{11}$
	X	1.6 10 ¹¹	0.8 0.5 $\times 10^{11}$
Energie du phonon intervallée ($\times 10^{-19}$ J) [68] (eV)	Γ	0	0.067 0.042
	L	0.067 0.042	0.0928 0.058
	X	0.0768 0.048	0.067 0.042
			0.128 0.080

C.2 Paramètres relatifs au matériau GaN hexagonal

Constante du réseau ($\times 10^{-10}$ m)	a=3.189, c=5.185 [2]			
Densité ($\times 10^3$ kg.m ⁻³)	6.1 - 6.15 [75-77]			
Affinité électronique en Joule (eV)	6.56×10^{-19} (4.1) [58]			
Constante piézoélectrique (c.m ⁻³)	0.375			
Energie du phonon LO en Joule (meV)	0.1472×10^{-19} (92) [77]			
Vitesse acoustique longitudinale (m/s)	* $4.33 - 6.56 \times 10^3$			
Vitesse acoustique transversale (m/s)	* 2.68×10^3			
Constante diélectrique statique	8.3 - 9.5 [58]			
Constante diélectrique en haute fréquence	5.2 - 5.35 [58]			
Vallée	Γ/Γ_1	L/L-M	X/ Γ_2	
Masse effective ($\times 10^{-31}$ Kg) [76-77]	1.82 (0.2m ₀)	5.46 (0.6m ₀)	3.64 (0.4m ₀)	
Coefficient de non parabolicité (eV ⁻¹) [77] ($\times 10^{+18}$ J ⁻¹)	0.183	0.065	0.029	
	1.14	0.35	0.18	
Gap par rapport à la bande de valence ($\times 10^{-19}$ J) (eV)	5.488	8.688	9.6	
	3.43	5.43	6	
Energie des vallées par rapport à Γ (Joule) (eV)	0	3.04 - 3.2	4 - 4.16	
		1.9 - 2	2.5 - 2.6	
Potentiel de déformation acoustique ($\times 10^{-19}$ J) (eV) [68-77]	16.16	16.16	16.16	
	10.1	10.1	10.1	
Potentiel de déformation optique ($\times 10^{-19}$ J) (eV) [68]	16.16	16.16	16.16	
	10.1	10.1	10.1	
Energie du phonon optique ($\times 10^{-19}$ J) (meV) [77]	0.146 - 0.147	0.146 - 0.147	0.146 - 0.147	
	91.2 - 92	91.2 - 92	91.2 - 92	
Nombre de vallées équivalentes [77]	1	6	1	
Potentiel de déformation intervallée ou bien constante de couplage intervallée ($\times 10^{-8}$ J/m) (eV/m) [77]	Γ	1.6 10^{11}	1.6 10^{11}	1.6 10^{11}
	L	1.6 10^{11}	1.6 10^{11}	1.6 10^{11}
	X	1.6 10^{11}	1.6 10^{11}	1.6 10^{11}
Energie du phonon intervallée (meV) (0.147×10^{-19} J) [77]	Γ	92	92	92
	L	92	92	92
	X	92	92	92

