

## Les composés intermétalliques

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des surstructures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). [www.universalis.fr]

La combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi métalliques donne naissance à des composés bien définis appelés intermétalliques. La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion et une assez bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Initialement, ces composés étaient utilisés comme phases durcissantes, produites par un phénomène de précipitation ou de microprécipitation. Par la suite, ces phases ont été isolées afin de les développer comme des composantes principales dans différentes applications tout en profitant de leurs caractéristiques physiques dues essentiellement à leurs structures cristallines et à la présence d'ordre à grandes distances. Les composés intermétalliques sont des alliages de corps de valence III et de valence V (figure X) qui se comportent comme des semi-conducteurs de valence IV. Ils ont une structure cristalline, le plus souvent, cubique à faces centrées, comme le germanium et le silicium.

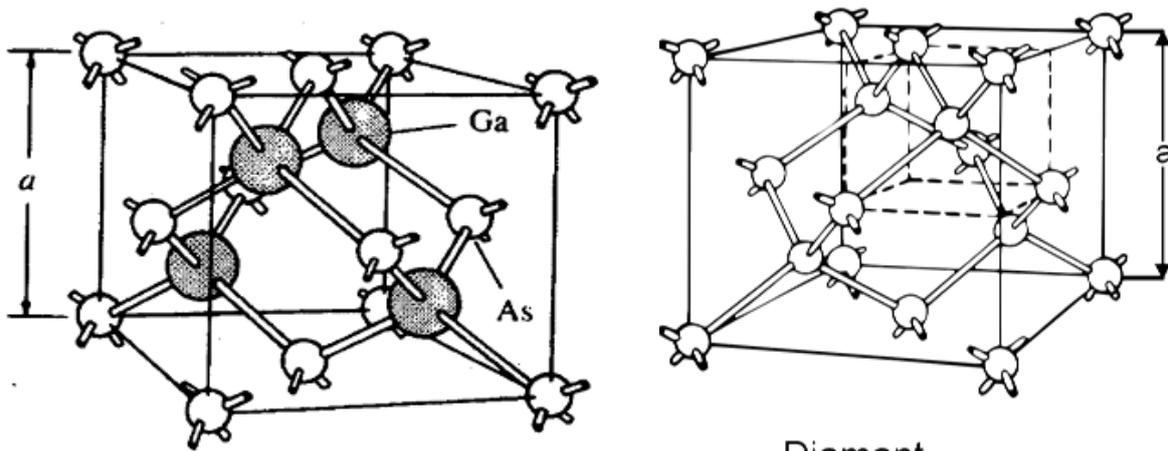
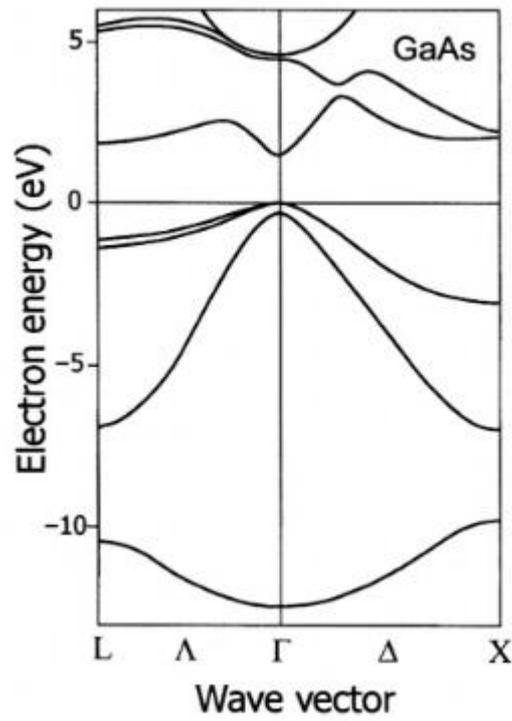


Figure 4. Zinblende lattice unit cell (GaAs) [Ref. 3]

Diamant  
(C, Ge, Si, etc.)



# Les Nitrures

## I- Introduction :

Les nitrures d'éléments III, GaN, AlN, InN et leurs alliages ternaires et quaternaires sont des matériaux semi-conducteurs ayant une forte importance en microélectronique grâce à leurs propriétés réfractaires qui permettent d'envisager leur application dans des environnements hostiles (hautes températures, hautes puissances...) et pour l'optoélectronique du fait de leurs gaps directs qui couvrent l'ensemble du spectre visible.

Leur développement a longtemps été contrarié pour plusieurs raisons telle la difficulté d'élaborer des cristaux de tailles significatives et l'absence de substrats ayant des constantes de réseaux et des coefficients thermiques proches de ceux des nitrures.

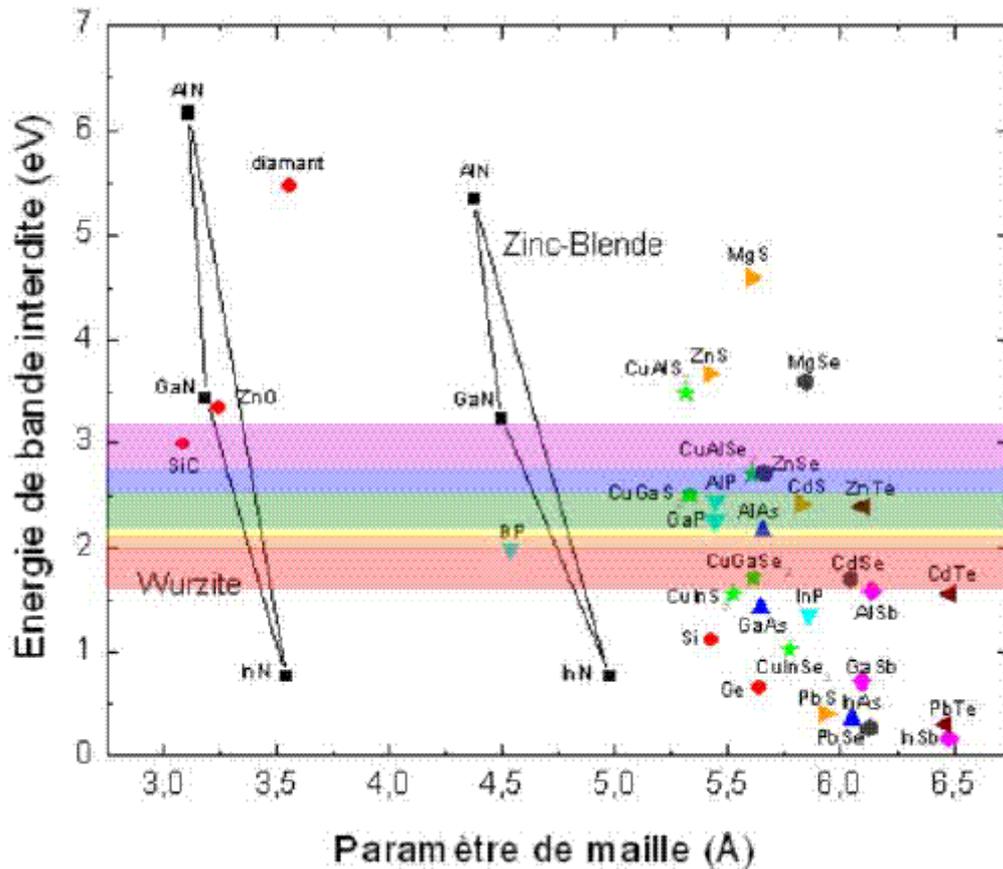
Donc, on va présenter les propriétés des composés binaires GaN, InN, AlN et leurs alliages ternaires InGaN, AlGaInN, et quaternaire AlGaInN.

