



HAL
open science

Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge

Fabien Guillot

► **To cite this version:**

Fabien Guillot. Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00365896

HAL Id: tel-00365896

<https://theses.hal.science/tel-00365896>

Submitted on 4 Mar 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée par

Fabien GUILLOT

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I

Discipline : **Physique**

**Développement de nanostructures
à base de semiconducteurs III-Nitrures
pour l'optoélectronique infrarouge**

Soutenue le 13 novembre 2007.

Composition du jury

Président du jury	Daniel LE SI DANG
Rapporteurs	François JULIEN Nicolas GRANDJEAN
Membres du jury	Nicolas BERTRU Yvon CORDIER
Directeur de thèse	Eva MONROY

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Physique des Semiconducteurs (laboratoire de l'équipe mixte CEA-CNRS « Nanophysique et Semiconducteurs ») du Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble. Je remercie Monsieur Jean-Michel Gérard, chef du Service de Physique des Matériaux et Microstructures, ainsi que Monsieur Henri Mariette, chef du laboratoire, de m'avoir accueilli. Ce projet a été rendu possible grâce au soutien de la Communauté Européenne via le projet Nitwave (STREP FP6-IST-004170).

Je remercie Daniel Le Si Dang, professeur du Laboratoire de Spectromètre Physique de Grenoble, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je suis reconnaissant envers Nicolas Grandjean, professeur à l'école polytechnique fédérale de Lausanne, et envers François Julien, directeur de recherche à l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université d'Orsay, d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie Yvon Cordier, chargé de recherche au CNRS CRHEA de Valbonne, ainsi que Nicolas Bertru, professeur de l'INSA de Rennes, pour avoir fait partie de mon jury. Je les remercie tous de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les remarques dont ils m'ont fait part au cours de la soutenance.

J'adresse ma profonde reconnaissance, gratitude et autres jolis mots à Eva Monroy pour m'avoir encadré et guidé au cours de ces trois années. Ce travail n'aurait pas pu porter ses fruits sans son enthousiasme, sa pédagogie et sa gentillesse. Merci, merci Eva !

Cette thèse a donné lieu à de nombreuses collaborations internes et externes au laboratoire depuis la maintenance du bâti d'épitaxie jusqu'aux caractérisations des composants élaborés.

Concernant les collaborations extérieures au laboratoire, je remercie tout particulièrement l'équipe OptoGaN de l'IEF, notamment Maria Tchernycheva, Laetitia Doyennette, Laurent Nevou et bien entendu François Julien, pour les nombreux résultats obtenus grâce à nos échanges tout au long du projet Nitwave et aussi pour m'avoir accueilli dans son équipe à plusieurs reprises. Je remercie de la même manière l'équipe de Daniel Hofstetter de l'Université de Neuchâtel spécialement Fabrizio Giorgetta et Esther Baumann. Je suis également reconnaissant envers Alon Vardi et Gad Bahir du Technion d'Haïfa pour les collaborations que nous avons pu effectuer. Je remercie aussi les personnes m'ayant permis d'obtenir les images de microscopie à transmission qui illustrent la thèse, particulièrement Thilo Remmele et Martin Albrecht de l'Institut de Cristallographie de Berlin, ainsi qu'Eirini Sarigiannidou du CEA puis de l'INP Grenoble.

Au sein du CEA, je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des techniciens et ingénieurs du service avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler en particulier Marlène Terrier, Yoann Curé et Yann Genuist pour leur aide ainsi que leurs conseils techniques.

Je suis reconnaissant envers toutes les personnes m'ayant initié, formé ou aidé à effectuer les nombreuses caractérisations de ce travail dont Daniel Le Si Dang, Fabrice Donatini, Fabian Rol pour la cathodoluminescence, Cyril Beugné pour l'AFM, Fabrice Enjalbert, Fabian Rol, Thomas Andreev et Bruno Gayral pour la photoluminescence, Benoît Amstatt et Edith Bellet-Amalric pour la diffraction des rayons X.

Pour l'ambiance de travail, pour les discussions professionnelles (ou pas) et pour un tas de choses que j'ai dû oublier, je remercie l'ensemble des permanents, post-doctorants et thésards passés par le laboratoire (les anciens inclus pour « l'héritage » laissé au laboratoire)...et tout particulièrement pour toutes les sorties hors-labo, bouffes, concerts, etc que l'on a pu faire au long de ces 3 années : Fabian (Fabien ?) qui a supporté mon humour parfois limite concernant son grand âge, Seb et ses araignées, ses couverts en plastique et toutes sortes d'histoires, Laurent avec qui j'ai pu avoir d'intenses réflexions sur les meilleurs albums de post rock de 1997 à 2000, Yoanna-Reine Nowicki-Bringuiet et ses salons du mariage (1001listes.com est mon ami), Sylvain qui a régulièrement supporté mon chant de crécelle dans le bureau, Lise pour son HF (bon ok pour 2-3 autres tucs en passant), Benoît, Eirini, Rita, Julien, Mohamed, Adrien, Sophie, Ivan-Christophe, les Thomas, Prem, Maella etc etc.

Enfin, je vais essayer de ne pas oublier de remercier mes parents, ma sœur, Adeline, les potes de l'Insa (je mets pas les noms parce qu'on m'en voudra d'en oublier), les autres, la radio, les concerts, Damon Albarn et Graham Coxon.

Table des matières

1 Introduction.....	1
1.1 Historique de l'étude des nitrures et de ses applications.....	1
1.2 Motivations et objectifs de la thèse	3
1.3 Structure de la thèse.....	4
Bibliographie	6
2 Propriétés des matériaux III-nitrures	9
2.1 Propriétés structurales	9
2.2 Propriétés mécaniques	13
2.3 Propriétés électroniques.....	14
2.4 Propriétés des hétérostructures GaN/AlN	18
Bibliographie	23
3 Croissance des matériaux III-nitrures	27
3.1 Introduction : Epitaxie par jets moléculaires.....	27
3.2 Principe de la croissance par épitaxie.....	29
3.3 Présentation de l'équipement	38
3.4 Substrats	43
3.5 Croissance de nitrures.....	45
3.6 Conclusion.....	60
Bibliographie	61

4 Etude de structures à puits quantiques GaN/Al(Ga)N 63

4.1 Introduction	63
4.2 Paramètres de croissance	64
4.3 Propriétés optiques des superréseaux de puits.....	71
4.4 Optimisation des échantillons, études d'effets annexes	85
4.5 Conclusion	102
Bibliographie	104

5 Etude de structures à boîtes quantiques GaN/AlN 107

5.1 Introduction	107
5.2 Paramètres de croissance	109
5.3 Caractérisation structurale	111
5.4 Caractérisation optique	115
5.5 Effet de paramètres de croissance	118
5.6 Conclusion	130
Bibliographie	132

6 Fabrication et caractérisation de composants unipolaires

GaN/Al(Ga)N..... 135

6.1 Introduction	135
6.2 Dispositifs basés sur l'absorption intrabande	135
6.3 Dispositifs émetteurs de lumière	159
6.4 Conclusion	169
Bibliographie	171

7 Conclusions et perspectives..... 173

7.1 Conclusions	173
7.2 Perspectives	175

Annexes : Techniques expérimentales.....	177
Publications et conférences	191

Chapitre 1

Introduction

Résumé : Ce premier chapitre est composé d'une courte chronologie de l'étude des nitrures et de ces applications. Les motivations pour ce sujet de thèse seront ensuite introduites, enfin, la structure et une courte description des chapitres de ce mémoire seront présentées.

1.1. Historique de l'étude des nitrures et leurs applications

Depuis les années 1970, les matériaux nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages ont été présentés comme des semiconducteurs intéressants pour le développement de dispositifs optoélectroniques. La recherche dans ces matériaux a été déclenchée en observant particulièrement certaines de leurs caractéristiques : leur large bande interdite directe, leur haute conductivité thermique, le champ de claquage élevé, leur grande stabilité mécanique, leur résistance aux radiations etc. Leur bande interdite est originellement l'une des propriétés les plus attrayantes. En effet, elle varie entre ~ 0.7 eV pour l'InN et 6.2 eV pour l'AlN couvrant ainsi une gamme de longueurs d'onde unique concernant les semiconducteurs, de l'infrarouge proche jusqu'à l'ultraviolet lointain (figure 1.1).

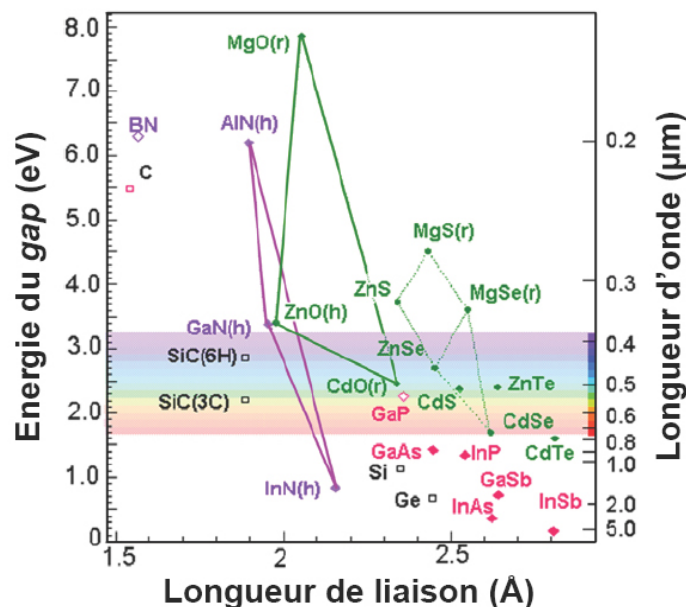


Figure 1.1 : Énergie de la bande interdite de plusieurs familles de semi-conducteurs en fonction de la longueur des liaisons dans la maille.

Les premières synthèses de nitrides d'éléments III datent du début du 20^{ième} siècle. En 1907, Fichter et al. [Fic07] synthétisent de l'AlN polycristallin, suivra le GaN en 1932 par Johnson et al. [Joh32]. La recherche dans le domaine de la fabrication de ces matériaux s'est accéléré dans les années 60-70 avec les premières couches de GaN obtenues par épitaxie en phase vapeur d'hydrures (HVPE - *Hydride Vapor Phase Epitaxy*) [Mar69, Pan71] et avec précurseurs métalorganiques (MOVPE – *MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy*) [Man71] puis par épitaxie par jets moléculaires (EJM ou plus couramment MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) [Yos75]. Ces premières couches de matériaux monocristallins, bien que très défectueuses, ont permis les premières mesures expérimentales du gap du GaN [Din71, Ile72] et la synthèse du premier dispositif à base de nitrides, une LED (Light Emitting Diode) consistant en une structure Schottky métal/isolant/semiconducteur [Pan71].

Ensuite, pendant plusieurs années, les avancées dans le domaine des nitrides d'éléments III ont été relativement limitées en comparaison aux autres semiconducteurs. Plusieurs problèmes technologiques empêchent leur développement : l'absence de substrat en accord de maille avec le GaN, les difficultés pour doper de type *p* et le dopage résiduel de type *n* trop élevé. Un changement radical a lieu en 1983 quand l'équipe de Yoshida [Yos83] réussit la synthèse par MBE de GaN de bonne qualité en utilisant une couche intermédiaire d'AlN, réalisée à basse température, sur le substrat de saphir. Cette méthode, appliquée à la MOVPE, est affinée et perfectionnée par Alasaki et Amano entre 1986 et 1989 [Ama86, Ama88, Ama89]. Les densités de dislocations sont alors raisonnables, de l'ordre de 10^9 cm^{-2} , et le dopage résiduel n'atteint plus que 10^{17} cm^{-3} [Aka89].

Il s'en suit une période de grandes avancées allant jusqu'à la commercialisation de dispositifs à base de nitrides d'éléments III. En 1989, Amano et al. présentent les premières couches de GaN dopées de type *p* ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) à l'aide d'atomes de magnésium [Ama89] et les premières diodes de GaN émettant dans l'UV (3.35 eV) et le bleu (2.9 eV) [Ama90, Ama94]. En 1991, Nakamura et al. utilisent le principe de croissance d'une couche intermédiaire de nitrides à basse température avant la croissance de la couche active, mais en substituant le GaN à l'AlN [Nak91]. Ils obtiennent ainsi de meilleurs résultats en terme de mobilité des électrons à température ambiante ($600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) pour une concentration résiduelle de type *n* plus faible (10^{16} cm^{-3}) [Nak92]. Enfin faisant suite aux travaux de Nakamura sur les puits quantiques d'InGaN [Nak93, Nak94a, Nak94b], Nichia Chemicals Industries annonce en novembre 1993 la production de masse et la commercialisation de LEDs bleues puis vertes à base de nitrides d'éléments III. Les premières diodes laser sont proposées par le même groupe et font leur apparition à partir de fin 1996 [Nak97].

Aujourd'hui, les hétérostructures à base de nitrides permettent la fabrication de nombreux dispositifs utilisant les caractéristiques présentées dans le premier paragraphe. Ces dispositifs vont des émetteurs de lumière dans le visible et l'ultra-violet jusqu'aux transistors de puissance en passant par les photodétecteurs UV aveugles à la lumière visible (« solar-blind ») etc. La plupart de ces dispositifs, les commerciaux en particulier, ont été réalisés par MOVPE. Toutefois, depuis 2004, les premières diodes laser à base de nitrides fabriquées par épitaxie par jets moléculaires ont été mises au point par S. E.

Hooper [Hoop04]. Les intérêts de la MBE, qui seront développés par la suite, sont multiples et font de cet outil un candidat intéressant pour le développement de nouvelles structures, de nouveaux composants comme cela a été le cas au cours de cette thèse.

1.2. Motivations et objectifs de la thèse

L'ingénierie quantique ou l'idée consistant à manipuler le confinement quantique des électrons dans des hétérostructures de semiconducteurs est un concept apparu dans les années 1970. A partir de cela, des chercheurs comme West et Eglash en 1985 [Wes85] ont montré qu'il est possible de rendre de matériaux semiconducteurs, sous forme de puits quantiques, optiquement actifs à des longueurs d'onde indépendantes de leur énergie de gap en utilisant les transitions inter-sous-bandes (ISB), c'est à dire entre niveaux électroniques confinés. Ceci va être la base d'une vague d'études importantes basées sur les systèmes GaAs/AlGaAs puis InGaAs/InAlAs sur InP amenant à la réalisation des différents dispositifs unipolaires (c'est à dire basés sur les changements de niveaux d'un seul type de porteur) dont les deux principaux que sont les lasers à cascade quantique [Fai94] et les détecteurs infrarouges à puits quantiques (QWIP – *Quantum Well Infrared Photodetector*) [Lev87]. Alors que la fabrication de ces dispositifs est étendue et bien maîtrisée que ce soit par MBE ou par MOVPE, les matériaux utilisés jusqu'alors ne permettaient pas un fonctionnement dans le domaine des longueurs d'onde de l'infrarouge, pourtant nécessaire pour les applications en télécommunications (1.3 μm et 1.55 μm étant les deux fenêtres utilisés pour la transmission d'informations par fibres optiques).

Les composants ISB présentent certains avantages comparativement aux dispositifs interbandes, notamment en ce qui concerne la vitesse et la reproductibilité. L'extension de l'optoélectronique ISB vers la région spectrale du proche infrarouge est intéressante pour le développement de composants photoniques ultrarapides pour les réseaux de télécommunication optique. Les systèmes de matériaux, dont la discontinuité de bande est suffisamment grande pour obtenir des transitions ISB à ces longueurs d'onde relativement courtes (1.3 μm , 1.55 μm), incluent l'InGaAs/AlAsSb [Gop02], le (CdS/ZnSe)/BeTe [Aki05], et le GaN/Al(Ga)N QWs [Tch06]. Dans le cas des hétérostructures de nitrures d'élément III, la discontinuité de bande de conduction – entre 1.75 et 2 eV pour le système GaN/AlN [Mar95, Wei96, Mar96, Nar97, Hel03, Tch06] – est parfaitement adaptée pour développer des dispositifs ISB pouvant fonctionner dans les fenêtres de transmission des fibres optiques. Un avantage plus spécifique aux nitrures d'élément III est le temps de vie extrêmement court des transitions ISB (~150-400 fs [Iiz00, He02, Iiz02]) du fait de la forte interaction électron-phonon dans ces matériaux. Ceci ouvre donc la voie aux dispositifs opérant à des débits de la gamme 0.1-1 Tbit/s. De plus, les vallées latérales de leur profil de bandes sont très hautes en énergie (>2 eV) par rapport à la vallée Γ , ce qui est une caractéristique clé pour obtenir le laser ISB. Enfin, des composants basés sur ces matériaux devrait profiter des autres avantages de la technologie niture que sont la solidité thermique et mécanique ou la capacité à supporter les hautes puissances.

Les défis que propose ce type d'études sont toutefois assez importants notamment en termes de croissance de couches minces. En comparaison avec la maturité de la croissance de matériaux de GaAs/AlGaAs, comme cela a été présenté précédemment, l'étude des nitrures est récente. De plus, pour atteindre les longueurs d'onde souhaitées dans la gamme spectrale des télécommunications, les épaisseurs de puits ou les hauteurs de boîtes quantiques de GaN de la région active des composants doivent être aussi petites que 1 – 1.5 nm (4 – 6 monocouches). Cette thèse présente le développement de la croissance par épitaxie par jets moléculaires d'hétérostructures à base de GaN/AlN pour la fabrication de dispositifs unipolaires fonctionnant aux longueurs d'onde des télécommunications.

Mon travail, au cours de cette thèse, a donc consisté en la croissance et la caractérisation de structures semiconductrices à base de nitrures (GaN, AlN et alliages). Il s'est inscrit dans le cadre du projet européen « Nitwave » dont l'objectif était le développement de composants optoélectroniques avancés à base de semiconducteurs nitrures pour la prochaine génération de systèmes de télécommunications à très haut débit au delà du Terabit par seconde.

Mon principal outil au quotidien a donc été un bâti d'épitaxie par jets moléculaires assisté d'un plasma d'azote pour l'élaboration. Concernant les caractérisations, j'ai utilisé de nombreuses reprises un appareillage de cathodoluminescence, des montages de photoluminescence, de diffraction des rayons X, de mesure d'effet Hall et enfin un microscope à force atomique. Les mesures d'absorption infrarouge et la fabrication de composants ont été réalisées en partenariat avec différents laboratoires dont les principaux étaient l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université d'Orsay, l'Université de Neuchâtel (Suisse) et le Technion d'Haïfa (Israël).

1.3. Structure de la thèse

Mon manuscrit de thèse est constitué de six chapitres en incluant cette partie introductive. Le premier chapitre est donc une courte chronologie de l'étude des nitrures et de ces applications, puis une présentation des motivations de ce sujet de thèse et de la structure de ce mémoire.

Dans le deuxième chapitre, les propriétés des nitrures d'éléments III sont présentées. N'ayant réalisé la croissance que de GaN, d'AlN et leurs alliages, je m'intéresse ici essentiellement aux principales caractéristiques structurales et optiques de ces composés.

Le troisième chapitre est consacré à la croissance des semiconducteurs nitrures. Dans un premier temps, il évoque les principes de base de ce qu'est l'épitaxie, puis plus particulièrement ceux de l'épitaxie par jets moléculaires. Je présente ensuite les différents substrats utilisés. Enfin, la croissance des couches de GaN, d'AlN et d'AlGaIn est développée, ainsi que certaines de leurs caractéristiques telles que leur dopage ou la qualité des surfaces obtenues.

Dans le quatrième chapitre, j'aborde les résultats obtenus sur les hétérostructures à base de puits quantiques. Tout d'abord, une étude de l'effet de la modification de divers paramètres de croissance est proposée. Puis, une partie est dédiée à l'étude des propriétés optiques à la fois interbandes et ISB de certaines des hétérostructures réalisées. Et enfin, je présente quelques résultats sur l'optimisation de la qualité des échantillons et sur des effets annexes comme l'effet du dopage ou le nombre de périodes de la structure.

Le cinquième chapitre traite des résultats sur les hétérostructures à base de boîtes quantiques. Après une introduction sur la croissance, la géométrie et autres caractéristiques des boîtes quantiques GaN dans AlN, les paramètres de croissance utilisés ou ayant pu être modifiés lors de la fabrication des structures sont abordés. Je présente ensuite les propriétés générales structurales puis optiques des échantillons. Enfin, une analyse de l'effet de la modification de différents paramètres de croissance sur les caractéristiques des structures est proposée.

Le chapitre final porte sur les dispositifs inter-sous-bandes ou intrabandes réalisés à partir des échantillons fabriqués par MBE pendant ma thèse. Il propose dans un premier temps les données obtenues sur les dispositifs basés sur l'absorption infrarouge que sont les photodétecteurs infrarouges ou les modulateurs électro-optiques. Enfin, les premières étapes vers la fabrication de dispositifs basés sur l'émission de lumière infrarouge sont présentées.

Bibliographie

- [Aka89] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, et N. Sawak, *J. Cryst. Growth* **98**, 209 (1989)
- [Aki05] R. Akimoto, B. S. Li, K. Akita, et T. Hasama, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 181104 (2005)
- [Ama86] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, et Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986)
- [Ama88] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawak, K. Ikeda, et Y. Ishi, *J. Lumin.* **40-41**, 121 (1988)
- [Ama89] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, et I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989)
- [Ama90] H. Amano, T. Asahi, et I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L205 (1990)
- [Ama94] H. Amano, T. Tanaka, Y. Kunii, K. Kato, S.T. Kim, et I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1377 (1994)
- [Din71] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, et M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **4**, 1211 (1971)
- [Fai94] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sitori, A.L. Hutchinson, et A.Y. Cho, *Science*, **264**, 553 (1994)
- [Fic07] F. Fichter, *Z. Anorg. Chem.* **54**, 322 (1907)
- [Gop02] A. V. Gopal, H. Yoshida, A. Neogi, N. Georgiev, T. Mozume, T. Simoyama, O. Wada, et H. Ishikawa, *IEEE J. Quantum Electron.* **38**, 1515 (2002)
- [He02] J. D. He, C. Gmachl, H. M. Ng, et A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1803 (2002)
- [Hel03] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lussion, E. Warde, F. H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, et D. Jalabert, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5196 (2003)
- [Hoo04] S.E. Hooper, M. Kauer, V. Bousquet, K. Johnson, J.M. Barnes, et J. Heffernan, *Electronics Letters* **40** (2004)
- [Iiz00] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, T. Asano, S. Noda, et O. Wada, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 648 (2000)
- [Iiz02] N. Iizuka, K. Kaneko, et N. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1803 (2002)
- [Ile72] M. Ilegems, R. Dingle, et R. A. Logan, *J. Appl. Phys.* **43**, 3797 (1972)
- [Joh32] W.C. Johnson, J.B. Parsons, et M.C. Crew, *J. Phys. Chem.* **234**, 2651 (1932)
- [Lev87] B.F. Levine, K.K. Choi, C.G. Bethea, J. Walker, et R.J. Malik, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1092 (1987)
- [Man71] H.M. Manasevit, F.M. Erdmann, et W.I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1864 (1971)
- [Mar69] H.P. Maruska, et J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969)
- [Mar95] G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, et H. Morkoç, *J. Electron. Mater.* **225**, 24 (1995)
- [Mar96] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, et H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2541 (1996)
- [Nak91] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1705 (1991)
- [Nak92] S. Nakamura, T. Mukai, et M. Senoh, *J. Appl. Phys.* **71**, 5543 (1992)
- [Nak93] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, et N. Iwasa, *J. Appl. Phys.* **74**, 3911 (1993)
- [Nak94a] S. Nakamura, T. Mukai, et M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994)
- [Nak94b] S. Nakamura, T. Mukai, et M. Senoh, *J. Appl. Phys.* **76**, 8189 (1994)
- [Nak97] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Mukai, T. Matsushita, Y. Sugimoto, et H. Hiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 868 ; *ibid* **70**, 1417 (1997)

- [Nar97] M.B. Nardelli, K. Rapcewicz, et J. Bernholc, Phys. Rev. B **55**, R7323 (1997)
- [Pan71] J.I. Pankove, E.A. Miller, et J.E. Berkeyheiser, RCA Review **32**, 383 (1971)
- [Tch06] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, et M. Albrecht, Phys. Rev. B **73**, 125347 (2006)
- [Wei96] S. Wei, et A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **69**, 2719 (1996)
- [Wes85] L.C. West, et S.J. Eglash, Appl. Phys. Lett. **46**, 1156 (1985)
- [Yos75] S. Yoshida, S. Misawa, et A. Itoh, Appl. Phys. Lett. **26**, 461 (1975)
- [Yos83] S. Yoshida, S. Misawa, et S. Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983)

Chapitre 2

Propriétés des matériaux III-Nitrides

Résumé : Ce premier chapitre s'intéresse aux principales propriétés des nitrides d'éléments III plus particulièrement le système GaN/AlN et ses alliages. Dans un premier paragraphe, je passe en revue leurs caractéristiques structurales telles que la phase cristallographique, la polarité ou le paramètre de maille. L'aspect contraintes mécaniques sur les matériaux est ensuite évoqué. Une troisième partie est consacrée aux propriétés électroniques et optiques : la structure de bandes, la masse effective et la polarisation interne. Enfin dans un dernier paragraphe, j'aborde les caractéristiques des hétérostructures GaN/AlN telles que la discontinuité de bandes, le champ électrique interne et les transitions optiques inter-sous-bandes.

Le potentiel des matériaux nitrides d'éléments III pour des applications dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique est reconnu depuis les années 1970. Cependant, le développement des diodes électroluminescentes et diodes lasers émettant dans le visible (bleu et vert) à la fin des années 90 a provoqué un fort intérêt du monde de la recherche pour les semi-conducteurs nitrides. Le GaN, l'AlN et l'InN cristallisant dans la phase wurtzite sont en effet des matériaux très adaptés pour les applications optoélectroniques grâce notamment à leur gap direct. En utilisant les alliages ternaires ou quaternaires de ces matériaux (GaInN, GaAlN, GaInAlN), il est possible d'ajuster leur gap direct à des valeurs intéressantes dans le domaine spectral depuis le proche infrarouge à l'ultraviolet. D'autres propriétés telles que leur haute stabilité thermique et mécanique, les coefficients piézo-électriques importants ou encore l'existence d'un champ électrique interne intense dû à la polarisation spontanée et piézo-électrique rendent les matériaux nitrides d'éléments III très attractifs pour le développement d'une variété de dispositifs, telles que les transistors et les rectificateurs à haute puissance ou les capteurs chimiques et biologiques. Un récent intérêt dans le domaine de la recherche sur les semiconducteurs nitrides est apparu avec l'étude des propriétés des transitions intrabandes, qui promettent des vitesses de fonctionnement, pour des composants basés sur ce type de transitions, très importantes.

2.1. Propriétés structurales

2.1.1. Phases cristallines

Les nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zincblende (cubique). Ces composés, représentés sur la figure 2.1, forment des structures tétracoordonnées avec des liaisons intermédiaires entre la liaison ionique et la liaison covalente.

La structure wurtzite présente une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille c correspondant à la hauteur du prisme et un paramètre de maille a correspondant au côté de l'hexagone de base. Cette structure appartient au groupe d'espace $P6_3mc$, et résulte d'un empilement de couches compactes de type ABAB selon la direction $[0001]$ comme représenté sur la figure 2.2(a). Le réseau cristallin complet peut être représenté par deux réseaux hexagonaux compacts décalés de $(0\ 0\ 0\ 3/8c)$, un réseau constitué d'atomes d'azote interpénétrant un même réseau constitué d'atomes d'éléments du groupe III, tels que des atomes de gallium, d'aluminium ou encore d'indium.

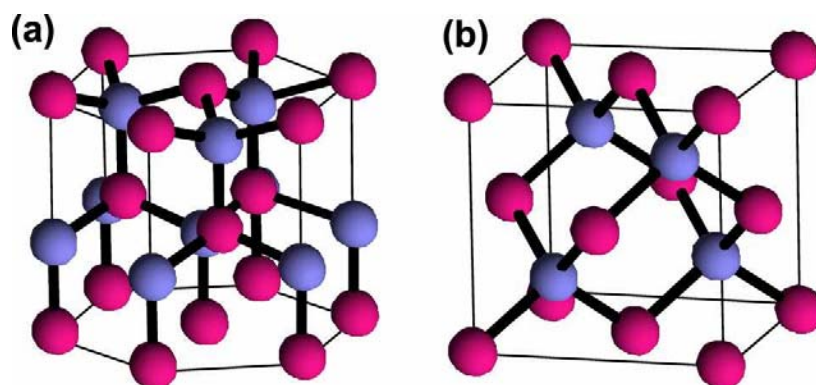


Figure 2.1 : Schémas de la structure wurtzite (a) et de la structure zincblende (b).

La structure zincblende quant à elle présente une symétrie cubique appartenant au groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Elle peut être représentée sous forme de deux réseaux cubiques faces centrées, l'un occupé par des atomes d'azote et l'autre par des atomes d'éléments III, décalés de $(1/4a\ 1/4a\ 1/4a)$, où a est le paramètre de maille correspondant au côté du cube unité. Cette structure est obtenue par un empilement de plans compacts de type ABCABC selon la direction $[111]$ (figure 2.2(b)).

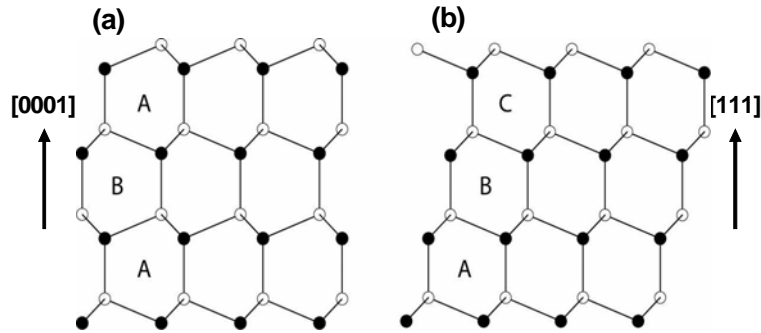


Figure 2.2 : Séquence d'empilement des couches compactes pour (a) les plans (0001) hexagonaux (azimut $[11\bar{2}0]$), et (b) les plans (111) zincblende équivalents (azimut $[1\bar{1}0]$).

La phase wurtzite et la phase zincblende sont très proches car les premiers voisins d'un atome sont identiques dans les deux structures. Elles ne se distinguent qu'à partir du troisième voisin. Dans les deux structures, les atomes forment un tétraèdre observable sur la figure 2.3. Une structure hexagonale (cubique) se transforme en une structure cubique (hexagonale) par une rotation du deuxième tétraèdre de 60° autour de l'axe $[0001]$ ($[111]$). Cependant, d'un point de vue thermodynamique, la phase wurtzite constitue la phase la plus stable [Yeh92]. La phase cubique est formée, soit par la présence de défauts structuraux (fautes d'empilement) au sein de la phase hexagonale, soit par épitaxie sur des substrats de symétrie cubique tels que $(001)\text{3C-SiC}$ [Dau98, Mar02] ou $(001)\text{GaAs}$ [As97, Sun99].

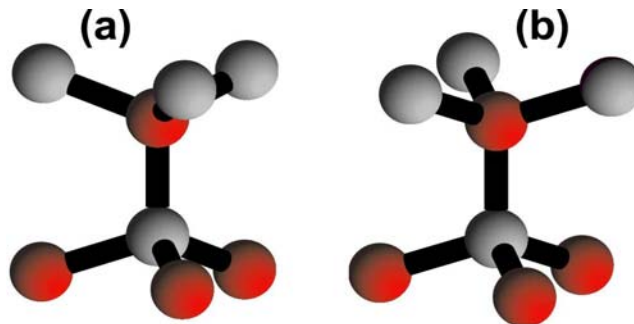


Figure 2.3 : Arrangement des atomes d'azote et d'éléments III dans la phase zincblende (a) et la phase wurtzite (b)

Ce travail a été consacré à la croissance des matériaux nitrures d'élément III en phase wurtzite. La direction et les plans du réseau wurtzite se définissent par les indices de Miller $[hki\bar{l}]$ où le troisième indice est $i = -h - k$. Ces indices se réfèrent aux axes a_1 , a_2 , a_3 et c , comme représenté sur la figure 2.4. Les structures réalisées dans le cadre de cette thèse ont été épitaxiées selon la direction $[0001]$.

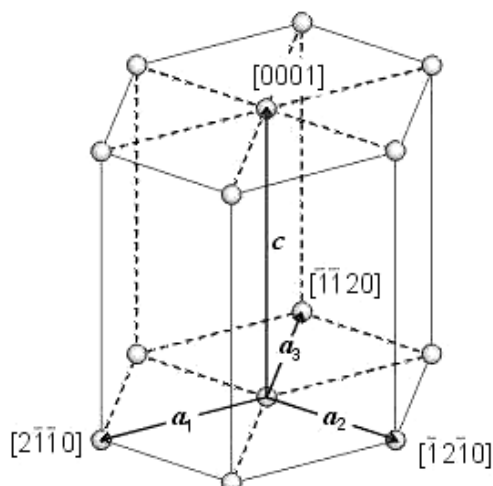


Figure 2.4 : Représentation du réseau hexagonal (sont indiquées certaines orientations et les paramètres de la maille hexagonale que sont a_1 , a_2 , a_3 et c).

2.1.2. Polarité

La structure wurtzite ne présente pas de centre de symétrie. Les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont donc pas équivalentes. La polarité est définie selon le sens de la liaison Ga-N (Al-N ou In-N) suivant l'axe $[0001]$. Ainsi par convention, la direction de l'axe c est définie comme positive, il s'agit du vecteur partant d'un atome de métal et pointant vers le plus proche atome d'azote voisin. Les structures épitaxiées le long de l'axe $[0001]$ sont dites de polarité gallium et celles épitaxiées le long de l'axe $[000\bar{1}]$ de polarité azote.

La polarité des couches influe fortement sur sa morphologie de surface et sur sa stabilité thermique et chimique. Ainsi, il a été démontré que les couches épitaxiées de GaN présentant la polarité azote sont moins stables et peuvent être attaquées chimiquement contrairement aux couches de GaN polarité gallium [Hel98, Hua02, Rou97]. Il a été également observé que la rugosité de surface et des interfaces est plus marquée dans le cas du GaN polarité azote [Pon96, Dau96, Rou98]. Ce mémoire s'est focalisé dans l'étude des hétérostructures nitrures polarité métal.

2.1.3. Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique

Les valeurs des paramètres de maille de la structure wurtzite mesurées et calculées sont données dans le tableau 2.1 pour les binaires GaN et AlN (Je ne développerai pas le cas de l'InN dans le reste de ce chapitre puisque je me suis strictement intéressé au système GaN/AlN). Dans ce tableau, a_0 et c_0 représentent respectivement le paramètre de maille le long de l'axe $[11\bar{2}0]$ et de l'axe $[0001]$ pour des matériaux massifs (relaxés). Le rapport c/a (expérimental et calculé) et le paramètre interne u_0 , correspondant à la longueur de la liaison cation-anion le long de l'axe $[0001]$ divisé par c_0 , figurent également dans le tableau.

	GaN	AlN
a_0 (Å)	3.189	3.112
c_0 (Å)	5.185	4.982
c_0/a_0 (exp)	1.6259	1.6010
c_0/a_0 (théo)	1.6336	1.6190
u_0	0.376	0.380

Tableau 2.1 : Paramètres de maille des nitrides d'éléments III cristallisant dans la phase hexagonale à température ambiante [Les96, Edg94, Ber97, Kub89, Vur03].

Les paramètres de maille des alliages ternaires sont le plus souvent déterminés à partir de la loi de Vegard. Ainsi, les paramètres de maille d'un alliage $A_xB_{1-x}N$ sont calculés de la façon suivante :

$$\begin{cases} a_{AB} = x.a_A + (1-x)a_B \\ c_{AB} = x.c_A + (1-x)c_B \end{cases} \quad (2-1)$$

Les paramètres de maille dépendent fortement de la température. Celle-ci pouvant varier de plusieurs centaines de degrés entre la température de croissance (700-750°C) et la température ambiante (30°C), il est important de connaître les valeurs des coefficients de dilatation thermique de la maille. Ces derniers sont présentés dans le tableau 2.2.

	GaN	AlN
$\Delta a/a$ (K^{-1}) à 100 K	1.2×10^{-6}	1.3×10^{-8}
$\Delta a/a$ (K^{-1}) à 600 K	5.0×10^{-6}	5.3×10^{-8}
$\Delta c/c$ (K^{-1}) à 100 K	1.1×10^{-6}	-5.0×10^{-8}
$\Delta c/c$ (K^{-1}) à 600 K	4.4×10^{-6}	4.4×10^{-8}

Tableau 2.2 : Coefficients de dilatation thermique des nitrides d'éléments III [Amb98].

2.2. Propriétés mécaniques

Le réseau cristallin est déformé par la contrainte selon la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (2-2)$$

où σ_{ij} est la contrainte dans le matériau, ε_{kl} est la déformation et C_{ijkl} le tenseur de module élastique. Le tenseur de module élastique peut s'écrire sous forme d'une matrice où les indices {xx, yy, zz, yz, zx, xy} sont remplacés par les indices {1, 2, 3, 4, 5, 6}. Ainsi, dans le cas d'un cristal à symétrie hexagonale, la matrice contient 5 coefficients élastiques indépendants :

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \quad (2-3)$$

Les coefficients élastiques mesurés et calculés par les différents groupes présentent des différences remarquables. Le tableau 2.3 regroupe ces différentes valeurs.

	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}	Refs.
GaN	374	106	70	379	101	[Taka96] (exp)
	370	145	110	390	90	[Dege98] (exp)
	367	135	103	405	95	[Wrig97] (theo)
AlN	410	140	100	390	120	[Dege98] (exp)
	411	149	99	389	125	[McNe93] (exp)
	396	137	108	373	116	[Wrig97] (theo)

Tableau 2.3 : Coefficients élastiques c_{ij} du GaN et de l'AlN cristallisant dans la phase wurtzite.

2.3. Propriétés électroniques

2.3.1 Bande interdite

Les nitrures d'éléments III sont caractérisés par une large bande interdite directe, ce qui implique que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont centrés sur la zone de Brillouin (point Γ , voir figure 2.5). Le tableau 2.4 regroupe les valeurs de bande interdite des semi-conducteurs binaires III-N que l'on considérera par la suite.

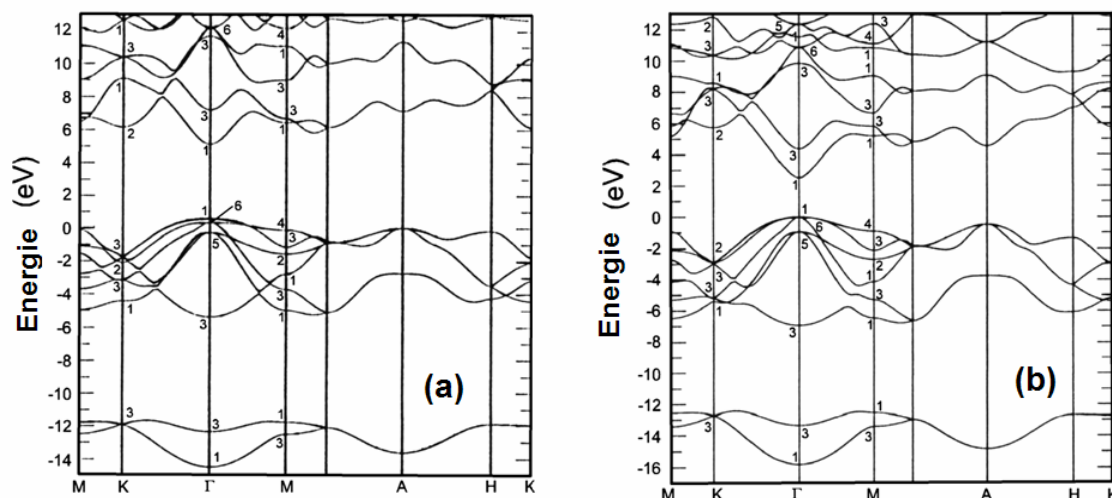


Figure 2.5 : Structures de bandes de l'AlN (a) et du GaN (b).

En raison de l'asymétrie du réseau hexagonal, les trois sous-bandes de valence ne sont pas dégénérés en l'absence de contraintes, comme schématisé sur la figure 2.6. Les différences énergétiques entre ces sous-bandes peuvent être exprimées (équation 2-4) en fonction de deux paramètres, Δ_{SO} et Δ_{CR} , nommés respectivement dédoublement spin-orbite et champ cristallin.

$$E_{HH} - E_{CH,LH} = \frac{1}{2} \left\{ (\Delta_{SO} + \Delta_{CR}) \pm \left[(\Delta_{SO} + \Delta_{CR})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{SO} \Delta_{CR} \right]^{1/2} \right\} \quad (2-4)$$

où E_{CH} , E_{LH} et E_{HH} sont les énergies des maxima des sous-bandes des trous de spin-orbite, des trous légers et des trous lourds, respectivement. Le tableau 2.4 présente les valeurs de l'énergie du gap et des paramètres Δ_{SO} et Δ_{CR} pour le GaN et l'AlN.

	GaN			AlN		
E_g (eV) [Edg94]	3.39 (T = 300K) 3.50 (T = 1.6K)			6.2 (T = 300K) 6.28 (T = 5K)		
Δ_{SO} et Δ_{CR} (meV)	Δ_{SO}	Δ_{CR}	Ref.	Δ_{SO}	Δ_{CR}	Ref.
	22	15	[Shi97]	20.4	-58.5	[Suz95]
	17.0	9.8	[Edw97]	19	-21.7	[Wei96]
	19.9	9.9	[Call97]	11	-104	[Pug99]
	30	11	[Pug99]			
	17.7	8.4	[Kor99]			

Tableau 2.4 : Energie de la bande interdite du GaN et de l'AlN ainsi que les paramètres Δ_{SO} et Δ_{CR} .

La Figure 2.6 montre la structure du maximum de la bande de valence pour les cas du GaN et de l'AlN.

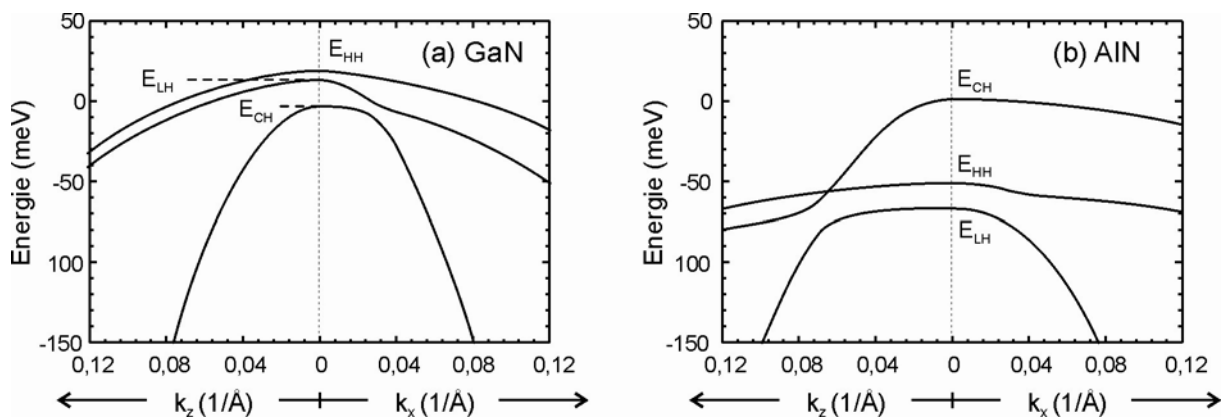


Figure 2.6 : Détails de la bande de valence autour du point Γ pour le GaN (a) et l'AlN (b).

Dans le cas des alliages ternaires, l'énergie de bande interdite est calculée à partir de la formule suivante :

$$E_g^{A_xB_{1-x}N} = x.E_g^{AN} + (1-x).E_g^{BN} - x(1-x).b^{A_xB_{1-x}N} \quad (2-5)$$

où $b^{A_xB_{1-x}N}$ est le terme de non linéarité de l'énergie de bande interdite, plus connu sous le nom de paramètre de courbure (*bowing*). Dans le cas de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$, une valeur du paramètre de courbure d'environ 1 eV est généralement acceptée [Vurf01, Koid87].

L'énergie de bande interdite des composées nitrures dépend de la température selon l'équation de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha \cdot T^2}{(\beta + T)} \quad (2-6)$$

où $E_g(0)$ est l'énergie du gap à 0 K et α et β sont des constantes liées à la température de Debye. Elles ont été déterminées à partir de mesures de photoluminescence, d'absorption ou encore d'ellipsométrie [Sal95, Man96, Guo94, Pet95, Sha95]. Les valeurs rapportées dans la littérature sont regroupées dans le tableau 2.5.

	$E_g(0)$ eV	α (meV/K)	β (meV/K)	Refs
GaN	3.479	0.87	884	[Call97]
	3.489	0.887	874	[Lero99]
	3.492	0.531	432	[Trip99]
		0.909	830	[Vurg03]
AlN	6.126	1.799	1462	[Guo94]
		1.799	1429	[Vurg03]

Tableau 2.5 : Paramètres de la loi de Varshni pour le GaN et l'AlN cristallisant dans la phase wurtzite.