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.N. Mohammad, Arnel A. Salvador, and H. Morkoc « Emerging gallium nitride based devices», Journal paper, Res. Lab., Illinois Univ., Urbana, IL, USA. Vol. 83, n°10 (Oct. 1995), p. 1306-1355.
- [2] S. Strite and H. Morkoç «GaN, AlN, and InN : A Review », J. Vac. Sci. Technol. B, University of Illinois, vol. 10 (1992), p. 1237-1266.
- [3] N. Grandjean «Composants optiques à base de GaN», CNRS-CRHEA, Sophia Antipolis, 2002.
- [4] W.C. Johnson, J.B. Parsons, and M.C. Crew. J. Phys. Chem. (1932), p. 2636-2651.
- [5] H.P. Maruska and J.J.Tietjen, Journal of Appl. Lett. (1969), p. 315-327.
- [6] S.Nakamura and G.Fasol «The Blue Laser Diode», Springer-Verlag, New York (1997).
- [7] J.I.Pankov, E.A. Miller, and J.E. Berkeyheiser. RCA Review (1971), p. 32-383.
- [8] John Snyder Colton «Selective Excitation of the Yellow and Blue Luminescence in n and p doped Gallium Nitride», M.A. University of California, Berkley (1997).
- [9] P. Chevalier «Propriétés des matériaux III-V», chp.B, Université de Lille (1999).
- [10] I. Vurgaftman, L.R. Ram-Mhan and J.R. Meyer, Journal Of Applied Physics, vol. 89, n° 11 (June 2001).
- [11] S.J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang and K.P. Lee «Fabrication and performance of GaN electronic devices», Mat. Sci. Eng. R, Vol. 30 (2000), p. 55-212.
- [12] J. Y. Duboz «GaN as seen by the industry», Acad. Sci. Paris, t. 1, Série IV (2000), p. 71-80.
- [13] P. Perlin, I. Gorczyca, N. E. Christensen, I. Grzegory, H. Teisseyre and T. Suski «Pressure studies of gallium nitride: crystal growth and fundamental electronic properties», Phys. Rev. B, Vol. 45 (1992), p13307-13313.
- [14] V. A. Savastenko and A. U. Sheleg. Phys. Status Solidii A (1978), p. 135-148.
- [15] P. Polian, M. Grimsditch and I. Grzegory «Elastic constants of gallium nitride», J. Appl. Phys. N°6, Vol. 79 (1996), p. 3343-3344.
- [16] Y. Tagaki, M. Ahart, T. Azuata, T. Sota, K. Suzuki and S. Nakamura «Brillouin scattering study in the GaN epitaxial layers», Physical B (1996), p. 219-220 et 547-549.
- [17] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu and S. Nakamura «Brillouin scattering study of gallium nitride : elastic stiffness constants», J. Phys. Condens. Matter 1, Vol. 9 (1997), p. 241-248.

- [18] R. B. Schwartz, K. Khachaturian and E. R. Weber «Elastic modules of gallium nitride», *Appl. Phys. Lett.* 9, Vol. 70 (1997), p. 1122-1124.
- [19] M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski and J. Majo «Lattice constants, thermal expansion and compressibility of gallium nitride», *J. Phys. D*, Vol. 28 (1995), A 149.
- [20] A. Polian «Mechanical properties of the group III nitrides», Publication INSPEC, Datareview series n°23 (1998), p. 11-20.
- [21] I. Akasaki and H. Amano «Crystal structure, mechanical properties and thermal properties of BN», Publication INSPEC, Datareview series n°11 (1994), p. 7-21.
- [22] S. Krukowski, M. Leszczynski and S. Porowski «Thermal properties of the group III nitrides», publication INSPEC, Datareview series n°23 (1998), p. 21-28.
- [23] I. Akasaki and H. Amano «Crystal structure, mechanical properties and thermal properties of GaN», publication INSPEC, Datareview series n°11 (1994), p. 30-34.
- [24] Annaïg Denis «Elaboration, cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne III_A et en particulier de GaN», Université Bordeaux I, (octobre 2003).
- [25] K. Kim, R. L. Lambrecht and B. Segall «Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN and InN», *Phys. Rev. B*, Vol. 53 (1996), p. 16310-16326.
- [26] N. E. Christensen and I. Gorczyca «Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure», *Phys. Rev. B* 7, Vol. 50 (1994), p. 4397-4415.
- [27] T. Azuhata, T. Sota and K. Suzuki «Elastic constants of III - V compound semiconductors : modification of Keyes' relation», *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 8 (1996), p. 3111-3119.
- [28] E. K. Sichel and J. J. Pankove «Thermal conductivity of GaN, 25–360 K», *J. Phys. Chem. Solids* (1977), p. 330-338.
- [29] S. Porowski and I. Grzegory «Thermodynamical properties of III–V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure», *J. Cryst. Growth*, 1-2, Vol. 178 (1997), p. 174-188.
- [30] Michael S. Shur «GaN-Based Electronic Devices», chp.5, Japan (1998).
- [31] Joseph Fourier «Physique des matériaux», thèse d'état à Grenoble 1 (décembre 2004).
- [32] N.Bachir «Application de la méthode de Monte Carlo à l'étude du phénomène de transport dans GaN», Magister à l'URMER, Tlemcen (2004).