## 2- Propriétés des composés binaires : GaN, AlN et InN

La figure II.1 représente l'énergie de bande interdite (le gap) et le paramètre de maille des principaux semi-conducteurs.

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.

On constate que la grande majorité des semi-conducteurs ont une énergie de gap située dans le visible ou dans le proche infrarouge.



**Figure -I** : Energie de bande interdite et paramètre de maille de divers semi-conducteurs  
[1]

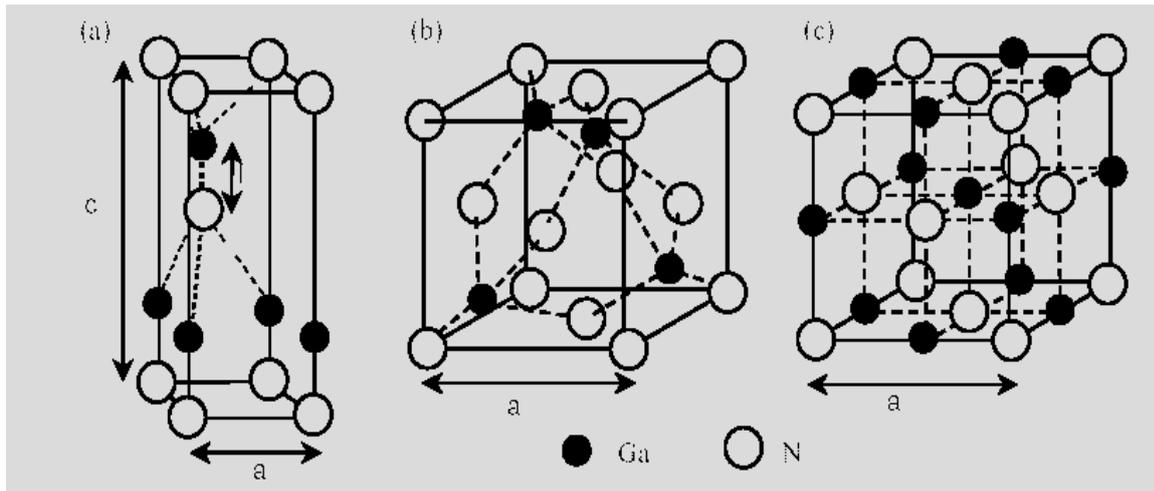
Une famille se détache dans le domaine UV lointain se sont les nitrures et leurs alliages qui couvrent le domaine 3.4 eV – 6.1 eV ce qui fait des nitrures des matériaux de choix pour les diodes électroluminescentes et les diodes laser émettant dans l'ultraviolet.

### 3- Le Nitrure de Gallium GaN :

Le Nitrure de Gallium a reçu beaucoup d'importance par rapport aux binaires AlN et InN

#### 3.1- La structure cristalline :

Les nitrures se présentent sous trois formes cristallines : les structures de type wurtzite, blende et NaCl. Celle de type wurtzite est la plus stable thermodynamiquement. Celle de type NaCl est la variété haute pression [2].



**Figure -2 : Les différentes structures de GaN : de type (a) wurtzite, (b) blende et (c) NaCl**

### 3.1.1- Structure de type wurtzite :

Au sein de la structure de type wurtzite (Fig. II-2 (a)), les atomes d'azote forment un empilement hexagonal compact. Les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. 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  $c$ , mais aussi par le paramètre  $u = l/c$ , où  $l$  est la longueur de liaison Ga-N suivant  $c$  [3].

Pour les monocristaux de GaN élaborés par synthèse sous haute température et haute pression d'azote,  $a$  et  $c$  varient respectivement entre 3,1881 et 3,1890Å et 5,1856 et 5,1664Å, exclusivement suivant la concentration en électrons libres dans le cristal [4]. 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 [5]. La structure du nitrure de gallium ne dévie que légèrement de la structure wurtzite idéale. Les atomes de gallium sont donc dans un environnement tétraédrique très peu distordu [6]. 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  $c$ .

### 3.1.2- Structure de type blende

Dans la structure de type blende (Fig. II-1 (b)), les atomes d'azote forment un empilement cubique à faces centrées dans lequel les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. Il y a quatre unités formulaires GaN par maille et le groupe d'espace

est  $F \approx 4.3m$ . Cette structure est caractérisée par le paramètre de maille  $a$  [3]. Le paramètre  $a$  observé varie entre 4,51 et 4,52Å suivant la méthode de synthèse mise en oeuvre. Cette phase étant métastable, sa synthèse nécessite le contrôle précis des paramètres expérimentaux. La synthèse de GaN cubique pulvérisé nécessite une maîtrise des conditions expérimentales (température, minéralisateur : nature et concentration...) [7].

L'élaboration de couches minces, nécessite un substrat généralement de structure cubique et orienté de manière spécifique (afin de désavantager la formation de la phase hexagonale) est en plus nécessaire pour stabiliser la phase cubique. Par exemple, les substrats suivants sont utilisés : MgO (100), Si (100), SiC (3C-SiC) (100), GaAs (001) ou encore  $Al_2O_3$  (0001) [8,9]

### 3.2- La croissance de GaN :

Le nitrure de gallium fut étudié dans les années 1970 puis abandonné en raison des difficultés de synthèse. Dans les années 90, sous l'impulsion de groupes japonais, dont notamment S. Nakamura de la société Nichia, des progrès énormes furent réalisés sur la synthèse des nitrures de gallium, d'aluminium et d'indium. Des progrès rapides ont stimulé un effort extraordinaire dans le monde entier sur ce thème et ont porté ces matériaux à un degré de maturité suffisant pour une industrialisation de masse, surtout dans le domaine des diodes électroluminescentes bleues ou vertes. Les applications sont nombreuses, s'étendent aujourd'hui aux lasers bleus-UV pour l'enregistrement à très haute densité et s'étendront demain aux communications hyperfréquences. Première historiquement sur la place, l'EPVOM a pris une place de choix pour ce matériau notamment pour les DEL et les lasers. Plus récente, l'EJM a fait des progrès spectaculaires et a obtenus des succès notables dans les transistors de puissance.