2.3.2 Masse effective

Sachant que la structure wurtzite ne possède que deux axes de symétrie dans la cellule unitaire, les bandes autour de $\vec{k} = 0$ (point Γ) ne sont pas de révolution parabolique. Elles présentent des différences selon la direction de l'espace réciproque. L'approximation de la masse effective, dont la validité est réduite autour du point Γ , prend la forme :

$$E(\vec{k}) = E_0 \pm \left[\frac{\hbar^2}{2m_{//}^*} k_z^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*} (k_x^2 + k_y^2) \right] \quad (2-7)$$

Où $m_{//}^*$ et m_{\perp}^* sont les masses effectives parallèle (selon la direction de l'axe c) et perpendiculaire (dans le plan de l'hexagone) des électrons et des trous. Le signe + de l'équation correspond à la bande de conduction et le signe - à la bande de valence. Le tableau 2.6 regroupe les valeurs théoriques des masses effectives de la bande de conduction et des sous-bandes de trous lourds, légers, et spin-orbitales, calculées pour le GaN et l'AlN.

	m_{\perp}^e / m_0	$m_{//}^e / m_0$	m_{\perp}^{hh} / m_0	$m_{//}^{hh} / m_0$	m_{\perp}^{lh} / m_0	$m_{//}^{lh} / m_0$	m_{\perp}^{so} / m_0	$m_{//}^{so} / m_0$	Ref.
GaN	0.18	0.20	1.53	1.73	0.15	1.76	1.04	0.16	[Suz97]
	0.17	0.19	1.69	1.73	0.14	1.76	1.76	0.14	[Yeo98]
	0.12	0.16	1.02	1.27	0.11	1.27	1.36	0.14	[Pug99]
AlN	0.25	0.33	6.33	3.68	0.25	3.68	3.68	0.25	[Suz95]
	0.35	0.35	11.14	3.53	0.33	3.53	4.05	0.26	[Kim97]
	0.18	0.27	2.08	2.04	0.20	2.04	1.71	0.24	[Pug99]

Tableau 2.6 : Masses effectives de la bande conduction (m^e) et des sous-bandes de trous lourds (m^{hh}), légers (m^{lh}) et spin-orbites (m^{so}) du GaN et de l'AlN.

Sur le tableau 2.7 sont reportées les valeurs expérimentales des masses effectives moyennes des électrons et de trous dans le GaN.

m^e / m_0	m^h / m_0	Ref.
0.22	0.80	[Pan75]
0.20	-	[Bark73]
-	0.54	[Mer96]
0.23	-	[Wan96a]
0.22	-	[Per96]

Tableau 2.7 : Mesures expérimentales des masses effectives des électrons et des trous dans le GaN.

2.3.3 Polarisation

En absence de champ électrique externe, la polarisation macroscopique totale d'un matériau est la somme algébrique de la polarisation spontanée et de la polarisation induite par la contrainte, i.e. la polarisation piézoélectrique.

La liaison Ga-N, partiellement ionique, est polarisée, i.e. les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Dans les semiconducteurs zincblende à l'équilibre, la haute symétrie du cristal fait que les dipôles internes associés à ces liaisons s'annulent, en donnant comme résultat une polarisation macroscopique nulle. Cependant, dans la structure wurtzite, l'absence de centre de symétrie rend possible la présence d'une polarisation macroscopique non nulle dans les cristaux à l'équilibre (polarisation spontanée, \vec{P}_{sp}). Bernardini et al. ont calculé en 1997 la polarisation spontanée dans les matériaux nitrures d'éléments III [Bern97], les résultats sont donnés dans le tableau 2.8.

	GaN	AlN
e_{31} (C/m ²)	-0.49	-0.60
e_{33} (C/m ²)	0.73	1.46
P_{sp} (C/m ²)	-0.029	-0.081

Tableau 2.8 : Coefficients piézo-électriques et valeur de la polarisation spontanée des nitrures d'éléments III en phase wurtzite [Bern97].

La polarisation piézo-électrique, \bar{P}_{PZ} , apparaît lorsque le cristal est soumis à une contrainte. Dans le cas d'un matériau avec une symétrie hexagonale, la polarisation piézoélectrique est donnée par :

$$\bar{P}_{PZ} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2-8)$$

où e_{ij} sont les coefficients piézoélectriques et (ε_i) est le tensor contrainte. Dans le cas d'un cristal soumis à une contrainte bi-axiale ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{xx}$; $\varepsilon_3 = \varepsilon_{zz}$; $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$), la polarisation piézoélectrique est donnée par :

$$P_{PZZ} = e_{33} \varepsilon_{zz} + 2e_{31} \varepsilon_{xx} \quad (2-9)$$

où ε_{zz} et ε_{xx} représentent respectivement la contrainte selon l'axe (0001) et dans le plan, avec $\varepsilon_{zz} = (c - c_0)/c_0$ et $\varepsilon_x = (a - a_0)/a_0$. Les valeurs des coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} sont regroupées dans le tableau 2.8 pour les binaires GaN et AlN. Notons que les valeurs de ces coefficients sont environ dix fois supérieures à celles mesurées dans les semi-conducteurs III-V classiques, et ceux en raison de la forte ionicité de la liaison III métal-N [Bern97].

2.4. Propriétés des hétérostructures GaN/AlN

2.4.1. Discontinuité de bandes

Le fait de mettre deux semiconducteurs en contact génère une discontinuité de potentiel (*offset* de bandes) à la fois au niveau de la bande de conduction et de valence, due à l'écart d'énergie de bande interdite. Dans le cas des semiconducteurs nitrures, cette discontinuité est appelée de Type I, i.e. les trous et les électrons sont confinés dans la bande de conduction et dans la bande de valence du matériau de petit *gap*. Dans le tableau 2.9, les *offsets* de la bande de conduction sont rapportés pour le système GaN/AlN.

Offset (eV)	Réf.
2	[Mar95]
2*	[Wei96]
2.1	[Mar96]
0.75*	[Nar97]
1.78	[Hel03]
1.75	[Tch06]

Tableau 2.9 : Valeurs expérimentales de l'offset de bande de conduction du système GaN/AlN (* calculs théoriques).

2.4.2. Discontinuité de polarisation et champ électrique

Il a déjà été dit que les matériaux à symétrie wurtzite sont dotés d'une polarisation interne composée de la polarisation spontanée et de la polarisation piézo-électrique. Les valeurs différentes de cette polarisation entre le GaN et l'AlN donnent lieu à une discontinuité de polarisation, ΔP , aux interfaces GaN/AlN et AlN/GaN dans les hétérostructures basées sur ce système. Il apparaît alors à ces interfaces une densité surfacique de charge, σ , qui est fonction des polarisations internes des couches de GaN et d'AlN : $\sigma = P_{\text{couche supérieure}} - P_{\text{couche inférieure}}$ [Amb02].

L'empilement de couches GaN/AlN, et donc de ces charges positives et négatives, provoquent la création d'un champ électrique interne F_p dans les puits et F_b dans les barrières. Sous l'effet de ce champ électrique très intense, de l'ordre de quelques MV/cm, une courbure des bandes de valence et de conduction apparaît. Contrairement aux puits classiques rectangulaires, le champ électrique interne induit un profil de potentiel triangulaire (voir figure 2.7).

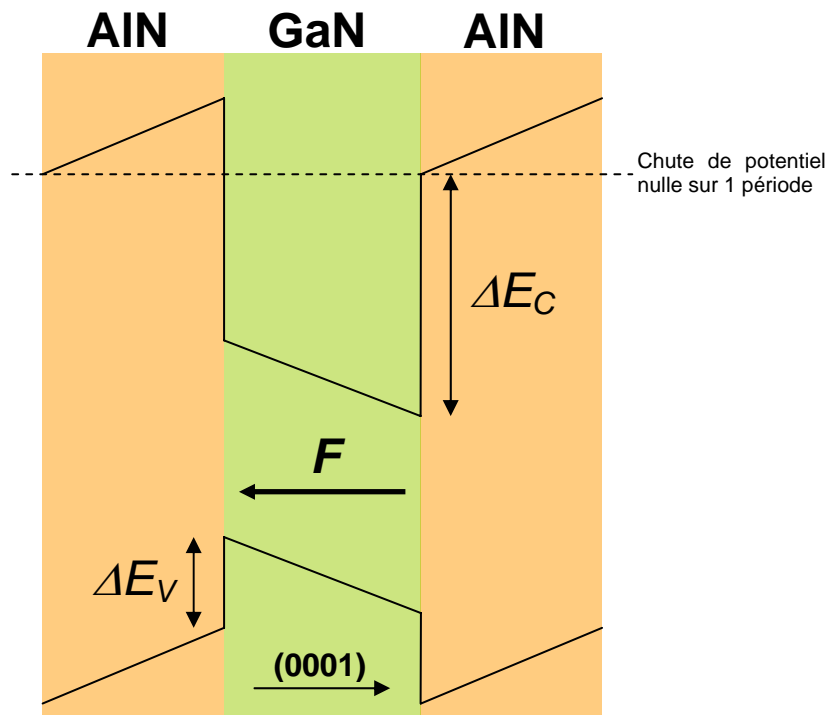


Figure 2.7 : Structure de bande d'un puits quantique en présence d'un champ électrique F .

Si l'on considère une structure périodique parfaite (superréseau infini de puits de GaN dans l'AlN), en supposant que la chute de potentiel aux bornes de chaque période est nulle, on obtient la relation suivante [Fio99] :

$$-e \cdot (L_b F_b + L_p F_p) = 0 \quad (2-10)$$

où L_p et L_b sont respectivement les épaisseurs des puits et des barrières et, F_p et F_b les champs électriques internes de puits et des barrières.

D'autre part, la continuité de la composante normale du vecteur déplacement électrique ($D = \varepsilon F + P$) à travers l'interface puits/barrière impose que :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_p F_p + P_p = \varepsilon_0 \varepsilon_b F_b + P_b \quad (2-11)$$

où ε_p , ε_b et ε_0 sont les constantes diélectriques des puits et des barrières et la permittivité du vide respectivement. En combinant les deux équations précédentes, on obtient les expressions du champ électrique interne dans les puits et les barrières :

$$F_p = \frac{P_b - P_p}{\varepsilon_0} \frac{L_b}{\varepsilon_p L_b + \varepsilon_b L_p} \quad (2-12)$$

$$F_b = \frac{P_b - P_p}{\varepsilon_0} \frac{L_p}{\varepsilon_p L_b + \varepsilon_b L_p} \quad (2-13)$$

En utilisant l'approximation suivante : $\varepsilon_p = \varepsilon_b = \varepsilon_r$, on simplifie ces équations en :

$$F_p = \frac{\Delta P}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{L_b}{L_b + L_p} \quad (2-14)$$

$$F_b = \frac{\Delta P}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{L_p}{L_b + L_p} \quad (2-15)$$

Des études ont été menées dans la suite de ce travail sur le terme de discontinuité de polarisation, on a en effet pu l'évaluer expérimentalement à l'aide des spectres de photoluminescence de certaines des structures (cela sera présenté dans le chapitre 4). On obtient ainsi une valeur de $\frac{\Delta P}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$ de l'ordre de 10 MV/cm [Tch05].

2.4.3 Transitions optiques ISB dans les puits quantiques

Deux types de transitions sont possibles au sein d'un puits ou d'une boîte quantique, les transitions interbandes, c'est à dire entre niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction, ou inter-sous-bandes (intrabandes dans le cas des boîtes), lorsque ces transitions ont lieu dans une même bande. Je vais, ici, décrire ces transitions et les règles que celles-ci se doivent de respecter.

On considère tout d'abord l'interaction avec une onde dont le champ électromagnétique est décrit par l'équation suivante :

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{e} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2-16)$$

Où E_0 est l'amplitude, \mathbf{e} le vecteur de polarisation, \mathbf{q} le vecteur d'onde, \mathbf{r} la coordonnée spatiale, ω la pulsation et t le temps.

L'Hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire, H' , est donné par [Yu01]:

$$H' = \left(\frac{e}{m^* c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \right) \quad (2-17)$$

Avec e la charge de l'électron, c la vitesse de la lumière, \mathbf{A} le potentiel vecteur et \mathbf{p} la quantité de mouvement de l'électron.

En utilisant la règle d'or de Fermi, la probabilité de transition, par unité de temps, d'un état initial i (d'énergie E_i) vers un état final j (d'énergie E_j) s'écrit :

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 E_0^2}{4m_0 \omega^2} \left| \langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | j \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_j - \hbar\omega) \quad (2-18)$$

En écrivant la fonction comme le produit de la fonction enveloppe f_i (i indice relatif à la fonction enveloppe) et de la fonction de Bloch u_ν (ν indice de la bande considérée), on peut expliciter l'élément de matrice comme suit :

$$\langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | j \rangle = \mathbf{e} \cdot \langle u_\nu | \mathbf{p} | u_{\nu'} \rangle \langle f_n | f_{n'} \rangle + \mathbf{e} \cdot \langle u_\nu | u_{\nu'} \rangle \langle f_n | \mathbf{p} | f_{n'} \rangle \quad (2-19)$$

où ν (ν') et n (n') sont relatifs à la bande et à la sous-bande de l'état initial (final) de la transition.

Le premier terme est non nul pour $n = n'$ et correspond aux transitions interbandes (par exemple entre la bande de conduction et la bande de valence). La deuxième persiste pour $\nu = \nu'$ et décrit les transitions au sein d'une même bande (intra-bandes ou inter-sous-bandes), entre les états décrits par les fonctions enveloppes f_n . On peut déjà se rendre compte de deux différences majeures entre ces deux types de transitions. L'élément de matrice pour les transitions interbandes est proportionnel à l'extension spatiale des fonctions de Bloch, qui sont de l'ordre de la dimension de la maille cristalline. Par contre, l'élément de matrice des transitions intra-bandes dépend de l'extension spatiale des fonctions enveloppes qui est de l'ordre de la dimension du confinement.

En explicitant les fonctions enveloppes comme produit d'une onde plane ($e^{ik(x,y)}$) et d'une fonction $\chi(z)$ pour la direction z du confinement, on trouve les règles de sélection pour les transitions intra-bandes.

En premier lieu, les transitions sont interdites entre les états de même parité. Les transitions permises sont donc e_1-e_2 , e_2-e_2 , etc., mais e_1-e_3 par exemple. Ceci est strictement vrai dans le cas de puits de potentiel symétrique. Comme il a été vu précédemment, le potentiel des puits de GaN/AlN est asymétrique à cause de la présence du champ électrique

interne. Cette règle de sélection n'est alors plus valable, dans le cas des nitrures toutes les transitions sont permises.

La deuxième règle de sélection impose qu'une transition inter-sous-bande est polarisée selon l'axe du confinement quantique (c'est à dire l'axe de croissance) [Bas96]. Cette condition reste vraie pour un puits de potentiel de forme quelconque. Elle est souvent imposée comme critère pour distinguer une transition inter-sous-bande d'autres types de transition possibles dans une hétérostructure. Elle est d'autant plus vraie que les couplages entre bandes sont faibles.

La connaissance des fonctions d'onde et des énergies est donc nécessaire pour calculer les grandeurs optiques.

Le dipôle de transition est défini par l'élément de matrice suivant :

$$\mu_{m'} = e \langle n | z | n' \rangle \mathbf{e} \cdot \mathbf{z} \quad (2-20)$$

Où e est la charge de l'électron et \mathbf{e} le vecteur de polarisation. La longueur équivalente du dipôle pour la transition e_1 - e_2 dans un puits infini est de l'ordre de 18% de la largeur du puits [Jul97].

On définit la force d'oscillateur d'une transition de la façon suivante :

$$f_{m'} = \frac{2}{m_0 \hbar \omega_{m'}} \left| \langle n | p_z | n' \rangle \right|^2 = \frac{2m_0 \omega_{m'}}{\hbar} \left| \langle n | z | n' \rangle \right|^2 \quad (2-20)$$

Comme pour les fonctions d'onde, il est possible d'évaluer analytiquement la force d'oscillateur pour une transition intrabande seulement dans le cas d'un puits quantique carré avec des barrières de potentiel infinies. Dans ce cas, f_{12} vaut environ $0.96 m_0/m^*$ [Jul97]. Dans tous les autres cas, on doit utiliser une méthode numérique et disposer d'une bonne description des fonctions d'onde du système.

Bibliographie

- [Amb98] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998)
- [Amb02] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, et L.F. Eastman, J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 3399 (2002)
- [As97] D. J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schöttker, D. Schikora, et K. Lischka, Appl. Phys. Lett. **70**, 1311 (1997)
- [Bark73] A. S. Barker, M. Illegems, Phys. Rev. B **7**, 743 (1973)
- [Bas96] G. Bastard, « *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* », Mes Editions de Physique, Les Ulis (1996)
- [Ber97] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. **56**, R100024 (1997)
- [Cal97] F. Calle, F. J. Sánchez, J. M. G. Tijero, M. A. Sánchez, E. Calleja, R. Beresford, Semicond. Sci. Technol. **12**, 1396 (1997)
- [Dau96] B. Daudin, J. L. Rouvière, et M. Arlery, Appl. Phys. Lett. **69**, 2480 (1996)
- [Dau98] B. Daudin, G. Feuillet, J. Hübner, Y. Samson, F. Widmann, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, E. Bustarret, G. Bbentouni, et A. Deneuveille, J. Appl. Phys. **84**, 2295 (1998)
- [Deg98] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, et G. Fischerauer, Appl. Phys. Lett. **72**, 2400 (1998)
- [Edg94] J. H. Edgar "Properties of group III nitrides" Inspec (Londons, 1994)
- [Edw97] N. V. Edwards, S. D. Yoo, M. D. Bremser, T. W. Weeks, O. H. Nam, R. F. Davis, H. Liu, R. A. Stall, M. N. Horton, N. R. Perkins, T. F. Kuech, et D. E. Aspnes, Appl. Phys. Lett. **70**, 2001 (1997)
- [Fio99] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo, et P. Lugli, Phys. Rev. B **60**, 8849 (1999)
- [Guo94] Q. Guo, et A. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2453 (1994)
- [Hel98] E. S. Hellman, MRS Internet JJ. Nitride Semicond. Res. **3**, 11 (1998)
- [Hel03] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusso, E. Warde, F. H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, et D. Jalabert, Appl. Phys. Lett. **83**, 5196 (2003)
- [Hua02] D. Huang, M. A. Reshchikov, P. Visconti, F. Yun, A. A. Baski, T. King, H. Morkoç, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, et C. W. Litton, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2256 (2002)
- [Jul97] F.H. Julien, et P. Boucaud, « *Optical spectroscopy of low dimensional semiconductors* », **334**, 41, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1997)
- [Kim97] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, et B. Segall, Phys. Rev. B **53**, 16310 (1997)
- [Koi87] Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, K. Hiramatu, N. Sawaki, et I. Akasaki, J. Appl. Phys. **61**, 4540 (1987)
- [Kor99] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, et S. Porowski, Phys. Rev. B **60**, 1471 (1999)
- [Kub89] K. Kubota, Y. Kobayashi, et K. Fujimoto, J. Appl. Phys. **66**, 2984 (1989)
- [Ler99] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nafat, F. Semond, J. Massies, et P. Gibart, J. Appl. Phys. **86**, 3721 (1999)
- [Les96] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, et T. S. Cheng, Appl. Phys. Lett. **69**, 73 (1996)

- [Man96] M. O Manasreh, Phys. Rev. B. **53**, 16425 (1996)
- [Mar95] G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, et H. Morkoç, J. Electron. Mater. **225**, 24 (1995)
- [Mar96] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, et H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. **68**, 2541 (1996)
- [Mar02] E. Martinez-Guerrero, "*Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d'éléments III en phase cubique*", Ph. D. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble (2002)
- [McN93] L. E. McNeil, M. Grimsditch, et R. H. French, J. AM. Ceram. Soc. **76**, 1132 (1993)
- [Mer96] C. Merz, M. Kunzer, U. Kaufmann, I. Akasaki, et H. Amano, Semicond. Sci. Technol. **11**, 712 (1996)
- [Nye85] J. F. Nye, "*Physical properties of crystals*", Oxford Univ. Press, Oxford, (1985)
- [Nar97] M.B. Nardelli, K. Rapcewicz, et J. Bernholc, Phys. Rev. B **55**, R7323 (1997)
- [Pan75] J. I. Pankove, S. Bloom, et G. Harbeke, RCA Rev. **36**, 163 (1975)
- [Per96] P. Perlin, E. Litwin-Staszewska, B. Suchanek, W. Knap, J. Camassel, T. Suski, R. Piotrkowski, I. Grzegory, S. Porowski, et E. Kaminska, Appl. Phys. Lett. **68**, 1114 (1996)
- [Pet95] J. Petalas, S. Logothetidis, S. Bouladakis, M. Alouani, et J. M. Wills, Phys. Rev. B **52**, 8082 (1995)
- [Pon96] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders, et J. W. Streeb, Appl. Phys. Lett. **69**, 337 (1996)
- [Pug99] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, et R. A. Abram, Semicond. Sci. Technol. **14**, 23 (1999)
- [Rou97] J. L. Rouvière, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, et O. Briot, Material Science and Engineering B **50**, 61 (1997)
- [Rou98] J. L. Rouvière, J. L. Weyher, M. Seelmann-Eggebert, et S. Porowski, Appl. Phys. Lett. **73**, 668 (1998)
- [Sal95] A. Salvador, G. Liu, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. **67**, 3322 (1995)
- [Sha95] W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, et J. J. Song, Appl. Phys. Lett. **66**, 985 (1995)
- [Shi97] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, S. Nakamura, J. Appl. Phys. **81**, 417 (1997)
- [Sun99] X. L. Sun, J. W. Wang, L. X. Zheng, P. D. Xu, J. B. Li, Y. T. Wang, G. H. Li, et Z. G. Wang, Appl. Phys. Lett. **74**, 2827 (1999)
- [Suz95] M. Suzuki, T. Uenoyama, et A. Yanase, Phys. Rev. B **52**, 8132 (1995)
- [Suz97] M. Suzuki, et T. Uenoyama, Solid-State Electron. **41**, 271 (1997)
- [Tak96] Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhato, T. Sota, K. Suzuki, et S. Nakamura, Physica B **219**, 547 (1996)
- [Tch05] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, A. Helman, R. Colombelli, F.H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Shibata, et M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **87**, 101912 (2005)
- [Tch06] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, et M. Albrecht, Phys. Rev. B **73**, 125347 (2006)
- [Tri99] S. Tripathy, R. K. Soni, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, K. Asami, et S. Gonda, J. Appl. Phys. **85**, 8386 (1999)
- [Vur01] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001)
- [Vur03] I. Vurgaftman, et J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003)
- [Wan96] Y. J. Wang, R. Kaplan, H. K. Ng, K. Doverspike, D. R. Gaskill, T. Ikedo, I. Akasaki, et H. Amano, Appl. Phys. Lett. **79**, 8007 (1996)

- [Wei96] S. Wei, et A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **69**, 2719 (1996)
- [Wri97] A. F. Wright, J. Appl. Phys. **82**, 2833 (1997)
- [Yeh92] C. Y. Yeh, Z.Z. W. Lu, S. Froyen, et A. Zunger, Phys. Rev. B. **46**, 10086 (1992)
- [Yu01] P.P. Yu, et M. Cardona, « *Fundamentals of smiconductors* », Springer-Verlag, Berlin (2001)

Chapitre 3

Croissance de matériaux III-Nitrures

Résumé : Ce chapitre est consacré à la description des particularités de l'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma appliquée à la synthèse de couches minces de GaN, d'AlN et d'AlGaN déposés selon l'axe [0001]. Avant d'aborder les chapitres concernant les nanostructures GaN/AlN, cette partie développe la croissance de la matière et explique donc le principal outil utilisé lors de ce travail : l'épitaxie par jets moléculaire. Après une brève introduction sur les avantages et l'intérêt de ce type de croissance, je présente les principes fondamentaux de l'épitaxie depuis les modes de croissance jusqu'à la création de défauts. Ensuite, les différents éléments composant le bâti d'épitaxie par jets moléculaires utilisés sont exposés. Enfin, après avoir présenté les substrats utilisés, j'aborde les différentes méthodes appliquées ou développées pendant cette thèse pour la croissance de couches de GaN, d'AlN et d'AlGaN de bonne qualité cristalline.

3.1. Introduction : Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie est une étape technologique qui consiste à faire croître une couche mince cristalline sur un substrat cristallin utilisé comme germe de croissance. Si la composition chimique des flux moléculaires ou atomiques est compatible avec la surface cristalline du substrat, alors les couches déposées formeront une structure monocristalline identique à celle du matériau du substrat. Les couches ainsi synthétisées sont de grande pureté et présentent une excellente qualité cristalline.

L'Epitaxie par Jets Moléculaire (ou EJM, plus usuellement appelée *Molecular Beam Epitaxy* - MBE) a été développée au début des années 1970 au laboratoire Bell par A. Cho et J. Arthur [Cho75]. Ayant lieu dans une enceinte ultra vide (10^{-11} mbar), les atomes arrivent à la surface du substrat sous forme de flux atomiques ($10^{18} - 10^{20}$ atomes $m^{-2} s^{-1}$) sans subir de collisions avec des impuretés. Les atomes de nature différente interagissent à la surface du substrat et forment une couche mince qui prolonge le réseau cristallographique du substrat, ce dernier étant chauffé pour favoriser l'organisation du cristal.

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique parfaitement adaptée à la croissance de couches minces car elle présente divers avantages par rapport aux autres techniques d'épitaxie :

- La vitesse de croissance est faible, comprise entre 0,1 et 1 $\mu\text{m/h}$, permettant ainsi un contrôle précis des épaisseurs.
- La température de croissance est relativement faible, ce qui permet de limiter l'interdiffusion des espèces aux interfaces.
- L'ouverture et la fermeture simple et rapide des caches des cellules contenant les espèces permettent aisément de changer de matériaux ou de compositions.
- La présence possible de cellules de dopant sur la chambre d'épitaxie permet de réaliser simplement le dopage des couches épitaxiées et ce avec une précision assez importante.
- La très basse pression qui règne dans la chambre d'épitaxie permet de retirer très rapidement les espèces qui n'ont pas participé au cycle de croissance sans qu'il soit nécessaire de la purger.
- L'environnement sous ultravide du réacteur d'épitaxie par jets moléculaires permet l'emploi de techniques de caractérisation *in-situ* utilisant des électrons ou des photons comme sonde. Ainsi, un contrôle permanent et très précis de la surface et de la qualité des couches épitaxiées peut être assuré.
- La technologie MBE ne requiert pas de gaz toxiques en quantité importante, utilisés dans d'autres techniques de synthèse des semi-conducteurs, ce qui se traduit par de meilleures conditions de sécurité.

Ces différentes caractéristiques permettent donc la réalisation de structures complexes où sont empilées des couches de compositions et de dopages divers, de faibles épaisseurs, présentant des interfaces abruptes. Ces avantages sont complétés par la possibilité d'élaborer des couches de grande uniformité et de grande pureté compte tenu de la maîtrise de l'ultravide, de la grande pureté des matériaux utilisés et de la géométrie optimisée des chambres d'épitaxie.

Aujourd'hui, tous les composants nitrures commerciaux sont synthétisés par MOVPE. La technique d'épitaxie par jets moléculaires MBE a dû faire face à des difficultés techniques telles que les problèmes de stabilité et d'uniformité de la cellule d'azote ou les hautes températures de croissance requises pour atteindre une qualité cristalline comparable au matériau MOVPE. Cependant, maintenant, le laser nitrure peut être synthétisé par MBE [Hoo04] et la performance des transistors MBE est comparable à celle des composants MOVPE [Raj04].

La technique MBE présente des avantages qui la font extrêmement intéressante pour couvrir certaines niches technologiques. Par exemple, elle assure un meilleur contrôle de la synthèse de nanostructures, puits quantiques ou boîtes quantiques, et permet la réduction au minimum de leurs dimensions. D'autre part, c'est une technique plus éloignée de l'équilibre thermodynamique que la MOVPE, ce qui rend possible l'élaboration d'une gamme plus étendue d'alliages ternaires et quaternaires, alliages qui présentent des problèmes de miscibilité mais qui peuvent être stabilisés dynamiquement pendant la croissance MBE.

La technique MBE permet de choisir la polarité du matériau en fonction du substrat ou/et de la couche *buffer* utilisée. Ce choix, qui est déjà intéressant du point de vue académique, permet d'envisager par exemple la réalisation de structures GaN à polarité périodique pour la génération de seconde harmonique grâce à la technique du quasi-accord de phase. De plus, le GaN polarité Ga est chimiquement inerte, tandis que le GaN polarité azote est très sensible à certains produits chimiques, ce qui le rend intéressant pour des applications dans le domaine des capteurs.

D'autre part, la technique MBE facilite le dopage de type *p*, toujours problématique dans les matériaux nitrides. Dans les couches synthétisées par MOVPE, les accepteurs sont rendus passifs par l'hydrogène pendant le dépôt, ce qui nécessite un traitement après la croissance pour relâcher l'hydrogène afin d'obtenir une conductivité de type *p*. Par contre, l'activation post-croissance n'est pas utile pour les couches déposées par MBE assistée par plasma (*plasma-assisted molecular-beam epitaxy*, PAMBE), puisque la synthèse a lieu dans un environnement privé d'hydrogène. De surcroît, la formation de complexes auto-compensateurs et de domaines d'inversion est systématiquement réduite dans le matériau PAMBE, ce qui facilite l'obtention des niveaux de dopage *p* plus élevés.

Finalement, l'utilisation de la diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (*Reflection High Energy Electron Diffraction*, RHEED) ouvre la possibilité du suivi *in situ* et en temps réel de la surface du matériau. Cette technique n'a pas de contrepartie comme dans le cas de la MOVPE, où le suivi *in situ* est réalisé par des techniques de réflectivité, avec une résolution spatiale et temporelle très limitée.

3.2. Principe de la croissance par épitaxie

3.2.1 Cinétique de croissance

De nombreux paramètres influencent la croissance épitaxiale des matériaux III-nitrides semi-conducteurs : la température du substrat, ou les flux des atomes par exemple. L'un des plus importants est la température du substrat. En effet, ce paramètre va activer les différents phénomènes physiques qui vont avoir lieu à la surface du substrat et auxquels vont être soumises les espèces incidentes, comme représenté sur la figure 3.1.

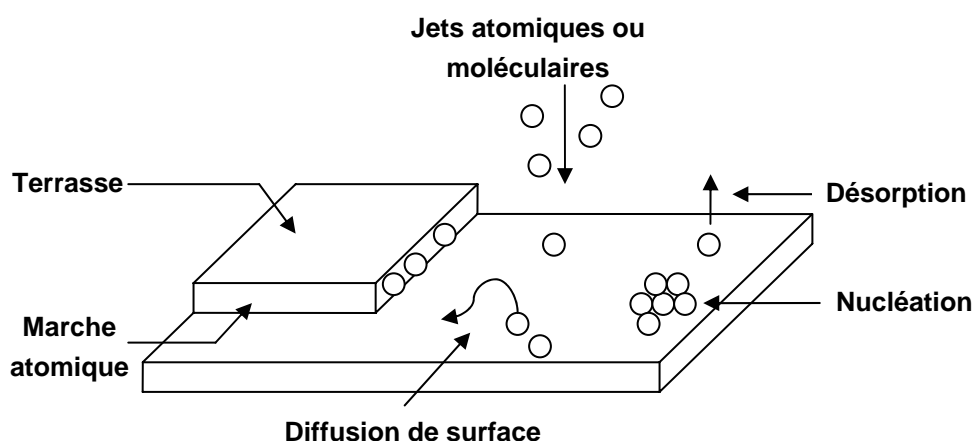


Figure 3.1 : Schéma des différents processus cinétiques de surface pendant la croissance épitaxiale.

En détail, les processus suivant apparaissent à la surface du substrat. Lorsque les atomes arrivent à la surface, ils sont adsorbés. Il existe deux types d'adsorption, la chimisorption et la physisorption. La chimisorption met en jeu un transfert d'électrons entre les atomes incidents et les atomes constitutifs du substrat. Les liaisons qui apparaissent alors sont de type chimique. Par contre, concernant la physisorption, les forces attractives mises en jeu sont de type Van der Waals, il n'y a alors pas d'échange électronique entre les atomes.

Les atomes adsorbés en surface caractérisés par une certaine mobilité vont diffuser afin de trouver un site d'incorporation préférentiel participant ainsi à la croissance. Selon la longueur de migration des atomes adsorbés, la croissance s'effectuera soit par nucléation d'îlots soit par incorporation en bord de marches. Le bord de marche est un lieu d'incorporation des espèces énergétiquement favorable en raison du puits de potentiel qui y est associé, comme représenté sur la figure 3.2. Ainsi les adatoms vont préférentiellement tenter de s'y incorporer. Les adatoms (position b) provenant de la terrasse adjacente à la marche s'incorporeront au bord de marche (position c) s'ils possèdent une longueur de diffusion suffisamment grande, c'est-à-dire supérieure à la distance qui les sépare de la marche. Par contre, les adatoms ne possédant pas une telle longueur de diffusion auront deux autres possibilités pour s'incorporer :

- Si les adatoms en position a possèdent une longueur de diffusion suffisante pour atteindre le bord de la marche inférieur (en position c) et s'ils possèdent l'énergie suffisante pour passer la barrière de Schwoebel associée à la marche, alors ils iront préférentiellement s'incorporer en bord de marche inférieur.
- Par contre, s'ils ne possèdent pas les caractéristiques nécessaires pour s'y incorporer, ils s'associeront à d'autres adatoms diffusant en surface et formeront des agrégats ou s'incorporeront à des agrégats ou îlots déjà existants sur la terrasse.

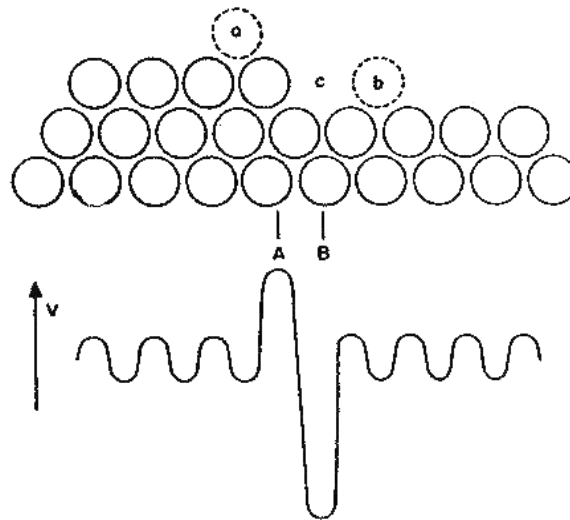


Figure 3.2 : Représentation transverse d'une surface et du potentiel vu par les atomes.

Certaines espèces vont quant à elles diffuser en surface et se désorber avant de s'incorporer. Le rapport entre les atomes incorporés et les atomes incidents est appelé "coefficient de collage". Dans des conditions optimales de croissance des semiconducteurs nitrures, le coefficient de collage de l'élément III est légèrement inférieur à 1.

3.2.2 Modes de croissance

Trois modes de croissance doivent être considérés lorsque l'on dépose un matériau sur un substrat, comme schématisé sur la figure 3.3. Ils sont principalement déterminés par le désaccord paramétrique et la différence d'énergie de surface existant entre les deux matériaux mais ils dépendent également des conditions d'épitaxie. On retrouve ainsi :

La croissance **couche par couche**, appelée **Frank Van der Merwe [Fra49]** : La croissance se fait dans deux directions de l'espace suivant des plans parallèles au substrat formant ainsi une monocouche complète adsorbée. Cette couche est alors recouverte par une seconde, puis une troisième et ainsi de suite lorsque l'on continue la croissance. Dans ce mode de croissance, les liaisons entre les atomes du film et du substrat sont plus fortes que les liaisons entre les atomes du film eux-mêmes. La seconde couche est liée moins fortement au substrat que la première.

La croissance "**intermédiaire**", appelée **Stranski-Krastanow [Str38]** : c'est une croissance qui débute couche-par-couche conduisant alors à la formation d'une ou plusieurs monocouches. Toutefois, à partir d'une certaine épaisseur, dite épaisseur critique - θ_{critique} , ce mode de croissance devient énergétiquement défavorable et la croissance se poursuit par îlots qui vont progressivement grossir. La transition entre ces deux modes de croissance s'explique par une diminution abrupte de l'énergie de liaison entre le dépôt et le substrat due à la présence de défauts cristallins ou de tensions dans le film.

La croissance **en îlots**, appelée **Volmer-Weber [Vol26]** : Ce mode de croissance est caractérisé par la nucléation de petits amas dans les trois directions de l'espace directement sur la surface du substrat. Ils se transforment en îlots lorsque la croissance se poursuit. Les forces de liaison entre les atomes du film sont plus fortes que celles entre le dépôt et le substrat. Cette croissance est généralement rencontrée lorsque l'on dépose des métaux sur des surfaces isolantes.

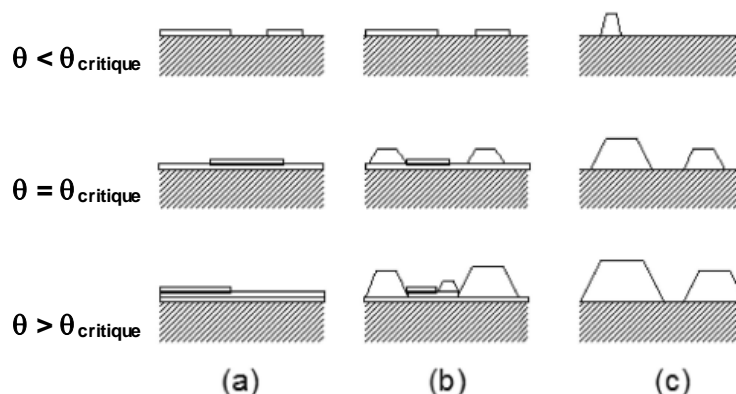


Figure 3.3 : Représentation schématique des trois modes de croissance possibles d'une couche mince en hétéroépitaxie : (a) mode de croissance couche-par-couche, ou Frank Van der Merwe ; (b) mode de croissance couche par couche dans un premier temps puis croissance par îlots, ou Stranski-Krastanow ; (c) mode de croissance par îlots, ou Volmer-Weber.

3.2.3 Hétéroépitaxie : contrainte et relaxation

Principes de l'hétéroépitaxie

Dans le cas de la croissance de structures à base de nitrures, on parle souvent d'hétéroépitaxie. En effet, les matériaux utilisés, que ça soit le GaN, l'AlN ou ses alliages, présentent des paramètres de mailles très différents (voir chapitre 1). De plus, les substrats de semi-conducteurs nitrures massifs sont rares, chers et présentent une densité de défaut importante ($\sim 5 \times 10^8$ dislocations/cm² dans le meilleur des cas, pour un prix observé de l'ordre de 2500 €/cm²). Les matériaux nitrures sont plus globalement synthétisés sur des substrats de saphir ou de SiC. On obtient donc ce que l'on appelle de l'hétéroépitaxie (épitaxie entre matériaux de paramètres de maille différents) entre la couche et le substrat mais aussi entre les couches elles-mêmes lors de la croissance de superréseaux.

Cette différence de paramètres de maille induit la formation de contraintes au sein de la couche épitaxiée. Les contraintes présentes dans le film mince épitaxié sont générées pendant les premiers stades de la croissance. Si la croissance du film mince se fait suivant un mode bidimensionnel, alors le film subit dans un premier temps une déformation dans son plan de façon à ajuster son paramètre de maille à celui du substrat, comme schématisé sur la figure 3.4. On parle alors de croissance cohérente.

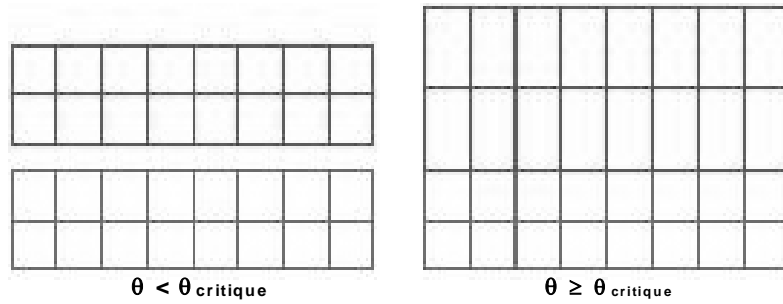


Figure 3.4 : Croissance cohérente pour une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique, θ_{critique} . Au-delà de cette épaisseur la couche se relaxe.

Toutefois, cette croissance cohérente ne se poursuit pas indéfiniment. En effet, l'énergie élastique emmagasinée dans la couche augmente avec son épaisseur. Au-delà d'une épaisseur critique, θ_{critique} , il est énergétiquement plus favorable pour le système d'accommoder le désaccord de maille par une relaxation soit élastique via la formation d'îlots cohérents soit plastique via la formation de dislocations ou de fissures dans le matériau. Le matériau épitaxié tend alors à reprendre progressivement son paramètre de maille massif. La valeur de l'épaisseur critique ainsi que l'épaisseur à partir de laquelle le matériau est complètement relaxé dépendent de la nature du film mince déposé et du substrat.

Dans un premier temps, le mécanisme de déformation élastique est développé. Ensuite, je présente les conséquences des relaxations plastiques.

Déformation élastique dans un système hexagonal

Afin de réaliser des structures de bonne qualité, il est important de connaître les déformations et la contrainte biaxiale induites sur la maille. Le formalisme de l'élasticité permet d'y accéder.

Les déformations subies par le système, ε_{kl} , sont proportionnelles à la contrainte, σ_{ij} , en suivant la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (3-1)$$

où c_{ijkl} est le tenseur de module élastique défini dans le deuxième chapitre.

Afin de faciliter la notation, les indices $\{xx, yy, zz, yz, zx, xy\}$ sont remplacés par les indices $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$. Cette modification est possible car la contrainte σ_{ij} et la déformation ε_{ij} ont des tenseurs symétriques. Ainsi les matrices de contrainte et de déformation deviennent des colonnes de vecteurs :

$$\varepsilon_{ij} \rightarrow \varepsilon = \begin{cases} \varepsilon_1 = \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_3 = \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23} = 2\varepsilon_{32} \\ \varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13} = 2\varepsilon_{31} \\ \varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12} = 2\varepsilon_{21} \end{cases} \quad \sigma_{ij} \rightarrow \sigma = \begin{cases} \sigma_1 = \sigma_{11} \\ \sigma_2 = \sigma_{22} \\ \sigma_3 = \sigma_{33} \\ \sigma_4 = \sigma_{23} = \sigma_{32} \\ \sigma_5 = \sigma_{13} = \sigma_{31} \\ \sigma_6 = \sigma_{12} = \sigma_{21} \end{cases} \quad (3-2)$$

Le module élastique c_{ijkl} peut être représenté par une matrice (tenseurs du second ordre). Dans le cas de la symétrie hexagonale, la matrice prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \quad (3-3)$$

Dans le cas d'un film mince hexagonal épitaxié selon la direction [0001], la couche est soumise à une contrainte bi-axiale $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{xx}$; $\sigma_{33} = 0$, en raison de la différence paramétrique qui existe avec le substrat. Donc, la loi de Hooke pour un matériau hexagonal soumis à une contrainte bi-axiale s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{11} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (3-4)$$

De cette équation, on déduit que la déformation dans le plan est isotrope, et peut donc s'écrire suivant la relation :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{xx} = \frac{a_s - a_0}{a_0} \quad (3-5)$$

où a_s et a_0 sont respectivement les paramètres de maille du substrat et du matériau déposé à l'état massif.

Il en résulte aussi que la déformation ε_{11} de la maille dans le plan de croissance est accompagnée d'une déformation ε_{33} dans le sens opposé et perpendiculaire au plan de croissance, donnée par :

$$\varepsilon_{33} = -2 \frac{c_{13}}{c_{33}} \varepsilon_{xx} \quad \text{avec} \quad \varepsilon_{33} = \varepsilon_{zz} = \frac{c_s - c_0}{c_0} \quad (3-6)$$

où c_s et c_0 sont les tenseurs de module élastique du substrat et du matériau à l'état massif.

Ceci est valable pour la réalisation de puits quantiques à deux dimensions. Dans le cas de la croissance de boîtes quantiques, l'excès d'énergie élastique emmagasinée dans la couche mince induit un mouvement des atomes en surface qui conduit à la formation d'îlots et donc à une augmentation de la surface libre. Ces îlots ainsi créés sont cohérents avec le substrat et la relaxation élastique se fait via la surface libre créée. Dû au caractère tridimensionnel de la déformation, les équations (3-4), (3-5) et (3-6) ne sont plus valables. L'augmentation de surface libre induit une modification de l'énergie de surface qui doit être prise en compte lorsque l'on calcule l'équilibre énergétique du système. Ce mode de relaxation induit alors une transition entre un mode de croissance bidimensionnelle et un mode de croissance tridimensionnel. La création d'îlots est le mode de relaxation qui s'applique dans le mode de croissance Stranski-Krastanow qui sera décrit par la suite.

Relaxation plastique

La relaxation des contraintes générées dans les couches minces hétéroépitaxiées peut également avoir lieu via des déformations plastiques. L'introduction de dislocations dans le matériau à partir d'une épaisseur critique ou la formation de fissures sont les principaux modes de relaxation plastique.

- Les dislocations :

Les dislocations sont des défauts de type linéaire qui se propagent dans le cristal. Elles se forment afin de relâcher les contraintes emmagasinées dans le matériau et donc de réduire l'énergie totale du système. Les dislocations sont des défauts néfastes pour les couches actives des dispositifs optoélectroniques car elles jouent le rôle de centre de recombinaison non-radiatif [Sug98].

Des dislocations peuvent être également introduites dans le système dans le but de minimiser les contraintes générées au niveau des joints de grains.

Les dislocations issues de la relaxation plastique des couches minces pendant la croissance sont des dislocations dites de "*misfit*", c'est à dire résultant de la différence de paramètre de maille entre les couches. Elles sont générées dans le plan de croissance. Les dislocations sont caractérisées par un vecteur dit de Burgers, noté \vec{b} . Il est caractéristique de la contrainte présente dans le cristal qui est libérée par la création de la dislocation. Selon l'angle formé entre le vecteur de burgers et la ligne de dislocation, il est possible d'identifier trois types de dislocations :

Les dislocations **coin** (*edge dislocations*) : Le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation. La figure 3.5 montre la présence d'un demi-plan supplémentaire d'atomes perpendiculaire au plan de glissement. Progressivement, l'arrangement des atomes redevient normal de part et d'autre de ce plan, l'une des deux régions comportant un plan de plus que l'autre.