- [33] Philippe Agnès «Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus», thèse à l'INSA, Lyon (1999).
- [34] M. Leroux and B. Gil «Band edge and optical function of GaN», Publication INSPEC, Data review series n°23 (1997), p. 45-51.
- [35] C.H. Su, W. Palosz, S. Zhu, S. L. Lehoczky, I. Grzegory, P. Perlin and T. Susuki «Energy gap in GaN bulk crystal between 293 and 1237K», J. Cryst. Growth, Vol. 235 (2002), p. 111-114.
- [36] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida «Theory of co-doping of acceptors and reactive donors in GaN», Publication INSPEC, Data review series n°23 (1998), p. 306-312.
- [37] S. Strite and H. Morkoç «GaN, AlN, and InN: A review», J. Vac. Sci. Technol. B, University of Illinois vol. 10 (2000), p. 1237-1266.
- [38] W. R. L. Lambrecht and B. Segall «Band structure of pure GaN», Publication INSPEC, Data review, series n°11 (1994), p. 141-150.
- [39] J.A. Miragliotta «Optical function of GaN», Properties of group III nitride, J. EDGAR, Publication INSPEC, Data review series n°11 (1994), p. 190-194.
- [40] D. K. Gaskil, L. B. Rowland and K. Doverspike «Electrical transport of AlN, GaN and AlGaN», Properties of group III nitride, J. EDGAR, Publication INSPEC, Data review series n°11 (1994), p. 101-116.
- [41] Michael S. Shur «GaN-based electronic devices», chapter 5 (1998), p. 61-86.
- [42] Martinez Guerrero «Elaboration par épitaxie par jets moléculaires des nitrures III en phase cubique», INSA, Lyon (2002).
- [43] I. Grzegory «Annealing of GaN under high pressure of nitrogen», J. Phys. Condens. Matter, Vol. 14 (2002), p. 11097-11110.
- [44] R. Madar, G. Jacobs, J. Jallais and R. Fruchart «High pressure solution growth of GaN», J. Cryst. Growth, Vol. 31 (1975), p. 197-203.
- [45] J. Karpinski and S. Porowski «High pressure thermodynamics of GaN», J. Cryst. Growth, Vol. 66 (1984), p. 11-20.
- [46] M. R. Ranade, F. Tessier, A. Navrotsky, V.J. Leppert, S. H. Risbud, F. J. Disalvo and C. M. Balkas «Enthalpy of formation of gallium nitride», J. Phys. B, Vol. 104 (2000), p. 4060-4063.
- [47] J. Karpinski, S. Jun and S. Porowski «Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN», J. Cryst. Growth, Vol. 66 (1984), p. 1-10.

- [48] N.Newman «Thermochemistry of III-V semiconductors», Vol. 50 (1998), p. 55-98.
- [49] M. Leroux, B. Damilano et F. Semond «Les nitrures d'éléments III : des semiconducteurs III-V singuliers», article, université de Montpellier II (2000).
- [50] John Snyder, Colton B.S. (Brigham Young University), M.A. (University of California, Berkeley) «Selective Excitation of the Yellow and Blue Luminescence in n-and p-doped Gallium Nitride», degree of Doctor of Philosophy in Physics. (2000).
- [51] Timothy H. Gfroerer «Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces», in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.) (2000), p. 9209-9231.
- [52] C. Charreau «Principes de la photoluminescence dans les composés et alliages III-V», chap. III (1985), p. 21-37.
- [53] B.P Keller, S.Keller, D.Kapolnek, M.Kato, H.Masui,S.Imagi, U.K.and S.P.D Baars, «Effect of atmospheric Pressure MOCVD growth conditions on UV band photoluminescence in GaN thin films», vol. 31, n°13 (juin 1995), p. 1102-1103.
- [54] H.Y.An, O.H.Cha, J.H.Kim, G.M.Yang, K.Y.Lim, E.K.Suh, and H.J.Lee «Thermal treatment effect of the GaN buffer layer on the photoluminescence characteristics of the GaN epilayer », journal of applied physics, vol. 85, n°5 (1999), p. 2888-2893.
- [55] Ministère de l'économie française «Etude générique sur les technologies optoélectroniques». (juillet 2002).
- [56] Nicolas Grandjean, Jean Massies «Les nitrures d'éléments III : des semiconducteurs III-V singuliers», centre de recherche sur l'hétéroépitaxie et ses applications (CRHEA), Sophia Antipolis (2000).
- [57] Laure SIOZADE «Etudes expérimentale et théorique des structures des semiconducteurs à base de nitrure de gallium», Ecole doctorale des Sciences Fondamentales, université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II.
- [58] Bougrov V., Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Zubrilov A. «Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe», Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc. New York (2001), p. 1-30.
- [59] R.castagné, J.P Duchemin, M.Gloanie, Ch.Rhumelhard «Circuits intégrés en Arsenic de Gallium : Physique, technologie et conception», édition Masson, (Mars 1989).
- [60] C. Sayah «Application de la méthode de Monte Carlo aux composés III-V», URMER, Tlemcen (2002).
- [61] Albrecht, J.D., R.P. Wang, P.P. Ruden, M. Farahmand, K.F. Brennan, J. Appl. Phys. Vol. 83(9) (1998), p. 4777-4781.