Year	Event	Authors
1969	GaN by hydride vapor phase epitaxy	Maruska and Tietjien
1971	GaN by MOCVD	Manasevit et al.
1974	GaN by MBE	Akasaki and Hayashi
1992	AlGaIn/GaN two-dimensional electron gas	Khan et al.

1993	AlGaIn/GaN HEMT	Khan et al.
1993	Prediction of piezoelectric effect in AlGaIn/GaN	Bykhovski et al.
1994	Microwave AlGaIn/GaN HFET	Binari et al.
1995	AlGaIn/GaN HEMT by MBE	Ozgun et al.
1996	Doped channel AlGaIn/GaN HEMT	Khan et al.
1997	Quantification of piezoelectric effect	Asbeck et al.
1998	6.8 W/mm (4 W) à 10GHz HEMT on SiC	Sheppard et al.
2000	AlGaIn/GaN metal-oxide-semiconductor HFET	Khan et al.
2000	Surface passivated AlGaIn/GaN HEMT	Green et al.
2001	AlGaIn/InGaIn/GaN HFET	Simin et al.

Table .I Historical development of GaN based (heterostructurefield-effect transistor) HFETs  
(After Pearton et al. [10])

### 3.2.1-La technique d'Épitaxie en Phase Vapeur (EPVOM) :

La technique d'Épitaxie en Phase Vapeur à partir de composés OrganoMétalliques a été introduite à la fin des années 60 par H Manasevit [11]. Durant les années 1969-1975 Manasevit [12] a réussi à épitaxier par cette technique à peu près tous les semi-conducteurs III-V et II-VI. L'EPVOM utilise les propriétés de forte dépendance en température de la tension de vapeur des composés organométalliques : ainsi, il est possible d'injecter les précurseurs métalliques par simple barbotage d'hydrogène dans un cylindre métallique maintenu à température fixe dans un bain thermostaté (généralement  $-10^{\circ}\text{C} < T < 30^{\circ}\text{C}$ ). Le réacteur d'épitaxie nécessite donc une seule zone régulée en température où se produit à la fois le craquage de la molécule (pour libérer l'atome métallique), la décomposition d'une molécule d'hydrure qui fournit l'atome du groupe V ou VI et le dépôt sur un substrat.

L'évolution de la technique avec notamment l'utilisation des pressions réduites d'épitaxie et l'introduction de moyens de contrôle en temps réel de la croissance

(ellipsométrie, réflectométrie in-situ) permet de contrôler maintenant des épaisseurs de l'ordre de la monocouche avec de faibles rugosités et des qualités d'interfaces de grande qualité. Ainsi, il est possible de réaliser par cette technique des composants électroniques ou optoélectronique comportant des empilements de faible dimensionnalité (HEMT's, MQW-Lasers, SAW etc).

L'EPVOM qui présente l'intérêt d'une mise en œuvre très souple à coût raisonnable, est très majoritairement utilisée aujourd'hui dans l'industrie des semi-conducteurs, pour la fabrication de composants.

### 3.2.2- L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) :

L'EJM consiste à faire interagir, dans une enceinte à très basse pression résiduelle (ultra-vide,  $P \leq 5 \times 10^{-11}$  Torr ou  $P \leq 6 \times 10^{-9}$  Pascal), des flux atomiques ou moléculaires (obtenus par évaporation de sources solides ou par injection directe de gaz) sur un substrat monocristallin porté à une température appropriée à la croissance épitaxiale. Il n'intervient donc pas de gaz de transport des espèces réactives contrairement au cas de l'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM). Le terme de « jets moléculaires » vient du fait que cette technique d'évaporation sous ultra-vide correspond au régime de l'effusion moléculaire (dite de Knudsen) de la théorie cinétique des gaz (ceci sous entend que le libre parcours moyen des atomes ou molécules est largement supérieur à la distance sources-substrat).

Méthode de croissance plus fortement hors d'équilibre que l'EPVOM, l'EJM est particulièrement bien adaptée à la croissance des structures multicouches complexes où les couches élémentaires sont extrêmement minces (le contrôle de la fraction de monocouche est possible, grâce à la vitesse de croissance qui peut être très faible) et où les interfaces doivent être abruptes (faible température de croissance). L'environnement ultra-vide de l'EJM permet d'autre part l'utilisation d'outils de caractérisation et de contrôle à l'échelle atomique telles que la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) et la microscopie à effet tunnel. En contre partie, l'EJM est moins bien adaptée que l'EPVOM et surtout que l'EPVH à la croissance de couches épitaxiales « épaisses » (supérieures à quelques microns) à cause de la faible vitesse de croissance (typiquement  $\leq 2 \mu\text{m/h}$ ) et à la croissance de matériaux à forte énergie de cohésion (faible température de croissance), en particulier lorsqu'une forte pression d'un élément source est nécessaire (limite du régime de jets moléculaires). De plus, si le caractère fortement hors d'équilibre de l'EJM permet par

exemple de pouvoir obtenir des phases métastables, il favorise généralement la formation de défauts cristallographiques ou/et l'incorporation d'impuretés résiduelles.

### 3.2.3- Epitaxie en phase vapeur (EPVH) :

L'HPVE est une technique d'épitaxie en phase vapeur qui permet d'obtenir des matériaux d'excellente qualité électronique et structurale avec des vitesses de croissance très importantes ( $\geq 100\mu\text{m/hr}$ ).

La qualité cristalline des couches épitaxiées dans les dispositifs à base de GaN et de ses alliages est un point crucial dans la fabrication de dispositifs d'opto-électronique. Il est le facteur limitant de beaucoup d'entre eux, comme nous l'avons vu précédemment. En effet, les défauts comme les dislocations se propagent du buffer (couche tampon) de GaN dans les couches épitaxiées. Au niveau de la dislocation, il existe une fluctuation de potentiel de l'ordre d'eV, ce qui crée un champ local de  $10^4\text{V.cm}^{-1}$ . Ce champ sépare les excitons en trous et en électrons non appariés. De plus, les dislocations agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatives, et comme « tueurs » d'excitons, tout ceci contribue à diminuer les performances des dispositifs.

L'ELOG (Epitaxial Lateral Over Growth) permet de diminuer la valeur de la concentration de défauts des couches minces de GaN hétéroépitaxiées à  $10^8\text{cm}^{-2}$ . Ceci est suffisant pour la réalisation de LEDs bleues ou vertes ou de LDs violettes moyenne puissance mais pas pour d'autres LEDs ou les LDs haute puissance. De plus, cette méthode complique le procédé de fabrication des dispositifs.