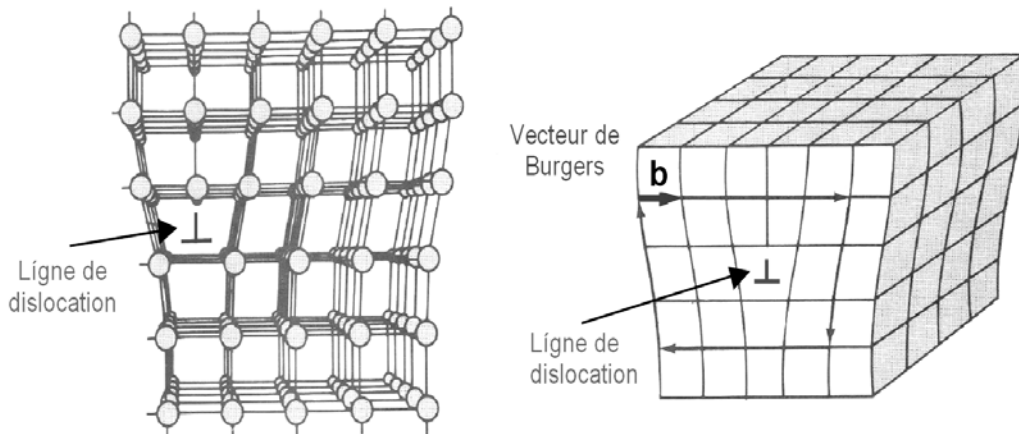


Figure 3.5 : Représentation d'une dislocation coin (*edge dislocation*), le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation.

Les dislocations **vis** (*screw dislocations*) : Le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation. La figure 3.6 met en évidence le déplacement latéral d'un demi-plan d'atomes autour de l'axe de la dislocation.

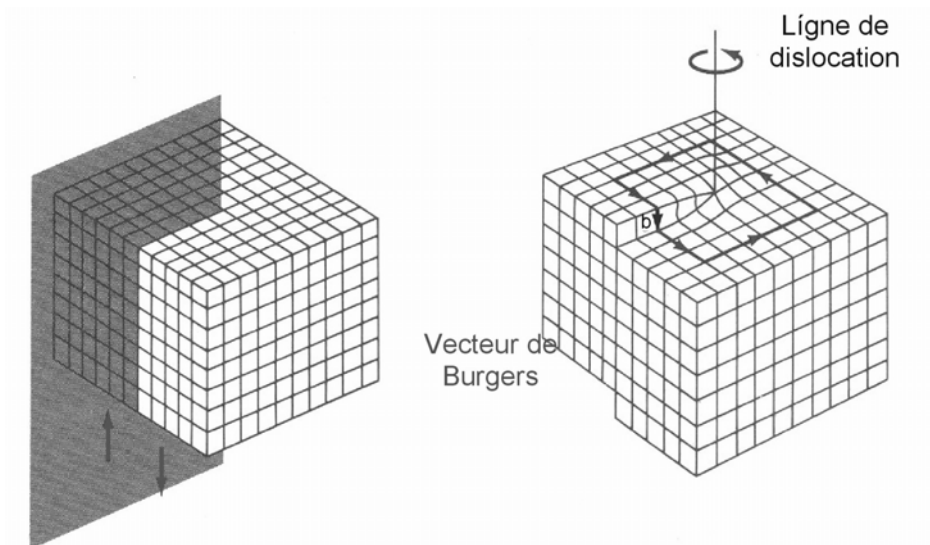


Figure 3.6 : Représentation d'une dislocation vis (*screw dislocation*), le vecteur de burgers est parallèle à la ligne de dislocation.

Les dislocations **mixtes** : Le vecteur de Burgers forme un angle intermédiaire avec la ligne de dislocation. La majorité de ces dislocations a une composante coin et une composante vis. La figure 3.7 schématise une telle dislocation. La dislocation est de type vis lorsqu'elle entre dans le cristal, au point A, et est de type coin lorsqu'elle en sort, au point B.

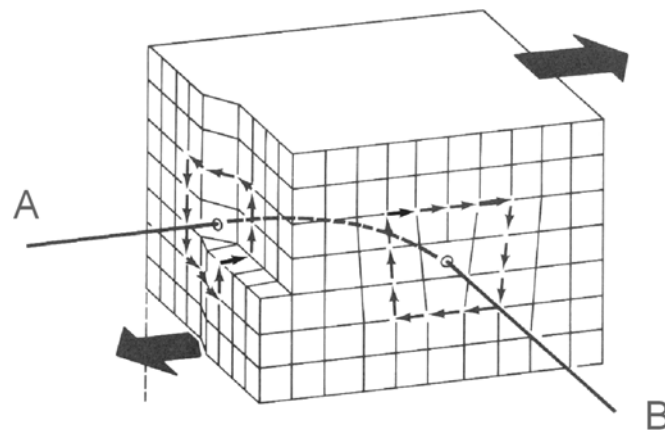


Figure 3.7 : Représentation d'une dislocation mixte

Les dislocations les plus nombreuses présentes dans les structures würtzite sont les dislocations traversantes (*threading dislocations*) [Kap95, Chi96, Pon96]. Comme leur nom l'indique, elles traversent tout le système, depuis le substrat jusqu'à la surface, dans le plan de croissance. Ces dislocations peuvent être des trois types présentés ci-dessus, c'est à dire coin, vis ou mixte.

Les dislocations **coin traversantes** : Elles sont contenues dans les plans de la famille $(1\bar{1}00)$. La ligne de dislocation est parallèle à la direction de croissance et les vecteurs de Burgers sont $b = 1/3[1\bar{2}10]$, $1/3[11\bar{2}0]$, et $1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$. Les dislocations coin traversantes sont majoritaires dans les régions de la couche les plus éloignées du substrat, entre 1 et 5 μm [Wu96]. Ce type de dislocation se forme dès les premières étapes de la croissance, lors de la coalescence des îlots [Hir91, Hey96].

Les dislocations **vis traversantes** : Elles sont contenues dans les mêmes plans que les dislocations coin traversantes $(1\bar{1}00)$. La ligne de dislocation, la direction de croissance et le vecteur de Burgers coïncident ($b = [0001]$). L'interaction des dislocations vis traversantes avec les dislocations coin traversantes donnent naissance aux dislocations mixtes traversantes.

Les dislocations **mixtes traversantes** : Elles représentent environ 60 % des dislocations présentes dans la région de la couche contenue entre le substrat et 1 μm d'épaisseur [Wu96]. Issu de l'interaction entre les deux types de dislocations traversantes décrites précédemment, le vecteur de Burgers correspondant résulte de la somme de la composante coin et de la composante vis ($b = 1/3[11\bar{2}3]$). La concentration de ce type de dislocation se réduit considérablement pour des épaisseurs de couche supérieures à 1 μm en faveur des dislocations traversantes de type coin.

- Les fissures :

La génération de dislocations dans les couches minces n'est pas la seule façon de relaxer plastiquement les contraintes. En effet, ces dernières peuvent être également

libérées par la formation de fissures dans le cas où la couche est en tension sur le substrat ou par la décohésion de la couche lorsque celle-ci est en compression sur le substrat.

La formation de fissures est un mode de relaxation intermédiaire entre la relaxation plastique et élastique. En effet, elle induit une augmentation de la surface libre ce qui est propre à une relaxation de type élastique. Toutefois, elle est irréversible, ce qui la caractérise comme relaxation plastique.

La formation de fissures est généralement observée pour les couches nitrures en tension épitaxiées sur substrat de saphir [Ito85], [Etz01], de SiC [Per98] ou encore de Si [Sem01]. Elles sont également observées dans le cas d'hétérostructures à base de nitrures [Ein00], [Ein01]. Les tensions présentes dans les films minces sont généralement issues de la différence d'expansion thermique entre le matériau épitaxié et le substrat. Toutefois, dans le cas spécifique du GaN épitaxié sur saphir, ces tensions sont dues à la coalescence des grains [Etz01].

3.3. Présentation de l'équipement

Principe de la MBE

L'épitaxie par jets moléculaires est un procédé de déposition sous vide, sur un substrat cristallin chauffé, des constituants élémentaires d'un matériau. La technique de dépôt consiste à produire dans une enceinte à très basse pression résiduelle (de l'ordre de 10^{-10} torr) des jets moléculaires (ou atomiques) et de les faire interagir sur un substrat porté à une température convenable.

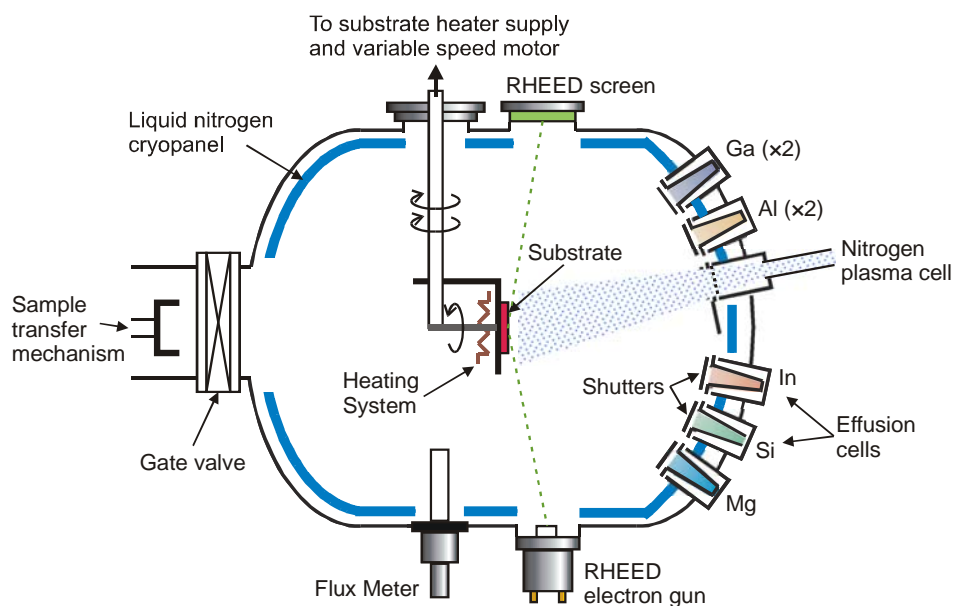


Figure 3.8 : Schéma de la chambre de croissance d'un bâti d'épitaxie par jets moléculaires doté d'une source plasma.

Le schéma de la figure 3.8 représente une chambre de dépôt d'un bâti de MBE dont la source d'azote est une source plasma (on en décrira le principe par la suite). Le substrat, collé sur un bloc de molybdène, est positionné au centre de cette chambre dont le vide est assuré par une pompe cryogénique. Les jets moléculaires proviennent des creusets colorés que l'on trouve sur la gauche du schéma, on les appelle cellules à effusion et sont composées principalement d'un creuset, d'un filament et d'un thermocouple. Le thermocouple permet d'asservir le filament pour obtenir que la température du creuset fixée par l'opérateur reste constante. Le flux des différents éléments (excepté l'azote) est donc fixé par la température des creusets, celui d'azote par le flux de N_2 et la puissance de la cellule plasma.

Description du bâti d'épitaxie utilisé

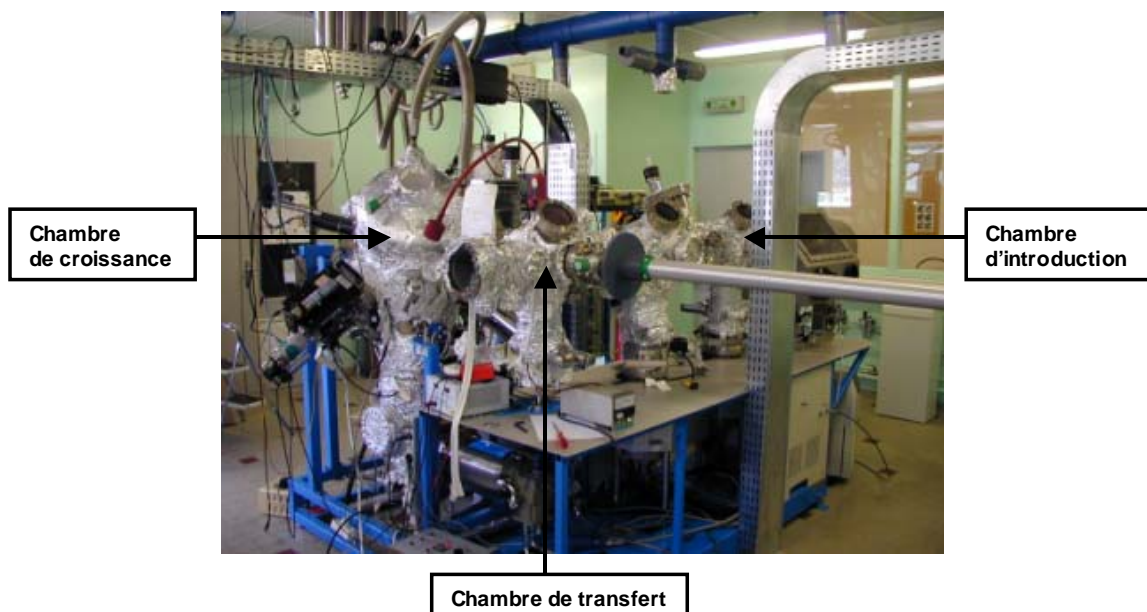


Figure 3.9 : Photographie du bâti d'épitaxie par jets moléculaires.

Les trois principales parties du bâti d'épitaxie, que j'ai utilisé, sont comme indiquées sur la figure ci-dessus la chambre d'introduction, celle de transfert et enfin la chambre de croissance.

La chambre d'introduction est une petite chambre par laquelle les blocs de molybdène (ou molyblocs), sur lesquels sont collés les substrats (à l'Indium), entrent dans le bâti. Les molyblocs sont posés sur un chariot de transport (pouvant contenir jusqu'à 12 molyblocs). Ce chariot est alors positionné dans la chambre d'introduction dans laquelle le vide a été cassé et où on crée une surpression d'azote pour éviter de polluer l'enceinte avec de l'air.

La chambre de transfert est située directement à la suite de la chambre d'introduction. Après avoir rétabli un vide correct dans la chambre précédente (10^{-9} torr) à l'aide d'une pompe turbomoléculaire puis d'une pompe ionique, on fait passer le chariot dans la

chambre de transfert. Celle-ci permet de choisir le molybloc que l'on placera après dans la chambre de croissance à l'aide d'un bras manipulateur.

La chambre de croissance est la zone où s'effectue l'épithaxie des matériaux. Le molybloc placé sur le manipulateur peut alors faire face aux cellules des éléments entrant dans la composition des couches à réaliser. La photographie ci-dessous (figure 3.10) décrit avec plus de détails l'extérieur de la chambre de croissance. On y aperçoit les cellules à effusion, le bras manipulateur (vu de l'extérieur, c'est-à-dire principalement des moteurs), la source d'azote, le circuit de refroidissement des parois (pour attirer les impuretés), et l'écran du RHEED.

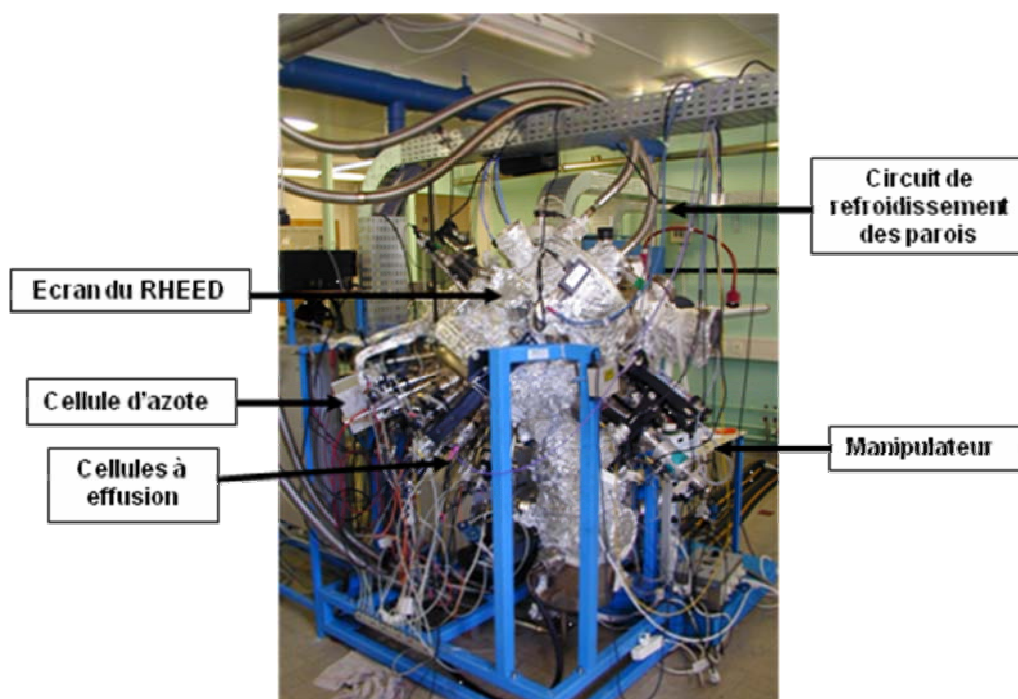
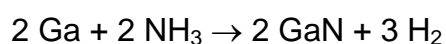


Figure 3.10 : Photographie de la chambre de croissance.

Une particularité - Cellule à plasma d'azote

La cellule d'azote est l'une des particularités du système. L'épithaxie de nitrures par jets moléculaires peut s'effectuer à l'aide de deux principales techniques : l'épithaxie par jets moléculaires assistée d'une cellule d'ammoniac et l'épithaxie assistée d'un plasma d'azote. Ces bâtis diffèrent donc de la manière dont l'azote est fourni lors de la croissance.

Lorsque l'on utilise l'ammoniac, un flux gazeux est émis en direction du substrat. Le gaz à la surface du substrat, dû à la température de celui-ci se décompose, et fournit donc les atomes d'azote nécessaire.



Dans le cas de l'épithaxie assistée par plasma, technique que nous utilisons au laboratoire, l'azote est mis à disposition de façon totalement différente. Les sources d'azote plasma peuvent être de deux types, radiofréquence (RF, à 13,56 MHz) et à résonance cyclotron électronique (ECR, à 2,45 GHz). Contrairement à l'EJM par craquage d'ammoniac précédemment décrite, l'incorporation d'azote ne dépend pas de la température de croissance. Les vitesses de croissance peuvent être de l'ordre du $\mu\text{m/h}$.

La source d'azote utilisée ici est une source radiofréquence commerciale "unibulb" (OXFORD principalement mais dans les premiers mois de ma thèse, mais j'ai eu l'occasion de tester des sources EPI ou ADDON), schématisée sur la figure 3.11. Les molécules d'azote sont excitées et dissociées par une onde électromagnétique radiofréquence, de fréquence 13.56 MHz. La source fournit une puissance variant entre 0 à 600 W et le débit peut être réglé entre 0.2 et 2 sccm, ce qui permet de moduler la vitesse de croissance. La vitesse de croissance que nous utilisons couramment au laboratoire est de l'ordre de 0.27 – 0.30 monocouche par seconde, ce qui correspond dans les conditions optimales de la cellule à un débit d'azote de 1 sccm et une puissance de fonctionnement de 300 W.

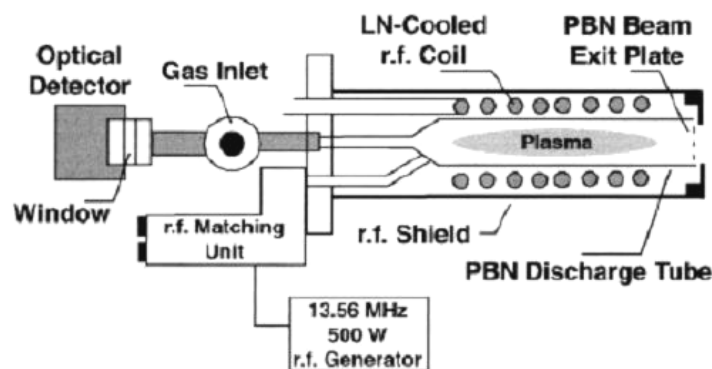


Figure 3.11 : Représentation schématique de la cellule d'azote radiofréquence.

Technique de caractérisation in-situ : le RHEED

Le RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) est une technique de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante. Elle permet l'étude de la structure cristalline d'un échantillon en cours de croissance. Cette technique s'est largement développée dans les années 80 et est désormais en place sur quasiment l'ensemble des bûts MBE existant.

Un faisceau d'électrons accélérés par une haute tension (32 kV pour le système RHEED utilisé) interagit avec la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence. Les électrons sont alors diffractés puis recueillis sur un écran fluorescent. Du fait du faible angle d'incidence, seules les premiers plans atomiques, les plus proches de la surface, participent à la diffraction (figure 3.12).

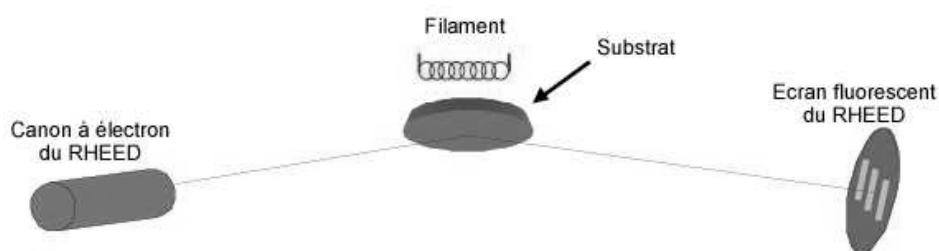


Figure 3.12 : Schéma du système de mesure RHEED.

L'écran présente alors des figures sous forme de tiges correspondant au réseau réciproque d'un réseau à deux dimensions (surface d'un cristal) (figure 3.13).

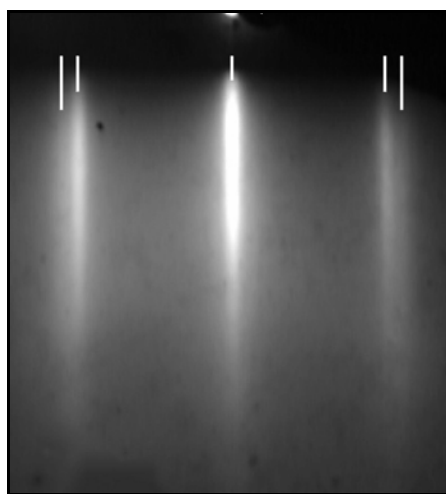


Figure 3.13 : Exemple d'une image RHEED.

Le traitement de ce type d'images et de leur variation permet d'obtenir des renseignements quant à la rugosité de la surface, les états de contrainte de la couche épitaxiée et la vitesse de croissance. L'aspect du diagramme de RHEED donne des informations sur l'état cristallin de la surface épitaxiée. Ainsi, un matériau amorphe se caractérise par un demi-halo diffus, un polycristal donne des anneaux de Debye-Scherrer et les monocristaux donnent des lignes ou des taches de diffraction selon leur rugosité. La mesure de l'espacement entre les lignes de diffraction permet notamment l'analyse des états de contrainte car cet écartement est proportionnel à la distance interplanare. Enfin, il est possible de connaître la vitesse de croissance en enregistrant les variations d'intensité du faisceau réfléchi (tache spéculaire). La croissance d'une monocouche correspondant à une oscillation (augmentation puis diminution de l'intensité), le calcul de la moyenne des durées de ces variations donne alors la vitesse du dépôt (voir figure 3.14).

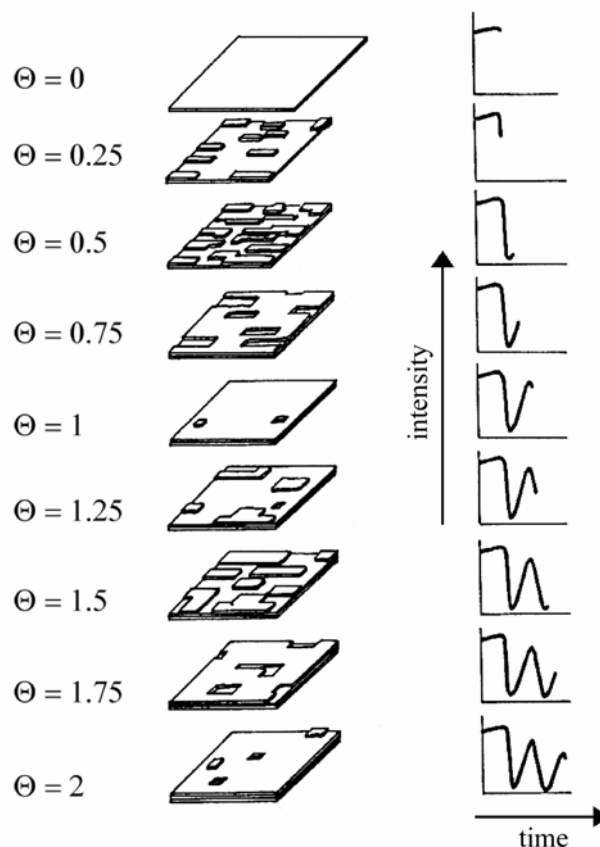


Figure 3.14 : Evolution de l'intensité de la tache spéculaire en fonction de la rugosité de surface.

3.4. Substrats

Le choix du substrat est un paramètre essentiel lors de l'étude de nanostructures et particulièrement lorsque celle-ci sont réalisées à partir de semiconducteurs nitrures. Il n'existe, en effet, aucun substrat évident, « parfait » pour leur croissance. Les paramètres de maille, les conductivités thermiques et les coefficients d'expansion sont très différents et doivent être pris en compte. De plus, cette étude concerne la détection ou l'émission de lumière infrarouge, leur transparence à ce type de longueurs d'onde est donc essentielle.

La figure 3.15 présente la transmission d'un substrat d'AlN sur saphir, qui est quasiment identique dans le cas du GaN-sur-saphir ou de l'AlGaIn-sur-saphir. On constate que l'absorption du saphir a lieu vers 0.2-0.3 eV et qu'au delà la transmission est plate, notamment dans la région qui nous intéresse dans ce projet : celle des 0.8-1.0 eV (1.3-1.55 μm).

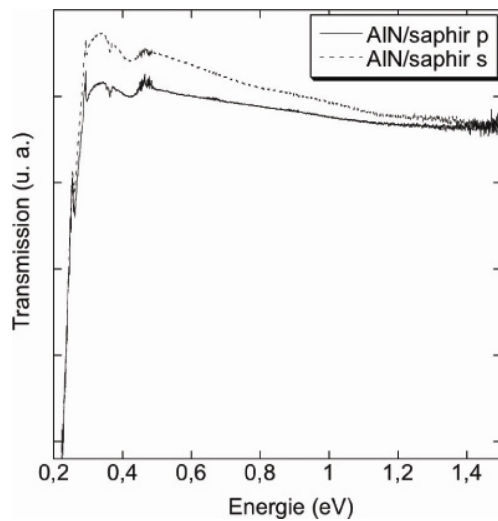


Figure 3.15 : Transmission de la lumière infrarouge polarisée p et s au travers d'un substrat d'AlN-sur-saphir.

Ainsi au début de l'étude, trois types de substrats fournis soit par le consortium soit par des partenaires extérieurs ont retenu notre attention :

- Des pseudo-substrats de $10\ \mu\text{m}$ de GaN réalisés sur saphir plan c par MOVPE par l'entreprise française LUMILOG (densité de dislocations nominale $\sim 10^8\ \text{cm}^{-3}$)
- Des pseudo-substrats de $1\ \mu\text{m}$ d'AlGaN réalisés sur saphir plan c par MOVPE par UNIPRESS (Pologne) (densité de dislocations nominale $\sim 5 \times 10^8\ \text{cm}^{-3}$)
- Des pseudo-substrats de $1\ \mu\text{m}$ d'AlN réalisés sur saphir plan c par MOVPE par l'entreprise japonaise NGK (densité de dislocations nominale $> 10^{10}\ \text{cm}^{-3}$)

La morphologie de surface de ces substrats est représentée sur la figure 3.16. On observe sur ces images AFM que la rugosité de surface est plus importante dans le cas des substrats ternaires (AlGaN) que dans ceux des substrats binaires (AlN et GaN). Néanmoins, tous les substrats présentent des terrasses atomiques, caractéristiques d'une rugosité à petite échelle de l'ordre de la couche atomique. Des comparaisons entre structures réalisées sur ces différents substrats seront présentées dans les chapitres sur les échantillons à puits et à boîtes quantiques.

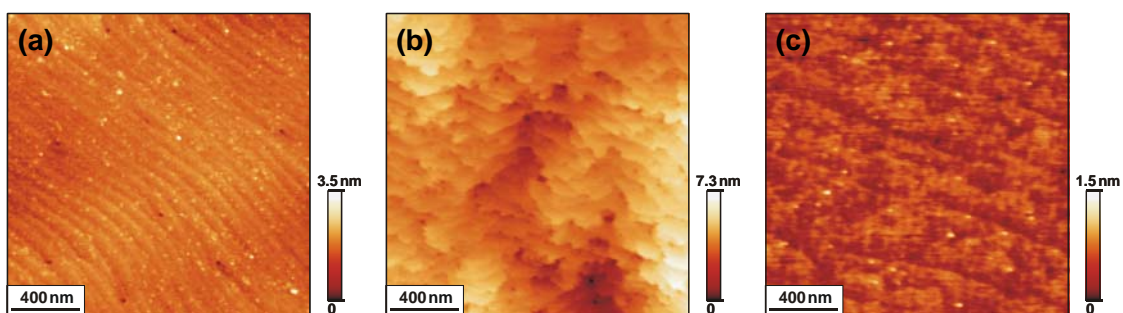


Figure 3.16 : Morphologie de surface de pseudo-substrats de (a) GaN-sur-saphir, (b) $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ -sur-saphir, et (c) d'AlN-sur-saphir.

3.5. Croissance de nitrures

3.5.1. GaN

Généralement, la croissance par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (PAMBE) des matériaux III-N semi-conducteurs est réalisée avec un flux d'azote constant, qui détermine la vitesse de croissance. Les paramètres les plus importants influençant la qualité cristalline sont la température du substrat et le rapport III/V, i.e. le rapport flux des espèces métalliques / flux d'azote.

La température du substrat active les différents phénomènes physiques qui ont lieu à la surface du substrat et auxquels sont soumises les espèces incidentes. Les atomes adsorbés en surface diffusent afin de trouver un site d'incorporation préférentiel participant ainsi à la croissance. Selon la longueur de migration des atomes adsorbés, la croissance s'effectue soit par nucléation d'îlots soit par incorporation en bord de marches. Dans le cas du GaN, la nucléation d'îlots conduit à une morphologie de surface rugueuse et à l'apparition de défauts structuraux. La température du substrat doit donc être suffisamment haute pour garantir une mobilité des espèces suffisante pour permettre l'incorporation en bord de marches. La température de croissance maximale est donnée par la décomposition du matériau, qui dans le cas du GaN commence à être significative autour de 750°C.

Le rapport III/V est un paramètre critique pour la croissance du GaN [Hey00, Ade03]. Dans les conditions riches en azote ($\text{III/V} < 1$), la mobilité réduite des atomes de Ga conduit inévitablement à une morphologie de surface rugueuse. D'autre part, la croissance très riche en Ga ($\text{III/V} \gg 1$) conduit à l'accumulation de gouttes de Ga sur la surface. Pour déterminer le flux de Ga optimal pour la croissance du GaN polarité métal, il faut analyser la façon dont le Ga mouille la surface (0001) du GaN et trouver des conditions de croissance qui garantissent une certaine couverture de Ga sur la surface de GaN tout en évitant la formation de gouttes.

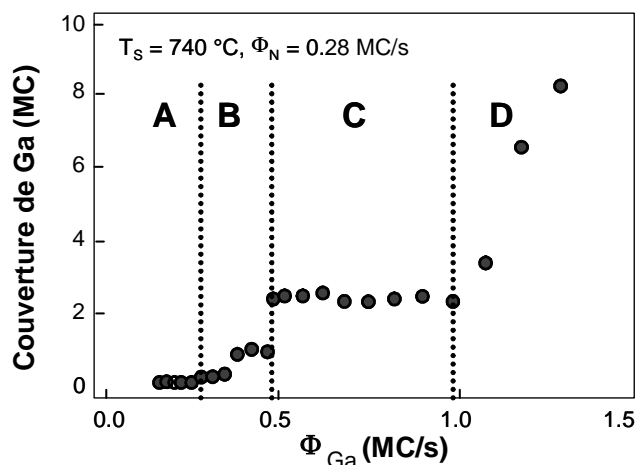


Figure 3.17 : Evolution de la quantité de Ga accumulé à la surface du GaN à 740°C en fonction du flux de Ga en monocouches par second (MC/s). Quatre régimes sont identifiables.

L'excès de gallium présent en surface peut être quantifié *in-situ* par RHEED en enregistrant ses variations d'intensité lors de la désorption sous vide du gallium qui s'est accumulé à la surface du GaN pendant un temps donné d'exposition au flux de Ga. A partir de la durée du transitoire du signal RHEED lié à la désorption du Ga, il est possible de déterminer avec précision la quantité de Ga qui surnage à la surface [Ade03]. La figure 3.17 présente l'évolution du temps de désorption du Ga qui s'est accumulé à la surface du GaN pendant une minute en fonction du flux de Ga. Quatre régimes peuvent être distingués :

- Régime A: La quantité de gallium présent en surface est négligeable ($\Phi_{\text{Ga}} < 0,3$ MC/s).
- Régime B: La surface de GaN est couverte par une quantité de gallium comprise entre 0 MC et 2 MC ($0,3 \text{ MC/s} < \Phi_{\text{Ga}} < 0,5 \text{ MC/s}$).
- Régime C: Une bicouche de gallium ($C_{\text{Ga}} = 2 \text{ MC}$) est formée à la surface du GaN pour des flux de gallium variant entre 0,5 MC/s et 1,0 MC/s.
- Régime D: Le gallium est accumulé en surface sous forme de gouttelettes présentes sur la bicouche de Ga ($\Phi_{\text{Ga}} > 1,0 \text{ MC/s}$).

La figure 3.18 présente la délimitation de ces quatre régimes en fonction des flux de Ga et de la température de croissance qui varie entre 660°C et 750°C. Les quatre régimes décrits précédemment existent pour une température de substrat supérieure à 710°C. Les flux de gallium requis pour former ces derniers sont plus importants quand la température de croissance augmente en raison de l'accroissement de la désorption du gallium à haute température.

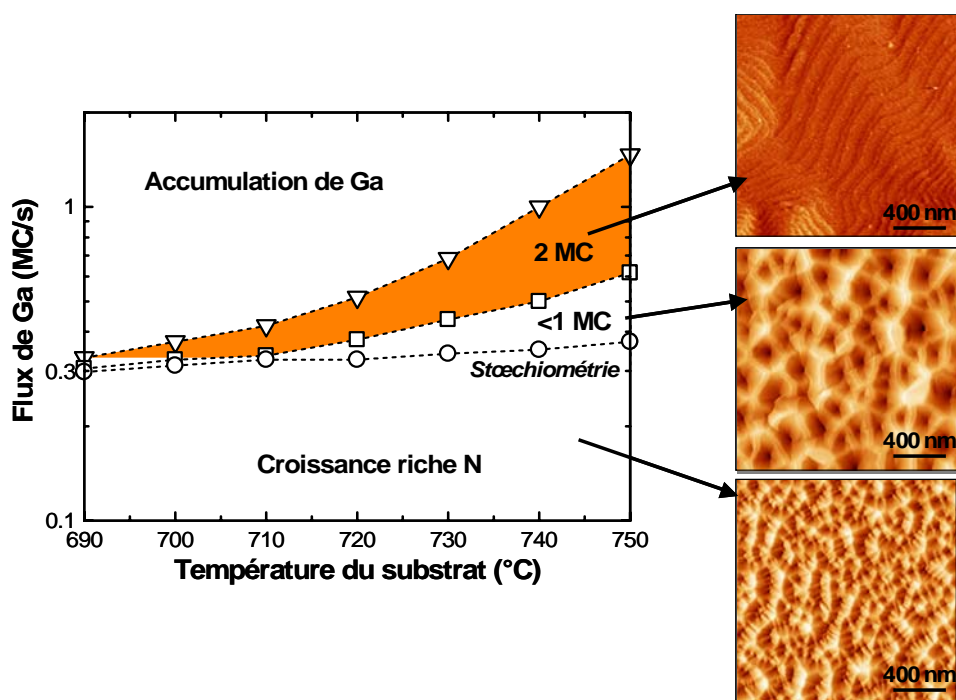


Figure 3.18 : Variation des quatre régimes de couverture de Ga en fonction de la température de croissance et du flux de Ga [Ade02, Ade03].

L'existence de ces quatre régimes à haute température montre que la présence d'un excès de Ga joue un rôle déterminant dans l'équilibre énergétique de la surface (0001) du GaN. Le régime le plus stable est le régime C, où la couverture de Ga est indépendante des fluctuations de flux de gallium ou de température de croissance. Ce régime est caractérisé par la formation en surface d'une bicouche de Ga, comme observé sur la figure 3.19. Ce film de gallium est constitué d'une première couche de Ga cohérente avec la couche de GaN et d'une seconde qui est latéralement contrainte et qui comprend plus d'atomes de gallium que la première [Nor00].

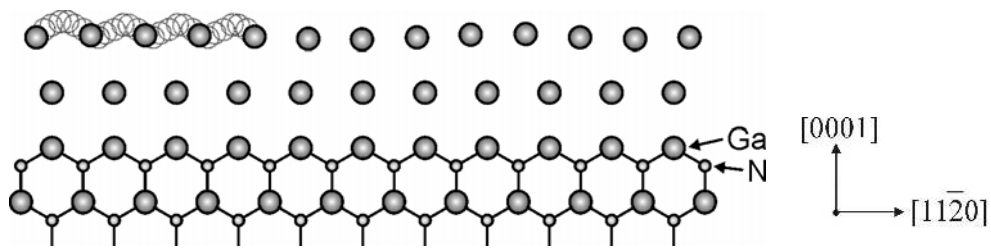


Figure 3.19 : Représentation schématique de l'arrangement atomique de la bicouche de Ga latéralement contractée sur la couche de GaN (d'après [Nor00]).

En présence ou non de cette bicouche de gallium, la morphologie de surface du GaN change. Lorsque la surface de GaN en croissance n'est pas ou est faiblement couverte par du Ga ($C_{\text{Ga}} < 2 \text{ MC}$), la couche présente une surface rugueuse, cela est visible sur les images AFM de la figure 3.18. Par contre, lorsque la couche de GaN est recouverte par la bicouche de Ga, elle est lisse et présente des marches monoatomiques, comme il est montré aussi dans la figure 3.18 [Ade02].

GaN avec In surfactant

L'utilisation d'un surfactant est une possibilité attrayante pour améliorer le contrôle de la croissance et la qualité cristalline du matériau. Un surfactant est une substance qui modifie la morphologie des couches, ici en favorisant la croissance bidimensionnelle, soit par une réduction de l'énergie de surface soit par l'altération de la cinétique de croissance [Gra96]. Le surfactant idéal ne doit pas être incorporé dans le matériau.

Par rapport aux matériaux nitrides, des effets surfactants ont été observés pour la croissance du GaN. L'utilisation d'un flux additionnel d'As [Feu97, Oka99], de H [Zyw98] ou d'In [Wid98, Kru01] favorise la croissance bidimensionnelle et prévient l'augmentation de la rugosité dans des conditions légèrement riches en azote. D'un point de vue théorique, l'indium est un surfactant prometteur, puisque une couche monoatomique d'In adsorbée diminue l'énergie de surface du GaN(0001) [Nor99]. La cinétique de croissance est aussi modifiée par la couche d'In, qui augmente la diffusivité des adatoms de gallium et d'azote [Neu03].

Il est intéressant de se pencher sur l'utilisation de l'In comme surfactant. Pour cela, il faut étudier le régime de températures du substrat et de flux d'In qui permet de stabiliser

une couche d'In sur le matériau. La stabilité de l'In sur le GaN peut être évaluée par l'exposition de la surface au flux d'In pendant un certain temps, t_{exp} . Lorsque l'on ferme le cache de la cellule d'In, il est possible d'étudier le transitoire RHEED lié à la désorption de l'In accumulé sur la surface de l'échantillon. A partir de la durée du transitoire, t_D , l'épaisseur de la couche d'In déposée, C_{In} , peut être déduite [Mon03a].

D'abord, la couverture d'In sur l'échantillon doit rester stable pendant la croissance pour éviter la formation de gouttes d'In. Pour évaluer cette stabilité, une analyse du temps de désorption de l'In en fonction du temps d'exposition est effectuée, celle-ci est présentée sur la figure 3.20. Si on expose un substrat de GaN ou d'AlN aux flux d'In $\Phi_{Ini} < 0.5$ MC/s, t_D sature après un certain temps d'exposition seuil, t_{sat} (voir insert dans la figure 3.20). Il est possible de conclure de ce résultat qu'une exposition plus longue au flux d'In n'a pas d'effet sur la couverture d'In sur la surface du GaN ou de l'AlN.

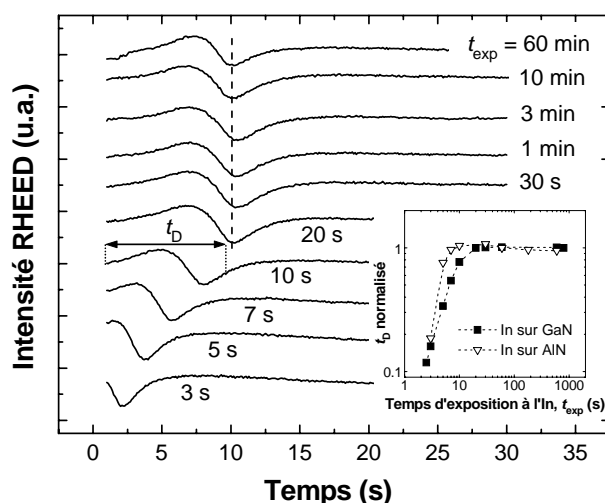


Figure 3.20 : Evolution de l'intensité RHEED pendant la désorption de l'In de la surface du GaN, mesurée pour différents temps d'exposition, t_{exp} , à une température du substrat de 680°C et pour un flux d'In de 0.08 MC/s. La ligne en pointillé indique le régime de saturation. Dans l'insert, le temps de désorption de l'In accumulé sur GaN et AlN en fonction de t_{exp} , mesuré dans les mêmes conditions. Dans les deux cas, la couverture d'In devient stable après 20 s [Mon03a].

La variation du transitoire RHEED pendant la désorption de l'In accumulé sur une couche de GaN a été analysée en fonction du flux d'In (voir figure 3.21). Pour garantir que la surface est saturée d'In, le temps d'exposition utilisé est $t_{exp} = 1$ min. Le cache d'In est fermé à $t = 0$. A partir de cette image, deux régimes peuvent être délimités pour lesquels t_D reste approximativement constant (voir lignes en pointillé dans la figure 3.21). Pour les flux d'In très élevés ($\Phi_{Ini} > 0.8$ MC/s dans figure 3.21), la durée du transitoire augmente rapidement. Ce changement correspond à l'accumulation d'In sous forme de gouttes sur la surface, ce qui a pour effet un diagramme RHEED plus foncé et diffus.

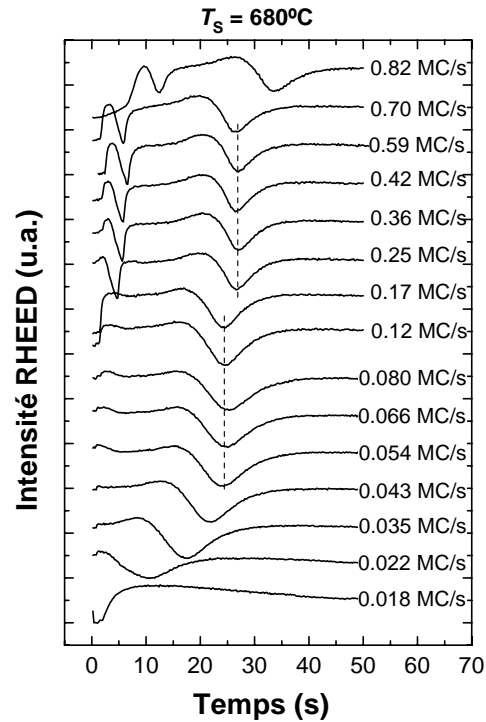


Figure 3.21 : Evolution de l'intensité RHEED pendant la désorption de l'In accumulé sur GaN après 1 min d'exposition aux différents flux d'In, mesurée à une température du substrat de 680°C. Les lignes en pointillé indiquent les régimes stables [Mon03a].

La couverture d'In peut être quantifiée à partir de la durée des transitoires de désorption [Mon03a, Ade03]. La figure 3.22 montre la couverture d'In sur GaN à $T_S = 680^\circ\text{C}$. Les deux régimes stables correspondent aux couvertures $C_{\text{In}} = 1 \text{ MC}$ et $C_{\text{In}} = 1.7 \text{ MC}$, en accord avec les prédictions théoriques [Nor99, Che01, Neu03] et les mesures expérimentales par microscopie à champ proche [Che01].

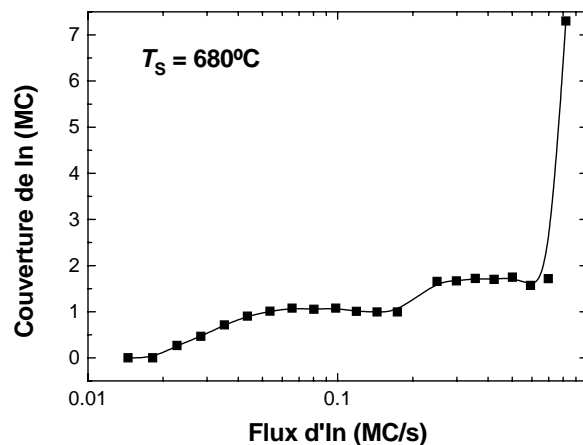


Figure 3.22 : Couverture d'In sur la surface du GaN en fonction du flux d'In, mesurée à une température du substrat de 680°C [Mon03a].