- [62] Kolnik J., Oqusman I.H., Brenann K.F., Wang R., Ruden P.P., Wang Y. «Electronic transport studies of bulk zinc blende and wurtzite phases of GaN based on an ensemble Monte Carlo calculation, including a full zone band structure», *J. Appl. Phys.* Vol. 78 (1995), p. 1033-1038.
- [63] R. Gaska, Q. Chen, M. Asif Khan, A. O. Orlov, G. L. Snider, M. S. Shur, *App. Phys. Lett.* Vol. 72, n° 6 (Feb. 1998), p. 707-709.
- [64] S.K.O' Leary, U.V. Bhapkar, and M.S. Shur «Electron transport in Gallium nitride and Indium nitride», Polytechnic Institute, ECSE Troy N.Y. 1, 2180-3590.
- [65] Bhapkar, U.V, M.S. Shur «Monte Carlo calculation of velocity-field characteristics of wurtzite GaN», *J. App. Phys.* Vol. 82, n°4 (1997), p. 1649-1655.
- [66] Kim J.G, Frenkel A.C., Liu H., Park R.M. «Growth by molecular beam epitaxy and electrical characterization of Si-doped zinc blende GaN films deposited on SiC coated (001) Si substrates», *App. Phys. Lett.* Vol. 65(1)(1994), p. 91-93.
- [67] F. Dessenne, D. Cichocka , P. Desplanques, R. Fauquembergue «Comparison of wurtzite and zincblende III-V nitrides field effect transistors : a 2D Monte Carlo device simulation», *Materials Science and Engineering*, B50, université de Lille (1997), p. 315–318.
- [68] François Dessenne «Transport dans les semiconducteurs- méthode de Monte Carlo», université de Lille 1 (2004).
- [69] V.W.L.Chin, T.L. Tansley, and T. Osotchan «Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides», *J. Appl. Phys. Review*, vol. 75 (1994), p. 7365-7372.
- [70] A.F.M. Anwar, Senior Member, Shangli Wu, and Richard T, Webster «Temperature dependent transport properties in GaN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ semiconductors», *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 48, n° 3 (March 2001), p. 567-572.
- [71] W. Shan, E.E. Haller, M.C. Martin and W. Yang «Dependence of the fundamental band gap of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on alloy composition and pressure», *J.A.P.* Vol. 85, n° 12 (1999), p. 8505-8507.
- [72] M. Ferhat, J. Furthmuller and F. Bechstedt, «Gap bowing and Stokes shift in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys : First-principles studies», *A.P.L.* Vol.80, n°8 (February 2002), p. 1394-1396.
- [73] M. Ferhat and F. Bechstedt «First- principles calculations of gap bowing in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys : Relation to structural and thermodynamic properties», *Physical review B*, vol. 65, 075213 (February 2002), p. 1-6.

- [74] I. Vurgaftman, J.R. Meyer «Band parameters for nitrogen-containing semiconductors» J. Appl. Phys. Vol. 94 (2003), 3675.
- [75] M. Farahmand et al. IEEE Trans. Electron Devices. Rev. (2001), 48-535.
- [76] I. Vurgaftman and J. R. Meyer «Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys», J.A.P. Vol. 89, n° 11 (juin 2001), p. 5815-5835.
- [77] J.C. Cao and X.L. Lei «Nonparabolic multivalley balance-equation approach to impact ionisation : Application to wurtzite GaN», Eur. Phys. J. B 7 (1999), p. 79-83.