L'obtention de substrats avec une densité de dislocations très basse est impérative afin d'améliorer les performances des dispositifs. La différence de paramètres cristallographiques entre GaN et les couches AlInGaN est suffisamment faible pour permettre la croissance de la plupart des hétérostructures nécessaires pour des dispositifs avec très peu de défauts. De plus, l'interface entre les couches et le substrat peut être réalisée directement, sans couche tampon (buffer) de GaN ou AlN. Ensuite, le clivage le long des plans cristallographiques perpendiculaires à la surface permet la réalisation de miroirs de qualité dans les LDs.

## 3.3-Le gap du GaN

Les deux polytypes de GaN présentent, comme la plupart des matériaux III-V, une bande interdite directe au point  $\Gamma$ , 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



Le AlN cristallise dans la structure WZ (hexagonale), La phase zincblende (ZB) (cubique) est prédite théoriquement, elle est métastable.

Les deux structures w-AlN et c-AlN ont été l'objet de plusieurs études théoriques allant de la méthode semi-empirique à la méthode du premier principe ([15]–[16]).

Ses propriétés physiques et thermiques placent ce binaire comme un choix pour les applications en électronique.

Le AlN convient pour des applications en hautes températures et en optoélectronique, il est caractérisé par une température de fusion élevée, (3000°C), une forte rigidité et une excellente conductivité thermique.

À cause de son gap élevé qui lui permet de l'utiliser comme isolant, ainsi ses propriétés piézoélectriques qui l'ont permis de le concevoir dans des applications pour analyse des surfaces acoustiques [17], il est aussi utilisé comme barrière en UV.

Récemment, le AlN a marqué une grande importance, avec l'observation de l'affinité électronique négative NEA, [18] exploitée dans des applications de vide poussé.

AlN, n'est pas facile à l'accroître, à cause de la réactivité de Al, une source de matériaux de pureté élevée est exigée et un environnement dépourvu en oxygène pour accroître le AlN en bonne qualité.

Les deux méthodes de croissance les plus utilisées pour le nitrure d'Aluminium sont l'épithaxie par jets moléculaire EJM ou MBE (*molecular beam epitaxy*) et le dépôt en phase vapeur par précurseurs organométalliques MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*). La croissance en MOCVD est la plus fréquemment utilisée dans les applications industrielles c'est-à-dire pour la production des composants optoélectroniques destinés à la commercialisation. La croissance s'effectue à une température de l'ordre de 1080°C. L'élément aluminium est transporté par des molécules organométalliques telles que le triméthylaluminium alors que l'azote est apporté par de l'ammoniac [19].

#### 4.2-Le gap d'AlN :

Le AlN a un gap direct dans la structure wurtzite et indirect dans celle de zinc blende, le Nitrure d'Aluminium est un semi-conducteur de large gap, (6.2eV dans la structure wurtzite et 4.2 eV dans la phase zincblende).

Le diagramme des bandes d'énergie du binaire cubique a été calculé par la méthode empirique des pseudopotentiels [13]. Les valeurs du gap ainsi obtenues sont :

$$E_F=5.94 \text{ eV}; E_X= 5.10 \text{ eV}; E_L= 9.42 \text{ eV}$$

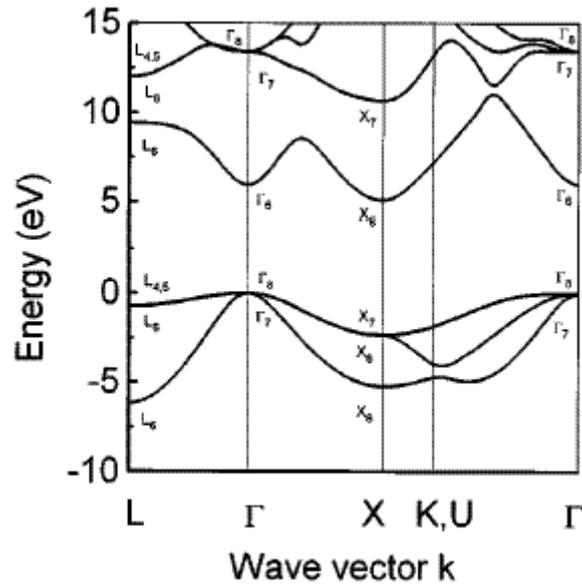


Figure.4. Structure de bande de AlN zinc-blende. [13]

On constate donc, d'après les calculs théoriques, que AlN cubique doit avoir un *gap* indirect. Les mesures d'ellipsométrie effectuées par Thompson *et al* [20] sont en bon accord avec ces prédictions théoriques et contredisent les premiers résultats.

## 5- Le nitrure d'Indium InN

### 5.1- Introduction

Parmi les semi-conducteurs III-V, le nitrure d'indium (InN) a reçu peu d'attention comparativement au nitrure et à l'arséniure de gallium, notamment du point de vue des applications, et ce pour deux raisons principales [21] : la difficulté d'accroître de bonne qualité cristalline de l'InN et aussi l'existence des super réseaux semi-conducteurs tels que AlGaAs et InGaAsP, dont ils ont un *gap* similaire à celui de InN et qui est (1.89eV). Par conséquence, l'utilisation de l'InN a été limité aux alliages avec le GaN et AlN.

La grande différence entre les rayons atomiques de In et N est un autre facteur qui s'ajoute aux difficultés de croissance des monocristaux InN de bonne qualité.

L'InN est difficile à synthétiser. En effet sa température de dissociation est relativement faible (550°C) [22] interdisant de ce fait la croissance d'InN à haute

température [23], sa pression de dissociation est élevée et l'InN ne se forme pas par réaction directe entre le diazote N<sub>2</sub> et l'indium In. Enfin, il n'existe pas de substrat adéquat pour la croissance d'InN.

Néanmoins, l'InN est potentiellement intéressant pour la fabrication de cellules solaires ayant un bon rendement [24,25], de composants fonctionnant dans les domaines haute fréquence (centimétrique et décimétrique) grâce à des caractéristiques de transports supérieures à celles du GaN ou du GaAs [26]. Les alliages à base d'InN comme l'InAlN et l'InGaN présentent un grand intérêt pour la fabrication des diodes électroluminescentes puisque le gap de tels systèmes peut varier de 1,9 (InN) à 6,2 eV (AlN) [27].