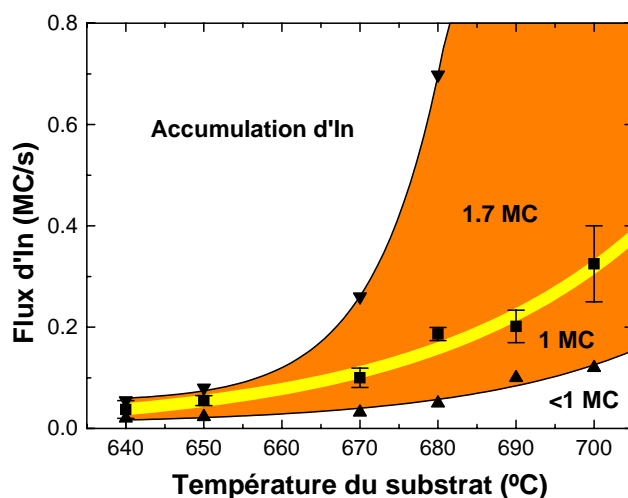


Figure 3.23 : Fenêtres de stabilité de la couverture de GaN par 1 MC et 1.7 MC de In, en fonction de la température du substrat et du flux d'In [Mon03a].

Sur la figure 3.23, il est possible d'observer l'évolution de ces "fenêtres" de stabilité en fonction du flux d'In et de la température du substrat entre 640°C et 700°C. Pour les températures du substrat plus élevées, le flux d'In doit être plus élevé pour atteindre les régimes stables à cause de l'augmentation de la vitesse de désorption de l'In. Pour des températures plus basses ($T_s < 650^\circ\text{C}$), l'indium s'incorpore dans la couche [Ade99, Che01, Mon03b].

3.5.2 AlN

Après avoir discuté en détail la croissance de couches de GaN (0001) et la physique de croissance correspondant, je m'intéresse ici à l'homoépitaxie de l'AlN. Pour résumer, la croissance de l'AlN dans une gamme de température inférieure à 770°C est très similaire à la croissance de GaN à température assez basse ($T_s = 700^\circ\text{C}$), où la désorption est négligeable. A plus haute température ($T > 800^\circ\text{C}$), l'Al peut désorber à une vitesse raisonnable et la physique de surface de l'AlN est similaire à celle du GaN avec une auto-régulation de la couverture d'Al pendant la croissance d'AlN [Kob03]. En conséquence, les surfaces d'AlN réalisées par PAMBE sont toujours couvertes de gouttelettes d'Al.

Pour tous les travaux présentés, l'In a été utilisé afin de maintenir en place les substrats sur les molyblocs, il n'est donc pas possible d'atteindre des températures de substrats plus élevées que 770°C. De plus, le besoin de trouver des conditions de croissance compatibles avec le GaN limite souvent la température de croissance à 730°C. Comme dans le cas du GaN, la croissance bidimensionnelle de l'AlN n'est faite que dans les conditions de croissance riche métal, mais l'absence de désorption à ces températures provoque l'apparition systématique de gouttelettes d'Al à la surface.

Certains aspects de la couverture d'Al sur une surface d'AlN sont cependant intéressants à étudier afin de contrôler et reproduire les conditions de croissance : deux

lignes additionnelles sur l'image RHEED peuvent être remarquées, elles correspondent à une couche de paramètre de maille dans le plan plus petit (voir figure 3.24(a)). Cela est interprété comme étant une couche incohérente d'Al cristallin. A l'aide de la figure 3.24(b) représentant une coupe de l'intensité RHEED au niveau de la tache spéculaire, on obtient que la différence paramètre de croissance entre l'AlN et la couche d'Al est de 11.1%. Cela correspond à un paramètre de maille de la couche d'Al égal à $a = 2.77 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Il est clair qu'il n'est pas possible de déduire la quantité totale d'Al adsorbé à la surface dans de telles conditions, cependant, au moins une couche d'Al est présente. Cette caractéristique d'une image RHEED est un paramètre important utilisé afin de déterminer le flux stœchiométrique d'Al lors de la calibration de la PAMBE.

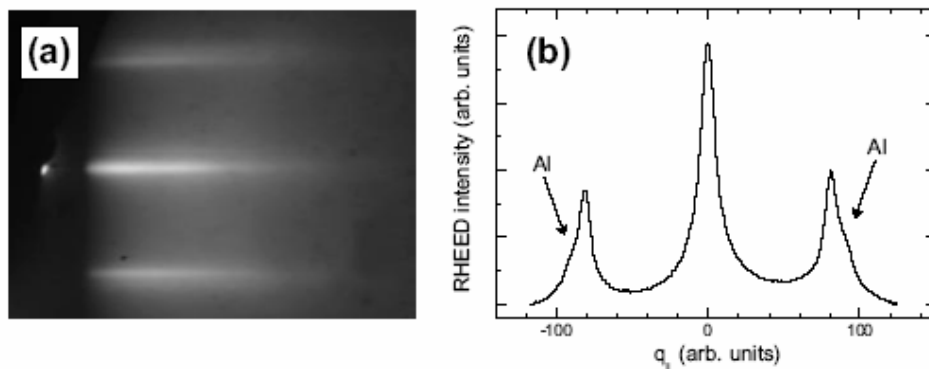


Figure 3.24 : (a) Image RHEED of an Al-rich AlN surface (azimuth 11-20). (b) Intensity profile along the q_x direction. One observes two extra streaks due to excess Al.

La figure 3.25 montre la morphologie de surface d'une couche d'AlN réalisée en condition riche en Al. Comme lors de la croissance de GaN dans le régime D (voir paragraphe précédent), on remarque la présence de terrasses de 30 nm de large et séparé de marches monoatomiques. En plus de cela, la présence de collines en spirale due à la présence de dislocations est observable. La rugosité de surface est du même ordre qu'une surface lisse de GaN c'est-à-dire de 5 à 6 Å.

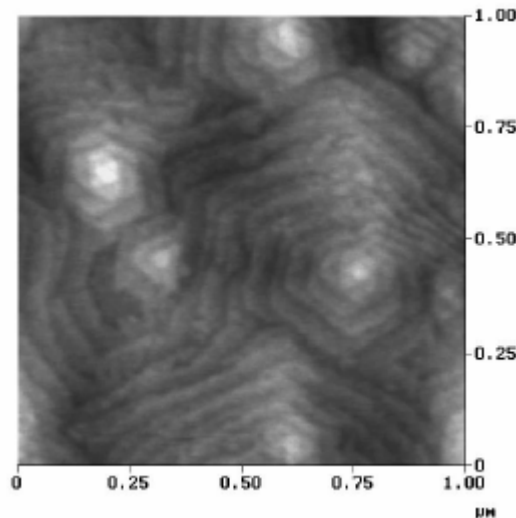


Figure 3.25 : Image AFM d'une couche de 300 nm d'AlN réalisée en condition riche Al. La morphologie de surface est caractérisée par des terrasses de 30 nm environ et de collines en spirales.

Finalement, la surface d'AlN montre une reconstruction 2×2 lorsque l'on expose celle-ci à un flux d'azote, comme dans le cas du GaN (voir figure 3.26). Des études théoriques confirment qu'une reconstruction 2×2 en condition riche azote consistant en un adatome de N pour 2×2 cellules unitaires a été montrée comme étant plus stable dans de telles conditions [Nor97], ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

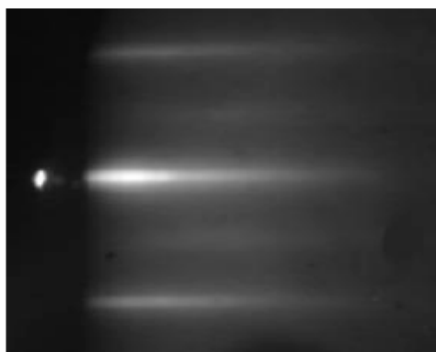


Figure 3.26 : Image RHEED d'une surface d'AlN(0001) à $T_s = 730\text{C}$ sous flux d'azote (0.3 ML/s). La surface présente une reconstruction 2×2 .

3.5.3. AlGaN

Dans cette partie, je présente les différentes techniques utilisables pour la synthèse de couches minces d'AlGaN par PAMBE : avec un excès de Ga, avec In surfactant et la fabrication de superalliages. Pendant cette thèse, j'ai réalisé une étude comparative de ces techniques, qui m'a permis d'identifier les domaines d'application les plus adaptés à chacune d'entre elles.

AlGaN avec un excès de Ga

La difficulté de la croissance PAMBE de l'AlGaN réside dans la force de la liaison Al-N, très supérieure à celle de la liaison Ga-N, et dans la faible mobilité des atomes d'Al sur la surface si on les compare aux atomes de Ga. La fraction molaire d'Al peut être contrôlée facilement avec le flux d'Al, qui s'incorpore préférentiellement [Ili02, Mon03a], et l'excès de métal pour favoriser la croissance bidimensionnelle doit être apporté par le flux de Ga ou par l'utilisation d'un surfactant.

Concernant l'utilisation d'un excès de Ga, diverses études ont été menées. Il a été rapporté que la présence d'Al modifie le coefficient de collage du Ga sur la surface du GaN [Ili01, Ili02]. De plus, des essais, précédent, de synthèse de couches d'AlGaN à une température $T_s \sim 730^\circ\text{C}$ ont indiqué la présence d'une transition abrupte entre la morphologie rugueuse caractéristique de la croissance riche en azote et l'accumulation de gouttes de Ga sur la surface sous les conditions riches en Ga.

J'ai cherché à étudier la désorption du Ga à la surface de l'AlGaN pour différentes fractions molaires d'Al (25% et 50%), afin d'identifier une possible interaction entre l'Al de la couche épitaxiée et l'excès de Ga adsorbé en surface. Pour cette étude, la température du substrat a été fixée à $T_s = 740^\circ\text{C}$. La mesure de désorption est faite en statique (i.e. cellule d'azote éteinte), après exposition au flux de Ga pendant 1 min. Le calcul de la couverture de Ga suit la description faite dans la référence [Ade03]. Les résultats sont reportés sur la figure 3.27.

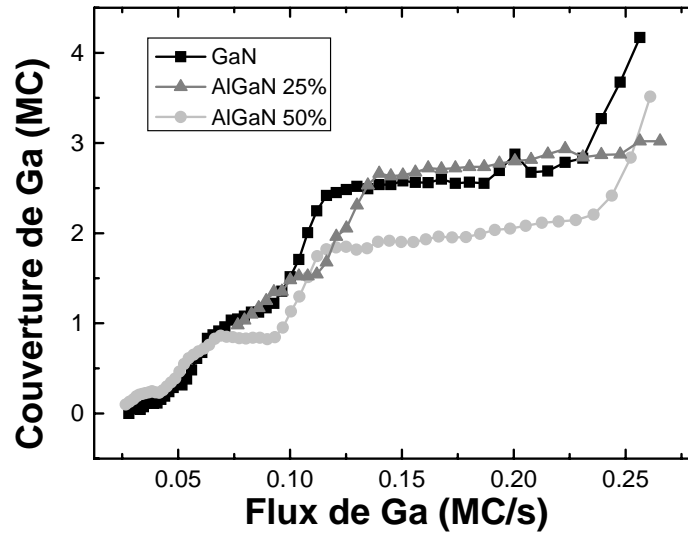


Figure 3.27 : Désorption du Ga à la surface de différentes couches d'AlGaN.

On constate à la fois pour des fractions molaires de 25 ou de 50 % des plateaux correspondant à un régime stabilisé de Ga sont présents et les flux seuls du plateau correspondant à deux monocouches d'excès de Ga restent identiques au cas du GaN. De cette expérience, il est possible de conclure que l'Al présent dans la couche ne modifie pas les propriétés de collage du Ga sur la surface.

A la suite de cela, j'ai essayé de synthétiser des couches d'AlGaN en utilisant un excès de Ga de deux monocouches. Expérimentalement, la surface de l'AlGaN mesuré à l'AFM est similaire à celle du GaN pour des pourcentages de Al de jusqu'à 35%, i.e. des terrasses atomiques sont observables. Contrairement à ce que pouvaient laisser supposer les résultats précédents, nous avons réalisé qu'il n'était pas possible de synthétiser des couches d'AlGaN à faible rugosité de surface au delà des 35% de fraction molaire d'Al. Au delà, la surface reste rugueuse même dans le régime d'accumulation de Ga. Sur la figure 3.29, un exemple de morphologie de surface est présenté. Il s'agit d'un échantillon d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ synthétisé avec un excès de Ga de 2 MC (échantillon E676). La rugosité de surface rms mesurée sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}$ est de 4 nm.

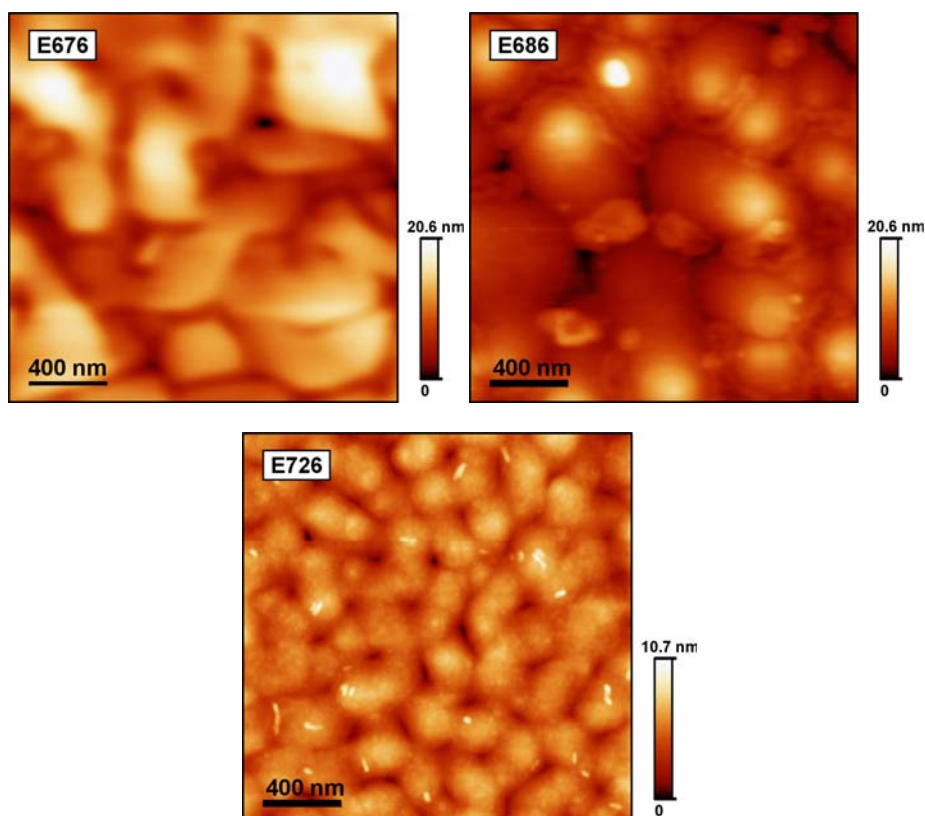


Figure 3.29 : Image AFM d'une couche de 500 nm d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ réalisée par PAMBE sur un substrat d' AlN -sur-saphir sous différentes conditions : excès de Ga (E676), utilisation d' In comme surfactant (E686), et alternance de 1 MC de GaN et 1 MC d' AlN (E726). La rugosité de surface mesurée est respectivement : 4.0 nm, 3.0 nm, et 1.2 nm.

AlGaN avec In surfactant

Comme décrit précédemment, la croissance de couches d' AlGaN avec une fraction molaire d' Al inférieure à 35% peut être réalisée sous excès de Ga sans détérioration de la morphologie de surface ou de la qualité cristalline. Toutefois, lorsque l'on augmente la fraction molaire d' Al au-delà de 50%, une rugosification significative de la surface est observée (voir échantillon E 676 sur la figure 3.29). Au vu de ces résultats, l'utilisation de l' In en tant que surfactant apparaît comme une alternative attrayante afin de mieux contrôler la croissance et ainsi améliorer la qualité des alliages d' AlGaN à fort pourcentage d' Al .

De la même manière que pour la croissance de GaN, il a été montré par Monroy et al. [Mon03a] qu'il était possible d'utiliser l' In comme un surfactant pour la croissance d' AlGaN . La figure 3.28 présente le flux d' In à la surface d'une couche d' AlGaN en fonction de la fraction molaire d' Al .

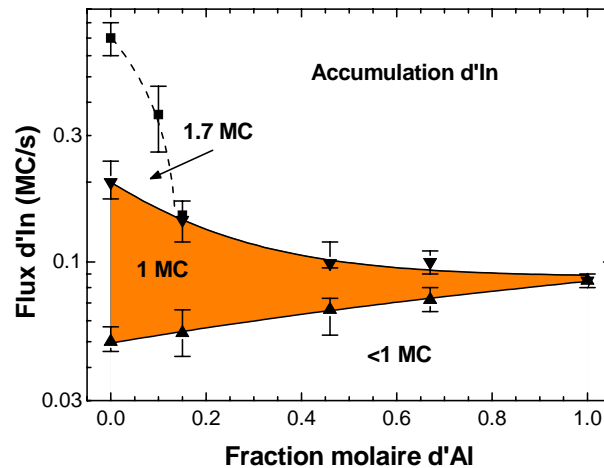


Figure 3.28 : Fenêtres de stabilité de la couverture de AlGaN par 1 MC de In, en fonction de la fraction molaire d'Al et du flux d'In, mesurée à 680°C. La ligne en pointillés indique la limite estimée du régime à 1.7 MC [Mon03a].

Plusieurs “fenêtres” de stabilité en fonction de la fraction molaire d'Al dans la couche épitaxiale peuvent être repérées. A $T_S = 680^\circ\text{C}$ seule la couverture par 1 MC d'In est stable sur la surface de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.15$), et cette fenêtre devient plus étroite pour les contenus d'Al plus élevés. Dans le cas de l'AlN, la fenêtre est très étroite. Toutefois la couverture d'In reste stable dans le temps pour les valeurs $<1\text{MC}$ (voir insert dans la figure 3.20 partie sur l'effet In sur GaN). A partir de la figure 3.28, il est possible de conclure qu'un flux d'In additionnel autour de 0.08 MC/s permet de stabiliser une monocouche d'indium sur la surface d'AlGaN, indépendamment de la fraction molaire de l'alliage.

Des couches épitaxiales d'AlGaN avec un flux d'In autour de 0.08 MC/s ont été synthétisées dans les conditions stœchiométriques pour l'addition des flux de Ga et d'Al. A la température de croissance utilisée ($T_S = 680^\circ\text{C}$), l'In ne s'incorpore pas dans l'alliage, à la résolution près de la mesure RBS ($\sim 0.01\%$). Les échantillons ne présentent pas de gouttes ou autres défauts macroscopiques. La figure 3.30 montre les spectres de PL à basse température des échantillons d'AlGaN synthétisés avec l'In surfactant. L'émission se déplace vers le bleu pour une composition en Al croissante.

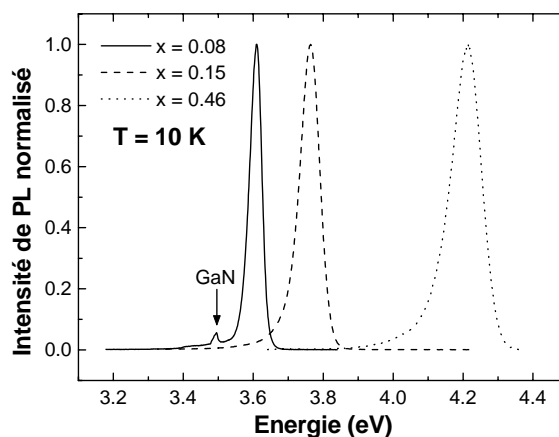


Figure 3.30 : Spectres de PL des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ épitaxiées à basse température ($T_S = 680^\circ\text{C}$) et en présence d'un flux d'In de 0.08 MC/s [Mon03a].

Dans le cas des échantillons à haute teneur en Al, notamment $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, nous observons une diminution de la rugosité de surface rms de 4.0 nm à 3.0 nm en utilisant l'In comme surfactant (voir les images AFM présentées en la figure 3.29). De plus, l'utilisation de l'In en tant que surfactant amène une amélioration de la qualité structurale des échantillons, cela a été mesuré par diffraction des rayons X à haute résolution. Il faut rappeler que les couches nitrures synthétisées selon la direction (0001) présentent une structure colonnaire caractérisée par l'inclinaison (*tilt*) et la torsion (*twist*) des domaines colonnaires [Hei00]. L'élargissement du scan ω des réflexions symétriques (000x) est sensible à la taille de grain et à l'inclinaison des colonnes, puisque ces réflexions sont élargies par les dislocations vis avec un vecteur de Burgers $b = \langle 0001 \rangle$. Pour avoir accès à la rotation, liée aux dislocations coin avec un vecteur de Burgers $b = \frac{1}{3}\langle 1120 \rangle$, il faut analyser des réflexions asymétriques à grand angle ψ , telles que la $(10\bar{1}2)$. Les largeurs (FWHM) des ω -scans de la réflexion (0002) des échantillons synthétisés avec et sans In surfactant sont montrées dans la figure 3.31. Nous pouvons observer que les échantillons avec In présentent un faible élargissement de la réflexion, ce qui indique une densité de dislocations vis plus faible. La largeur des réflexions asymétriques est déterminée principalement par le choix du substrat [Mon03a].

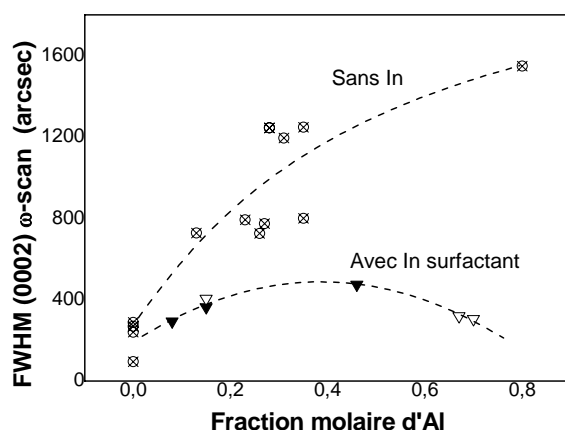


Figure 3.31 : Variation de la largeur (FWHM) du ω -scan de la réflexion (0002) en fonction de la fraction molaire d'Al. Dans la série des échantillons sans surfactant In nous avons introduit des résultats obtenus par MBE et par MOVPE.

En conclusion, nous avons délimité la plage de température du substrat et des flux d'In qui permettent la stabilisation d'une couche d'In 1×1 adsorbée sur l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0001). La présence de cette couche d'In modifie l'énergie de surface et la cinétique de croissance, en favorisant la croissance bidimensionnelle de l'AlGaN dans les conditions stœchiométriques.

Super-alliage

Une autre approche afin d'obtenir des couches d'AlGaN de bonnes qualités consiste à remplacer l'alliage ternaire par un super-alliage, c'est à dire un superréseau de courte période d'AlN/GaN. Les images AFM d'un tel échantillon, consistant en 900 périodes de 1

MC de GaN et de 2 MC d'AlN, sont montrées en figure 3.29 (échantillon E726). Une nette amélioration de la morphologie de surface est observée, avec une rugosité de surface rms de 1.2 nm.

La figure 3.32 présente un balayage $\theta-2\theta$ des réflexions (0002) et (0004) d'une structure super-alliage AlN/GaN obtenu par HRXRD. On constate que la période est de 0.75 nm, obtenues à l'aide des réflexions satellites du superréseau. La figure 3.33 informe, quant à elle, sur l'état de contrainte du superréseau. L'alignement des taches correspondant à l'AlN du pseudo-substrat et au super-alliage confirme que celui-ci est contraint sur l'AlN.

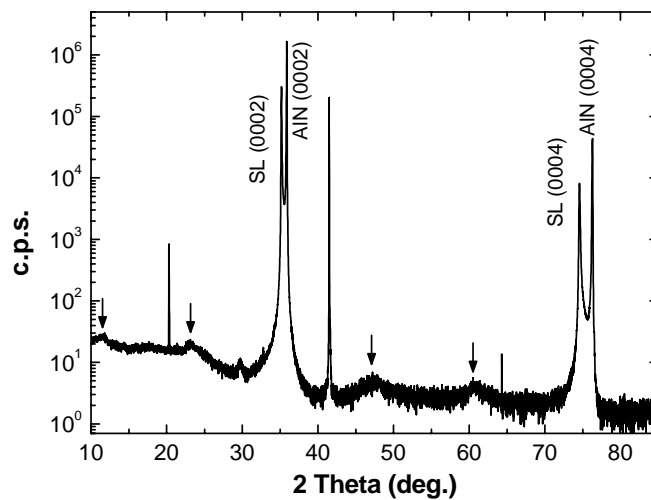


Figure 3.32 : Balayage $\theta-2\theta$ des réflexions (0002) et (0004) d'une structure super-alliage AlN/GaN. Les flèches indiquent les satellites de la réflexion du superréseau.

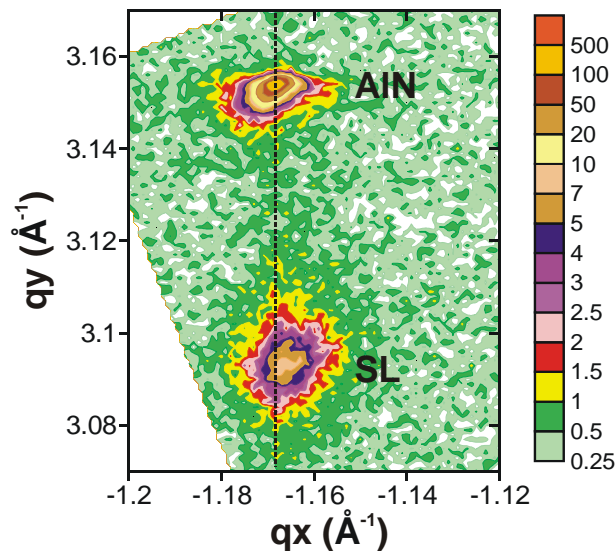


Figure 3.33 : Cartographie de l'espace réciproque de la réflexion (105) des rayons x.

3.5.4. Dopage n

Dopage n du GaN

La fabrication de composants nécessite un bon contrôle du dopage de type n . D'une part, des niveaux de dopage élevés sont nécessaires dans les puits et les boîtes quantiques afin de peupler le premier niveau électronique de ces nanostructures. Ceci permet l'absorption ISB entre ce niveau et les autres de la bande de conduction. D'une autre part, les couches tampons et de surface doivent être fortement conductrices afin de réduire la résistance série des composants et ainsi d'améliorer la fréquence de fonctionnement. Le dopage du GaN et de l'AlGaN est donc un problème critique pour la réalisation de composants performants.

Le Silicium est un donneur qui peut être aisément incorporé en substitution d'atomes de Ga dans les couches de GaN. Cet élément peut alors être considéré comme une impureté de choix pour le dopage de type n du GaN. Toutefois, il a été rapporté que le silicium pouvait avoir un effet néfaste sur la morphologie de surface des couches de GaN. En effet, une petite quantité de Si peut modifier le mode de croissance du GaN de 2D à 3D, faisant apparaître des îlots. Cela a été observé à la fois en MOVPE [She98] et en PAMBE [Tan00]. Il a aussi été suggéré que le Si induit des rugosités [Cre00], des cracks [Rom00], et qu'il peut ségréger à la surface [Mun00]. Cette dégradation de la qualité des couches a été attribuée à la formation de précipités d' Si_3N_4 quand les couches sont déposées en condition riche azote [Ros02].

Dans un premier temps, l'effet de forts niveaux de dopage Si ($n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) dans des puits de GaN et dans des couches épaisses de GaN a été analysé. Dans cette étude, pour des couches épaisses de GaN réalisées par PAMBE en condition riche Ga, aucun changement n'a été observé concernant la cinétique du Ga pendant la croissance de GaN en présence de Si [Mon04] (voir figure 3.34).

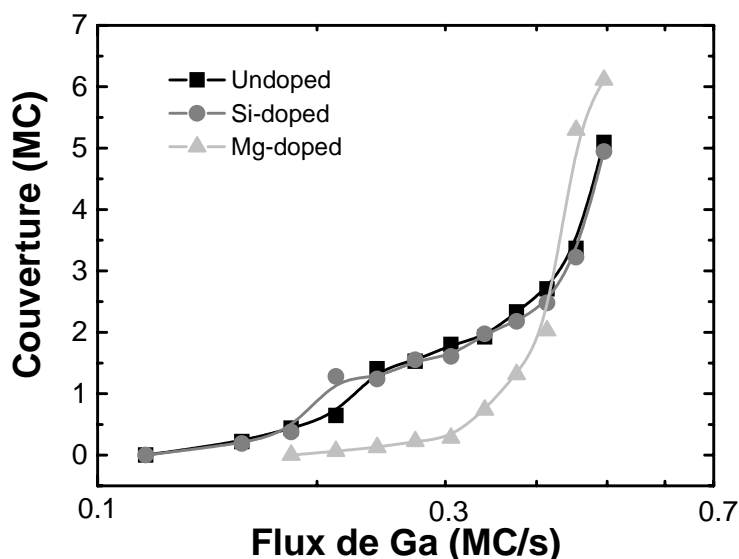


Figure 3.34 : Couverture de Ga à la surface d'une couche de GaN en fonction de divers dopants (Si et Mg) [Mon04].

Une série d'échantillons de GaN dopé Si a été fabriquée afin de vérifier l'influence du Si sur la morphologie du GaN. La figure 3.35 montre des images AFM de deux échantillons l'un non dopé et l'autre dopé Si avec une concentration $n = 1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Aucune influence du dopage Si n'est alors observée.

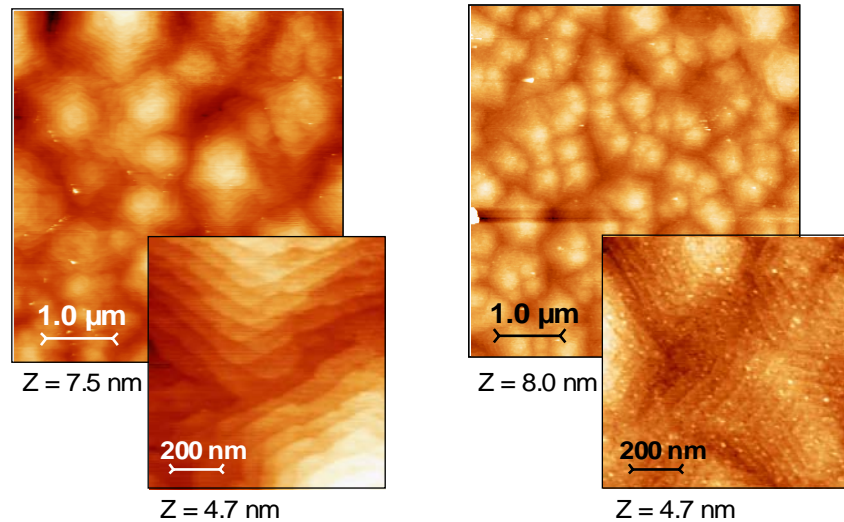


Figure 3.35 : Image AFM d'échantillons de GaN réalisés sur pseudo-substrats d'AlN. A gauche, un échantillon non dopé. A droite, un échantillon dopé Si dont $n = 1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dans les deux cas, la rugosité de surface rms est de l'ordre de 1.0 nm pour une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Dopage n des couches d'AlGaN

Nous avons réussi à doper de type n des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \leq 0.35$) synthétisées avec un excès de Ga en utilisant le Si comme espèce dopante. Des résistivités reproductibles de l'ordre de $0.01 \Omega\cdot\text{cm}$ ont été obtenues.

Pour la fabrication de couches conductrices à plus haute fraction molaire d'Al, des essais de dopage des structures de type super-alliage ont été effectués. Cependant, la résistivité minimale atteinte est de $1 \Omega\cdot\text{cm}$, pour un dopage dont le flux de Si correspondait à une concentration de 10^{20} cm^{-3} dans le GaN. Cette haute résistivité pourrait être liée aux problèmes d'incorporation et d'activation du silicium dans l'AlN [Her07].

Au vu des problèmes de dopage des super-alliages, les couches conductrices d'AlGaN à haute fraction molaire d'Al ont été synthétisées en utilisant l'In surfactant. La figure 3.37 présente l'évolution de la résistivité des couches d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ dopées en fonction de la température de la cellule de Si. Des résistivités aussi faibles que $0.01 \Omega\cdot\text{cm}$ peuvent être obtenues avec des concentrations de porteurs supérieures à 10^{19} cm^{-3} .

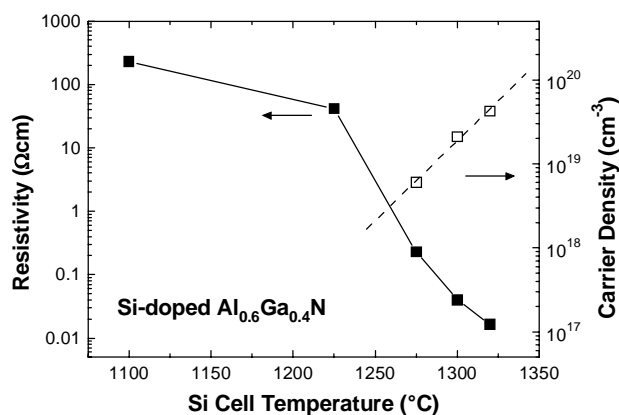


Figure 3.37 : Variation de la résistivité et de la concentration en porteurs d'une couche de 500 nm d' $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ dopée Si en fonction de la température de la cellule de Si.

3.6. Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai explicité l'intérêt de l'utilisation de l'épitaxie par jets moléculaires pour l'étude de nanostructures à base de couches fines de GaN, d'AlN et d'AlGaN déposées selon l'axe [0001]. Les principes de base de l'épitaxie puis de l'épitaxie par jets moléculaires ont été présentés, ainsi que les méthodes de croissance des couches de GaN et d'AlN.

J'ai ensuite décrit les caractéristiques des substrats utilisés pendant cette thèse. Le besoin de garder un état de contrainte compressif dans la région active des composants et les qualités de transmission et de rugosité de surface nous ont fait opter principalement pour des substrats d'AlN-sur-saphir.

Dans une dernière partie, une étude de la croissance des alliages d'AlGaN effectué pendant ma thèse a été développée. Alors que la croissance du GaN est bien maîtrisée, celle de l'AlGaN est plus délicate puisque la cinétique de croissance ou la qualité des surfaces varient suivant la méthode utilisée ou la fraction molaire d'Al voulue. D'après les résultats de cette étude, nous avons choisi réaliser la croissance en excès de Ga pour des couches dont la fraction molaire d'Al reste en deçà de 35 %. Au delà, il est nécessaire d'utiliser l'In en tant que surfactant ou bien de réaliser des super-alliages. Des études du dopage Si de couches épaisses de GaN et d'AlGaN, nous concluons qu'il est possible de incorporer jusqu'à 10^{20} cm^{-3} atomes de Si sans dégradation notable de la structure cristalline du matériau. Nous avons finalement observé des difficultés pour le dopage des super-alliages, ce qui nous a contraint à utiliser l'In en tant que surfactant pour la synthèse des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0,35$) conductrices.

La croissance d'hétérostructures et ses caractéristiques seront développées dans les chapitres suivant.

Bibliographie

- [Ade99] C. Adelman, R. Langer, G. Feuillet, et B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3518 (1999)
- [Ade02] C. Adelman, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, Guido Mula, et B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **91**, 9638 (2002)
- [Ade03] C. Adelman, J. Brault, G. Mula, B. Daudin, L. Lymperakis, et J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **67**, 165419 (2003)
- [Chie96] F. R. Chien, X. J. Jenkins, S. Stemmer, P. Pirouz, M. D. Bremser, et R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2678 (1996)
- [Che01] H. Chen, R. M. Feenstra, J. Northrup, J. Neugebauer, et D. W. Greve, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **6**, 11 (2001)
- [Cho75] A. Y. Cho, et J. R. Arthur, *Proc. Solid. State Chem.* **10**, 157 (1975)
- [Cre00] A. Cremades, L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, et F. Scholz, *Phys. Rev. B* **61**, 2812 (2000)
- [Ein00] S. Einfeld, V. Kirchner, H. Heinke, M. Diesselberg, S. Figge, K. Vogeler, et D. Hommel, *J. Appl. Phys.* **88**, 7029 (2000)
- [Ein01] S. Einfeld, H. Heinke, V. Kirchner, et D. Hommel, *J. Appl. Phys.* **89**, 2160 (2001)
- [Etz01] E. V. Etzkorn, et D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **89**, 1025 (2001)
- [Feu97] G. Feuillet, H. Hamaguchi, K. Ohta, P. Hacke, H. Okumura, et S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1025 (1997)
- [Fra49] F. C. Frank, et J. H. Van der Merwe, *Proceedings of Roy. Soc. London* (1949)
- [Gra96] N. Grandjean, et J. Massies, *Phys. Rev. B* **53**, R13231 (1996)
- [Hei00] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, et D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2145 (2000)
- [Her07] M. Hermann, F. Furtmayr, F. M. Morales, O. Ambacher, M. Stutzmann, et M. Eickhoff, *J. Appl. Phys.* **100**, 113531 (2006)
- [Hey96] B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars, et J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 643 (1996)
- [Hey00] B. Heying, I. Smorchkova, C. Poblenz, C. Elsass, P. Fini, S. Den Baars, U. Mishra, et J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2885 (2000)
- [Hir91] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, N. Kuwano, T. Shiraishi, et K. Oki, *J. Cryst. Growth* **115**, 628 (1991)
- [Hoo04] S. E. Hooper, M. Kauer, V. Bousquet, K. Johnson, J. M. Barnes, et J. Heffernan, *Electron. Lett.* **40**, 33 (2004)
- [Ili01] E. Iliopoulos, K. F. Ludwig Jr., T. D. Moustakas, Ph. Komniou, Th. Karakostas, G. Nouet, et S. N. G. Chu, *Mat. Sci. Eng. B* **87**, 227 (2001)
- [Ili02] E. Iliopoulos et T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 295 (2002)
- [Ito85] N. Itoh, J. C. Rhee, T. Kawabata, et S. Koike, *J. Appl. Phys.* **58**, 1828 (1985)
- [Kap95] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, et J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1541 (1995)
- [Kob03] G. Koblmüller, R. Averbeck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Hosler, et P. Pongratz, *J. Appl. Phys.* **93**, 9591 (2003)
- [Kru01] C. Kruse, S. Einfeldt, T. Böttcher, et D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3425 (2001)
- [Mon03a] E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, J. Brault, J. Barjon, et Le Si Dang, *J. Appl. Phys.* **93**, 1550 (2003)
- [Mon03b] E. Monroy, N. Gogneau, F. Enjalbert, F. Fossard, D. Jalabert, E. Bellet-Amalric, Le Si Dang, et B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **94**, 3121 (2003)

- [Mon04] E. Monroy, T. Andreev, P. Holliger, E. Bellet-Amalric, T. Shibata, M. Tanaka, et B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2554 (2004)
- [Mun00] A. Munkholm, C. Thompson, M. V. Ramana Murty, J. A. Eastman, O. Auciello, G. B. Stephenson, P. Fini, S. P. DenBaars, et J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1626 (2000)
- [Neu03] J. Neugebauer, T. K. Zywietz, M. Scheffler, J. E. Northrup, H. Chen, et R. M. Feenstra, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 056101 (2003)
- [Nor97] J. E. Northrup, R. di Felice, et J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **55**, 12878 (1997)
- [Nor99] J. E. Northrup et J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **60**, R8473 (1999)
- [Nor00] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, et A. R. Smith, *Phys. Rev. B* **51**, 9932 (2000)
- [Oka99] Y. Okamoto, S. Hashigushi, Y. Okada, et M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L230 (1999)
- [Per98] W. G. Perry, M. B. Bremser, T. Zheleva, K. J. Linthicum, et R. F. Davis, *Thin Solid Films* **324**, 107 (1998)
- [Pon96] F. A. Ponce, D. Cherns, W. T. Young, et J. W. Steeds, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 770 (1996)
- [Raj04] S. Rajan, P. Waltereit, C. Poblenz, S. J. Heikman, D. S. Green, J. S. Speck, et U. K. Mishra, *IEEE Electron Dev. Lett.* **25**, 247 (2004)
- [Rom00] V. Ramachandran, R. Feenstra, J. E. Northrup, et D. W. Greve, *Nitride J. Semicond. Res.* **5S1**, W3.65 (2000)
- [Ros02] A. L. Rosa, J. Neugebauer, J. E. Northrup, C.-D. Lee, et R. M. Feenstra, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2008 (2002)
- [Sem01] F. Semond, P. Lorenzini, N. Grandjean, et J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 335 (2001)
- [She98] X.-Q. Shen, S. Tanaka, S. Iwai, et Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2008 (1998)
- [Str38] I. N. Stranski, et V. L. Krastanow, *Ber. Akad. Wiss. Wien, Math-Naturwiss. Kl., Abt. Iib* **146**, 797 (1938)
- [Sug98] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Ymashita, K. Nishimo, L. T. Romano, et S. Sakai, *Jap. J. Appl. Phys.* **37**, L398 (1998).
- [Tan00] S. Tanaka, M. Takeuchi, et Y. Aoyagi, *Jpn. J. App. Phys., Part 2* **39**, L831 (2000)
- [Vol26] M. Volmer, et A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926)
- [Wid98] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos, et J. L. Rouvière, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2642 (1998)
- [Wu96] X. H. Wu, P. Fini, S. Keller, E. J. Tarsa, B. Heying, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, et S. P. Speck, *Jnp J. Appl. Phys.* **35**, L1648 (1996)
- [Zyw98] T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, J. Northrup, et C. G. Van de Walle, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 26 (1998)

Chapitre 4

Etude de structures à puits quantiques GaN/Al(Ga)N

Résumé : Ce chapitre est consacré à la croissance et à la caractérisation à la fois structurale et optique des superréseaux de puits de GaN dans des barrières d'AlN. Celui-ci est construit de la manière suivante. Dans un premier temps, une étude des paramètres de croissance les plus efficaces, c'est-à-dire nous permettant d'avoir les échantillons aux meilleures caractéristiques à la fois structurales et optiques est développée. Ensuite, je présente une étude des propriétés optiques à la fois inter-bande et inter-sous-bande des puits quantiques GaN/AlN. Ces résultats ont permis de tirer des conclusions importantes par rapport au champ électrique interne dans le puits et à l'offset de la bande de conduction. Enfin, dans une dernière partie, je développe des études annexes de paramètres pouvant influencer sur les qualités optiques des échantillons, telles que le dopage avec du silicium, le nombre de période dans les superréseaux, l'épaisseur des barrières, etc.

4.1. Introduction

L'intérêt des structures à multipuits quantiques GaN/AlN pour les applications inter-sous-bande (ISB) provient principalement du décalage de bandes de conduction – de l'ordre de 1.8-2 eV pour des systèmes GaN/AlN – suffisamment grand pour développer des composants ISB fonctionnant dans les fenêtres de transmission des fibres optiques à 1.3 et 1.55 μm . De plus, le fait que le temps de désexcitation après absorption d'un photon est très court en intersousbande pour les matériaux III-N (~150-300 fs [Iiz00, He02, Iiz02]) – grâce à la forte interaction électron-phonon dans ces matériaux – et le fait que leur constante diélectrique est très faible – environ d'un facteur 2 par rapport aux matériaux InGaAs(P)-on-InP – ouvrent la voie à des composants pouvant fonctionner dans un régime de fréquences de l'ordre de 0.1-1 Tbit/s.

Plusieurs groupes ont publié des résultats concernant l'absorption intersousbande à 1.3-1.55 μm dans des puits quantiques GaN/AlGaIn durant les dernières années [Suk99, Gma00, Gma01, Kis02, Iiz02, Hel03, Nic05, Tch06] et les premiers prototypes de photodétecteurs infrarouge à base de puits quantiques GaN/AlN ont été présentés récemment [Hof03, Bau05, Hof06]. De plus, un fort couplage électronique dans des doubles puits quantiques GaN/AlN a été rapporté [Tch06b], ce qui pose les bases pour la fabrication de modulateurs électro-optiques et de lasers unipolaires. Ceci a d'ailleurs amené aux premiers prototypes de modulateurs électro-optiques à transfert de charge, dont les caractéristiques ont été publiées ces deux dernières années [Bau06, Nev07]. Finalement, les premières observations de photoluminescence (PL) ISB ont été rapportées récemment

[Nev06, Nev07b], ouvrant la voie à des émetteurs ISB dans le proche infrarouge. En fait, quelques structures de laser cascade quantique à base de nitrures ont été conçues [Ish05, Ind05, Vuk05, Sun05], sa réalisation expérimentale reste encore un défi.

Je vais présenter dans ce chapitre les résultats obtenus sur diverses structures à base de superréseaux de puits GaN principalement dans des barrières d'AlN. Après une évaluation des paramètres de croissance à utiliser pour fabriquer les échantillons, les données d'optique (photoluminescence et absorption ISB) des échantillons sont regroupées dans une partie destinée à comparer les positions des pics aux épaisseurs des puits des structures et donc déduire des paramètres importants tels que le champ électrique interne et l'*offset* de bandes (décalage en énergie entre la bande de conduction de l'AlN et du GaN). Enfin dans une dernière partie, je me suis intéressé à l'effet de divers paramètres (dopage, nombre de périodes, épaisseurs des barrières etc.) sur les propriétés optiques des échantillons.

4.2. Paramètres de croissance

Dans le chapitre 2, nous avons analysé l'épitaxie par jets moléculaires assisté d'un plasma d'azote (*plasma-assisted molecular-beam epitaxy* - PAMBE) de couches épaisses de GaN, d'AlN et d'AlGaN. L'optimisation de la croissance de structures à multipuits quantiques GaN/AlN nécessite de déterminer les conditions de croissance compatibles à la fois pour le GaN et l'AlN, le GaN étant le matériau dont les conditions sont les plus restrictives à cause de sa température de décomposition plus basse que celle de l'AlN.

Comme cela a été discuté précédemment, la croissance PAMBE de couches bidimensionnelles de nitrures III-V est basée sur l'usage d'un excès métallique qui ségrège sur la surface de croissance et diminue l'énergie de surface du plan (0001). Cet excès est appelé « surfactant » puisqu'il change l'équilibre énergétique de la surface de croissance sans modifier la composition du matériau. Nous avons utilisé à la fois le gallium et l'indium en tant que surfactants efficaces pour la croissance de GaN et d'AlGaN. Ainsi, dans un premier temps, nous allons analyser et comparer les performances du gallium et de l'indium en tant que surfactant pour la croissance de multipuits de GaN/AlN.

Nous garderons en tête que l'ensemble des structures présentées dans ce chapitre a été synthétisé par PAMBE sur des pseudo-substrats (*templates*) d'AlN sur saphir. La vitesse de croissance a , elle, été fixée à ~ 0.3 monocouches par seconde (MC/s) à l'aide du flux d'azote.

Effet d'un surfactant

Les trois procédures de croissance utilisées pour les croissances des superréseaux sont les suivantes : l'utilisation d'In comme surfactant (SI), de Ga comme surfactant (SG) et l'utilisation de Ga et Al comme surfactants avec des interruptions de croissance (IC).

a) Utilisation d'In comme surfactant

Une possibilité envisagée pour la croissance de ces couches bidimensionnelles est de réaliser les couches de GaN et d'AlN en utilisant des flux de Ga et d'Al correspondant aux stœchiométries Ga/N et Al/N, et de fournir l'excès de métal à l'aide d'une cellule supplémentaire, celle d'In [Wid98, Mon03]. Dans ce cas, il est nécessaire de réduire la température de substrat, T_S , à une valeur suffisamment basse pour garantir une bonne couverture d'In ($T_S < 700^\circ\text{C}$), mais suffisamment élevée pour éviter l'incorporation d'In ($T_S > 650^\circ\text{C}$ [Mon03b]). Dans ce travail, la température du substrat a été fixée à 680°C , et le flux d'In a été ajusté pour obtenir une couverture d'In de 1 MC stable pendant la croissance de la structure. Cette technique a montré son efficacité pour la fabrication de superréseaux à puits quantiques GaN/AlGaN à faible teneur en Al [Mon06].

b) Utilisation de Ga comme surfactant

Une autre façon d'obtenir des barrières bidimensionnelles d'AlN est d'utiliser le Ga comme surfactant pendant la croissance d'AlN, avec un flux d'Al correspondant à la stœchiométrie Al/N et en utilisant un flux additionnel de Ga pour stabiliser la surface. Comme l'énergie de la liaison Al-N est beaucoup plus élevée que celle entre Ga-N [Sta99], l'excès de Ga surnage à la surface et n'est donc pas incorporé à la couche d'AlN [Fri05]. Comme le Ga est utilisé à la fois comme surfactant pour la formation à la fois des puits de GaN et des barrières d'AlN, aucune interruption de croissance n'est nécessaire dans ce cas. La température du substrat a été limitée à 720°C afin d'éviter la dégradation des interfaces observée à plus hautes températures [Gog04]. Des interfaces abruptes ont été observées par microscopie électronique en transmission à haute résolution en utilisant ce processus de croissance [Sar06].

Nous avons décrit précédemment que les meilleures qualités structurales du GaN sont obtenues par dépôt sous des conditions riches en Ga avec 2 MC d'excès de Ga ségrégant sur le front de croissance [Ade03]. Quand nous faisons croître du GaN à des températures où la désorption de Ga est active, il y a une large fenêtre où les 2 MC de Ga sont dynamiquement stables sur le front de croissance, comme présenté sur la figure 4.1. Toutefois, la qualité des hétérostructures GaN/AlN est particulièrement sensible au rapport Ga/N. Les fluctuations de contraintes induites par le dopage Si, et par la présence des barrières d'AlN favorisent la formation de trous en forme de 'V', même dans des couches synthétisées dans le régime d'excès à 2 MC de Ga [Nak02, Hel03]. La suppression de ces défauts a pu être obtenue en augmentant le flux de Ga de telle manière que la croissance est réalisée à la limite de l'accumulation de Ga en surface, comme le montre les images de morphologie de surface de la figure 4.1.

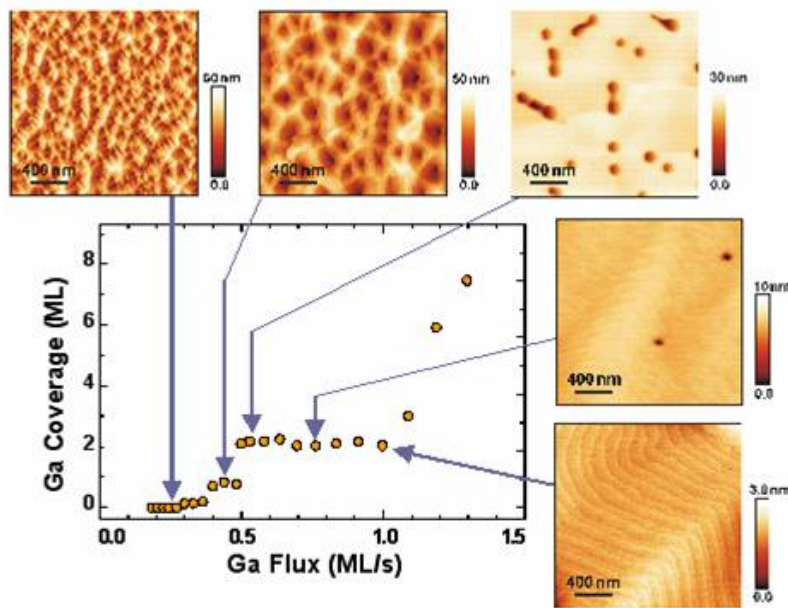


Figure 4.1 : Variation de la morphologie de surface de structures à multipuits GaN/AlN en fonction du flux de Ga.

c) Utilisation du Ga et de l'Al comme surfactants avec arrêts de croissance

Nous avons, finalement, analysé la possibilité de croître les barrières d'AlN en conditions riches en Al et le GaN en conditions riches en Ga. Dans le cas de l'AlN, l'excès d'Al ne peut pas se désorber de la surface aux températures typiques de croissance du GaN ($T_s \leq 750^\circ\text{C}$). Aussi, pour éliminer cet excès après la croissance des barrières, il est nécessaire de réaliser des interruptions de croissance périodiques sous azote.

d) Comparaison des différentes techniques de croissance

Les échantillons considérés pour cette étude sont composés de 20 périodes de puits de GaN dopés Si dans des barrières de 3 nm d'AlN. Cette zone active est, elle, placée sur une couche tampon de GaN dopée Si de 100 nm. Certains de ces échantillons ont une couche de 10 nm de GaN au dessus de cette zone active. La concentration de dopage dans les puits est de l'ordre de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ alors que celle des couches tampon et de surface est d'environ $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La structure schématisée ainsi que le détail précis des paramètres de croissance de ces échantillons sont présentés sur la figure 4.2.

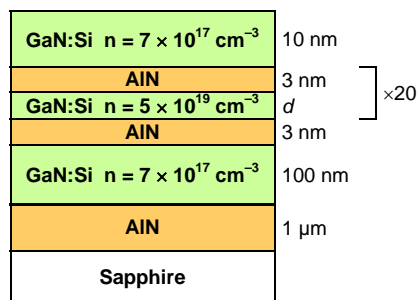


Figure 4.2 : Structure schématisée de la série étudiée.

Référence de l'échantillon	Epaisseur mesurée par XRD (nm)	Cap layer	Technique de croissance
E609	1.30±0.25	Oui	SG
E617	1.20±0.25	Oui	SI
E608	1.51±0.25	Oui	SG
E607	1.74±0.25	Oui	SG
E610	1.77±0.25	Oui	IC
E611	2.05±0.25	Oui	IC
E612	2.20±0.25	Oui	IC
E777	1.44±0.25	Non	SG
E778	1.72±0.25	Non	2IC
E779	1.73±0.25	Non	1IC

Tableau 4.1 : Epaisseur des puits quantiques mesurée par XRD (*x-ray diffraction*) et technique de croissance (SG : surfactant Ga, SI : surfactant In, IC : interruption de croissance).

Les caractéristiques structurales de ces échantillons ont été analysées par microscopie à force atomique (*atomic force microscopy* – AFM), par diffraction haute résolution des rayons X (*high-resolution x-ray diffraction* – HRXRD) et enfin par microscopie électronique haute résolution par transmission (*high-resolution transmission electron microscopy* – HRTEM)

Concernant l'AFM, l'ensemble des échantillons de cette série présente une qualité de surface correcte, et ce quelle que soit la technique de croissance utilisée, comme on peut le voir sur la figure 4.3. La rugosité de surface rms (*root-mean-square* – racine de la moyenne au carré) mesurée reste sous le nanomètre pour des surfaces de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Aucun des échantillons ne présente de cracks à la surface.

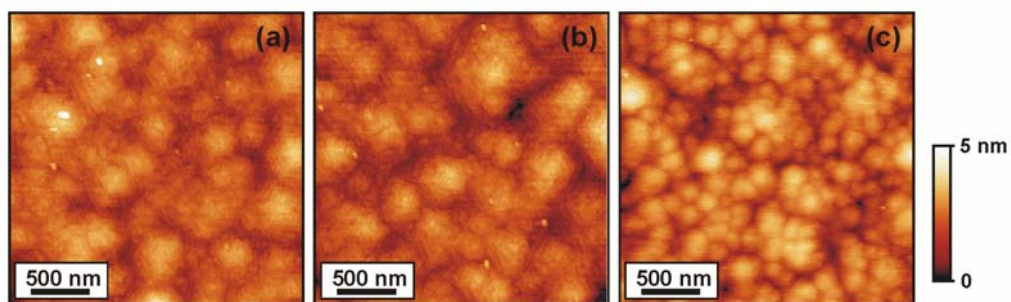


Figure 4.3 : Images AFM $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ des échantillons (a) E609 avec la méthode de croissance SG (rugosité rms = 0.53 nm), (b) E610 avec la méthode de croissance IC (rugosité rms = 0.60 nm) et (c) E617 avec la méthode de croissance SI (rugosité rms = 0.65 nm).

Des mesures HRXRD ont été réalisées sur ces échantillons afin de déterminer précisément les épaisseurs des couches, les contraintes des structures et leur qualité cristalline. La figure 4.4 présente les balayages θ - 2θ de la diffraction selon (0002) de certaines de ces structures. L'observation de plusieurs satellites du superréseau (SR** sur

la figure) est une indication sur la bonne qualité des interfaces. Les épaisseurs de puits mesurées à partir des distances inter-satellites sont regroupées dans le tableau 4.1.

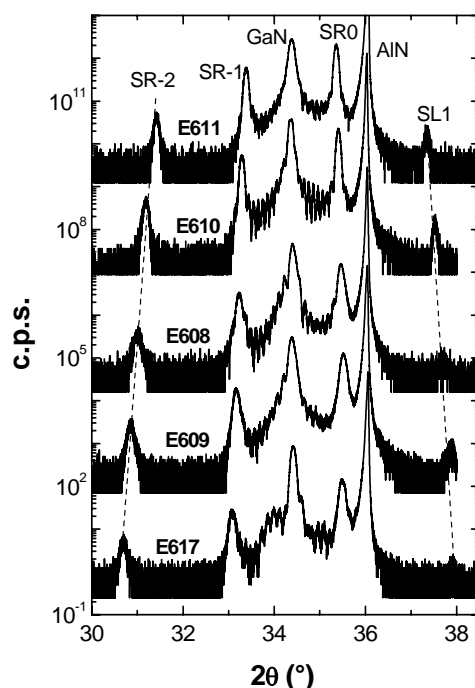


Figure 4.4 : Balayages ω - 2θ des échantillons étudiés.

Ces mesures nous permettent de cibler la meilleure procédure de croissance. En mettant de côté les légères fluctuations d'épaisseur suivant la méthode de croissance utilisée, nous pouvons comparer directement les qualités des structures en utilisant plusieurs outils tels que l'intensité et la largeur des pics de diffraction des rayons X ou des images à haute résolution réalisées par microscopie électronique en transmission.

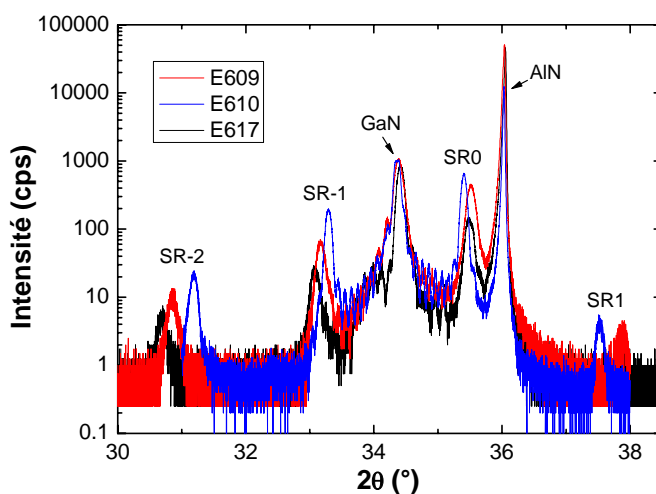


Figure 4.5 : Comparaison des balayages ω - 2θ des échantillons E609, E610 et E617.

En observant la superposition des trois diffractogrammes de rayons X sur la figure 4.5 des échantillons E609, E610 et E617, on peut noter de nettes différences d'intensité au

niveau des pics principaux et plus particulièrement pour ceux du superréseau. Ces différences doivent être corrélées à la qualité structurale des échantillons. Afin d'obtenir de plus amples informations sur ces structures, nous avons analysé la largeur à mi-hauteur des balayages ω de la réflexion (0002) du superréseau. Nous rappelons que les couches épitaxiées de nitrures présentent une structure colonnaire caractérisée par le *twist* et le *tilt* moyen des différents domaines colonnaires. Le *tilt* décrit la rotation des colonnes en dehors de l'axe de croissance, et le *twist* se réfère à leur rotation dans le plan. Les balayages ω de la réflexion (0002) sont sensibles au *tilt* colonnaire, car son élargissement est provoqué par des dislocations « vis » et mixtes. L'analyse du *twist* colonnaire nécessite l'étude de réflexions asymétriques des rayons x, qui sont aussi sensibles aux dislocations « coins ». Toutefois, il est généralement accepté que l'élargissement des balayages ω de la réflexion (0002) donne une première estimation de la qualité structurale des échantillons, et ce paramètre est souvent utilisé comme élément de comparaison.

Les intensités des trois pics principaux ainsi que les largeurs à mi-hauteur des balayages ω autour de ces pics sont reportées sur le tableau 4.2. Ainsi, les échantillons E609 et E610 présentent tant au niveau de l'intensité que de la largeur à mi hauteur des propriétés similaires. Cela contraste avec les valeurs obtenues pour l'échantillon réalisé avec In comme surfactant. En effet, l'intensité du pic principal du superréseau est de 4 à 5 fois plus faible que pour les deux autres échantillons de la série et la largeur à mi hauteur est cette fois de 4 à 5 fois plus élevée. Cette différence de qualité peut être aussi remarquée au niveau du buffer de GaN qui était, dans le cas de l'échantillon E617, lui aussi réalisé avec In comme surfactant. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic du GaN est deux fois plus importante que celle des autres échantillons. Ces résultats indiquent que la qualité cristalline est plus mauvaise pour les échantillons réalisés avec In comme surfactant.

Echantillons	SR		GaN		AlN
	Nombre de coups par seconde	Largeur en ω (en °)	Nombre de coups par seconde	Largeur en ω (en °)	Nombre de coups par seconde
E609 (SG)	645	0.044	1046	0.035	51050
E610 (IC)	447	0.053	1042	0.048	12374
E617 (SI)	133	0.173	816	0.079	45935

Tableau 4.2 : Intensité en nombre de coups (et largeur en ω) des raies correspondant au superréseau, au GaN et à l'AlN des échantillons E609, E610 et E617.

Une variation simultanée des paramètres ω et 2θ de l'appareil de mesure permet de cartographier certaine partie de l'espace réciproque. La figure 4.6 présente ce type de cartographie autour de la réflexion (10-15) de l'échantillon E609. Il est possible d'identifier sur celle-ci les positions des pics correspondant au superréseau, au GaN de la couche tampon et enfin à l'AlN du substrat. La ligne en pointillés met en évidence l'alignement des pics du GaN et du superréseau. Nous pouvons donc en déduire que le superréseau est totalement contraint sur le buffer de GaN. Le décalage que l'on peut noter entre cette ligne et la position du pic de l'AlN témoigne du caractère partiellement relaxé du GaN sur l'AlN.

A partir de la valeur de q_x de la réflexion du GaN, on peut déduire un paramètre de maille $a = 3.141 \text{ \AA}$, ce qui correspond à une relaxation de 38% sur l'AlN.

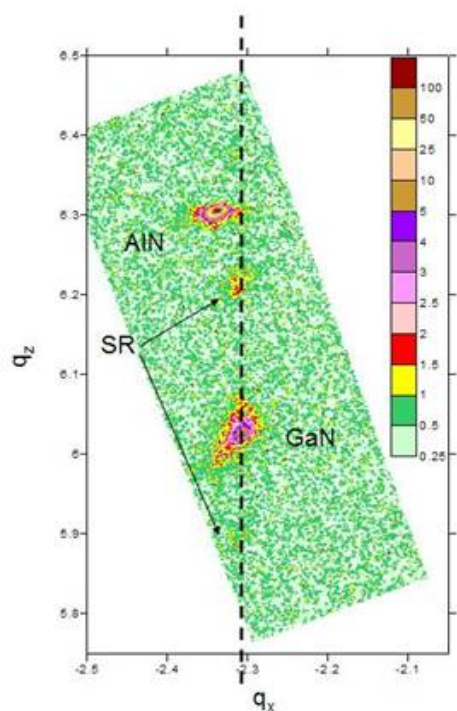


Figure 4.6 : Cartographie de l'espace réciproque de la réflexion (10-15) de l'échantillon E609.

Les résultats de microscopie électronique en transmission sont représentés sur la figure 4.7. Celle-ci met en parallèle une partie du superréseau des trois principaux échantillons étudiés. On constate ainsi que pour chacun des échantillons, les interfaces sont abruptes même si quelques fluctuations peuvent être observées. Celles-ci sont globalement de l'ordre de la monocouche. De ces images, on peut conclure que la qualité locale des interfaces est tout à fait comparable quelle que soit la méthode de croissance utilisée.

Pour conclure, l'ensemble des superréseaux présente une bonne morphologie de surface et des interfaces GaN/AlN abruptes. Chacune des méthodes peut être utilisée pour la réalisation de ce type de structure, mais les résultats de diffraction de rayons x mettent en évidence une qualité cristalline plus faible dans le cas des échantillons réalisés avec In comme surfactant. Pour les résultats que nous présentons ensuite, nous nous sommes principalement servis du Ga comme surfactant lors de la croissance des couches de GaN et d'AlN. Toutefois, l'utilisation de l'Al comme surfactant pour l'AlN avec arrêts de croissance est nécessaire pour les échantillons dont les barrières sont plus épaisses que 5 nm : dans ce cas, sans interruption de croissance, une imprécision d'environ 5% de la vitesse de croissance et du flux stœchiométriques de l'Al résulterait en une imprécision d'au moins 2 monocouches dans l'épaisseur des puits. Dans le cas d'une croissance avec interruption de croissance, l'incertitude est limitée à celle de la vitesse de croissance, ainsi, l'incertitude sur l'épaisseur des puits est réduite à la monocouche. Les effets de ces arrêts de croissance sur les propriétés optiques des couches seront discutés dans la suite.

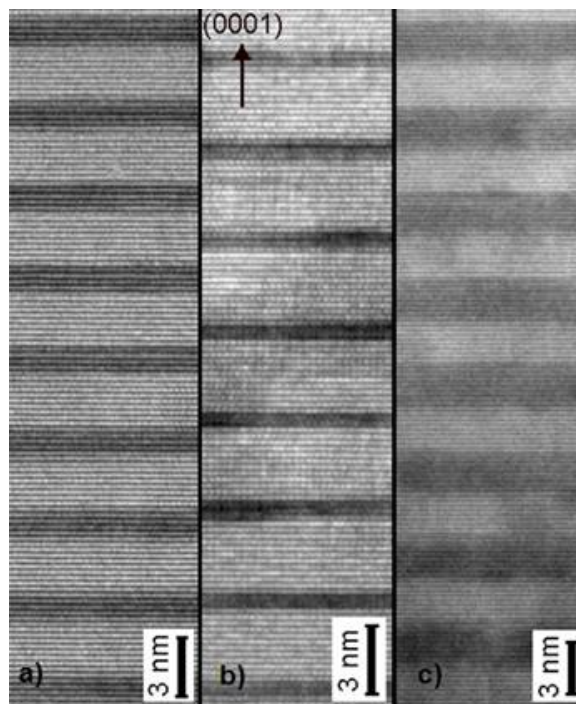


Figure 4.7 : Comparaison des images TEM des échantillons réalisés avec In (a), Ga (b) et Ga/Al (c) comme surfactants.

4.3. Propriétés optiques des superréseaux à puits

Pendant cette thèse, de nombreux échantillons de type superréseaux de puits quantiques à base de GaN ont été réalisés. Ceux-ci présentent différentes caractéristiques concernant leur couche tampon, l'épaisseur des puits quantiques et des barrières ou leur couche de surface. Toutefois, certains aspects tels que leurs propriétés optiques peuvent être comparés. Dans cette section nous allons nous concentrer sur la comparaison des émissions de photoluminescence ou des lignes d'absorption infrarouge des échantillons en fonction de l'épaisseur des puits (à épaisseur de barrière constante). Cette comparaison systématique nous offre ainsi un outil d'évaluation des épaisseurs réelles des puits par observation de photoluminescence à la suite de la croissance. De plus, cela nous a permis de déduire des paramètres importants concernant les structures, tels que le champ électrique interne ou l'*offset* de bandes.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la photoluminescence des échantillons et donc à leur relation avec les épaisseurs de puits. Nous expliquerons la structuration des pics observés grâce à des caractérisations additionnelles nous permettant de mettre en avant l'origine de fluctuations d'épaisseurs. Enfin, nous présenterons les données d'absorption inter-sous-bande mises directement en relation avec les épaisseurs des puits.

Photoluminescence

Nous avons procédé à une caractérisation systématique des échantillons à l'aide d'un montage de photoluminescence. Cette méthode permet d'étudier la transition fondamentale interbande e_1 - hh_1 et ainsi d'obtenir des informations sur la structure et la qualité cristalline des échantillons. En effet, la PL nous permet de analyser l'homogénéité des échantillons et d'évaluer le champ électrique interne des puits. Celui-ci agit directement sur l'énergie de photoluminescence grâce à ce qu'on appelle l'effet Stark quantique. L'homogénéité des échantillons peut, quant à elle, être évaluée par spectroscopie en différents points des échantillons ou par analyse des élargissements des pics ou de leur structuration.

La figure 4.8 présente divers spectres de photoluminescence réalisés à basse température (7 K) sur plusieurs échantillons de multipuits quantiques GaN/AlN. De ce graphique, on peut ainsi sortir plusieurs informations. Dans un premier temps, comme attendu, on constate clairement un décalage vers les plus basses énergies avec l'augmentation de l'épaisseur de puits. Ensuite on note une forte structuration globale des spectres, si certains possèdent un pic principal unique plus ou moins large, d'autres présentent des spectres à deux ou trois pics d'intensités comparables. Un récapitulatif de la position des pics est présenté pour les différents superréseaux dans le tableau 4.3.

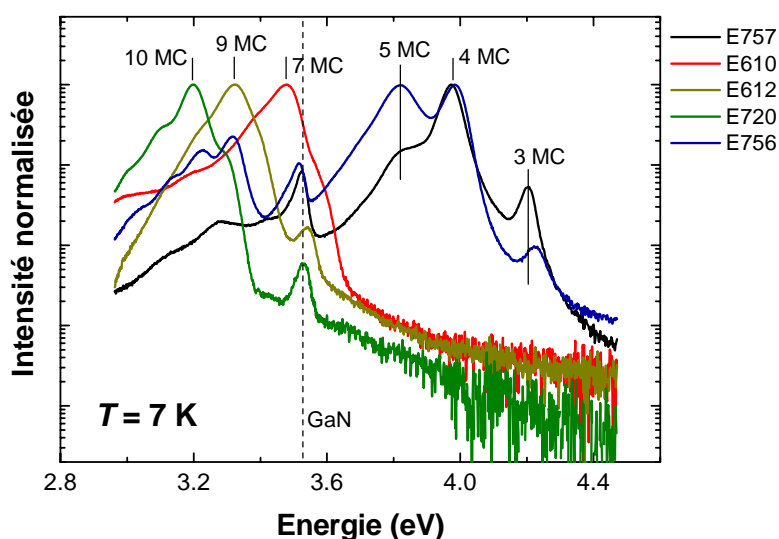


Figure 4.8 : Photoluminescence à basse température ($T = 7$ K) de diverses structures à puits quantiques avec une épaisseur de barrière de 3 nm et une épaisseur de puits variable. La position énergétique de la transition e_1 - hh_1 en fonction de l'épaisseur des puits en monocouches (MC) est notée sur l'image.

Echantillon	Épaisseur des puits [nm] ([MC])	Position des pics de PL [eV]	Absorption ISB (FWHM) [eV]	Absorption par réflexion [%]
E580*	1.25 (5)	-	0.883 (0.083)	0.2
E584*	1.25 (5)	-	0.89 (0.21)	PIA
E589*	1.25 (5)	-	0.881 (0.159)	1.2
E596*	1.25 (5)	-	0.851 (0.175)	3.2
E601*	1 (4)	3.48 – 3.52 – 4.02	0.927 (0.099)	0.95
E603*	1 (4)	-	0.932 (0.101)	0.99
E607*	1.74±0.25 (7±1) [†]	-	0.689 (0.14) – 1.2 (0.172)	2.2

Echantillon	Épaisseur des puits [nm] ([MC])	Position des pics de PL [eV]	Absorption ISB (FWHM) [eV]	Absorption par réflexion [%]
E608*	1.51±0.25 (6±1) [†]	3.43 – 3.51 – 3.61 – 3.76	0.729 (0.134) – 1.2 (0.182)	1.8
E609*	1.3±0.25 (5±1) [†]	-	0.874 (0.138)	3.4
E610*	1.77±0.25 (7±1) [†]	3.48 – 3.58	0.7 (0.123) – 1.25 (0.151)	4.6
E611*	2.05±0.25 (8±1) [†]	3.41 – 3.54	0.665 (0.112) – 1.2 (0.14)	4.1
E612*	2.20±0.25 (9±1) [†]	3.32 – 3.54	0.649 (0.08) – 1.156 (0.147)	5.2
E617*	1.2±0.25 (5±1) [†]	3.37 – 3.53 – 3.64 – 3.69 – 3.82	0.875 (0.14) – 1.256 (0.13)	1.2
E715*	1 (4)	3.82 – 4.10	0.854 (0.104)	0.6
E719*	1.5 (6)	3.48 – 3.57 – 3.69 – 3.85	0.78 (0.14) – 1.295 (0.14)	3.57
E720*	2.5 (10)	3.20 – 3.29 – 3.53	0.64 (0.068) – 1.198 (0.178)	4.66
E721*	2 (8)	-	0.685 (0.105) – 1.2 (0.126)	4.56
E756*	1 (4)	3.82 – 3.98 – 4.22	0.88 (0.1)	1.46
E757*	1 (4)	3.82 – 3.97 – 4.20	0.895 (0.095)	0.31
E777	1.44±0.25 (6±1) [†]	-	0.805 (0.125)	1.5
E778	1.72±0.25 (7±1) [†]	-	0.745 (0.140)	1.04
E779	1.73±0.25 (7±1) [†]	-	0.772 (0.156)	0.54
E844*	1.5 (6)	3.43 – 3.52 – 3.68	0.749 (0.112)	2.85
E845	1.5 (6)	3.44 – 3.52 – 3.66	0.759 (0.124)	3.57
E846	1.5 (6)	3.42 – 3.52 – 3.66	0.749 (0.108)	3.57
E847	1.5 (6)	3.43 – 3.53 – 3.66	0.752 (0.111)	3.57
E848	1.5 (6)	3.42 – 3.52 – 3.66	0.749 (0.092)	2.71
E849	1.5 (6)	3.42 – 3.52 – 3.66	0.754 (0.097)	4
E850	1.5 (6)	3.47	0.726 (0.123)	4.14
E930	0.9±0.1 (4) [†]	3.79 – 3.96	0.895 (0.090)	1.01
E931	0.9±0.1 (4) [†]	3.79 – 3.96	0.911 (0.089)	1.78
E933	0.9±0.1 (4) [†]	3.81 – 3.97	0.912 (0.084)	1.63
E934	0.9±0.1 (4) [†]	3.80 – 3.96	0.906 (0.081)	1.99
E935*	1.0±0.1 (4) [†]	3.64 – 3.77 – 3.94	0.866 (0.037)	0.03
E1041	1 (4)	3.86 – 4.00 – 4.22	0.904 (0.155)	7.57
E1042*	1 (4)	3.86 – 3.99 – 4.20	0.893 (0.172)	5.78
E1043	1 (4)	3.86 – 4.00 – 4.22	0.905 (0.128)	1.01
E1045	1 (4)	4.02 – 4.24	0.898 (0.199)	2.48
E1047*	1 (4)	4.03 – 4.23	0.875 (0.217)	3.42
E1051	1 (4)	4.11 – 4.28 – 4.60	***	***

Tableau 4.3 : Liste d'échantillons à puits quantiques GaN/AlN. L'épaisseur des barrières est de 3 nm environ pour tous les échantillons (les échantillons marqués d'une * sont non-intentionnellement dopés, les autres ont un niveau de dopage nominale de l'ordre de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). L'épaisseur de puits indiquée correspond à la valeur nominale sauf les valeurs notées ([†]), qui ont été vérifiées par HRXRD ou HRTEM. Les mesures de PL ont été effectuées à basse température (7 K) (en **gras** sont indiqués les pics les plus intenses).

Un des résultats importants ressortant de cet ensemble de mesures est que les pics sur les spectres de PL se situent approximativement aux mêmes énergies dans les différents échantillons, comme l'illustre la figure 4.9. Les positions discrètes en énergie des pics correspondent à la ligne e_1-hh_1 attendue pour des puits quantiques dont l'épaisseur est égale à un nombre entier de monocouches. Pour les puits de GaN ultrafins considérés dans cette étude, une augmentation d'une monocouche de l'épaisseur se traduit par un fort décalage de la ligne de PL, d'environ 150 meV pour des puits de 4-5 MC. Cette valeur est plus importante que la largeur à mi hauteur des lignes de PL et résulte donc en une structuration de la PL plutôt que d'un élargissement des lignes. Ainsi, une interprétation pouvant être proposée est que ces pics proviennent de la recombinaison dans des puits quantiques de différentes épaisseurs. L'origine de ces fluctuations sera discutée dans les pages qui suivent.

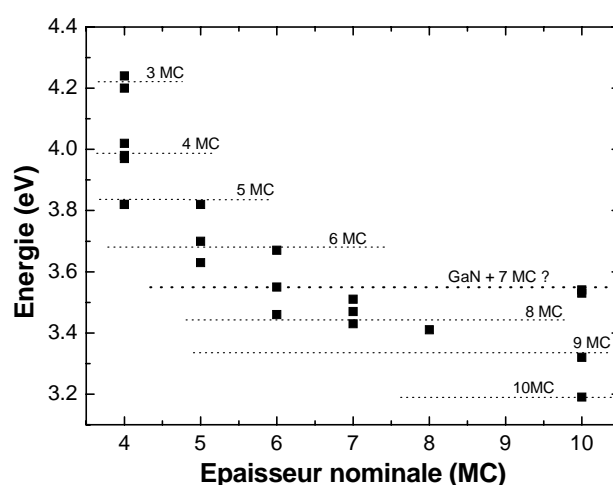


Figure 4.9 : Energies de photoluminescence en fonction de l'épaisseur nominale des puits quantiques de divers échantillons. On notera que l'émission correspondant aux puits de 7 MC est difficile à identifier du fait de sa position à une énergie proche de l'émission du GaN.

Si on se concentre sur l'analyse de la localisation énergétique du maximum de luminescence pour les différents échantillons, on observe un fort décalage vers le rouge quand l'épaisseur des puits augmente. On passe pour les échantillons à puits fins de valeurs de l'ordre de 4.2 eV à 3.2 eV pour des puits plus larges (10 MC). Ce décalage se justifie par le champ électrique interne qui induit une séparation spatiale des électrons et des trous et une réduction du gap effectif des structures (effet Stark quantique). L'effet du champ électrique est illustré dans la figure 4.10, qui présente la structure de bandes d'un puits quantique GaN/AlN avec et sans prise en compte du champ électrique.

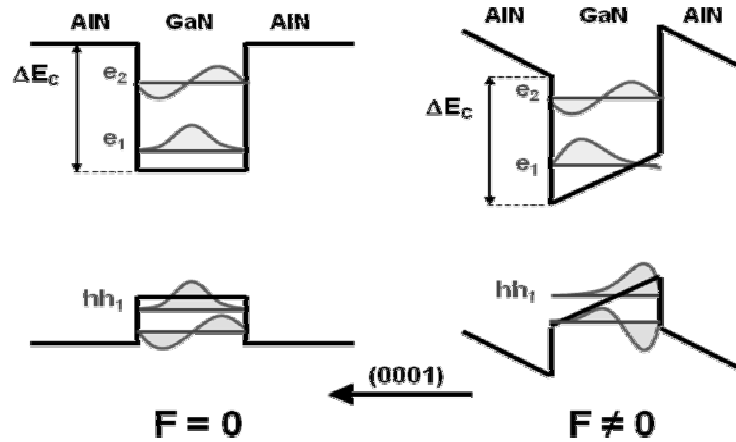


Figure 4.10 : Diagramme illustrant l'effet du champ électrique sur la structure de bandes d'un puits quantique.

L'énergie de photoluminescence est donc directement influencée par le champ interne des structures. Ce champ électrique est dû à la différence de polarisation électrique entre le matériau puits et barrière, ce qui induit l'apparition de charges liées de signes opposées aux interfaces GaN/AlN et AlN/GaN. Le champ électrique interne dans les puits, F_p , est donc proportionnel à la différence de polarisation entre le GaN et l'AlN, ΔP , selon l'équation :

$$F_p = \frac{\Delta P}{\epsilon_0} \frac{L_b}{\epsilon_p L_b + \epsilon_b L_p} \quad (2-12)$$

où ϵ_p , ϵ_b et ϵ_0 sont les constantes diélectriques des puits et des barrières et la permittivité du vide respectivement, et L_b et L_p sont les épaisseurs des barrières et des puits respectivement. L'origine de cette polarisation est double, en effet, elle peut être de nature spontanée ou piézoélectrique. Les valeurs de la polarisation spontanée ou des coefficients piézoélectriques peuvent varier de façon assez importantes dans la littérature [Vur01, Vur03], et l'état de contraintes des couches (dont dépend la composante piézoélectrique) peut varier d'un échantillon à l'autre en fonction des conditions de croissance [Bel04]. Ainsi, afin de déterminer les valeurs du champ électrique interne maximal dû à la discontinuité de la polarisation, $\Delta P / \epsilon_r \epsilon_0$, nous avons dans un premier temps pris comme référence les mesures optiques obtenues. Nous avons considéré les constantes diélectriques de la barrière et du puits égales à ϵ_r .

Les mesures de photoluminescence effectuées précédemment ont donc été comparées à des calculs d'énergies de photoluminescences réalisés en fonction de l'épaisseur des puits pour trois valeurs de la discontinuité de polarisation (voir figure 4.11). Les détails sur la procédure de simulation peuvent être trouvés dans la référence [Tch06]. Pour les mesures expérimentales, nous avons pris indifféremment des échantillons dopés et non dopés. L'influence du dopage a été prise en compte lors des calculs mais les changements qu'il apporte sur les tendances des courbes sont dans la barre d'erreur. Elle montre la

dépendance de l'énergie e_1-hh_1 en fonction des épaisseurs de puits pour $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 8, 10, 12$ MV/cm, qui sont des valeurs classiques de ce genre de systèmes [Ade03]. On constate que le meilleur accord est obtenu avec la courbe dont la valeur $\frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 10$ MV/cm.

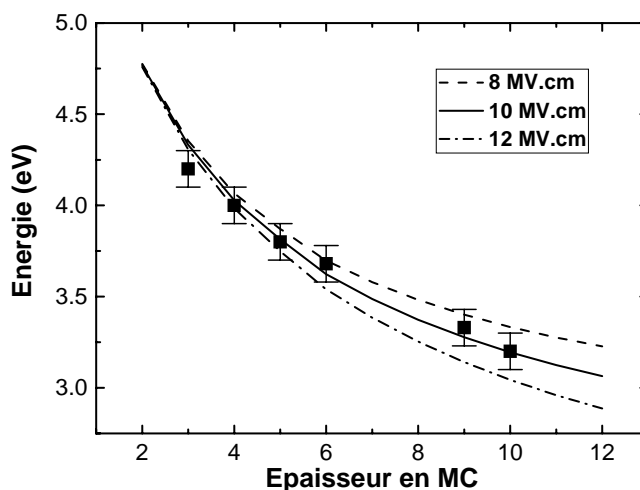


Figure 4.11 : Position en énergie de la photoluminescence en fonction de l'épaisseur des puits ainsi que des tentatives d'ajustement de la courbe que forme ces points afin de déterminer une valeur du champ électrique.

Origine des fluctuations d'épaisseur

Une caractéristique importante des spectres de PL est leur structuration. En effet, malgré une bonne homogénéité des échantillons, démontrée par des mesures de PL sur différentes zones des échantillons, les spectres présentent pour la plupart si ce n'est des pics bien séparés, des épaulements non périodiques, écartant la possibilité d'interférences de type Fabry-Perot (voir figure 4.8). Comme évoqué précédemment, une des interprétations possibles de ces PL structurées est que ces pics proviennent de la recombinaison de régions de puits quantiques de différentes épaisseurs.

Des fluctuations d'épaisseur de l'ordre de 1 MC peut avoir pour origine une variation de la vitesse de croissance avec le temps (fluctuation de l'épaisseur moyenne des puits quantiques d'une période à l'autre dans le superréseau), ou des inhomogénéités dans le plan. Comme une vitesse de croissance assez lente de 0.3 MC/s a été choisie pour la fabrication des échantillons, les fluctuations de l'épaisseur moyenne des puits devraient être inférieures à la monocouche. Ainsi, l'explication la plus plausible de l'allure des spectres de PL est la présence de fluctuations dans le plan de l'épaisseur des puits quantiques.

Nous avons cherché à étudier l'origine de ces fluctuations par différentes méthodes de caractérisation dont la principale a été la cartographie de cathodoluminescence (CL), où la

tension d'accélération a été fixée autour de 10 keV pour maximiser l'émission provenant des puits. Nous avons fini par établir que les origines de ces variations d'épaisseurs moyennes de puits sont diverses. Ainsi, il faut distinguer les échantillons réalisés sur couche tampon de GaN et ceux obtenus sur un tampon de AlN. Les états de contraintes étant différents dans ces types de structures, les résultats obtenus le sont aussi.

Pour les échantillons réalisés sur couche tampon de GaN, une étude particulière de façon à déterminer l'origine de ces structurations a été réalisée à l'aide de l'échantillon E935. L'évolution de la PL avec la température de l'échantillon E935 est présentée dans la figure 4.12. Les spectres sont nettement structurés avec trois pics bien définis (libellés A, B et C) en plus des pics correspondant à l'émission liée au gap et à la recombinaison donneur-accepteur (D-A) du GaN de la couche tampon. Si on compare la position en énergie des lignes de photoluminescence de l'échantillon E935 avec les résultats présentés dans la partie précédente de ce chapitre, les pics situés à 3.95 eV, 3.8 eV et 3.65 eV correspondent à la recombinaison dans des puits dont les épaisseurs sont respectivement 4, 5 et 6 MC. Les trois pics suivent l'évolution attendue du gap avec la température, qui est cohérent avec son attribution à des fluctuations d'épaisseurs des puits de l'ordre de la monocouche au sein des échantillons.

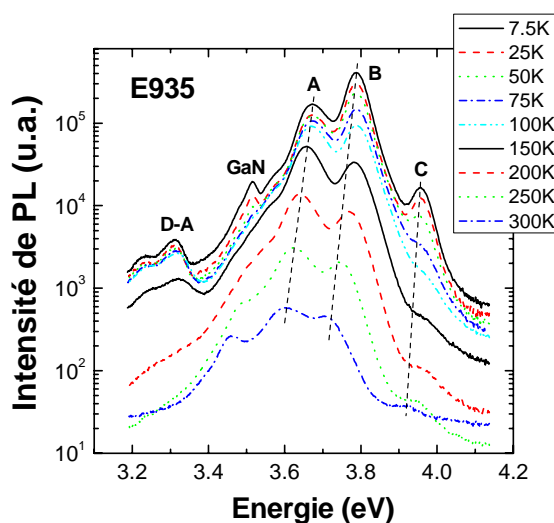


Figure 4.12 : Evolution de la photoluminescence de E935 avec la température.

Nous avons ainsi, afin de comprendre la source de ces fluctuations, réalisé des mesures de CL à basse température ($T = 7.5$ K), dont les résultats sont présentés sur la figure 4.13. Cette méthode nous permet de cartographier les échantillons et ainsi de déterminer les zones émettant aux longueurs d'onde choisies. On note ainsi que les différentes lignes de luminescence proviennent de différentes parties de l'échantillon. La luminescence à 3.68 eV (pic A dans la figure 4.12) correspond à des points noirs dont la densité peut être liée à celle des dislocations mesurées par microscopie électronique en transmission. On assigne donc cette émission à des fluctuations d'épaisseur autour des dislocations. La ligne à 3.78 eV (pic B) semble correspondre à la luminescence de la zone active elle-même. Finalement, la luminescence à 4.00 eV (pic C) se situe au niveau des cracks de la structure, les cracks étant la conséquence de la différence de paramètre de maille entre le GaN de la couche tampon et le superréseau. Afin d'éviter leur formation, il est donc nécessaire de contraindre

les superréseaux sur une couche tampon dont le paramètre de maille est plus grand, c'est-à-dire de l'AlN ou idéalement de l'AlGa_N dopé (dans le but final de réaliser des contacts pour la fabrication de composants).

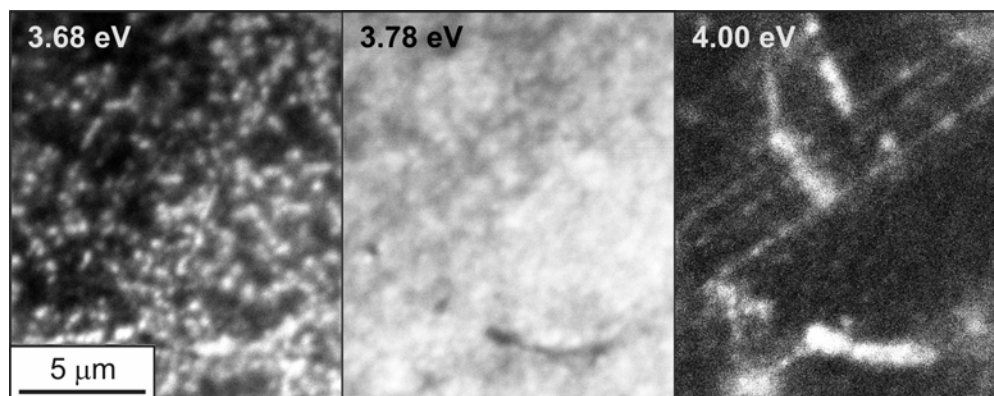


Figure 4.13 : Cartographie de cathodoluminescence de l'échantillon E935 pour des longueurs d'onde autour de 3.68 eV, 3.78 eV et 4.00 eV. La largeur de la fenêtre en énergie est de ~150 meV. La tension d'accélération était de 10 keV. Les zones les plus claires sont celles présentant une intensité de CL plus élevée.

Concernant les échantillons réalisés sur AlN, ils présentent des inhomogénéités comparables à celles montrées sur la figure 4.13 et attribuées à la présence de dislocations. Cependant, sur ce type de couche tampon, les superréseaux restent sur un état de contrainte compressive, qui évite l'apparition de fissures et du pic de luminescence lié à ces défauts (émission à 4.00eV dans la figure 4.13).

Une autre source de fluctuations d'épaisseurs a enfin été mise en avant lors de la croissance en régime riche Ga. La formation de gouttelettes résulte d'une modification locale de la vitesse de croissance sous ces gouttes, et provoque les conséquences suivantes sur la luminescence des puits. La figure 4.14(a) présente la CL à basse température d'un superréseau réalisé en condition riche Ga. Deux émissions, à 3.97 eV et 3.82 eV, peuvent être nettement identifiées, en plus de la luminescence correspondant la recombinaison des porteurs dans le buffer de GaN. Alors que l'accumulation de métal en surface ont été enlevées par attaque chimique au HCl, les traces de ces gouttes sont toujours visibles en surface (ombres sur la figure 4.14(b)). Les cartographies de CL sont placées en figure 4.14(c) et (d) et ont été enregistrées pour des énergies, respectivement, autour de 3.97 eV et 3.82 eV. La tension d'accélération a été fixée à 10 keV afin d'optimiser le signal provenant des puits quantiques. Les deux lignes de luminescence sont très nettement émises de régions complémentaires de l'échantillon. La distribution de ces zones correspond à la position des gouttes de métal accumulées. La ligne à plus haute énergie est émise par le matériau placé sous les gouttes, ce qui montre une diminution de la vitesse de croissance à ces endroits.