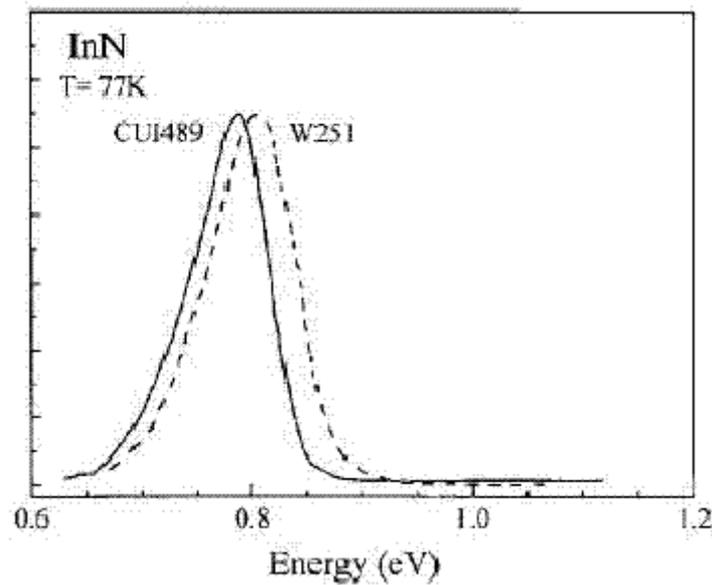
Dans les conditions normales, seule la structure wurtzite est thermodynamiquement stable pour les couches massives. Néanmoins, des couches fines épitaxiales de GaN et d'InN ont été réalisées sur des substrats cubiques tels que Si, MgO ou GaAs : l'adéquation entre la structure cristalline du substrat et celle de la couche l'emporte sur la tendance naturelle à cristalliser dans la structure wurtzite.

## 5.2- Le gap du nitrure d'indium

Très récemment encore, il était admis que le gap du nitrure d'indium valait 1,89 eV. Cependant, malgré d'importants efforts, les tentatives d'observation d'une émission de lumière à cette valeur de gap ont toujours échoué. Ces échecs étaient attribués à une qualité insuffisante des couches d'InN.

Les récents progrès réalisés dans les techniques de croissance épitaxiale ont permis de fabriquer des films d'InN de bonne qualité avec des concentrations en électrons libres relativement basse ( $\approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) et des mobilités électroniques importantes ( $> 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Ces films présentent une forte photoluminescence à des énergies situées aux alentours de 1 eV. Ils ont été épitaxiés sur des substrats de saphir, sur lesquelles avait été au préalable déposé une couche tampon d'AlN d'épaisseur comprise entre 70 et 200 nm. L'épaisseur des films d'InN obtenue varie entre 120 et 1000 nm [28].

Des contrôles par diffraction X ont montré des couches épitaxiées de très bonne qualité. Elles ont ensuite été caractérisées par photoluminescence :



**Figure.5** : Spectre de photoluminescence de deux films différents d'InN. [29]

D'après ces spectres, le gap de l'InN serait d'environ 0,8 eV à 77 K. La différence existante entre les deux échantillons CUI489 et W251 pourraient être due à des niveaux de dopage et/ou de contrainte non similaires.

Plusieurs raisons sont avancées pour expliquer que jusqu'à présent le gap mesuré de l'InN approchait deux électronvolts : tout d'abord la présence d'oxydes ou d'alliage entre InN et  $\text{In}_2\text{O}_3$  à la surface des films étudiés ( $E_g(\text{In}_2\text{O}_3) = 3,1 \text{ eV}$ ), ou une mauvaise qualité cristallographique des couches d'InN [29].

#### **Application :**

L'utilisation de l'InN et ses alliages avec le GaN et le AlN permet d'élargir le spectre d'émission des LED à base de nitrure , de l'ultraviolet à la région proche infrarouge .

le nitrure d'indium présente une faible masse effective des électrons [30] et qui va correspondre à une mobilité élevée et une vitesse de saturation importante.

L'InN est un matériaux très important pour la fabrication des cellules solaires avec beaucoup d'efficacité . En effet la première cellule solaire a été réalisé par Yamamoto et al. [31]

La cellule solaire InN/Si ne présente aucun risque , elle ne contient pas des gaz toxiques tels que le As et nécessite des gaz non toxiques dans la fabrication.

### **5.3- Croissance de l'InN**

L'InN, nous l'avons vu, est difficile à synthétiser, sa température de dissociation est relativement faible ( $550^{\circ}\text{C}$ ) interdisant de ce fait la croissance d'InN à haute température, sa pression de dissociation est élevée et l'InN ne se forme pas par réaction directe entre le diazote  $\text{N}_2$  et l'indium In. De plus il n'existe pas à l'heure actuelle de substrat massif d'InN ni de substrat adapté à la croissance de l'InN c'est à dire dont le paramètre de maille et le coefficient de dilatation thermique soient voisins de ceux du semi-conducteur.

Pour essayer de contourner ces difficultés, de nombreuses techniques de croissance ont été essayées pour obtenir de l'InN : MOCVD, MBE, CVD assisté par laser, épitaxie en phase vapeur, bombardement d'indium avec de l'azote atomique obtenu par plasma radiofréquence, etc.

La plupart des différentes croissances d'InN ont été effectuées à des températures d'environ  $500^{\circ}\text{C}$ . Les films d'InN présentant la meilleure qualité ont été obtenus pour des flux d'indium et d'azote élevés. La cristallinité des films s'améliore après un court recuit d'environ 30 minutes à  $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$ . Les films d'InN sont généralement polycristallins avec des agglomérats de grain de structure colonnaire. Le réarrangement de ces cristallites pourrait être à l'origine de l'amélioration de la cristallinité des films [32].

L'emploi de couches tampons améliore également sensiblement la qualité cristalline des films d'InN notamment au niveau de la morphologie de croissance et des propriétés électriques.

## 6- L'alliage AlGaIn

L'alliage  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sert souvent de barrière de confinement dans les structures optoélectroniques à base de nitrures. La connaissance de ses propriétés et la maîtrise de sa croissance sont donc des objectifs impératifs pour développer de nouveaux composants en particulier dans le domaine de l'UV lointain.

Le AlGaIn a suscité la plupart d'attention des alliages de nitrure III-V dus à ses applications potentielles dans des dispositifs d'hétérostructure AlGaIn/GaN.