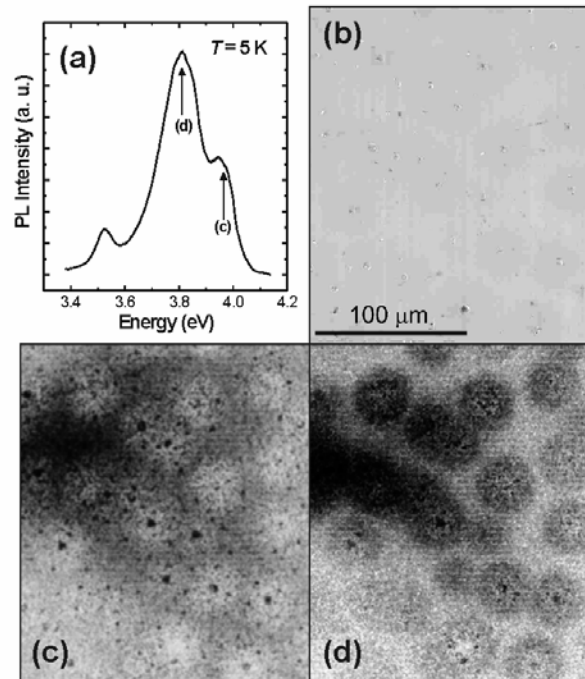


Figure 4.14 : Cartographie de CL à basse température ($T = 7$ K) d'une structure à multi-puits quantiques GaN/AlN (échantillon E1042) réalisée en régime riche Ga : (a) spectre de CL, (b) image de la morphologie de surface effectuée par MEB, et cartographies de CL autour des pics (c) 3.82 eV, et (d) 3.97 eV. La fenêtre d'énergie était de ~ 150 meV, et la tension d'accélération fixée à 10 keV pour toutes les mesures. Les zones les plus claires correspondent aux intensités de CL les plus élevées.

Absorption infrarouge

L'absorption intersousbande (ISB) des échantillons à puits quantiques GaN/AlN a été étudiée, que ce soit à l'Institut d'Electronique Fondamentale ou à l'Université de Neuchâtel. Le système de spectroscopie à transformée de Fourier présenté dans le chapitre concernant les manipulations expérimentales a été utilisé. Les échantillons ont donc tous été polis afin de former un guide d'onde à multi-passages à facettes à 45° . La lumière incidente est ainsi réfléchiée à l'intérieur de l'échantillon et absorbée à plusieurs reprises par la zone active. Comme précisé dans la partie II, on mesure l'absorption ISB à partir de spectres de transmission dont un exemple est présentée sur la figure 4.15. L'échantillon est éclairé successivement par une lumière polarisée s puis p . On constate que le pic d'absorption n'est détectable que pour le spectre correspondant la polarisation p de la lumière ce qui est en accord avec l'une des règles de sélection des transitions ISB qui stipule que la lumière en incidence normale n'est pas absorbée. Les oscillations observées sur le spectre de la polarisation s correspondent à des oscillations de type Fabry-Perot dans la structure. L'absorption à environ 0.3 eV correspond à la coupure d'absorption du substrat de saphir.

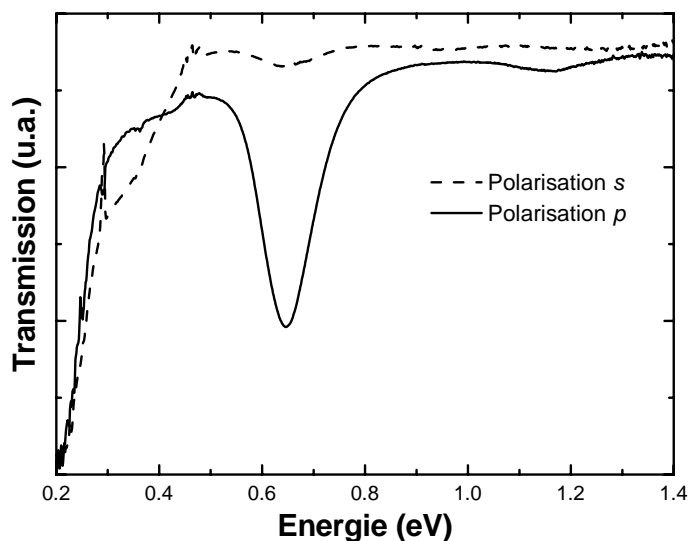


Figure 4.15 : Exemple de spectres de transmission d'un superréseau GaN/AlN (échantillon E612) pour une lumière polarisée *s* et *p*.

Les données sur la plupart des échantillons fabriqués avec des barrières d'AlN de 3 nm sont regroupées dans le tableau 4.3. Des exemples de spectres obtenus pour des échantillons à différentes épaisseurs de puits sont présentés dans les figures suivantes.

La figure 4.16 représente les spectres d'absorption ISB de 4 échantillons dont les épaisseurs de puits ont les valeurs suivantes : 5 MC (E757), 6 MC (E777), 7 MC (E778) et 9 MC (E612). Ces absorptions ont été normalisées, grâce à cela nous pouvons directement comparer la position en énergie des pics. On constate que celle-ci varie nettement avec l'épaisseur des puits. En effet, une augmentation de l'épaisseur des puits de 5 à 9 MC provoque une diminution de l'énergie d'absorption. Dans le cas présent, on passe d'une absorption de 0.9 eV (1.38 μm) à 0.65 (1.9 μm).

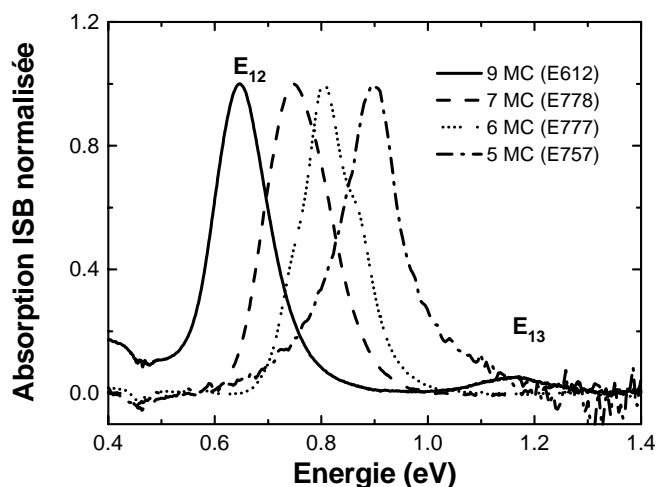


Figure 4.16 : Spectres illustrant l'effet de l'épaisseur des puits sur l'énergie d'absorption.

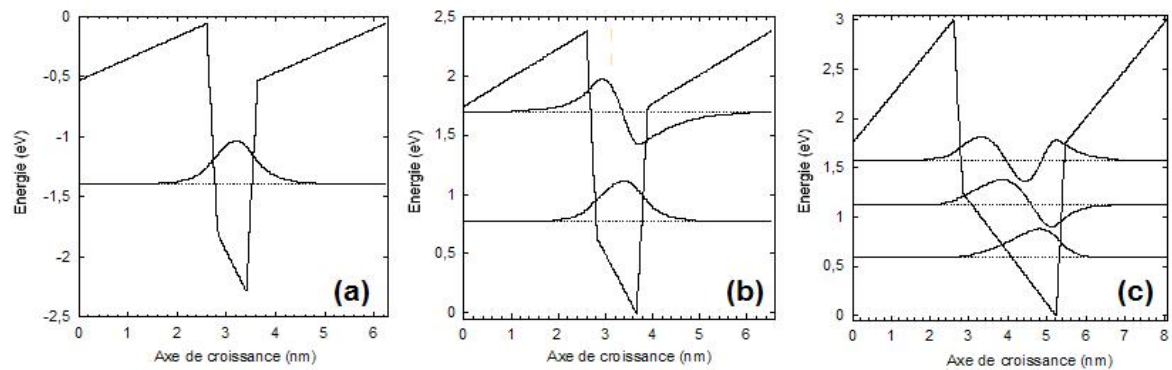


Figure 4.17 : Illustration de l'effet du champ électrique interne sur les niveaux des puits : (a) puits de 3 MCs, (b) puits de 4 MCs et (c) puits de 10 MCs.

Il est intéressant de remarquer que pour les échantillons à puits de 3 MC aucune absorption n'est mesurée. Cela s'explique par la présence d'un seul niveau dans les puits, comme le présente la figure 4.17. Entre 4 et 7 MC, deux états donnant lieu à l'absorption ISB sont dans les puits. Dans ce cas, les transitions détectées dans les mesures d'absorption sont des transitions de type E_{12} , c'est-à-dire entre le premier et le deuxième niveau des puits. Pour les échantillons à puits larges, ce sont par exemple les échantillons E607, E610, E611, E612, E719, E720 et E721 on observe un troisième niveau électronique dans les puits quantiques. Ces échantillons présentent comme particularité une deuxième absorption ISB à plus haute énergie, correspondant à la transition E_{13} entre le niveau fondamental et le troisième niveau. La figure 4.16 présente pour illustrer ceci le spectre d'absorption de l'échantillon E612. Ainsi le pic le plus intense correspond à la transition E_{12} et le plus petit à plus haute énergie correspond à l'absorption E_{13} . Alors que dans des puits quantiques symétriques, les règles de sélection interdisent les transitions entre états de même parité, dans les nitrides, la symétrie étant supprimée par la présence du champ électrique interne, les transitions de ce type sont autorisées.

On observe sur les pics d'absorption des caractéristiques similaires. En effet, chacun d'eux, notamment les spectres de la figure 4.16, peuvent être ajustés à l'aide de fonctions lorentziennes. Les largeurs à mi hauteur rapportées dans le tableau 4.3 présentent des valeurs typiques de l'ordre de 100 meV pour les échantillons dopés. La figure 4.17 nous montre l'absorption de l'échantillon E935 non dopé intentionnellement. On note que l'absorption est très faible (de l'ordre de 0.3% par passage) et que la largeur à mi hauteur a une valeur record d'environ 40 meV [Gui06]. On constatera l'excellent accord entre le spectre d'absorption et l'ajustement lorentzien qui lui est associé.

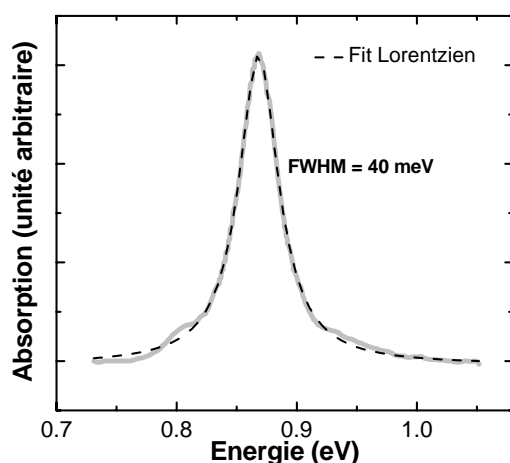


Figure 4.17 : Absorption ISB de l'échantillon E935. On représente en superposition l'ajustement lorentzien de l'absorption. Ajustement qui nous a permis de mesurer la largeur à mi-hauteur record pour ce type d'échantillon.

En réduisant la fenêtre en énergie autour des pics d'absorption pour des échantillons typiques, on observe, comme dans le cas de la photoluminescence, une structuration de l'absorption. Cette structuration ne peut, une nouvelle fois, pas être attribuée à des oscillations de type Fabry-Perot. En effet, du fait des épaisseurs des couches épitaxiées, la séparation entre les pics devrait être plus grande en énergie que les écarts notés entre les pics/épaulements de l'absorption. Comme dans le cas de mesures de PL, les pics des spectres d'absorption se situent approximativement aux mêmes énergies dans les différents échantillons, comme l'illustre la figure 4.18. Les positions discrètes en énergie de ces pics correspondent à la transition E_{12} attendue pour des puits quantiques dont l'épaisseur est égale à un nombre entier de monocouches [Tch06]. Cette structuration est donc attribuée à des fluctuations dans les épaisseurs des puits. Il est ainsi possible d'ajuster des courbes lorentziennes afin de recomposer l'absorption (voir figure 4.18). Ces lorentziennes sont alors piquées à des énergies correspondant aux énergies attribuées à des puits ayant pour épaisseur des valeurs entières en monocouches. Elles ont pour largeur à mi hauteur typique une valeur de l'ordre de 60 meV.

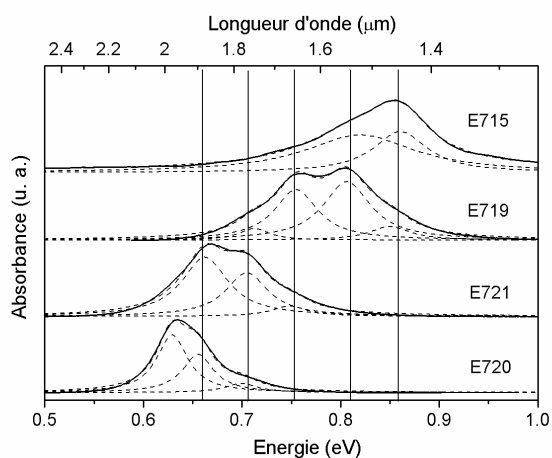


Figure 4.18 : Spectres d'absorption : (a) pics structurés, (b) pic à faible largeur à mi-hauteur et (c) pics d'échantillons à puits larges pour lesquels des énergies d'absorption distinctes apparaissent.

A partir de ces mesures d'absorption ISB, en les mettant en relation avec les épaisseurs de puits correspondantes, il est possible d'obtenir diverses informations sur les propriétés des structures. Le parallèle absorption ISB et épaisseur de puits nous permet une évaluation de la discontinuité (*offset*) de bande de conduction entre le GaN et l'AiN. Cet offset joue un rôle important dans l'énergie de transition ISB des puits fins. Dans la littérature, les valeurs d'offset utilisées varient de façons assez importantes de 2 eV à 1.75 eV [Kis02, Suz03, Suz97, Kik02]. Récemment Tchernycheva et al. [Tch06] ont publié une méthode d'évaluation de cet offset à partir des échantillons présentés dans ce chapitre. En utilisant leur modèle, on peut poser l'offset de bande de conduction comme paramètre ajustable de simulation et ainsi comparer plusieurs valeurs aux résultats expérimentaux.

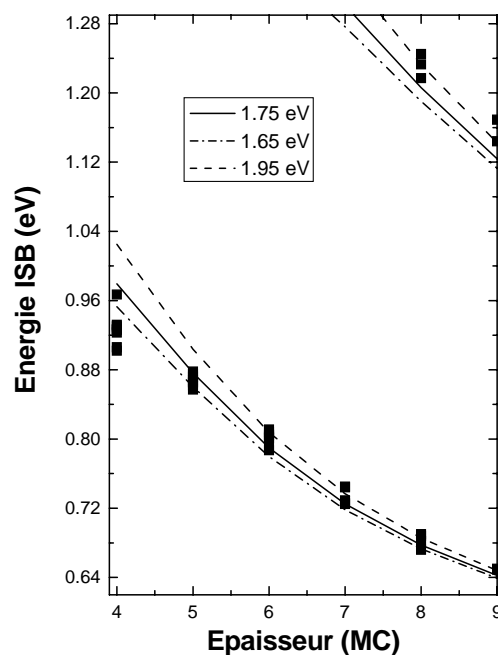


Figure 4.19 : Simulation de l'évolution de la position de pics d'absorption en fonction de l'épaisseur des puits quantiques pour trois valeurs d'offset de bande de conduction. Les points noirs correspondent aux points expérimentaux présentés dans cette étude.

La figure 4.19 présente les résultats de ces calculs pour les énergies E_{12} et E_{13} en fonction de l'épaisseur des puits pour les valeurs d'offset suivante : 1.75 eV, 1.65 eV et 1.95 eV. Pour effectuer ces calculs, Maria Tchernycheva a utilisé les paramètres fixés suivant : comme déterminé précédemment, la discontinuité de polarisation est fixée à 10 MV/cm, et le dopage des puits pris égal à $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. On constate que le meilleur accord entre les mesures et les calculs est obtenu pour l'offset de 1.75 eV.

Mesures de réponses photovoltaïques

Je présente ici une autre technique de caractérisation des propriétés ISB des structures. Dans les paragraphes précédents, l'absorption ISB a été mesurée et caractérisée à l'aide d'un dispositif de type spectromètre infrarouge à transformée de Fourier dont le principe a été évoqué précédemment. Les propriétés de détection photovoltaïque ont ici été étudiées.

Ainsi, l'équipe de l'Université de Neuchâtel a déposé des contacts de type MIS (*metal – insulator – semiconductor*), a poli les échantillons de manière à obtenir des guides d'onde à facette à 45° (afin d'obtenir plusieurs passages dans la zone active de la structure par réflexion totale interne) et enfin, a mesuré la réponse en tension du composant en fonction de la longueur d'onde de la lumière absorbée. La figure 4.20 présente un schéma des contacts et du guide d'onde utilisé pour ces mesures. Une discussion plus détaillée du fonctionnement de ces composants sera proposée dans le chapitre 6.

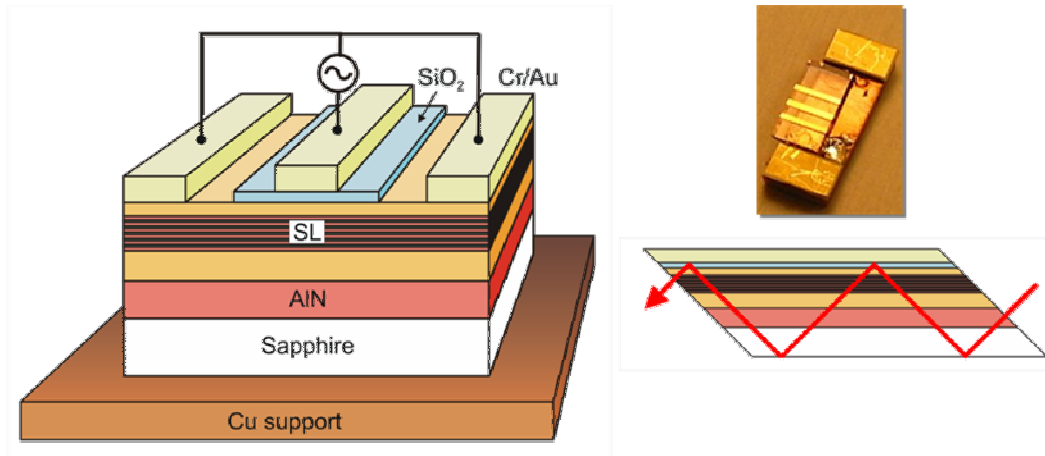


Figure 4.20 : Schéma représentant les structures de type « photodétecteurs photovoltaïques ».

L'illumination du composant résulte en un photovoltage, qui peut être observée jusqu'à température ambiante, comme le montre la figure 4.21. Le bon accord entre le signal photovoltaïque et le pic d'absorption est évident. Ce photovoltage à 10 K atteint son maximum pour une énergie de 0.915 eV (1.39 μm), et a une largeur à mi-hauteur (*full width at half maximum, FWHM*) de 90 meV. Ce pic extrêmement fin confirme la bonne qualité structurale du matériau.

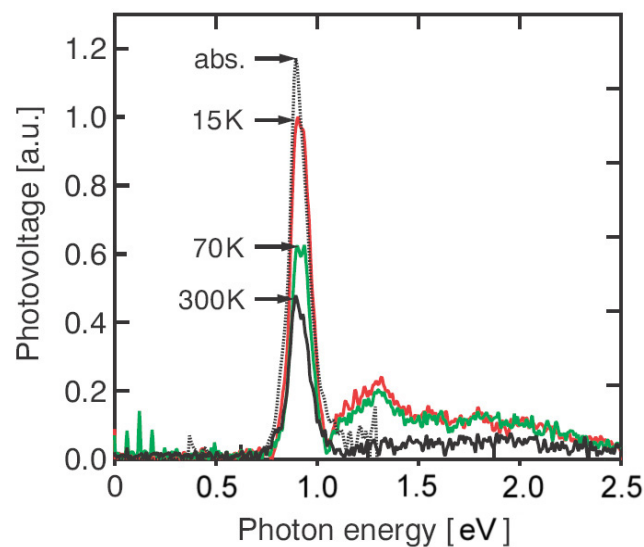


Figure 4.21 : Mesures de photovoltage en température pour une lumière polarisée p . Le spectre d'absorption est représenté en ligne pointillée pour comparaison.

4.4. Optimisation des échantillons, études d'effets annexes

Nous allons ici nous intéresser à des études annexes concernant certains paramètres de croissance ou de design des échantillons à base de puits quantiques GaN/AlN. Les paramètres sur lesquels nous nous sommes penchés sont les suivants :

- l'effet du substrat,
- la température de croissance,
- l'effet des arrêts de croissance,
- le dopage des structures et sa localisation,
- le nombre de période du superréseau
- l'épaisseur des barrières.

Effet du substrat

L'utilisation de trois substrats, ou plutôt pseudo-substrats, a été étudiée pendant ce travail :

- GaN déposé sur du saphir plan *c* par MOVPE (densité de dislocation $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$)
- AlGaN déposé sur du saphir plan *c* par MOVPE (densité de dislocation $\sim 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$)
- AlN déposé sur du saphir plan *c* par MOVPE (densité de dislocation $> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)

La morphologie de ces substrats est présentée sur la figure 4.22. Sur ces images AFM, nous observons une augmentation de la rugosité de la surface des substrats ternaires (en comparaison aux composés binaires). Néanmoins, tous les substrats présentent des terrasses atomiques attestant une rugosité à petite échelle, de l'ordre de la couche atomique.

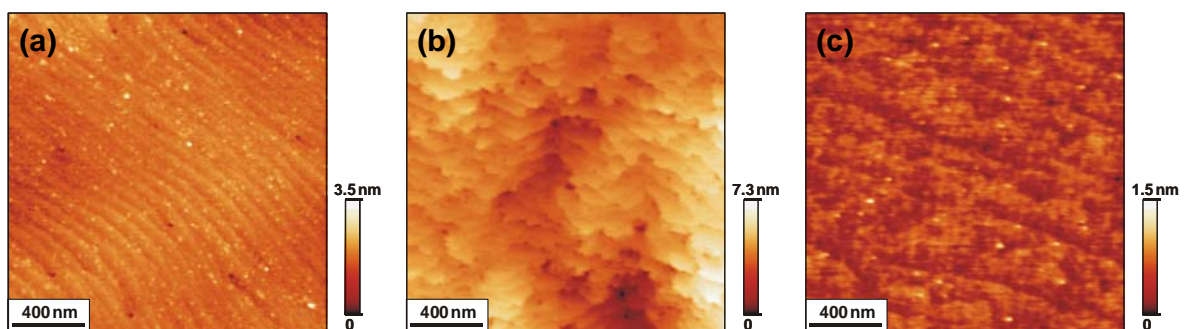


Figure 4.22 : Morphologie de surface des pseudo-substrats de (a) GaN-sur-saphir (b) $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ -sur-saphir, et (c) AlN-sur-saphir.

Afin d'obtenir des structures ISB à haute qualité structurale, l'un des problèmes principaux est la gestion des contraintes : les fissures, qui doivent être nécessairement éliminées, sont des conséquences directes de la différence de paramètres de maille entre la zone active, les couches tampons et de surface d'(Al)GaN et le substrat. Afin d'éviter la formation de ces fissures, les structures doivent être réalisées sur un substrat dont le

paramètre de croissance est égal ou plus petit à celui de la zone active. Cela induit une contrainte compressive dans la structure.

Une première approche consiste à utiliser des pseudo-substrats d'AlN-sur-saphir pour des composants AlGaN/AlN/GaN. Le paramètre de maille, petit, de l'AlN empêche la formation de cracks le long de la structure. De plus, le faible indice de réfraction du matériau facilite l'intégration de la zone active dans une structure guide d'onde. La principale difficulté de ces substrats est la plus forte densité de dislocations des pseudo-substrats à l'état de l'art ($>10^{10} \text{ cm}^{-2}$) comparée à ceux de GaN ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$). Sur la figure 4.23, nous présentons une comparaison de la morphologie de surface mesurée par AFM d'une structure à multipuits quantiques à 20 périodes GaN/AlN dopée Si déposée sur un pseudo-substrat de (a) GaN-sur-saphir, et (c) d'AlN-sur-saphir. La rugosité de surface est similaire, mais la densité de dislocations « vis » est plus élevée dans le cas de l'AlN. Il est important de noter que l'échantillon réalisé sur GaN est fortement fissuré, la distance entre ces cracks est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$.

Une autre option est l'utilisation d'une couche d'alliage ternaire d'AlGaN comme substrat. Ces couches ont pu être synthétisées par le laboratoire TopGaN (Pologne), avec une densité de dislocations de l'ordre de 10^8 cm^{-2} . En utilisant ces substrats, la contrainte compressive est réduite, mais la densité de dislocation devrait être plus faible que dans le cas de l'AlN. Des tests sur pseudo-substrats d'AlGaN avec une fraction molaire d'Al de 35% ont été réalisés. La morphologie de surface des structures à superréseau de 20 périodes de GaN/AlN dopés Si déposés sur pseudo-substrats d' $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ -sur-saphir sont représentés sur la Fig. 4.42(b). La surface est plus rugueuse que dans le cas du GaN ou de l'AlN, ceci étant une conséquence directe de la rugosité de surface des substrats (voir Fig. 4.22).

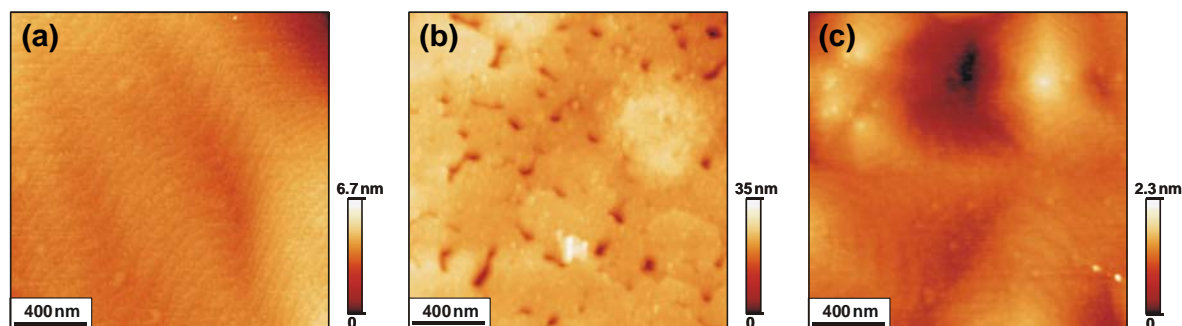


Figure 4.23 : Morphologie de surface de structures à multipuits quantiques GaN/AlN de 20 périodes dopés Si déposé par MBE sur pseudo-substrat de (a) GaN-sur-saphir, (b) d' $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ -sur-saphir et (c) d'AlN-sur-saphir.

Les propriétés optiques des échantillons réalisés sur pseudo-substrats d'AlGaN sont comparées à celle des couches identiques mais déposés sur AlN, les résultats apparaissent sur la figure 4.24. Les spectres de PL des structures sont similaires à la fois au niveau de l'allure et de l'intensité. Concernant l'absorption ISB, son intensité et sa largeur à mi hauteur sont comparables, même si l'échantillon réalisé sur AlGaN est légèrement décalé, probablement à cause des différents états de contrainte entre les couches [Nic07]. Les

oscillations apparaissant sur l'absorption et la PL de l'échantillon réalisé sur AlGaN sont dues aux interférences de type Fabry-Perot dans le substrat. Malheureusement, les échantillons réalisés sur AlGaN-sur-saphir sont fissurés, toutefois la distance entre ces cracks est significativement plus grande ($\sim 50 \mu\text{m}$) que dans le cas des pseudo-substrats de GaN ($\sim 5 \mu\text{m}$).

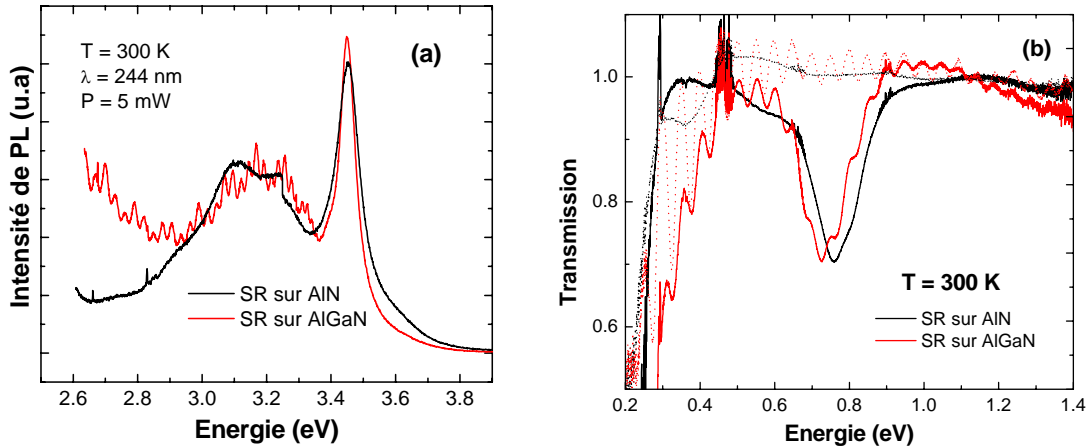


Figure 4.24 : Comparaison des spectres de (a) photoluminescence et (b) d'absorption ISB de structures GaN/AlN dopées Si identiques réalisées sur pseudo-substrats d'AlN-sur-saphir et d' $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ -sur-saphir.

La faisabilité de la fabrication de structures absorbant aux longueurs d'onde souhaitées a été démontrée sur substrats d'AlGaN. Toutefois, la concentration molaire en Al utilisée pour ce substrat s'est révélée trop faible pour éviter la formation de fissures. Il serait intéressant de répéter ces séries sur des pseudo-substrats d'AlGaN dont la fraction molaire d'Al serait égale à 70% par exemple, mais la qualité cristalline des pseudo-substrats d'AlGaN diminue considérablement avec la fraction molaire d'Al et les échantillons à 70% d'Al présentent une forte densité de micro-trous en surface. Donc, la grande majorité des échantillons utilisés dans cette thèse ont été déposés sur des substrats d'AlN.

Effet de la température du substrat

L'un des paramètres majeurs de la croissance de structures par épitaxie par jets moléculaire est la température de croissance. Des variations de celle-ci peuvent avoir une influence drastique sur la qualité des interfaces entre le GaN et l'AlN. Il a été observé que le recouvrement de puits de GaN avec de l'AlN à haute température résulte en un amincissement irrégulier des puits provoqué par l'échange d'atomes de Ga de la couche de GaN avec de l'Al [Gog04]. Ce phénomène est activé thermiquement et devient notable à des températures de croissance d'AlN supérieures à 730°C . A une température de substrat $T_S = 720^\circ\text{C}$, la microscopie électronique haute résolution en transmission montre des puits quantiques homogènes, avec une rugosité d'interface $\sim 1 \text{ MC}$ (voir Fig. 4.7 et l'analyse des interfaces dans la référence [Sar06]).

Afin d'évaluer l'effet d'une légère augmentation de la température (au delà de 720°C) sur les propriétés optiques des échantillons, nous avons réalisé une série de trois

échantillons à différentes températures de croissance, dont la structure est présentée dans figure 4.25. Ils consistent en un superréseau de puits de GaN de 1.5 nm dans des barrières d'AlN de 1.5 nm également. Les échantillons se terminent par une couche supérieure d'AlN de 50 nm. Le tout déposé sur un pseudo-substrat d'AlN sur saphir.

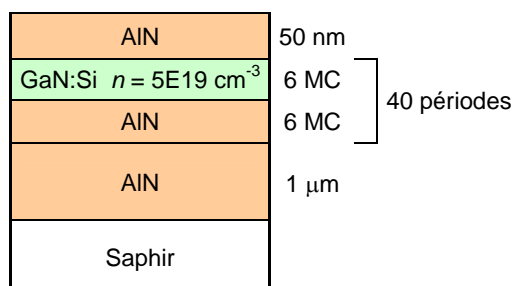


Figure 4.25 : Description de la structure utilisée pour l'étude de l'effet de la température du substrat.

Après une calibration des conditions de croissance permettant de se placer en limite d'accumulation et à une vitesse de désorption suffisante (voir chapitre croissance), nous nous sommes fixé, pour la réalisation des échantillons, à des températures de substrat T° optimale (E1174), T° optimale + 5 °C (E1178) et T° optimale + 10 °C (E1176). De tels écarts de températures ont pour conséquence visible une variation de la vitesse de désorption du Ga sur une couche de GaN comme le présente la figure 4.26

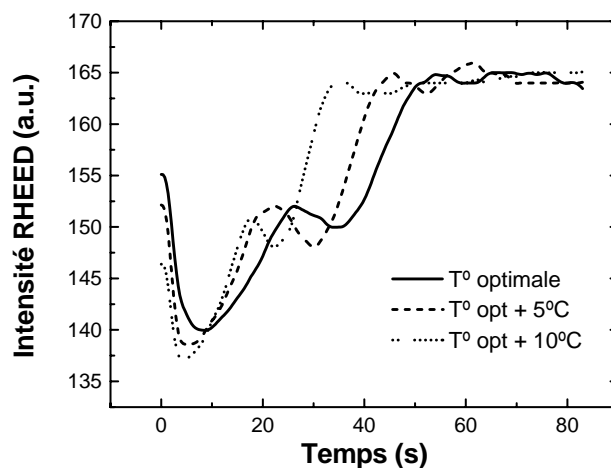


Figure 4.26 : Désorption du Ga à la surface d'une couche de GaN pour une température optimale, pour T° optimale + 5 °C et T° optimale + 10 °C.

Les résultats de photoluminescence à basse température sont présentés en échelle logarithmique sur la figure 4.27. Les intensités des pics sont directement comparables puisque les mesures ont été obtenues successivement avec le même montage. L'intensité de l'échantillon E1174 réalisé à la température de croissance la plus faible est la plus élevée d'un facteur quasiment égal à 2. En plus de cela, nous observons un décalage vers le bleu de la PL pour les températures de croissance les plus élevées confirmant l'amincissement des puits de GaN.

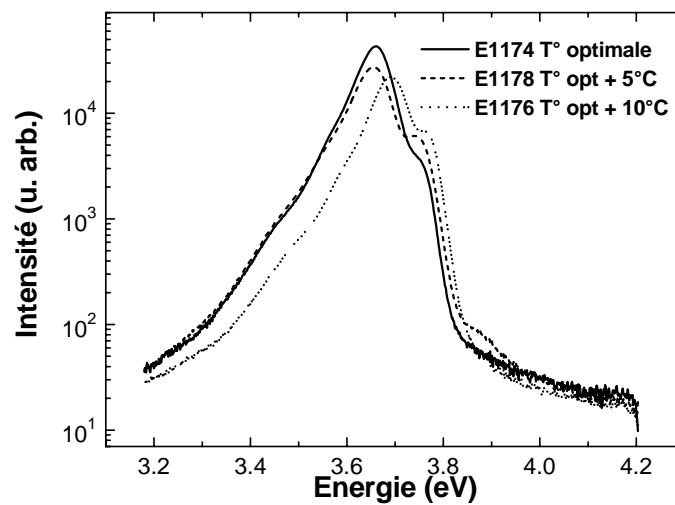


Figure 4.27 : Photoluminescence des échantillons E1174, E1176 et E1178 (on notera l'échelle logarithmique de l'intensité).

Les résultats obtenus en photoluminescence sont confirmés par les mesures de réponse photovoltaïque de photodétecteurs fabriquées sur ces échantillons. Présentée dans la Figure 4.28, la réponse photovoltaïque montre une nouvelle fois que l'échantillon réalisé à la température la plus basse montre les propriétés optiques les plus intéressantes. On constate ici qu'à une température de 10 K, la tension mesurée pour l'échantillon E1174 est trois fois supérieure à celle des échantillons E1178 et E1176. La largeur à mi hauteur de la réponse est de plus notablement plus fine.

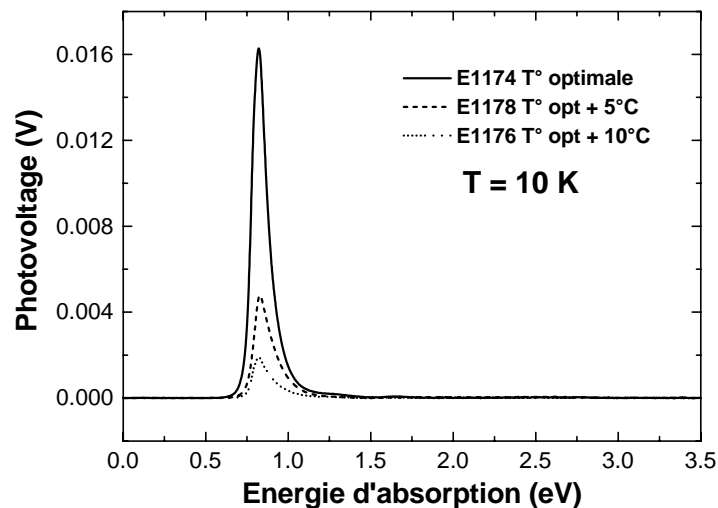


Figure 4.28 : Réponse photovoltaïque des échantillons E1174, E1176 et E1178 à 10 K.

Effet des arrêts de croissance

Faire des interruptions de croissance aux interfaces peut aider à contrôler la valeur précise de l'épaisseur des couches. Nous avons ainsi analysé l'effet d'interruptions de croissance aux interfaces GaN/AlN et AlN/GaN sur la qualité structurale et optique des

structures à multipuits quantiques. La série d'échantillons E777, E778 et E779 a été réalisée respectivement sans interruption de croissance en utilisant le Ga comme surfactant (GS), avec des interruptions de croissance à la fois après le dépôt de GaN et d'AlN (2IC) et enfin avec une unique interruption de croissance à la suite du dépôt d'AlN (1IC). Un récapitulatif des données de ces échantillons est présenté dans le tableau 4.4.

Référence de l'échantillon	Épaisseur mesurée par XRD [nm]	Absorption ISB par réflexion [%]	FWHM Absorption ISB [eV]	Technique de croissance
E777	1.44±0.25	1.5	0.125	SG
E778	1.72±0.25	1.04	0.140	2IC
E779	1.73±0.25	0.54	0.156	1IC

Tableau 4.4 : Données d'épaisseurs mesurées par XRD, d'absorption ISB pour la série effectuée avec différents arrêts de croissance.

Ces résultats concernant les épaisseurs sont confirmés par l'analyse des images TEM de ces échantillons. Nous n'observons aucune différence du point de vue de la structure sur les images HRTEM ou avec les caractérisations HRXRD des trois échantillons. La figure 4.29 nous montre une image HRTEM représentative de ces structures. On notera les nettes fluctuations d'épaisseurs (± 1 MC).

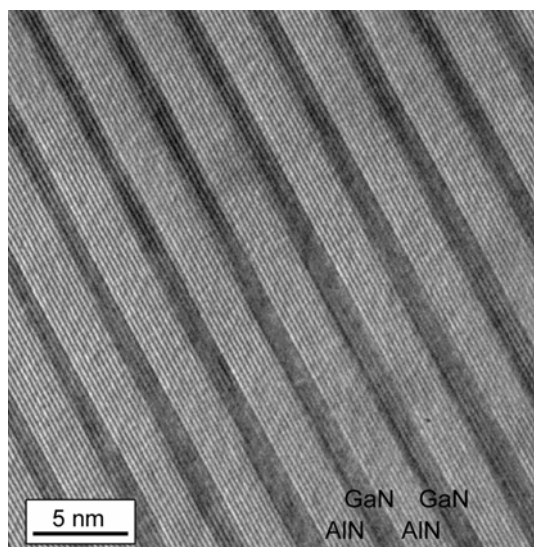


Figure 4.29 : Image représentative HRTEM des échantillons réalisés (échantillon E777).

La caractérisation de ces échantillons a été poursuivie par l'étude de leurs propriétés optiques. Pour cela, un montage de cathodoluminescence pouvant fonctionner à basse température et des mesures d'absorption infrarouge ont été utilisés. Les mesures de CL à température ambiante sont présentés sur la figure 4.30, elles ont été effectuées avec une tension d'accélération de 5 keV afin d'atteindre spécifiquement le zone active de la structure (superréseau) et non la couche tampon. Comme on peut le constater immédiatement, l'émission de l'échantillon réalisé sans interruption de croissance (E777) est plus intense que celle des autres échantillons. De plus, le pic de défaut que l'on retrouve aux alentours de 3.0 eV est drastiquement réduit.

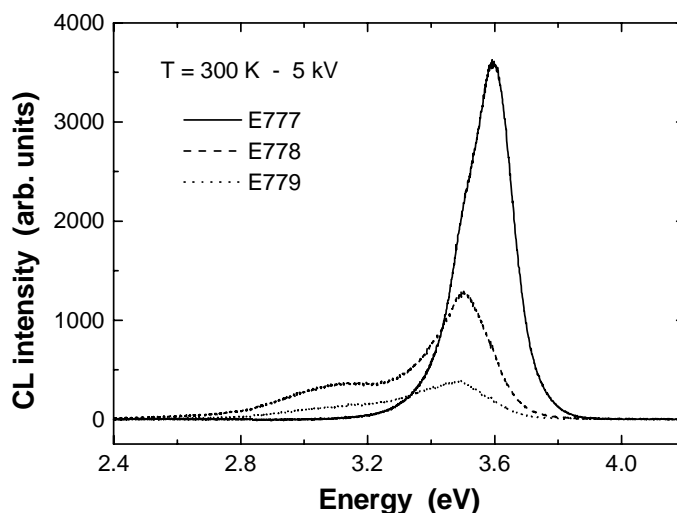


Figure 4.30 : Spectres CL à température ambiante de E777, E778 et E779.

On note sur ces spectres un décalage entre la position du pic principal de l'échantillon E777 par rapport à ceux des échantillons E778 et E779. Ce décalage, confirmé sur le spectre de CL basse température de la figure 4.31, est dû à la différence d'épaisseur de 1 MC déterminée grâce aux rayons X (voir tableau 4.4). On note sur cette figure que l'émission de l'échantillon E777 est clairement structurée avec un pic à 3.48 eV et l'autre à 3.59 eV et ce quelle que soit la force de l'excitation et donc la profondeur de pénétration. Cela confirme donc les fluctuations d'épaisseur observées sur l'image HRTEM de la figure 4.29.

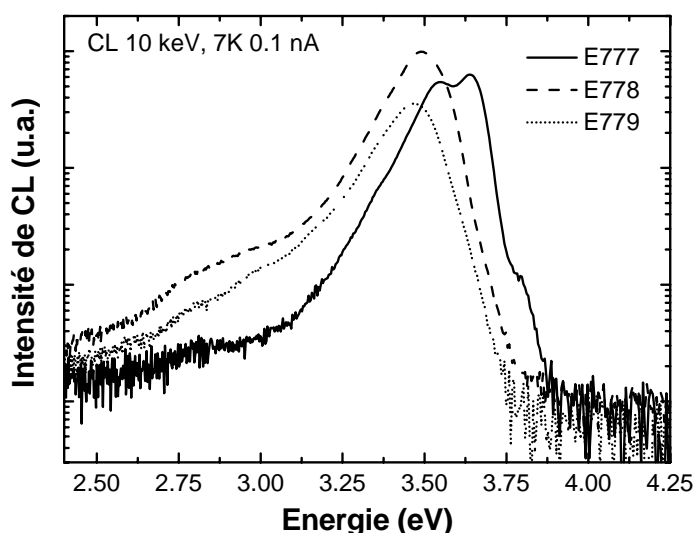


Figure 4.31 : Spectres de CL basse température des échantillons E777, E778 et E779.

Enfin, l'objectif final de notre travail étant le développement de composants ISB, des mesures d'absorption à l'aide d'un spectromètre FTIR ont aussi été menées sur ces échantillons à l'IEF. La largeur de l'absorption de l'échantillon E777 est plus fine que celle des échantillons E778 et E779 : 125 meV de FWHM contre 140 meV et 156 meV pour les échantillons E778 et E779 respectivement. (Voir figure 4.32)

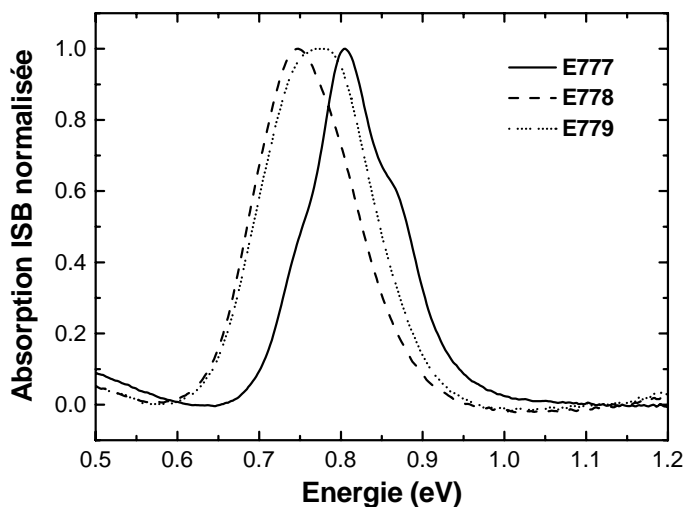


Figure 4.32 : Spectres normalisés d'absorption infrarouge des échantillons E777, E778 et E779.

En conclusion de ces analyses à la fois structurales et optiques, il est possible d'affirmer que le mode de croissance le plus efficace, concernant les propriétés optiques, est celui utilisant le Ga comme surfactant tout le long de la structure. Donc, la plupart des échantillons présentés dans ce travail ont été réalisés en évitant au maximum les arrêts/interruptions de croissance. Les arrêts de croissance après un dépôt d'AlN sont cependant nécessaires pour les échantillons dont les barrières sont plus épaisses que 5 nm : dans ce cas, sans interruption de croissance, une imprécision d'environ 5% de la vitesse de croissance et du flux stœchiométriques de l'Al résulterait en une imprécision d'au moins 2 monocouches dans l'épaisseur des puits. Dans le cas d'une croissance avec interruption de croissance, l'incertitude est limitée à celle de la vitesse de croissance, ainsi, l'incertitude sur l'épaisseur des puits est réduite à la monocouche.

Etude de l'effet du dopage Si

Les photodétecteurs intersousbandes dont le principe sera explicité dans un chapitre à venir, sont des composants qui, pour être efficaces, nécessitent un fort dopage de type n afin de peupler le premier niveau électronique des puits quantiques et ainsi de permettre une absorption intersousbande ISB efficace. L'incorporation de dopant peut perturber la qualité des couches ou des interfaces. Ici, on s'intéresse donc aux effets structuraux et optiques du dopage au Si pendant la croissance de superréseaux de puits GaN/AlN.

Le silicium est un donneur de choix car il offre sa capacité à être facilement incorporé en substitution aux atomes de Ga dans les couches de GaN. Toutefois différentes études ont montrées que le Si peut modifier le mode de croissance du GaN et ce drastiquement puisque d'une croissance par avancée de marche bidimensionnelle, on peut obtenir la formation d'îlots issus d'une croissance 3D. Ces résultats ont été publiés à la fois pour la MOVPE [She98] et pour la PAMBE [Tan00]. Outre ces possibles modifications de mode de croissance, les qualités structurales peuvent être affectées après incorporation de

silicium. En effet, plusieurs études ont suggéré l'apparition de rugosité [Cre00], de fissures [Rom00] et de ségrégation du Si de surface [Mun00]. Ces dégradations sont attribuées à la formation d'un précipité de Si₃N₄ quand les couches sont déposées en conditions riche azote [Ros02]. Ici, pour des couches épaisses de GaN ou d'AlGaN épitaxiées par PAMBE en conditions riche Ga, aucune perturbation de la cinétique du Ga pendant le dépôt de GaN n'est observable en présence de Si [Mon04], et aucune dégradation de la qualité structurale n'est observée que ce soit par AFM ou HRXRD.

Dans cette partie, je me suis intéressé à la position du dopage Si dans les structures à multi-puits quantiques GaN/AlN. Les échantillons étudiés consistent tous en des superréseaux de 20 périodes de puits de GaN séparés par des barrières d'AlN de 3 nm, déposés sur une couche tampon de GaN de 560 nm. L'épaisseur nominale des puits est de 4 MC. J'ai réalisé des échantillons pour lesquels le Si a été injecté pendant le dépôt des puits, le dépôt des barrières, mais aussi au milieu des puits ou des barrières. Les échantillons sont reportés sur le tableau 4.5. D'un point de vue structural, on n'a observé aucune modification de la morphologie de la couche supérieure étudiée par AFM.

Echantillon	Position du Si	Epaisseur de puits nominale (*HRXRD) [nm]	FWHM ω scan [arcsec]	Position des pics de PL [eV]	Absorption ISB (FWHM) [eV]	Absorption par réflexion [%]
E930	Puits	0.9±0.1*	306	3.79 – 3.96	0.895 (0.090)	1.01
E931	Barrières	0.9±0.1*	362	3.79 – 3.96	0.911 (0.089)	1.78
E933	Milieu des puits	0.9±0.1*	312	3.81 – 3.97	0.912 (0.084)	1.63
E934	Milieu des barrières	---	---	3.80 – 3.96	0.906 (0.081)	1.99
E935	n.i.d.	1.0±0.1*	420	3.64 – 3.77 – 3.94	0.866 (0.037)	0.03

Tableau 4.5 : Description de la série d'échantillons élaborée dans le cadre de l'étude sur la localisation du Si. (Position du Si, périodes des superréseaux et FWHM obtenus par balayages θ - 2θ de la réflexion (0002) des rayons x (quand ces mesures sont disponibles sinon épaisseurs nominales et déduites des positions des pics de PL), énergie d'absorption ISB, FWHM et intensité de l'absorption ISB par réflexion.

Des mesures de diffraction des rayons x à haute résolution ont été réalisées sur ces échantillons. Ces études permettent non seulement de vérifier la bonne reproductibilité des échantillons mais aussi en mesurant la distance intersatellite de confirmer les épaisseurs nominales des différentes couches (voire figure 4.33). Pas de variation significative des largeurs de pics de rayons x n'a été remarquée que ce soit avec le dopage ou sa localisation.

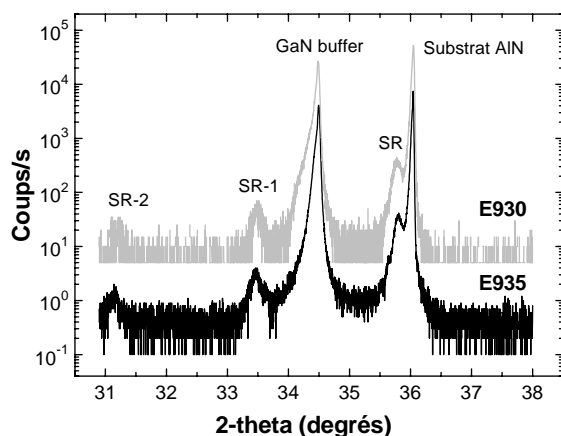


Figure 4.33 : Balayages θ - 2θ de la réflexion (0002) des échantillons E930 (dopé dans les puits) et E935 (n.i.d.).

La figure suivante (4.34) présente les spectres de PL à basse température (7.5 K) des échantillons. Ceux-ci sont clairement structurés avec deux ou trois pics bien définis. Le pic autour de 3.5 eV correspond à l'émission de la couche tampon de GaN. Si on compare la position en énergie des lignes de la série E930 avec les résultats présentés dans la partie précédente de ce chapitre, les pics situés à 3.95, 3.8 et 3.65 (celui-ci n'étant visible que sur l'échantillon non dopé) correspondent à la recombinaison dans des puits dont les épaisseurs sont respectivement 4, 5 et 6 MC. Dans les échantillons dopés, on assiste à un élargissement du pic de PL principal ainsi qu'un décalage vers le bleu des lignes correspondant à l'émission des puits, ce qui peut être expliqué comme étant due au remplissage de la bande, et donc un possible écrantage du champ électrique interne. Ce décalage vers le bleu observé dans les échantillons dopés peut être attribué à des effets à N-corps, dominés par les interactions d'échange ([Hel03], [Ban88], [Tch06]).

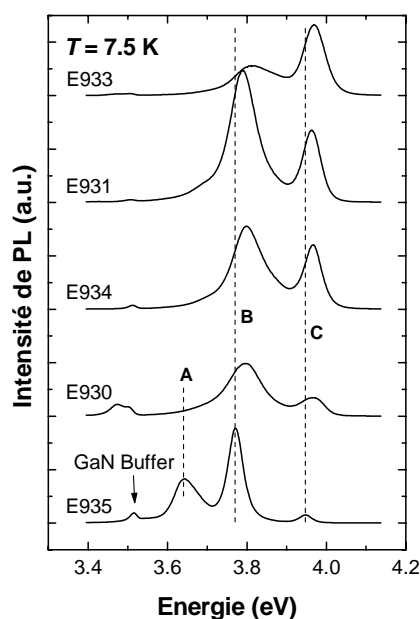


Figure 4.34 : Spectres de photoluminescence des échantillons à 7.5 K.

La figure 4.35 présente l'absorption ISB polarisée p divisée par le nombre de réflexions internes dans les guides d'onde multi-passage des échantillons étudiés. L'absorption par réflexion est, pour chacun des échantillons dopés, dans l'intervalle entre 1 et 2 % alors que pour le superréseau non dopé intentionnellement (E935) a une absorption plus faible en accord avec la plus faible densité de porteurs de la structure. La largeur à mi hauteur de ces pics d'absorption passe d'une valeur record de 40 meV pour l'échantillon n.i.d. à des valeurs de 80-90 meV pour les structures dopées et ce quelle que soit la position du Si (voir tableau 4.5).

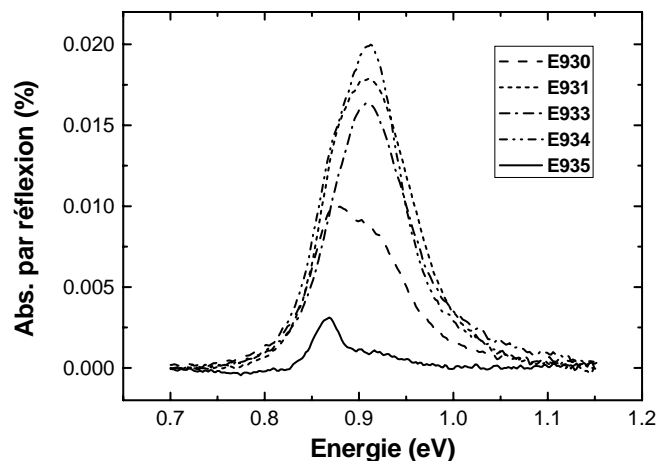


Figure 4.35 : Absorption ISB polarisée p par réflexion à température ambiante.

En conclusion, j'ai étudié l'effet du dopage Si sur des structures à multi-puits quantiques GaN/AlN pour des applications dans le proche infrarouge. Le Si ne modifie pas la qualité structurale des couches. D'un point de vue optique, le dopage provoque un décalage vers le bleu et un élargissement de l'émission de photoluminescence et des lignes d'absorption intersousbande. Cet élargissement de l'absorption est indépendant de la position du Si dans la structure. Le décalage vers le bleu peut lui être attribué à des effets à plusieurs corps, dominés par les interactions d'échange ([Hel03], [Ban88]). Tous les échantillons dopés présentent une absorption à température ambiante polarisée p d'environ 1-2 % par passage dans la zone active, avec une largeur de raie de l'ordre de 75-90 meV à une longueur d'onde autour de 1.4 μm (Note : Dans le cas des échantillons à raies structurées, la largeur à mi-hauteur reportée est celle de pics uniques). L'échantillon non dopé présente lui une absorption ISB beaucoup plus faible avec une largeur de raie record de 40 meV.

Effet du nombre de périodes

Plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées dans le but d'évaluer l'influence du nombre de périodes de superréseau sur les propriétés structurales et optiques. Le dessin de ces structures de type détecteur photovoltaïque est présenté sur la figure 4.20 avec cette fois un nombre de périodes variable de 5 à 100. Le détail des épaisseurs des barrières et des puits ainsi que le nombre de périodes des échantillons apparaît sur le tableau 4.6.

Echantillon	Épaisseur de la barrière d'AlN	Épaisseur des puits	Nombre de périodes	Position du pic de PL [eV]	Absorption ISB (FWHM) [eV]
E1065	1.55 nm	1.58 nm	40	-	-
E1097	1.5 nm	1.35 nm	10	-	-
E1098	1.5 nm	1.35 nm	5	-	-
E1099	1.5 nm	1.35 nm	20	3.66	0.080
E1131	1.7 nm	1.6 nm	40	3.57	0.084
E1132	1.7 nm	1.6 nm	100	3.57	0.079
E1133	1.7 nm	1.6 nm	10	3.53	0.128
E1134	1.7 nm	1.6 nm	5	3.52	0.138
E1138	1.7 nm	1.6 nm	20	3.57	0.096

Tableau 4.6 : Structure des échantillons et nombre de périodes des échantillons à différentes périodes du superréseau.

Les structures ont été caractérisées par diffraction haute résolution des rayons X (HRXRD) afin de confirmer les épaisseurs des couches ainsi que d'obtenir des informations sur la qualité structurale des échantillons et les états de contrainte des couches. La figure 4.36 présente des balayages $\theta-2\theta$ de la réflexion (0002) des échantillons E1065, E1099 et E1132, auxquels ont été rajoutées les simulations des structures en utilisant le logiciel X'pert Epitaxy. Les épaisseurs déduites de ces mesures sont regroupées dans le tableau 4.6.

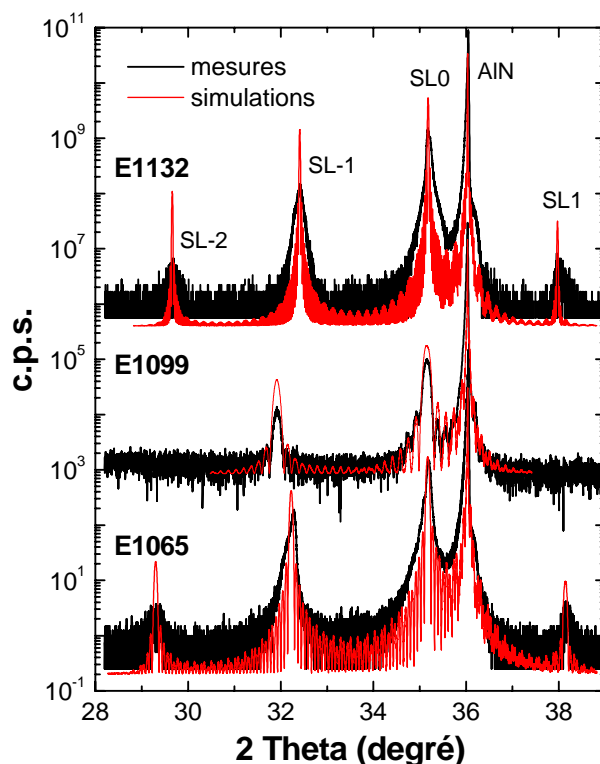


Figure 4.36 : Balayages $\theta-2\theta$ de la réflexion (0002) des échantillons E1065, E1099 et E1132, ainsi que leur simulation associée obtenue grâce au programme X'pert Epitaxy.

Les informations sur la contrainte extraites des simulations mettent en avant une rapide évolution du superréseau vers un état de contrainte où les puits quantiques sont uniquement légèrement relaxés (environ 15-25%) et les barrières légèrement contraintes par la présence des puits. Aucune différence significative concernant les états de contraintes n'a été remarquée sur les échantillons à périodes supérieures ou égales à 20, ce qui indique que le superréseau a alors atteint un état de contrainte stable lors des premières périodes.

Pour confirmer l'état de relaxation de l'échantillon E1065, on a réalisé une cartographie d'espace réciproque de la réflexion (10-15) des rayons x sur la structure (voir fig. 4.37). On confirme que le superréseau est relativement contraint sur l'AlN ($q_x = 2.275 \text{ \AA}^{-1}$ pour le GaN relaxé).

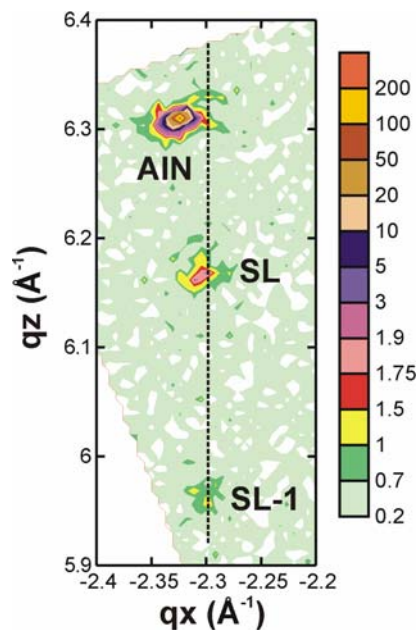


Figure 4.37 : Cartographie de l'espace réciproque de la réflexion (10-15) de l'échantillon E1065.

Une analyse des résultats de caractérisations optiques réalisées sur ces séries a ici été effectuée. Concernant la photoluminescence (figure 4.38), on remarque que l'ensemble des structures émettent à une énergie très proche (environ 3.55 eV). Ceci atteste de la bonne reproductibilité des conditions de croissance, en effet, pour obtenir ce résultat, les puits doivent être précisément de même épaisseur entre les échantillons. Comme attendu, l'échantillon ayant le plus grand nombre de périodes est celui dont l'intensité de PL est la plus intense. On constate par la même occasion que celui-ci présente la largeur de raie la plus importante et la structuration la plus marquée. Ceci est explicable par les légères dérives des conditions de croissance avec le temps (notamment au niveau de la température du substrat et les flux des cellules) lors de la réalisation d'échantillons épais.

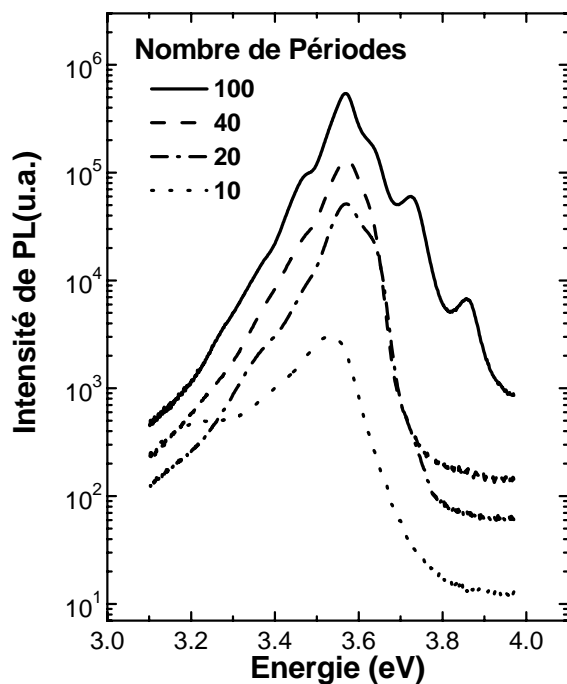


Figure 4.38 : Photoluminescence à basse température (10 K) de structures à différents nombres de périodes (échantillons E1131, E1132, E1133, E1138).

L'observation des résultats sur l'absorption informe sur l'intérêt d'augmenter le nombre de périodes afin d'améliorer la réponse de la structure. En effet, on constate une augmentation de l'absorption avec le nombre de périodes (voir figure 4.39).

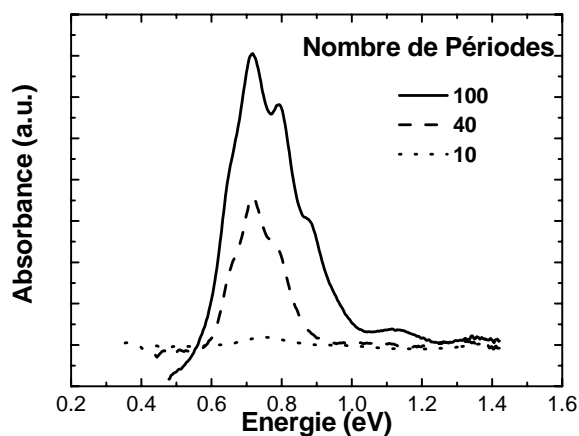


Figure 4.39 : Absorbance à température ambiante des structures E1131, E1132 et E1133 en fonction du nombre de périodes (respectivement 40, 100, 10 périodes).

Effet de l'épaisseur de la barrière

L'effet de l'épaisseur des barrières sur les propriétés optiques des superréseaux AlN/GaN a aussi suscité l'intérêt. Les échantillons étudiés ici ont pour structure celle présentée sur le schéma de la figure 4.40 et sur le tableau 4.7.

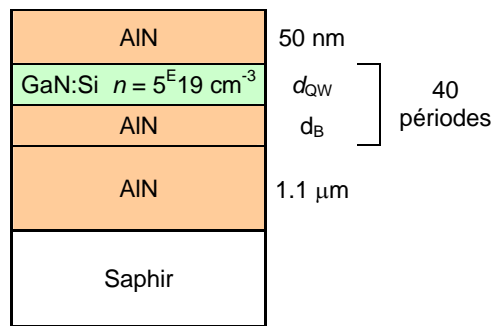


Figure 4.40 : Description schématisée de la structure des échantillons pour l'étude de l'effet de l'épaisseur de barrière.

Echantillons	Epaisseur de la barrière	Epaisseur des puits quantique
E1184	15 nm	1.5 nm
E1185	3.75 nm	1.5 nm
E1186	7 nm	1.5 nm
E1192	1.5 nm	1.5 nm
E1193	15 nm	1.5 nm
E1206	1.5 nm	1.5 nm
E1207	15 nm	1.5 nm
E1208	15 nm	1.5 nm
E1209	0.75 nm	1.5 nm
E1210	7 nm	1.5 nm
E1211	3 nm	1.5 nm
E1265	1.5 nm	1.5 nm
E1266	5 nm	1.5 nm
E1268	1.5 nm	1.5 nm
E1269	5 nm	1.5 nm
E1270	15 nm	1.5 nm
E1271	5 nm	1.5 nm

Tableau 4.7 : Caractéristiques des structures à différentes épaisseurs de barrières étudiées décrites sur la figure 4.28.

La caractérisation structurale par diffraction haute résolution des rayons X (HRXRD) confirme la bonne qualité des échantillons. La figure 4.41 présente les balayages $2\theta-\omega$ de la réflexion (0002) des rayons x. Tous les échantillons présentés possèdent plusieurs pics satellites relatifs au superréseau. Le nombre de ces satellites est particulièrement remarquable sur l'échantillon présentant les barrières les plus épaisses. Du fait de la grande période du superréseau, les pics sont très rapprochés et on arrive à observer le satellite SR-10.

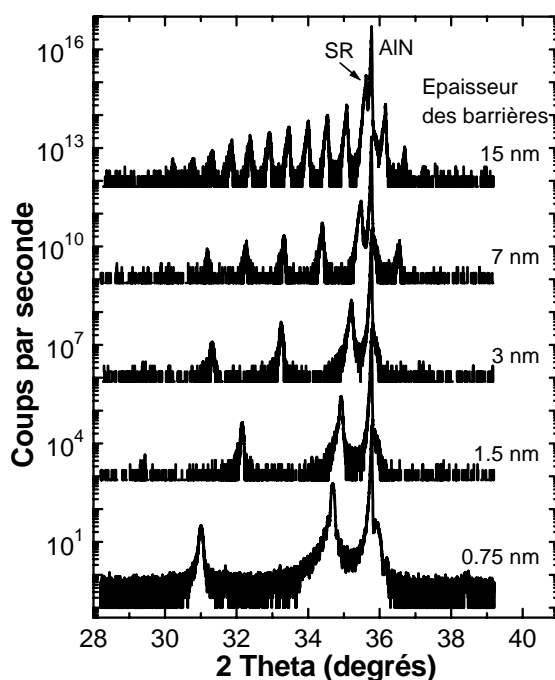


Figure 4.41 : Balayages $2\theta-\omega$ de la réflexion (0002) d'échantillons à différentes épaisseurs de barrières d'AlN (E1206, E1208, E1209, E1210 et E1211).

Une étude de la photoluminescence à basse température (10 K) a été réalisée sur ces échantillons. La figure 4.42 montre les résultats de trois échantillons dont les épaisseurs des barrières de GaN vont de 1.5 nm à 15 nm.

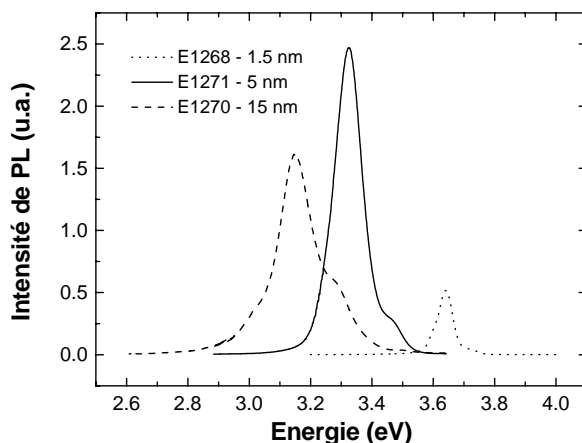


Figure 4.42 : Photoluminescence à basse température (10K) d'échantillons à différentes épaisseurs de barrières d'AlN.

On observe le décalage vers de plus basses énergies avec l'augmentation de l'épaisseur de barrières. On passe ainsi d'une valeur d'absorption de 3.65 eV pour des barrières et des puits de 1.5 nm (6 MC) à 3.1 eV pour des barrières de 15 nm et toujours des puits de 1.5 nm. Ceci est lié aux modifications de champ électrique interne avec l'épaisseur de barrières (voir formule 4.1). On constate, de plus, une amélioration de l'intensité de PL pour l'échantillon à barrière de 5 nm, amélioration qui n'atteint toutefois pas des proportions suffisamment importantes pour révéler une réelle amélioration pour ces structures.

La réponse photovoltaïque de ces structures est représentée sur la figure 4.43. L'échelle du photovoltage est logarithmique. On constate une augmentation de la réponse avec l'augmentation de l'épaisseur de barrière.

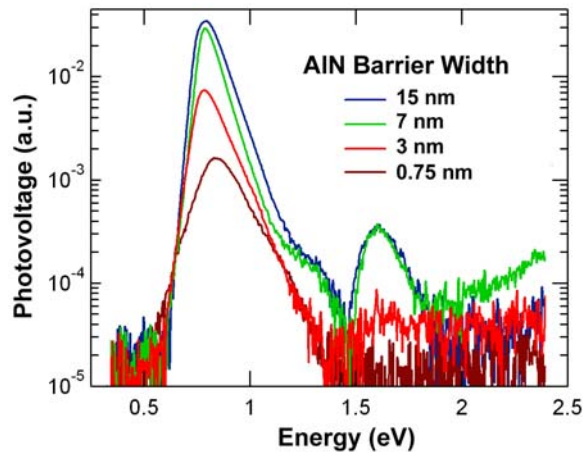


Figure 4.43: Réponse photovoltaïque des QWIPs fabriqués avec des structures GaN/AlN avec des puits de 1.5 nm et différentes épaisseurs de barrières. Ces mesures ont été effectuées à 200 K.

Effet de la concentration d'Al dans les barrières :

Le remplacement des barrières d'AlN par des couches d'AlGaN est intéressant dans des structures QWIP afin de faciliter le transfert des électrons excités vers le continuum, et donc d'améliorer la réponse. L'étude présentée ici s'intéresse donc à l'effet de la concentration d'Al dans les barrières sur l'absorption ISB des superréseaux AlGaN/GaN. Les structures étudiées, présentées sur la figure 4.44, consiste en des superréseaux de 40 périodes de puits de GaN de 5 ML entre des barrières d'AlGaN de 7.5 nm. Le tout était fabriqué sur des pseudo-substrats d'AlN sur saphir sur lesquels a été déposée une fine couche tampon de GaN. Les concentrations d'Al dans les barrières des différents échantillons sont résumées dans le tableau 4.8.

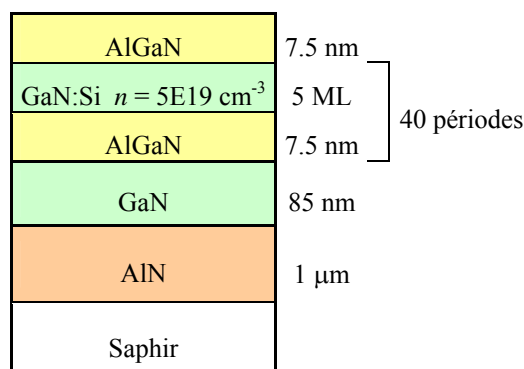


Figure 4.44 : Description schématique des structures QWIP AlGaN/GaN.

Echantillon	Epaisseur des PQ GaN	Niveau du dopage dans les PQs	Fraction d'Al dans les barrières	Epaisseur des barrières	Nombre de périodes
E1089	1.25 nm	5E19 cm ⁻³	60%	7.5 nm	40
E1103	1.25 nm	5E19 cm ⁻³	80%	7.5 nm	40
E1104	1.25 nm	5E19 cm ⁻³	100%	7.5 nm	40

Tableau 4.8 : Description des échantillons de la série de QWIP pour l'étude de l'effet de la concentration d'Al dans les barrières.

Les résultats des mesures d'absorption intersousbandes sont présentés sur la figure 4.45. Il en résulte un clair déplacement vers le rouge du pic d'absorption avec la concentration d'Al ainsi qu'un important élargissement, potentiellement dû à des fluctuations de concentration et d'épaisseur dans la barrière ternaire.

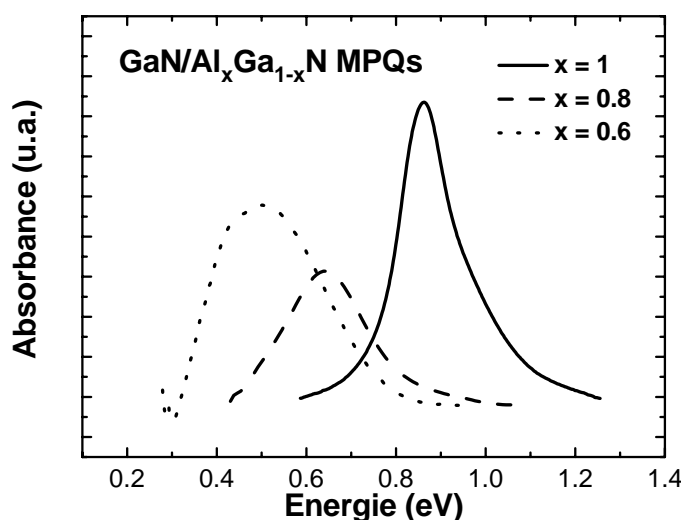


Figure 4.45 : Absorbance à température ambiante des structures QWIP AlGaN/GaN.

4.5. Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai présenté la synthèse de structures à multicouches de puits quantiques GaN/AlN dopées Si principalement sur des substrats d'AlN-sur-saphir. Encadré par les objectifs du projet, la plupart de ces structures montrent des pics d'absorption ISB polarisée p à des longueurs d'onde de la gamme des télécommunications à température ambiante. J'ai analysé l'effet de divers paramètres de croissance, ceci me permettant d'optimiser les conditions de croissance. Les retours effectués au sein du consortium sur ces résultats ont aussi permis d'ajuster le dessin des structures afin d'améliorer les caractéristiques structurales et optiques des échantillons.

Ainsi, j'ai justifié le choix de réaliser la plupart des échantillons avec un minimum d'arrêts de croissance en utilisant le Ga comme surfactant, l'optimisation de la température du substrat et l'utilisation de substrats d'AlN-sur-saphir. L'analyse des caractérisations de

ces échantillons nous a permis d'évaluer le champ électrique interne à des structures réalisées à environ 10 MV/cm, ainsi que l'*offset* de bande de conduction entre le GaN et l'AlN à 1.75 eV. L'origine de la structuration des spectres de PL et d'absorption ISB est donc due à des fluctuations d'épaisseur des puits d'un nombre entier de monocouches. Enfin, on a montré que l'intensité de la réponse photovoltaïque augmente avec le nombre de périodes du superréseau et l'épaisseur des barrières. Des résultats préliminaires montrent une dégradation de la performance optique du superréseau avec la réduction de la fraction molaire d'Al dans les barrières.

Bibliographie

- [Ade03] C. Adelman, J. Brault, G. Mula, B. Daudin, L. Lymperakis, and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **67**, 165419 (2003)
- [Ade03] C. Adelman, E. Sarigiannidou, D. Jalabert, Y. Hori, J.-L. Rouvière, B. Daudin, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, T. Shibata, et M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4154 (2003)
- [Ban88] K. Bandara, D. Coon, O. Byungsung, Y. F. Lin, and M. H. Francombe, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1931 (1988)
- [Bau05] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, H. Lu, X. Chen, W. J. Schaff, L. F. Eastman, S. Golka, W. Schrenk, et G. Strasser, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 191102 (2005)
- [Bau06] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Leconte, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, et E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101121 (2006)
- [Bel04] E. Bellet-Amalric, C. Adelman, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, G. Feuillet, E. Monroy, and B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **95**, 1127 (2004)
- [Cre00] A. Cremades, L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, and F. Scholz, *Phys. Rev. B* **61**, 2812 (2000)
- [Fri05] I. Friel, C. Thomidis, and T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **97**, 123515 (2005)
- [Gma00] C. Gmachl, H. M. Ng, S. N. G. Chu, and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3722 (2000)
- [Gma01] C. Gmachl, H. M. Ng, and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1590 (2001)
- [Gog04] N. Gogneau, G. Jalabert, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouvière, T. Shibata, M. Tanaka, J.-M. Gérard, and B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **96**, 1104 (2004)
- [Gui06] Publi EMRS Nice
- [He02] J. D. He, C. Gmachl, H. M. Ng, and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1803 (2002)
- [Hel03] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lussou, F. H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, and D. Jalabert, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5196 (2003)
- [Her04] M. Hermann, E. Monroy, A. Helman, B. Baur, M. Albrecht, B. Daudin, O. Ambacher, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 2210 (2004)
- [Hof03] D. Hofstetter, S.-S. Schad, H. Wu, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 572 (2003)
- [Hof06] D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, M. Graf, M. Maier, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 121112 (2006)
- [Ind05] D. Indjin, Z. Ikonic, V. D. Jovanovic, N. Vukmirovic, P. Harrison, and R. W. Kelsall, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S237 (2005)
- [Iiz00] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, T. Asano, S. Noda, and O. Wada, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 648 (2000)
- [Iiz02] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1803 (2002)
- [Ish05] A. Ishida, K. Matsue, Y. Inoue, H. Fujiyasu, H. J. Ko, A. Setiawan, J. J. Kim, H. Makino, and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **44**, 5918 (2005)
- [Kik02] A. Kikuchi, R. Bannai, K. Kishino, C.-M. Lee, et J.-I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1729 (2002).
- [Kis02] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, et T. Tachibana, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1234 (2002).

- [Mon04] E. Monroy, T. Andreev, P. Holliger, E. Bellet-Amalric, T. Shibata, M. Tanaka, B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2554 (2004)
- [Mon06] E. Monroy, F. Guillot, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, J.-M. Gérard, Le Si Dang, M. Tchernycheva, and F. H. Julien, *J. Appl. Phys.* **99**, 093513 (2006)
- [Mun00] A. Munkholm, C. Thompson, M. V. Ramana Murty, J. A. Eastman, O. Auciello, G. B. Stephenson, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1626 (2000)
- [Nak02] T. Nakamura, S. Mochizuki, S. Terao, T. Sano, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **237–239**, 1129 (2002)
- [Nev06] L. Nevou, F. H. Julien, R. Colombelli, F. Guillot, and E. Monroy, *Electron. Lett.* **42**, 1308 (2006)
- [Nev07] L. Nevou, N. Kheirodin, M. Tchernycheva, L. Meignien, P. Crozat, A. Lupu, E. Warde, F.H. Julien, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, and M. Albrecht, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223511 (2007)
- [Nev07b] L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, F. Guillot, and E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 121106 (2007)
- [Nic05] S. Nicolay, J. F. Carlin, E. Feltin, R. Butte, M. Mosca, N. Grandjean, M. Ilegems, M. Tchernycheva, L. Nevou, and F. H. Julien, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 111106 (2005)
- [Nic07] S. Nicolay, E. Feltin, J.-F. Carlin, N. Grandjean, L. Nevou, F. H. Julien, M. Schmidbauer, T. Remmele, and M. Albrecht, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061927 (2007)
- [Rom00] L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager III, W. Götz, and R. S. Kern, *J. Appl. Phys.* **87**, 7745 (2000)
- [Ros02] A. L. Rosa, J. Neugebauer, J. E. Northrup, C.-D. Lee, and R. M. Feenstra, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2008 (2002)
- [Sar06] E. Sarigiannidou, E. Monroy, N. Gogneau, G. Radtke, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, B. Daudin, J. L. Rouvière, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 912 (2006)
- [She98] X.-Q. Shen, S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2008 (1998)
- [Sta99] C. Stampfl and C. G. Van der Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).
- [Sun05] G. Sun and R. A. Soref, *Microelectron. J* **36**, 450 (2005)
- [Suz97] N. Suzuki, et N. Iizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1006 (1997).
- [Suz99] N. Suzuki and N. Iizuka, *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.* **38**, L363 (1999)
- [Suz03] N. Suzuki, N. Iizuka, et K. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 132 (2003).
- [Tan00] S. Tanaka, M. Takeuchi, and Y. Aoyagi, *Jpn. J. App. Phys., Part 2* **39**, L831 (2000)
- [Tch06] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, and M. Albrecht, *Phys. Rev. B* **73**, 125347 (2006)
- [Tch06b] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, and M. Albrecht, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153113 (2006)
- [Vuk05] N. Vukmirovic, V. D. Jovanovic, D. Indjin, Z. Ikonc, P. Harrison, and V. Milanovic, *J. Appl. Phys.* **97**, 103106 (2005)
- [Vur01] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001)
- [Vur03] I. Vurgaftman, et J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003)
- [Wid98] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos, and J. L. Rouvière, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2642 (1998)

Chapitre 5

Etude de structures à boîtes quantiques GaN/AlN pour l'intrabande

Résumé : Ce chapitre développe la croissance et la caractérisation de structure à superréseaux à base de boîtes GaN/AlN afin d'ajuster leur absorption intrabande dans la gamme 1.3 - 1.55 μm , correspondant aux longueurs d'onde des télécommunications. La taille des boîtes peut être ajustée en modifiant la quantité de GaN dans les boîtes, la température de croissance, ou les durées d'interruption de croissance (mûrissement d'Ostwald). Grâce à ces ajustements de conditions de croissance, des boîtes d'une hauteur (diamètre) dans la gamme 1 - 1.5 nm (10 – 40 nm), et d'une densité entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-2} peuvent être synthétisées sur des pseudo-substrats d'AlN. Tous les échantillons présentent une forte absorption de la lumière polarisée p à température ambiante. L'élargissement du pic d'absorption reste en dessous de 150 meV (minimum 80 meV). Les positions des pics de PL et d'absorption intrabande sont en accord avec les caractérisations structurales, ainsi qu'avec leur évolution en fonction des conditions de croissance. Un ajustement de l'absorption intrabande de 0.740 eV (1.68 μm) à 0.896 eV (1.38 μm) a donc été démontré. Enfin, la possibilité de croissance de telles structures sur des couches tampons conductrices d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.35$ et 0.60) est prouvée et ceci sans modification significative des propriétés intrabandes.

5.1. Introduction

Parallèlement aux études sur les photodétecteurs à puits quantiques (voir chapitre précédent), une autre approche des composants inter-sous-bandes a été abordée. Celle-ci est basée sur les transitions optiques entre états de la bande conduction de superréseaux de boîtes quantiques (BQ) [Ber97, Phi98]. Actuellement, les boîtes quantiques (BQs) auto-assemblées sont réalisées en utilisant le mode de croissance Stranski-Krastanow d'hétérostructures contraintes, et plusieurs groupes ont présenté des photodétecteurs infrarouges à base de BQs (*quantum dot infrared photodetector* – QDIP) In(Ga)As/(Al)GaAs et InAs/AlInAs-on-InP [Pan98, Che01, Phi99, Lee99, Kim00, Chu01, Chu02, Xu98, Zhu98, Fin01, Fin00]. Les QDIPs sont supposés dépasser les performances des photodétecteurs infrarouges à puits quantiques (*quantum well infrared photodetectors* – QWIPs) grâce à plusieurs de leurs propriétés [Ryz96, Liu03]. Du fait des règles de sélection des transitions inter-sous-bandes, les QWIPs ne permettent pas la détection de la lumière à incidence normale. Pour cela, il est nécessaire de fabriquer des structures additionnelles telles que des réseaux ou des guides d'onde à facettes afin de dévier la

lumière et obtenir des composantes TM détectables. Les QDIPs, grâce au confinement tri dimensionnel, devraient rendre possible la détection de lumière en incidence normale [Pan98, Che01, Chu01]. En plus, les calculs de Ryzhii [Ryz96] ainsi que ceux de Liu [Liu03] montrent que les composants à base de boîtes sont théoriquement plus stables en température et que la réduction du courant d'obscurité peut aller jusqu'à un facteur de 3 à 7, celui résultant en une diminution du niveau de bruit.

Concernant le cas des matériaux nitrures d'élément III, les boîtes quantiques auto-assemblées ont été intensivement étudiées pendant la dernière décade [Dau97, Dam99, Miy02]. Elles sont, en effet, un système intéressant pour des travaux fondamentaux sur les structures quantiques confinées, ainsi que pour le développement de composants optoélectroniques basés sur les transitions intrabandes des BQs. Les îlots de GaN peuvent se former sur des surfaces grâce au mode de croissance Stranski–Krastanow (SK). Le désaccord de maille de 2.4% entre le GaN et l'AlN est suffisamment grand pour permettre la formation, sous l'effet de la contrainte, d'îlots à trois dimensions et ce, une fois que l'épaisseur critique est atteinte. Les boîtes quantiques nitrures ont pour forme une pyramide tronquée à base hexagonale (cf. figure 5.1). Avec de telles considérations, Andreev et al. ont calculé la structure électronique des BQs GaN/AlN en utilisant le modèle $k \times p$ et en prenant en compte la contrainte dans les boîtes et le champ électrique interne [And00, And01, And03]. Ces calculs ont été complétés par ceux de Ranjan et al. [Ran03] en se servant de la méthode des liaisons fortes et d'un traitement auto-cohérent afin de tenir compte de l'écrantage des porteurs du champ électrique.

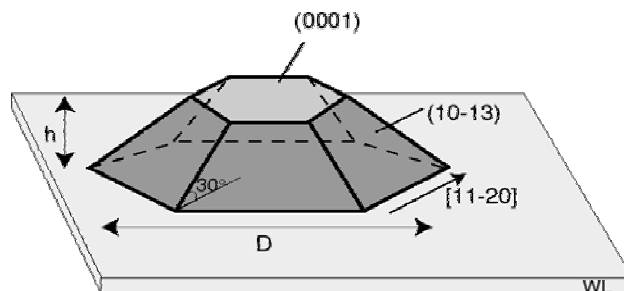


Figure 5.1 : Représentation schématique d'une boîte quantique GaN/AlN (h hauteur, D diamètre, WL *wetting layer* ou couche de mouillage).

Si on associe aux états électroniques et leur fonction d'onde, les notations correspondant aux orbitales atomiques, les états intéressants pour cette étude sont les états s (état fondamental), p_x , p_y (états excités dans le plan) et p_z (état excité selon l'axe c) représentés sur la figure 5.2. Les travaux d'Andreev et al. abordent notamment les énergies des transitions intrabandes de petites boîtes d'une hauteur minimale de 1.8 nm et de diamètre de 8 nm. Les boîtes prises en compte dans ces études sont de forme conique tronquée (base circulaire). Ils montrent ainsi que les transitions possibles de type s - p_x , s - p_y et s - p_z sont polarisées respectivement dans le plan x - y (polarisation s) et dans le plan z (axe de croissance – polarisation p). L'énergie des transitions intrabandes des transitions s - p_x et s - p_y est de l'ordre de 0.2 eV et celle de la transition s - p_z de 0.6 eV (avec un champ électrique calculé à partir des valeurs de polarisation obtenues par Bernadini et al. [Bern97]).

D'un point de vue expérimental précédemment à nos résultats, l'absorption infrarouge photo-induite à 1.27 - 2.4 μm (0.5 - 0.97 eV) a été observée dans des BQs non dopées GaN/AlN [Mou03].

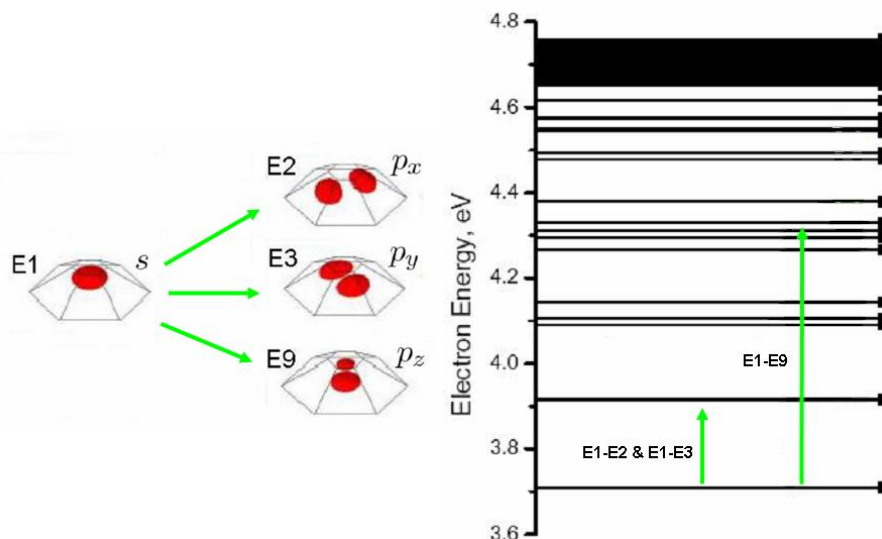


Figure 5.2 : Différents états dans les boîtes nitrures ainsi que les transitions étudiées [And03].

L'usage effectif des BQs dans des composants actifs nécessite le contrôle de la taille des boîtes, leur uniformité et leur composition. En particulier, afin d'ajuster la longueur d'onde d'absorption dans la gamme des télécommunications (1.3-1.55 μm), la hauteur des boîtes de GaN doit être réduite à environ 1 nm, i.e. ~ 4 monocouches (MC). De plus, les fluctuations de taille des boîtes doivent être réduites car elles provoquent un élargissement inhomogène de l'absorption intrabande de l'ensemble de boîtes. Enfin, un photodétecteur efficace nécessite un dopage de type n afin de peupler le niveau fondamental des BQs.

Ce chapitre s'intéresse à la croissance et aux propriétés de superréseaux de boîtes GaN/AlN dopées Si pour des applications dans la gamme spectrale des télécoms [Gui06, Tch05]. J'étudie la possibilité à ajuster les propriétés des BQs via des changements de conditions de croissance, tels que la quantité totale de GaN déposée, la température de croissance, et la durée de l'interruption de croissance après le dépôt de GaN. L'effet de l'utilisation d'une couche tampon conductrice AlGaIn avant le dépôt du superréseau de boîtes de GaN/AlN est aussi discuté.