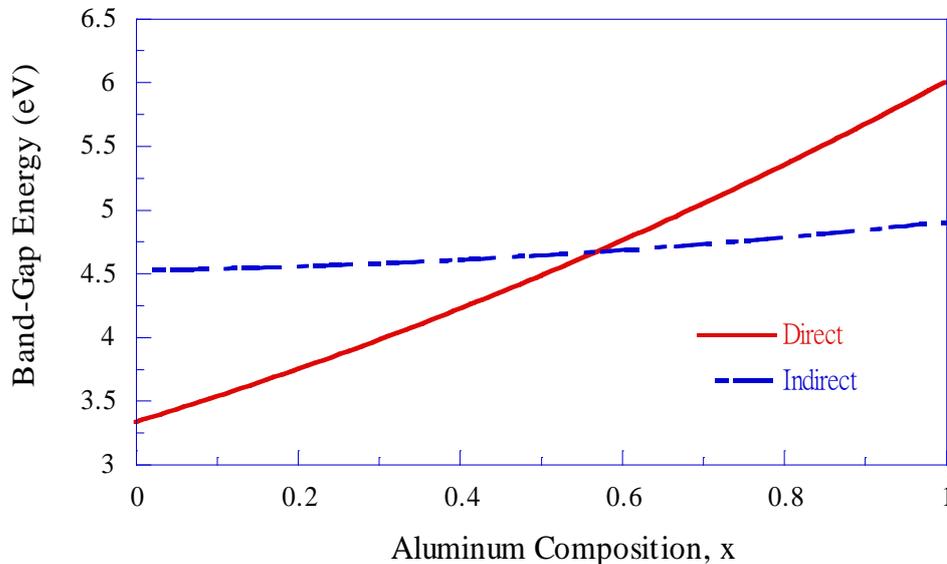
Depuis le premier rapport d'une solution pleine de GaN-AlN en 1976[33], beaucoup de groupes ont synthétisé AlGaIn.

Baranov et al[34] ont réalisé  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  jusqu'à une concentration en Al de  $x = 0,45$  comme mesuré par les intensités relatives du rayonnement d'Al et de Ga.

L'évidence pour la présence de petites régions de zincblende AlGaIn ont été rapportées.

Hagen et al[35] ont mesuré le gap de AlGaIn dans tout l'intervalle de la concentration  $x$  et ont trouvé qu'il dépend légèrement du paramètre de courbure (bowing).

L'étude la plus complète jusqu'ici sur les propriétés d'AlGa<sub>x</sub>N a été effectuée par Yoshida et al [36], dont ils ont rapporté la variation de la concentration d'électron, la mobilité, la résistivité, le paramètre du réseau et le gap en fonction de la composition x.



**Figure II.6** le gap direct et indirect en fonction de la composition [45]

Le paramètre du réseau observé d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N a tendance d'être plus petit tandis que l'absorption optique était légèrement plus grande que celle déduite par la loi de Vegard.

La résistivité a augmenté dizaine ordres de grandeur, c'est-à-dire de  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  à  $10^{-6} \Omega\text{cm}$ ; et la concentration en porteurs de charge diminué de  $n=10^{20}\text{cm}^{-3}$  à  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  pour une concentration en Al allant du zéro à 0.4. [37]

Khan et al [38] ont mesuré l'émission et ont obtenu un paramètre de courbure du gap (bowing) de 0.98 qui s'accorde bien avec  $b=1\text{eV}$  valeur obtenue par Itoh et al [39].

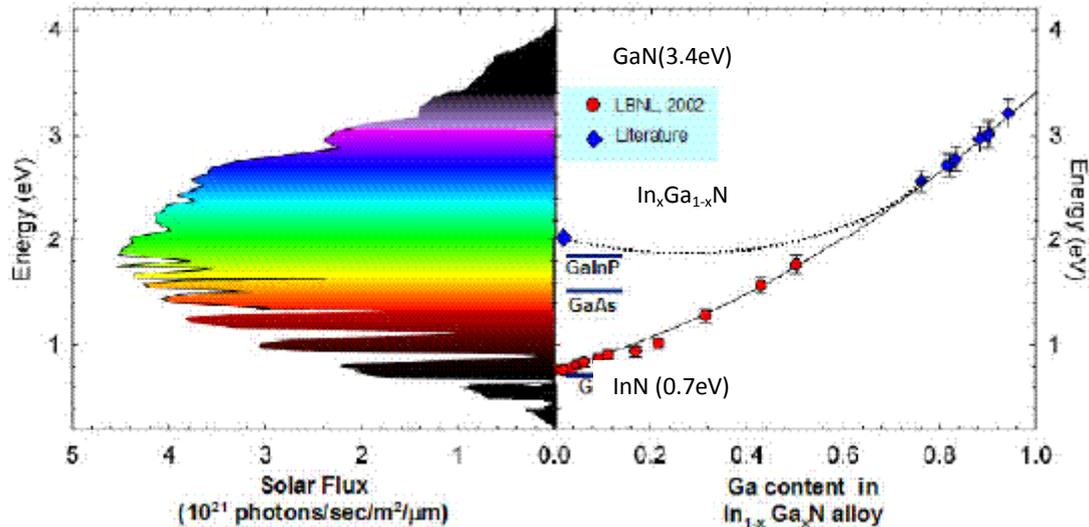
La figure (II.6) représente un exemple de calcul du gap aux points  $\Gamma$  et X. par Wen-wei Lin et al. [45].

Pour obtenir des couches d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ayant de bonnes propriétés structurales sans utiliser de surfactant, il est nécessaire d'effectuer la croissance à haute température de substrat ( $> 700^\circ\text{C}$ ) et dans des conditions "riche métal" comme avec GaN.

## 7- L'alliage InGa<sub>x</sub>N :

L'InGa<sub>x</sub>N, est un alliage très important en optoélectronique, il présente un gap direct, ce qui permet de couvrir tout le spectre visible.

Le premier alliage InGaN a été reporté par Osamura et al.[40]. Il a employé des mesures optiques d'absorption pour déterminer la dépendance du gap d'InGaN en fonction de la composition en alliage comme estimée à partir de la loi de Vegard. Le gap direct a changé sans à-coup avec la composition en alliage avec un certain bowing.



**Figure.7** : correspondance entre le spectre solaire et le gap de l'InGaN [41]

Des mesures de réflectivité ont été également effectuées et l'énergie du mode optique de phonon a été mesurée en fonction de la composition en alliage.

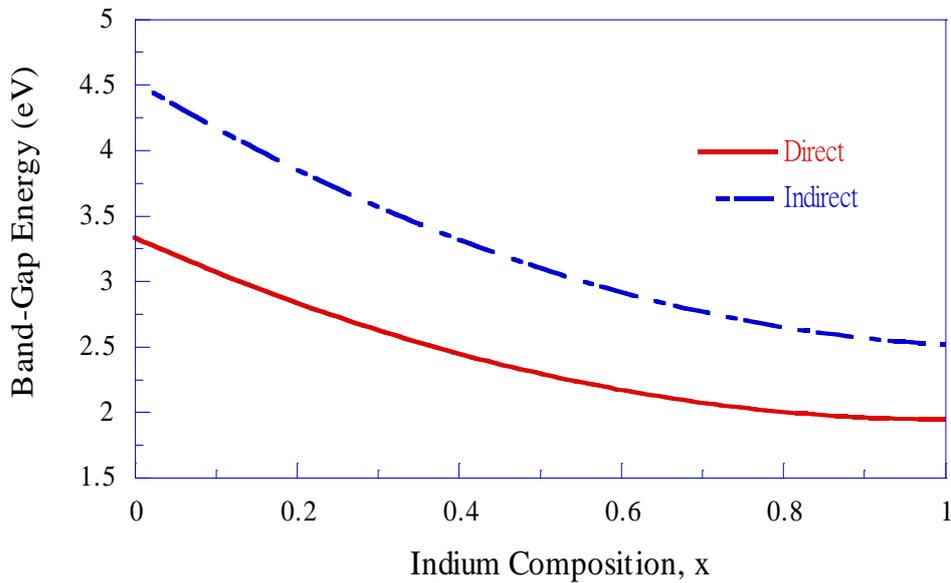
Nagatomo et al[42] rapportaient des résistivité élevées sur les couches minces en In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N avec des concentrations en In aussi grandes que  $x = 0,42$ . La dépendance du paramètres de réseau et le gap de leurs films était linéaire avec la composition comme été déterminé par les intensités relatives ka d'émission de In et Ga.

Osamura et al[43] ont observé une séparation de phase pour une concentration en faible fraction d'In pour une température 700°C dans l'argon.

Yoshimoto et al[44] ont utilisé une croissance de CVD (800°C) à une température élevée pour obtenir les alliages cristallins simples de haute qualité jusqu'à In<sub>0,22</sub>Ga<sub>0,78</sub>N.

La quantité d'incorporation d'indium a été limitée par le réévaporation de la surface en raison des températures élevées de croissance. Leurs films étaient de qualité suffisamment haute qu'ils pouvaient observer la luminescence 77K pour la première fois.

Sur la figure II.8, on a représenté la variation du gap direct ( $\Gamma$ ) et indirect ( $X$ ) en fonction de la composition  $x$ .



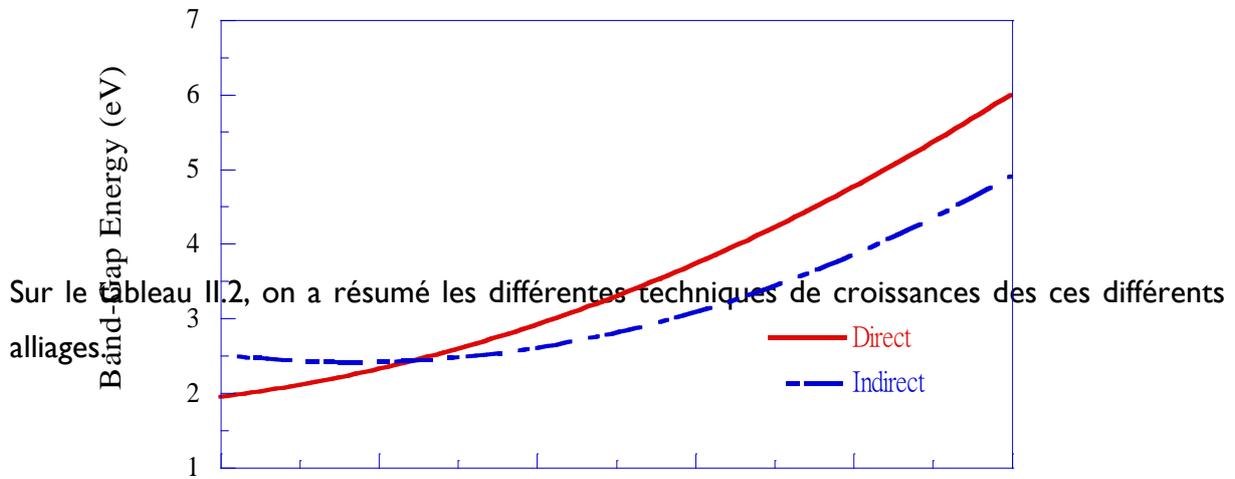
**Figure II.8.** Le gap direct et indirect en fonction de la composition obtenu par Wen-wei Lin et al [45].

## 8- L'alliage AlInN :

Contrairement aux alliages ternaires AlGaN et InGaN, l'alliage AlInN n'a pas reçu beaucoup d'importance.

Kubota et al. [46] étaient les premiers à accroître cet alliage par la pulvérisation de RF. Une mesure de l'énergie du gap en fonction de la composition x a indiqué que le gap change entre 2,0 eV et 6,20 eV pour x entre 0 et 1.

Kistenmacher et autres [47] ont employé la pulvérisation magnétique de radiofréquence (Rf-mme.) d'une cible composée en métal pour accroître InAlN à 300°C, et ont noté que la concentration en porteur et la mobilité de l'échantillon pour  $x=0.04$  sont  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $35 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  respectivement, et pour  $x=0.25$  sont de  $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $2 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  respectivement. Ces mesures indiquent que la mobilité diminue sensiblement avec l'augmentation de la fraction de mole d'Al parce que la structure de l'InAlN s'approche de la structure AlN isolant.



Sur le Tableau II.2, on a résumé les différentes techniques de croissances des ces différents alliages.

**Figure II.9. Le gap directe et indirecte en fonction de la composition [45]**

Growth technique, [Ref.]	Aluminum Composition $x$	growth temperatures $T_0$	composition determination	$E_g$ investigation technique	notes/problems
MOVPE [52]	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0 \leq x \leq 0.42$	450-950 °C	XRD, fluorescent spectroscopy	absorption edge	$E_g(x=0.42) \approx E_{\text{InN}}$ at $T_0 = 500 \text{ °C}$
Electron Beam plasma technique [53] [57]	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0 \leq x \leq 1$ polycrystalline film	Long time annealing at 600 - 800 °C	XRD	absorption edge	alloy decomposition at $T_0 = 200-500 \text{ °C}$
MOCVD [58]	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0.14 \leq x \leq 0.24$	780 °C 830 °C	XRD,	PL	
RF-MBE [59]	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0 < x < 0.2$	930 K		PL	
MOCVD [47]	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0.07 < x < 0.33$	720-850 °C	XRD,	PL	
MOCVD [44] [56]	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0.2 < x < 0.7$ SQW			EL, band edge emission	shift edge emission in SQW

RF magnetron sputtering [50]	$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ $0 \leq x \leq 0.4$ , $x = 1$	$T_0 < 500^\circ\text{C}$	XRD,	absorption edge	
MOVPE [51] [52]	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0 \leq x \leq 0.4$	$1000^\circ\text{C}$	XRD, EPMA	absorption edge	
MOVPE [55]	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0 \leq x \leq 0.7$		XRD, EPMA	absorption edge, PL	

**Table II.2:** Growth techniques, technological temperatures and experimental procedure for nitride alloy research. EPMA is electron probe microanalysis; PL, EL are photo- and electroluminescence, respectively.

## 9- Etude des quaternaires (Al,Ga,In)N

### 9.1- Intérêt des quaternaires

Dans les ternaires  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la proportion de centres de recombinaison non-radiatifs augmente de façon importante lorsque la teneur en aluminium augmente [60].

De plus, le champ électrique interne élevé dû aux polarisations spontanée piézoélectrique entraîne une diminution du rendement radiatif des puits quantiques de type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

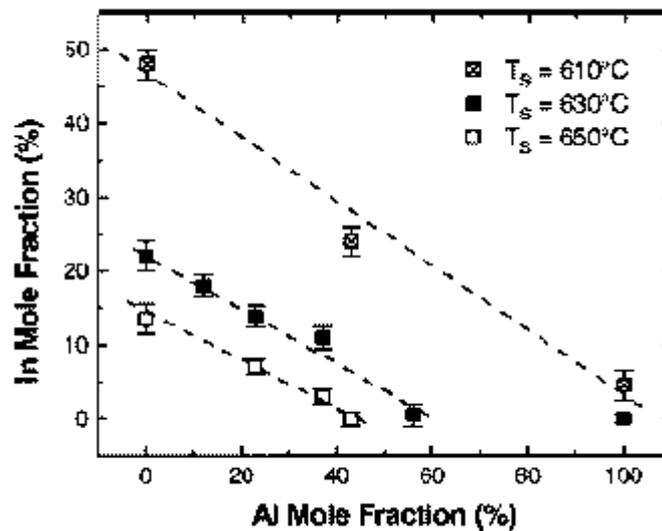
Par ailleurs, les émetteurs UV utilisant  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dans leur zone active ont des rendements beaucoup plus faibles que ceux à base d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  émettant dans le visible [61].

L'alliage quaternaire  $\text{AlGaInN}$  présente une intensité d'émission supérieure à celle des ternaires  $\text{AlGaN}$  et  $\text{InGaN}$  pour certaines composition en Al et en In.

Dans ce contexte, l'introduction d'alliages quaternaires (Al,Ga,In)N dans la zone active des composants optoélectroniques représente une avancée technologique notable pour la réalisation d'émetteurs dans l'UV lointain. En effet, les quaternaires permettent de fixer de façon indépendante l'énergie de bande interdite (de laquelle dépend l'énergie d'émission) et le paramètre de maille du matériau. On peut ainsi ajuster ce paramètre pour réduire la contrainte et le champ électrique interne dans les hétérostructures tout en maintenant l'émission à une longueur d'onde donnée. Enfin, la présence d'indium permet d'accroître la localisation des porteurs dans les puits quantiques ce qui tend à en augmenter le rendement radiatif [62]

## 9.2- Croissance des quaternaires

La croissance d'(Al,Ga,In)N est difficile à cause des différences de longueur de liaison des composés binaires et des différences de mobilité et de température de désorption des atomes utilisés. La température du substrat doit être suffisamment élevée pour permettre la diffusion des atomes en surface mais suffisamment basse pour permettre l'incorporation de l'indium. La croissance s'effectue en régime d'excès d'indium avec ségrégation d'une monocouche d'indium sur le front de croissance. Cette ségrégation est très sensible à la présence d'aluminium car AlN a une énergie de liaison élevée par rapport à GaN et InN. Ainsi, la concentration maximale d'indium incorporable est fonction à la fois de la température du substrat et de la concentration en aluminium.



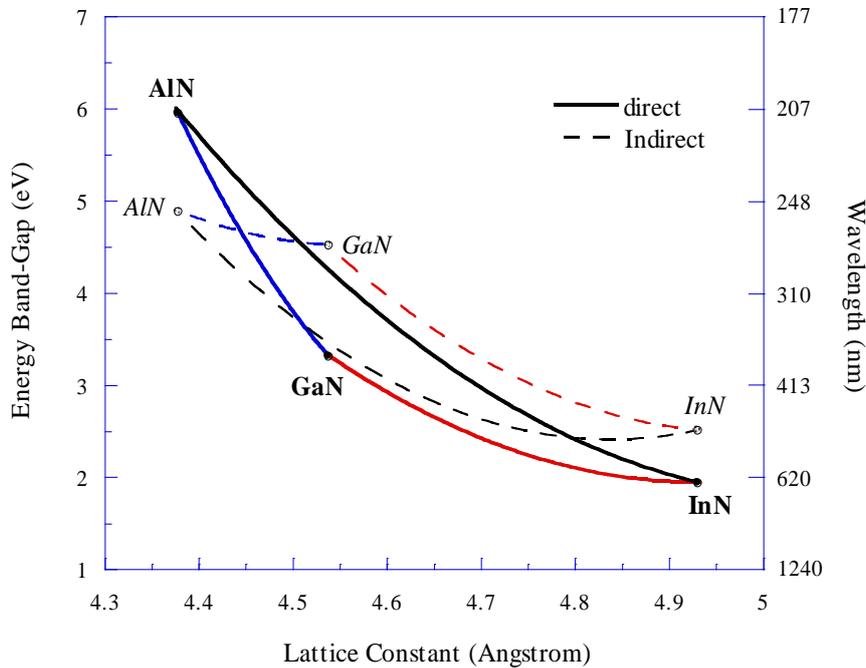
**Figure 10.** Taux d'incorporation maximal de l'indium en fonction de la teneur en aluminium et de la température du substrat  $T_s$  [63].

## 9.3- Etude de l'énergie de bande interdite

L'une des caractéristiques principales d'un matériau semi-conducteur pour les applications optoélectroniques est son diagramme de bande. Il est essentiel de connaître la nature (directe ou indirecte) et l'énergie de sa bande interdite. Les techniques les plus utilisées pour sonder la bande interdite sont la photoluminescence et la cathodoluminescence. Mais ces techniques ne sont pas toujours fiables car les impuretés et

les défauts modifient le spectre d'émission. La méthode la plus fiable consiste à comparer les mesures d'absorption/ réflectivité avec les spectres de luminescence.

La figure II.10. Indique la variation du gap en fonction du paramètre de réseau obtenu par Wen-wei Lin et al. [45].



**Figure.10.** Le gap direct et indirect en fonction du paramètre de réseau pour l'alliage cubique AlGaInN [45]

La plupart des résultats publiés sur les énergies de bande interdite d'(Al,Ga,In)N concernent les faibles concentrations en indium (<2%). Dans ce cas, il semble que la variation du gap avec la teneur en indium soit approximativement linéaire [69] ou non linéaires[65].

Toutefois, nous avons trop peu de données expérimentales pour tenter d'en extraire des valeurs du paramètre de courbure (*bowing*).