5.2. Paramètres de croissance

Les échantillons étudiés dans ce chapitre consistent en 20 périodes de couches de BQs de GaN séparées par des barrières de 3 nm, élaborés par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (*plasma-assisted molecular-beam epitaxy* – PAMBE). La figure 5.3 montre une description schématique des échantillons. Les substrats sont composés d'une couche de 1 μm d'AlN déposée sur saphir par épitaxie d'organométalliques en phase

vapeur¹. Une couche tampon de 500 nm d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=1, 0.6$ et 0.5) a été déposée avant la croissance du superréseau de BQ GaN/AlN. Un plan de boîtes additionnel a été ajouté à la surface afin de permettre la caractérisation de l'allure et de la densité des boîtes par microscopie à force atomique (*atomic force microscopy* – AFM).

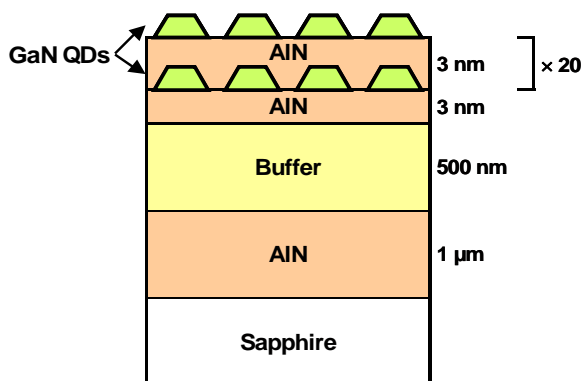


Figure 5.3 : Structure des échantillons à boîtes quantiques

La vitesse de croissance des couches bidimensionnelles est fixée à 0.28 MC/s dans des conditions riches en métal. La croissance de boîtes quantiques auto-assemblées est réalisée par dépôt de GaN sur une surface d'AlN dans des conditions riche azote, à une vitesse de croissance limité par le Ga à 0.25 MC/s. Sous ces conditions, la croissance commence en deux dimensions jusqu'au dépôt d'une couche de mouillage de 2 MC. A cause de la différence de paramètres de maille entre l'AlN et le GaN, la déposition de matière supplémentaire provoque la formation d'îlots à trois dimensions (mode de croissance Stranski-Krastanow) [Dau97]. La formation de BQ est surveillée par diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (*Reflection High Energy Electron Diffraction* – RHEED), laquelle montre une augmentation rapide du paramètre a de la maille et de l'intensité RHEED, avec l'apparition d'une figure de RHEED pointillée. La synthèse de chaque plan de BQ de GaN est suivie d'une interruption de croissance sous vide, pendant laquelle des réflexions supplémentaires correspondant aux facettes des BQ deviennent visible sur l'écran RHEED (voir figure 5.4).

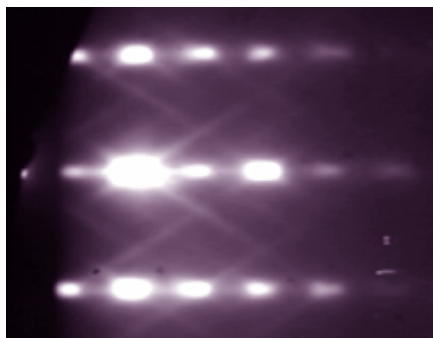


Figure 5.4 : Image RHEED classique d'un plan de boîtes de GaN sur AlN réalisées selon l'axe c . Celui-ci apparaît pointé et des réflexions additionnelles correspondant aux facettes des BQ sont observables.

¹ Les substrats d'AlN sont fournis par NGK. L'étude de leurs propriétés peut être trouvée dans le chapitre 3.

Les boîtes nitrures sont des pyramides hexagonales tronquées avec des facettes {1-103} [Cha04] (voir figure 5.1), aucune interdiffusion Ga-Al n'est observée [Sar05]. Les BQs sont dopées type n par incorporation d'un flux de silicium pendant le dépôt de GaN. Le niveau du dopage est calibré par des mesures de Hall sur des couches d'épaisseurs micrométriques de GaN. Les paramètres de croissance des échantillons utilisés dans cette étude sont résumés dans le tableau 5.1.

Echantillon	Tampon	Dopage [cm^{-3}]	Durée de l'IC [s]	T_s [$^{\circ}\text{C}$]	Quantité de GaN [ML]
E645	AlN	1×10^{17}	15	715	4
E646	AlN	1×10^{19}	15	715	4
E644	AlN	1×10^{20}	15	715	4
E649	AlN	1×10^{20}	0	715	4
E647	AlN	1×10^{20}	60	715	4
E648	AlN	1×10^{20}	120	715	4
E745	AlN	1×10^{20}	0	720	2.5
E702	AlN	1×10^{20}	15	720	5
E700	AlN	1×10^{20}	15	720	4
E701	AlN	1×10^{20}	15	720	2.7
E698	AlN	1×10^{20}	15	735	4
E697	AlN	1×10^{20}	15	750	4
E653	AlGaN 35%	1×10^{20}	0	715	4
E651	AlGaN 35%	1×10^{20}	60	715	4
E652	AlGaN 35%	1×10^{20}	120	715	4
E730	AlGaN 60%	1×10^{20}	15	720	4
E731	AlGaN 60%	1×10^{20}	60	720	4
E732	AlGaN 60%	1×10^{20}	120	720	4

Tableau 5.1 : Paramètres de croissance des échantillons : couche tampon, niveau de dopage, durée de l'interruption de croissance (IC), température du substrat, et quantité de GaN.

5.3. Caractérisation structurale

La figure 5.5 présente une image AFM typique d'un plan de BQ déposée sur la surface d'un empilement de 20 périodes de boîtes GaN/AlN (4 MC / 3 nm) dopé Si (échantillon E644 tableau 5.1). La densité de BQ est très élevée, de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} , et la moyenne de la hauteur des boîtes est d'environ 1.3 nm. L'AFM est un bon outil pour conclure sur la morphologie des boîtes dans ce type de système car si un recouvrement d'AlN modifie l'état de contrainte dans les boîtes, il ne modifie pas leur apparence [Cha04]. Uniquement quand la croissance est réalisée à haute température ($>730^{\circ}\text{C}$), la recroissance d'AlN provoque une réduction isotropique de la taille des boîtes [Gog04]. Dans les échantillons étudiés, la densité varie entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-2} , la hauteur reste dans la fourchette 0.9 - 1.5 nm et le diamètre entre 10 et 40 nm. Pour chaque échantillon, la densité a été calculée en

faisant une moyenne des densités évaluées sur des zones de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ sur l'échantillon. La hauteur et le diamètre ont été obtenus en moyennant environ 100 boîtes pour chaque échantillon.

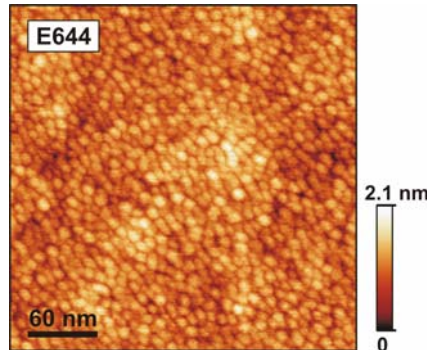


Figure 5.5 : Image AFM des boîtes quantiques à la surface de l'échantillon E644 [Gui05].

La grande barre d'erreur sur la hauteur des boîtes correspond à un effet de la courbure de la pointe AFM sur les mesures. En effet, l'apex de la pointe à un rayon de courbure d'environ 5 nm, ceci signifie que la pointe interagit avec les éléments à étudier non seulement avec son extrémité mais aussi avec ses côtés. Lorsque les boîtes sont peu denses (partie gauche de la figure 5.6), la pointe AFM va être en mesure d'atteindre la couche de mouillage des boîtes, ainsi que le sommet de celle-ci. De fait, la hauteur mesurée lors de la réalisation d'une statistique AFM est correcte. Par contre, son diamètre doit être corrigé car l'extrémité de la pointe ne peut pas entrer en contact avec le bord des boîtes. Ici, les densités de boîtes sont très élevées, à la limite de la coalescence (voir figure 5.5). Les corrections sur les statistiques effectuées sont moins à faire au niveau du diamètre que de la hauteur des boîtes. En effet, en supposant que les boîtes sont de hauteur relativement uniforme et que les boîtes sont en contact les unes avec les autres, comme on peut le voir sur la partie droite de la figure 5.6, l'extrémité de la pointe voit le bord de la boîte mais pas la couche de mouillage ainsi, l'erreur sur le diamètre est quasi nulle alors que celle sur la hauteur, en considérant des formes géométriques simples, se calcule de la façon suivante :

$$h = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{2h_m(R - h_m)} \quad (5-1)$$

où $h_m = h - \text{erreur}$ est la hauteur mesurée et $R \sim 5 \text{ nm}$ est le rayon de la pointe.

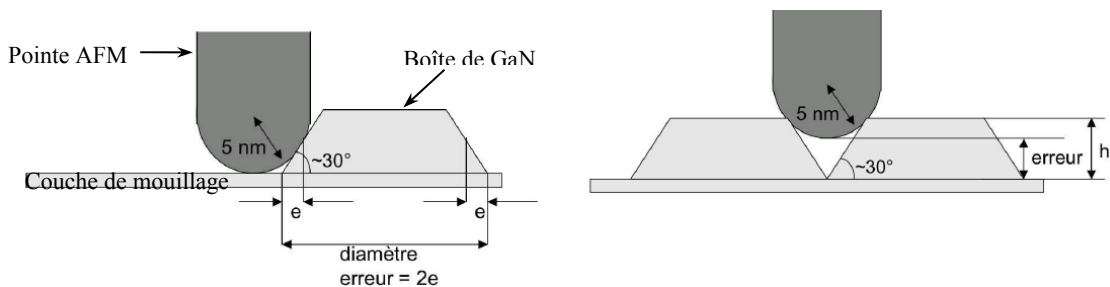


Figure 5.6 : Schéma explicatif sur l'erreur de mesure sur la hauteur ou le diamètre des boîtes suivant différents cas : (a) boîtes peu denses et (b) boîtes à la limite de la coalescence.

L'AFM permet de confirmer l'homogénéité des BQs dans le plan (voir figure 5.5). Cependant, la fabrication de photodétecteurs à largeur de bande étroite ne dépend pas seulement de l'homogénéité dans le plan des BQs mais aussi des fluctuations plan à plan des boîtes de l'empilement. Deux paramètres importants peuvent entraîner des fluctuations verticales de la morphologie des boîtes, ce sont les fluctuations de contrainte dans le plan induites par les BQs et qui donnent lieu à l'alignement vertical des BQs [Gog04b], et la relaxation de la contrainte verticalement le long de la structure par introduction de dislocations.

L'alignement vertical des boîtes a été par le passé rapporté dans des empilements de BQs GaN/AlN avec des barrières de 8 à 10 nm [Wid98, Cha04, Gog04, Sar05]. Cela est attribué à une contrainte locale induite dans la matrice d'AlN par la présence de boîtes [Sar05], en accord avec le modèle de Tersoff et al. [Ter96]. Les études de la corrélation verticale d'empilement de BQs GaN/AlN révèlent que la taille des îlots change quand le nombre de périodes augmente (diminution de la hauteur, augmentation du diamètre, réduction de la densité), ce qui résulte en un décalage vers le rouge de la luminescence [Gog04, Hos04]. Afin de conclure sur l'alignement vertical des boîtes, les échantillons ont été analysés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (*high-resolution transmission electron microscopy* – HRTEM), comme montré sur la figure 5.7. Les images HRTEM confirment la taille des boîtes mesurée par AFM, et aucune corrélation verticale n'est observée. Cette absence d'alignement peut être expliquée par la petite taille des boîtes (hauteur $h \sim 1$ nm et diamètre $d \sim 10$ nm que l'on doit comparer à $h \sim 4$ nm et $d \sim 30$ nm dans les références [Sar05] et Gog04)), et par la densité élevée des boîtes, qui empêche l'apparition de différents domaines de contrainte dans les barrières d'AlN.

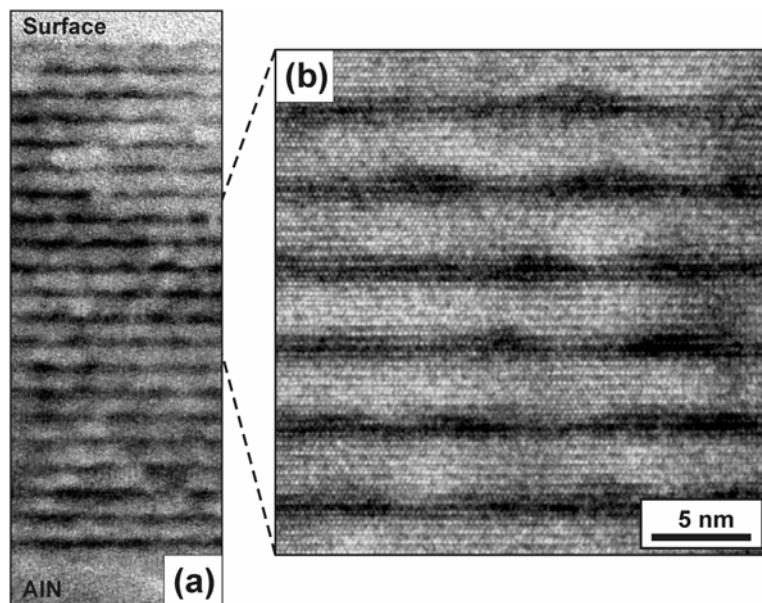


Figure 5.7 : (a) Image TEM en champ clair conventionnelle d'un empilement de boîtes GaN/AlN dopée Si. Aucun alignement vertical des boîtes ne peut être observé. (b) Image TEM haute résolution suivant l'axe [2-110] [Gui06].

D'un autre côté, une relaxation graduelle de la structure peut arriver dans des échantillons dont la densité de BQs est très élevée. La coalescence des boîtes doit amener à la génération de dislocations dans la couche de mouillage de GaN quand l'épaisseur excède la valeur critique (~ 2 MC [Gog03]). Sur les images HRTEM, la taille des boîtes apparaît homogène le long des 20 périodes de la structure, ce qui suggère une relaxation négligeable. Une analyse plus fine de l'état de contrainte des BQs a été réalisée par diffraction haute résolution des rayons X (HRXRD). La figure 5.8 présente le balayage $\theta-2\theta$ de la réflexion (0002) de l'échantillon E644. L'épaisseur d'une période du superréseau est confirmée par mesure de l'angle inter-satellite du diffractogramme. La simulation sur-imprimée sur la mesure expérimentale a été obtenue en utilisant le logiciel X'Pert Epitaxy 40 de Philips Analytical, en supposant que la structure est complètement contrainte sur le tampon d'AlN. Cela correspond clairement aux mesures expérimentales, ce qui indique que l'empilement de boîtes est contraint sur le substrat d'AlN et cela, bien sûr, dans l'intervalle de précision de la mesure. Ce résultat est confirmé par l'alignement de la réflexion d'AlN et de la réflexion du superréseau de boîtes sur la cartographie réciproque autour de la réflexion (10-15) (voir figure 5.9).

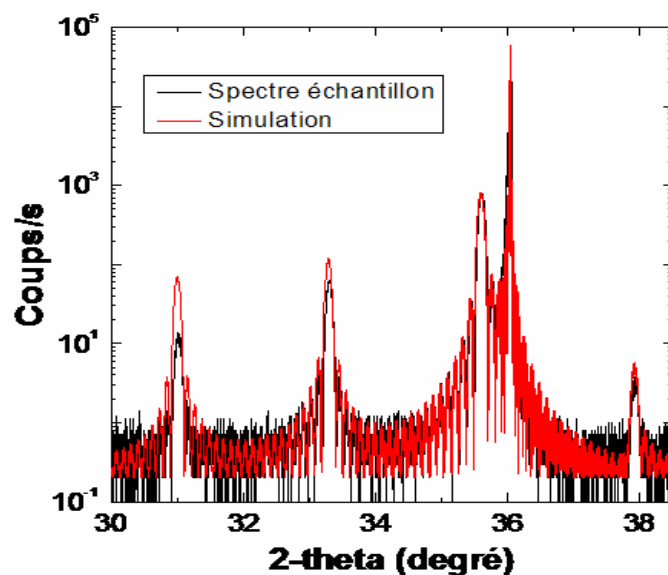


Figure 5.8 : Balayage $\theta-2\theta$ de diffraction haute résolution des rayons X d'un des échantillons de boîtes et sa simulation [Gui06].

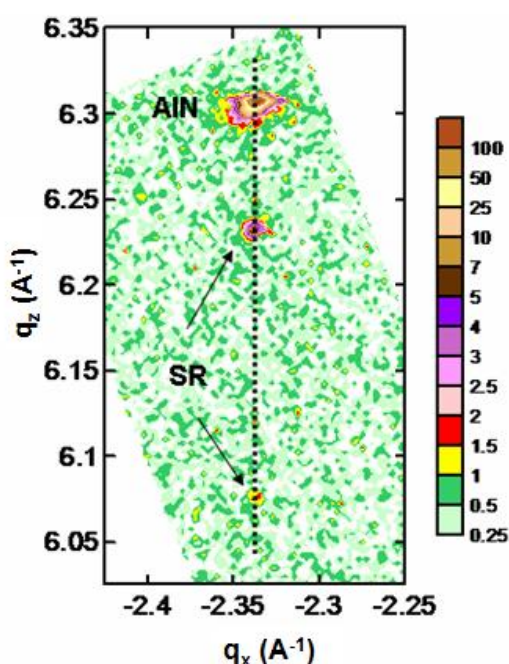


Figure 5.9 : Cartographie réciproque autour de la réflexion (10-15) d'un des échantillons étudiés.

5.4. Caractérisation optique

Des mesures de photoluminescence (PL) ont été réalisées à l'aide de la ligne 244 nm d'un laser Ar continu à fréquence doublée. Le spectre de PL à température ambiante de ces échantillons présente un pic entre 3.63 et 4.17 eV. Selon les calculs théoriques sur le confinement quantiques dans les boîtes et en prenant en compte le champ électrique des nitrures, cette énergie de PL correspond à une hauteur de boîtes de 4 à 5 MC [And01, Ran03], ceci étant en accord avec les mesures AFM effectuées. La largeur à mi-hauteur de la PL reste en dessous des 300 meV à température ambiante, très fin pour un empilement de boîtes [Gog04b, Hos04, Kal04], ce qui confirme l'homogénéité des boîtes. Une analyse plus détaillée de la PL en fonction des diverses conditions de croissance sera présentée par la suite.

Une signature du confinement tridimensionnel des porteurs dans une structure à BQ est la stabilité thermique de la PL [Lub95, Ade00]. La figure 5.10 compare le comportement en température de la PL de deux empilements : l'un composé de 20 périodes de BQ GaN/AlN (4 MC / 3 nm) dopée Si (échantillon E700 dans le tableau 5.1), l'autre de 20 périodes de puits GaN/AlN (4 MC / 3 nm) dopée Si. On observe une diminution de l'intensité de PL en fonction de la température d'un facteur 2 pour l'échantillon à boîtes entre 10K et la température ambiante, dans le même temps, sur la même gamme de température, la luminescence des puits chute de plus de 2 ordres de grandeur. La persistance de cette luminescence est une signature du confinement tridimensionnel des porteurs dans les superréseaux de boîtes GaN/AlN.

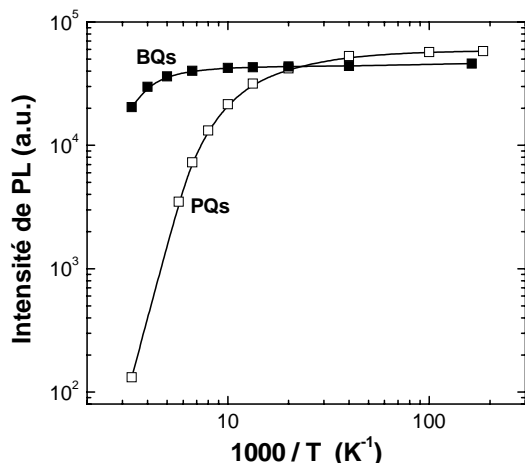


Figure 5.10 : Comportement en température de la photoluminescence d'un empilement de 20 périodes de boîtes quantiques GaN/AlN (échantillon E700) et d'un échantillon multipuits GaN/AlN de 20 périodes dont les puits sont composés de la même quantité de GaN (4 MC) [Gui06].

L'homogénéité verticale des structures réalisées est évaluée par spectroscopie de cathodoluminescence (CL), la pénétration du flux d'électrons étant fonction de la tension d'accélération. La figure 5.11 représente la CL normalisée de l'échantillon E649 mesurée à température ambiante avec différentes tensions d'accélération. Le pic de CL reste stable lorsque l'on fait passer la tension de 2 kV à 15 kV, ceci indique une bonne reproductibilité verticale des couches de boîtes, en accord avec les résultats structuraux obtenus par HRTEM et par diffraction haute résolution des rayons X (*high resolution x-ray diffraction* - HRXRD). L'épaule à basse énergie qui apparaît à 15 kV correspond à la luminescence des défauts dans le tampon d'AlN [Sla02, Mon06a].

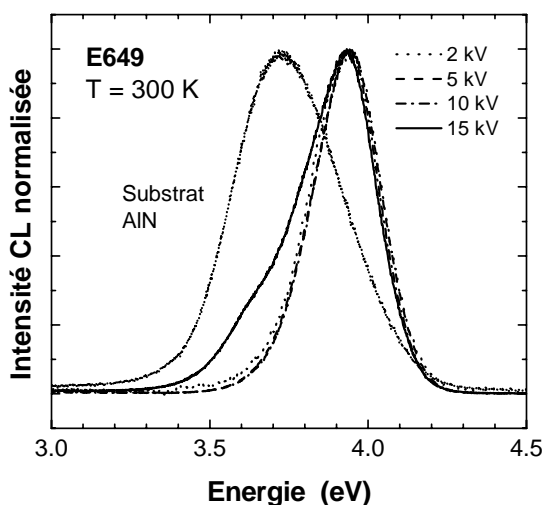


Figure 5.11 : Evolution des spectres de CL normalisés d'un échantillon étudié (E649) à température ambiante en fonction de différentes tensions d'accélération. Un spectre de CL du substrat d'AlN utilisé est ajouté pour comparaison [Gui06].

Pour les mesures d'absorption infrarouge, l'équipe du laboratoire OptoGaN de l'IEF a poli mécaniquement les échantillons afin de former un guide d'onde à 45° multi-passages permettant 4 à 5 réflexions totales internes. La transmission infrarouge pour une lumière polarisée p et s a été mesurée à température ambiante en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et un photodétecteur (DTGS (*deuterated triglycine sulfate*) ou InSb). Un spectre typique de transmission (échantillon E644) illustre la figure 5.12. La coupure à basse énergie à environ 0.3 eV est due à l'absorption par le substrat de saphir. Un pic d'absorption polarisé p apparaît à 0.81 eV alors que le spectre polarisé s ne montre, en prenant compte de la précision expérimentale, aucune absorption significative dans l'intervalle spectral étudié. La polarisation p de l'absorption implique que son origine est la transition avec un dipôle optique orienté perpendiculairement au plan (0001). En se basant sur des études plus anciennes [Mou03], l'absorption est attribuée à la transition de l'état initial s de la BQ à l'état excité p_z avec un nœud de la fonction enveloppe le long de l'axe de croissance. L'énergie de transition sur la figure 5.12 (échantillon E644 : hauteur des BQ 1.3 ± 0.6 nm) est proche de l'énergie mesurée pour de l'absorption ISB e_1-e_2 dans des multipuits GaN/AlN (5-6 MC / 3 nm) [Hel03]. Ceci confirme que l'énergie de la transition $s-p_z$ dans les BQs est principalement déterminée par le confinement vertical. L'absorption de l'état s vers un état excité dans le plan p_x ou p_y n'a pas été observée même dans les échantillons avec le plus petit diamètre de boîte (~ 10 nm). Selon des estimations théoriques, ces transitions doivent avoir un maximum à une énergie plus faible que la coupure du saphir (~ 0.3 eV) (Andreev et al. l'avait estimé à 0.2 eV pour des boîtes plus grosses [And01]). Le pic d'absorption par réflexion interne dans les échantillons de l'étude est dans l'intervalle 0.5-2%. La plus petite longueur d'onde de la transition $s-p_z$ est obtenue avec l'échantillon E701 et est égale à $1.38 \mu\text{m}$ (0.896 eV).

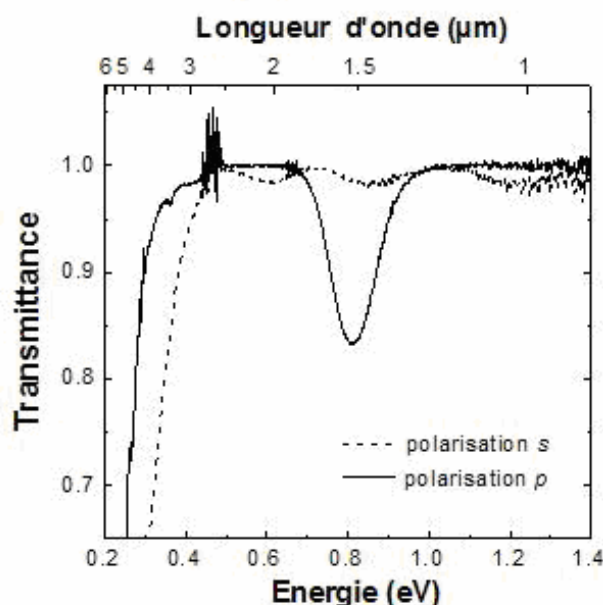


Figure 5.12 : Transmittance de l'échantillon E644 pour des lumières polarisées p et s . Les oscillations du spectre correspondant à la lumière polarisée s sont du à des interférences de type Fabry-Pérot dans le tampon et les couches actives [Gui06].

L'élargissement de l'absorption dans les superréseaux de BQs reste en dessous de 150 meV. L'élargissement minimal (70-85 meV) est obtenu sur les échantillons avec les plus petites boîtes (E701, E745). Ces valeurs sont comparables avec des largeurs à mi-hauteurs obtenues avec des structures à puits quantiques [Tch06]. Toutefois, l'absorption ISB présente une allure gaussienne indiquant un élargissement inhomogène. Au contraire, dans le cas de puits GaN/AlN, l'absorption peut être bien ajustée à l'aide de courbes lorentziennes [Tch06]. L'élargissement gaussien dans le cas des empilements de boîtes est relié aux fluctuations de taille. Le facteur principal affectant l'élargissement est la fluctuation de diamètre des boîtes, car des fluctuations de hauteur de boîtes aussi petites que 1 MC doivent amener un dédoublement du pic car le changement au niveau des énergies de la transition $s-p_z$ est de l'ordre de 50 meV [Tch06].

5.5. Effet de paramètres de croissance

La morphologie (taille, diamètre) et la densité des BQs, qui sont des éléments clés de l'énergie d'absorption ISB, peuvent être influencées par différents facteurs :

- la présence de dopants
- la quantité totale de GaN déposée
- la température de croissance
- les interruptions de croissance après le dépôt des BQs (effet de mûrissement)
- la quantité d'Al et l'état de contrainte du tampon.

Plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées afin d'évaluer l'influence de ces paramètres, comme ceci est résumé sur le tableau 5.1. Cette étude démontre la possibilité via différentes approches de modifier les transitions intrabandes dans la gamme de longueurs d'onde des télécommunications.

i) Effet du dopage Si

Un fort dopage de type n est nécessaire afin de peupler les premiers niveaux électroniques des boîtes et ainsi permettre une absorption intrabande efficace. Le silicium est une impureté de choix pour le dopage de type n du GaN, en étant un donneur pouvant être facilement incorporé en substitution du Ga. Toutefois, il a été rapporté que le Si pouvait avoir un effet négatif sur la morphologie de surface de films de GaN. De petites quantités de Si modifient le mode de croissance du GaN d'un mode bidimensionnel par avancée de marche vers une croissance tridimensionnelle, cela donnant lieu à la formation d'îlots, à la fois en épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques (*metalorganic vapour phase epitaxy* - MOVPE) [She98] et en PAMBE [Tan00]. Il a aussi été suggéré que le Si provoque des rugosités [Cre00], des cracks [Rom00], et qu'il pouvait ségréger à la surface [Mun00]. Cette dégradation des couches a été attribuée à la formation de précipités de Si_3N_4 quand les couches sont déposées en condition riche azote [Ros02]. Ici, pendant la croissance PAMBE sous conditions riche Ga, aucune perturbation de la cinétique du Ga

n'a été observée pendant le dépôt de GaN en présence de Si [Mon04], ou aucune variation de la morphologie des couches mesurées par AFM avec des concentrations de Si jusqu'à $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, en accord avec les rapports de Lee et al. [Lee01]. Toutefois, ce résultat ne peut être étendu à la formation des boîtes quantiques puisque le mode Stranski-Krastanow est réalisé sous condition riche azote.

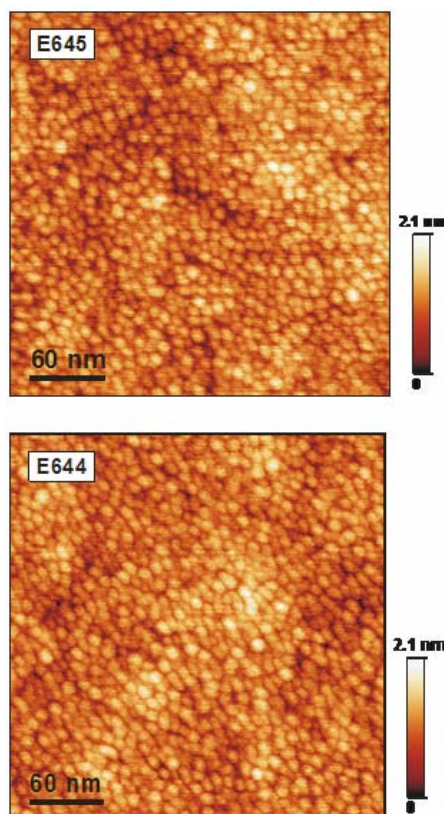


Figure 5.13 : Image AFM des échantillons E645, non intentionnellement dopé, et E644 dopé Si avec une concentration de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} .

Afin de déterminer l'influence de la concentration de Si sur la croissance épitaxiale de superréseaux de BQs, j'ai synthétisé la série d'échantillons E645-E646-E644. La seule différence entre ces échantillons est le flux de Si pendant le dépôt de GaN. Une statistique détaillée sur la morphologie des BQs de cette série est regroupée dans le tableau 5.2, avec l'énergie des pics de PL, l'énergie des pics d'absorption intrabande et l'intensité de l'absorption. Un élargissement à la fois de la PL et de l'absorption intrabande en augmentant la concentration de Si est observé. Toutefois, aucun changement significatif n'a été relevé à la fois dans l'allure des boîtes ou dans leur densité en fonction du flux de Si (figure 5.13 et tableau 5.2). De plus, l'énergie des pics de PL est quasiment identique pour tous les échantillons, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'évidence d'un écrantage du champ électrique interne par les porteurs libres. Comme attendu, on observe une augmentation de l'intensité d'absorption avec le niveau de dopage, mais cette augmentation n'est pas linéaire. De plus, l'efficacité d'absorption de l'échantillon E645 est trop élevée pour être expliquée par le dopage nominal de l'ordre des 10^{17} cm^{-3} . Ces observations pointent un dopage résiduel significatif dans les BQs, ce qui peut être éventuellement expliqué par la capture dans les BQs de porteurs provenant de niveaux d'impuretés dans les barrières d'AlN.

Echantillons	Dopage [cm ⁻³]	Diamètre [nm]	Hauteur [nm]	Densité de BQs [$\times 10^{11}$ cm ⁻²]	Energie de PL (FWHM) [eV]	Absorption <i>s-p_z</i> (FWHM) [eV]	Absorption par réflexion [%]
E645	1×10^{17}	11±2	1.3±0.6	12±1	3.884 (0.187)	0.823 (0.100)	0.72
E646	1×10^{19}	10±2	1.3±0.6	11±1	3.882 (0.196)	0.826 (0.092)	1.29
E644	1×10^{20}	11±5	1.3±0.6	12±1	3.887 (0.246)	0.837 (0.112)	2.28

Tableau 5.2 : Echantillons réalisés avec différentes concentrations en Si. (Couche tampon = AlN, temps d'interruption de croissance = 15 s, température du substrat = 715°C, quantité de GaN dans les BQs = 4 MC).

En conclusion, ces résultats démontrent qu'il est possible d'introduire des porteurs libres dans les BQs par dopage Si, sans modifier significativement le processus de formation des boîtes.

ii) Effet de la quantité totale de GaN dans les BQs

Une augmentation de la quantité totale de GaN déposée pendant la formation de BQ devrait engendrer la croissance de boîtes plus grosses, ceci en supposant que l'épaisseur de la couche de mouillage reste constante. La quantité minimale de GaN est déterminée par l'épaisseur critique nécessaire à la formation d'îlots de GaN sur l'AlN. Le mode de croissance Stranski-Krastanow ne démarre uniquement quand l'énergie élastique accumulée dans les couches contraintes de GaN est suffisante pour compenser l'augmentation d'énergie de surface associée à la formation de structures tridimensionnelles (voir chapitre développant la croissance des nitrures). L'épaisseur critique de GaN pour induire la formation de boîtes sur AlN a été mesurée et est égale à 2.5 MC [Ade02]. D'un autre côté, la quantité maximale de GaN qui peut être incorporée dans des BQs est déterminée par leur coalescence, qui engendre un épaissement de la couche de mouillage de GaN, qui peut alors commencer à relaxer par introduction de dislocations [Gog03]. La limite haute dépend de la température du substrat et du temps de murissement qui déterminent le rayon de capture autour des boîtes. Pour référence, une limite de coalescence de 7 MC a été rapportée pour des boîtes de GaN/AlN réalisée à 730°C et une durée de murissement de 2 min [Gog03].

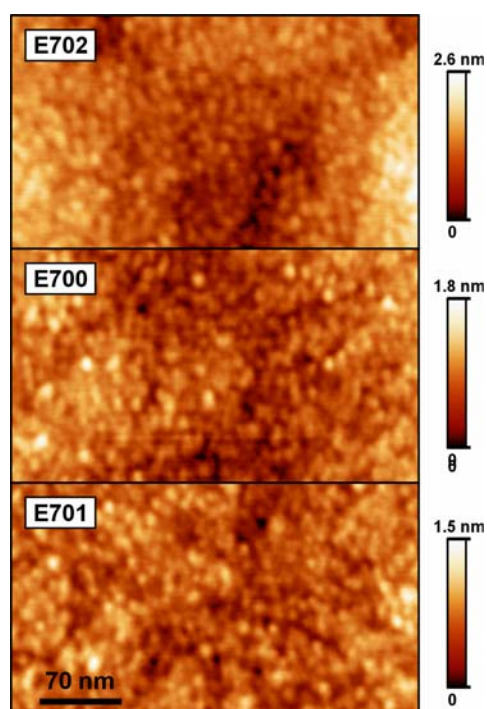


Figure 5.14 : Comparaison des images AFM des échantillons E700, E701 et E702.

Echantillons	Quantité de GaN [MC]	Diamètre [nm]	Hauteur [nm]	Densité de BQs [$\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$]	Energie de PL (FWHM) [eV]	Absorption s - p_z (FWHM) [eV]	Absorption par réflexion [%]
E702	5	17 \pm 3	1.2 \pm 0.6	6.4 \pm 0.7	3.821 (0.264)	0.855 (0.155)	1.7
E700	4	14 \pm 3	1.1 \pm 0.5	6.8 \pm 0.5	3.957 (0.278)	0.881 (0.105)	1.2
E701	2.7	15 \pm 4	1.0 \pm 0.5	6.7 \pm 0.5	4.196 (0.342)	0.896 (0.068)	0.44

 Tableau 5.3 : Echantillons réalisés avec différentes quantités de GaN dans les BQs. (Couche tampon = AlN, concentration Si = 10^{20} cm^{-3} , temps d'interruption de croissance = 15 s, température de substrat = 720°C).

La série E700-701-702 est dédiée à l'étude de l'effet de la variation dans la quantité de GaN (2.7, 4 et 5 MC). Une statistique détaillée sur la morphologie des boîtes est résumée dans le tableau 5.3, ainsi que l'énergie des pics de PL, l'énergie de l'absorption s - p_z et l'intensité de ces absorptions. La diminution de la taille des boîtes pour une diminution de la quantité de GaN (noter le changement d'échelle sur la figure 5.14), a un impact significatif sur la PL et l'absorption intrabande, comme illustré sur les figures 5.15(a) et 5.15(b) respectivement. Bien sûr, la PL à température ambiante de la figure 5.15(a) montre un décalage vers le rouge d'environ 375 meV quand on augmente la quantité de GaN dans les boîtes de 2.7 à 5 MC, alors que l'absorption intrabande se décale vers le rouge de 0.89 eV (1.38 μm) à 0.855 eV (1.45 μm).

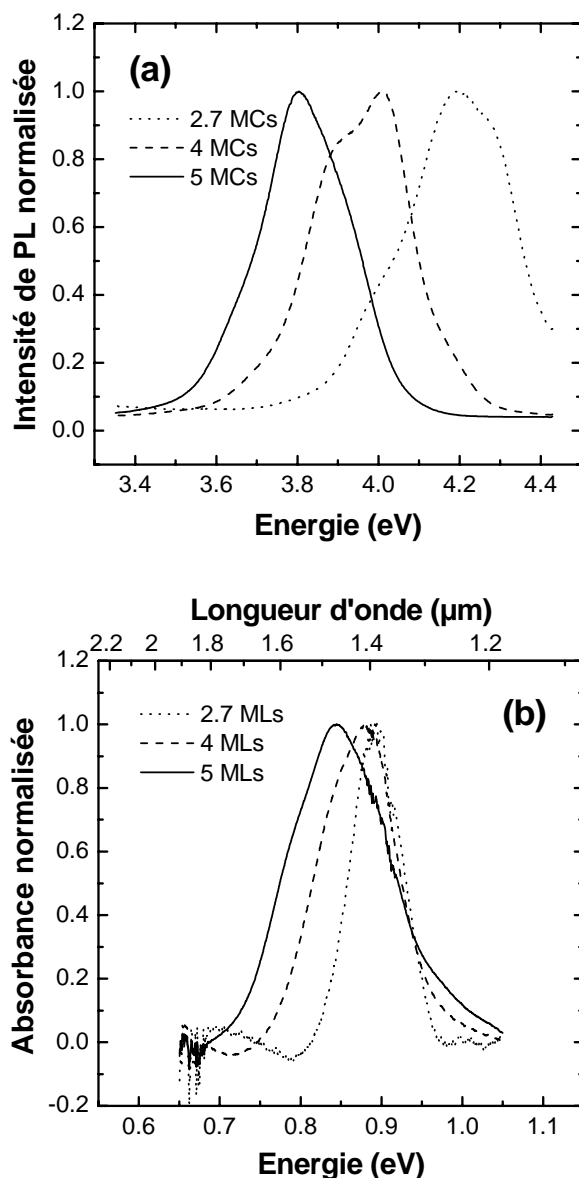


Figure 5.15 : (a) Spectre de PL et (b) spectre d'absorbance pour les échantillons réalisés avec différentes quantités de GaN dans les BQs (E700, E701 et E702 – respectivement 4, 2.7 et 5 MC) pour une polarisation p à température ambiante [Gui06].

iii) Effet de la température du substrat

La série E700-E698-E697 a été spécialement réalisée afin d'évaluer l'influence de la température de croissance sur les propriétés des BQs. Le tableau 5.4 montre les résultats à la fois des études structurales et optiques. Quand on augmente la température de croissance de 720 à 750 °C, les BQs deviennent plus grosses. Comme on le constate sur la figure 5.16, entre les plus petites boîtes de l'échantillon E700 aux plus grosses du E697, le diamètre (hauteur) passe de 14 ± 3 nm (1.1 ± 0.5 nm) à 16 ± 3 nm (1.3 ± 0.6 nm), alors que la densité diminue de $(6.8 \pm 0.5) \times 10^{11}$ à $(4.6 \pm 0.5) \times 10^{11}$ cm⁻². Cette tendance est expliquée par l'augmentation thermique de la mobilité des espèces adsorbées sur la surface de croissance

[Wid98]. Il est important de noter que dans cette gamme de température, l'effet de la décomposition thermique du GaN est négligeable (le taux de désorption thermique du GaN a été évalué à ~ 0.0015 MC/s à 750°C [Gog04]).

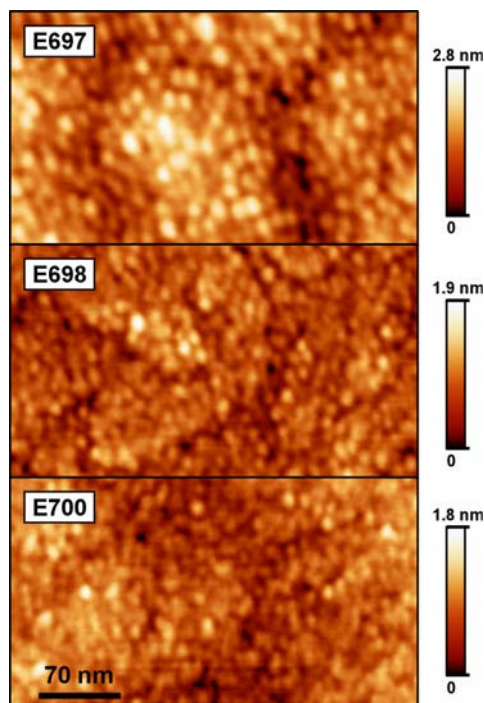


Figure 5.16 : Comparaison des images AFM des échantillons E697, E698 et E700.

Echantillon	Température du substrat [$^\circ\text{C}$]	Diamètre [nm]	Hauteur [nm]	Densité de BQs [$\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$]	Energie de PL (FWHM) [eV]	Absorption s- p_z (FWHM) [eV]	Absorption par réflexion [%]
E697	750	16 ± 3	1.3 ± 0.6	4.6 ± 0.5	3.671 (0.264)	0.740 (0.110)	1.65
E698	735	15 ± 3	1.1 ± 0.5	6.5 ± 0.5	3.864 (0.276)	0.861 (0.135)	1.3
E700	720	14 ± 3	1.1 ± 0.5	6.8 ± 0.5	3.957 (0.278)	0.881 (0.105)	1.2

Tableau 5.4 : Echantillons réalisés avec différentes températures de substrat (Couche tampon = AlN, concentration Si = 10^{20} cm^{-3} , temps d'interruption de croissance = 15 s, quantité de GaN dans les BQs = 4 MC).

La figure 5.17(a) illustre le décalage vers le rouge de l'émission de PL obtenu par l'augmentation de la température de croissance. Le spectre d'absorption infrarouge pour la polarisation p est présenté sur la figure 5.17(b). En accord avec les résultats précédemment exposés, l'absorption polarisée p se décale vers le rouge de 0.881 eV ($1.40\mu\text{m}$) à 0.740 eV ($1.67\mu\text{m}$) pour une diminution de la température de croissance. On peut noter que les énergies de transitions sont très sensibles à la température de croissance : les décalages d'énergie obtenus sont plus importants que ceux obtenus en changeant la quantité de GaN dans les BQs (cf. paragraphe [ii]).

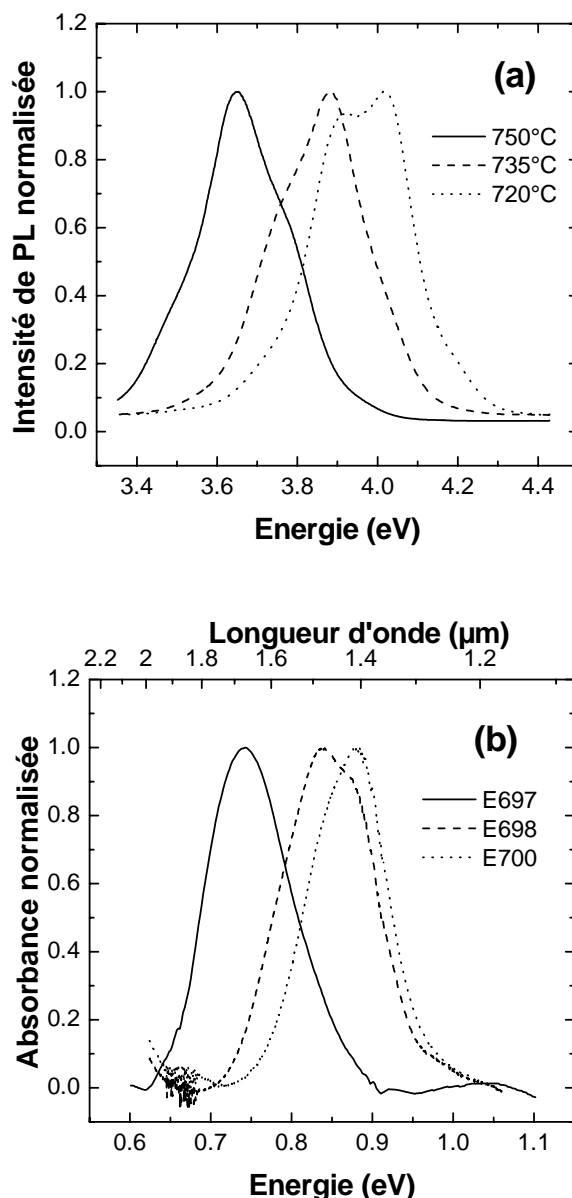


Figure 5.17 : (a) Spectre de PL et (b) spectre d'absorbance pour les échantillons réalisés des températures de croissance différentes (E697, E698 et E700 – respectivement 750, 735 et 720°C) pour une polarisation p à température ambiante [Gui06].

iv) Effet de mûrissement

Un des éléments principaux pouvant affecter la morphologie finale des BQs est l'évolution des îlots pendant l'interruption de croissance qui peut suivre le dépôt de la couche de boîtes. Des calculs d'équilibre prédisent que ces îlots doivent subir des changements morphologiques avec le temps, ce que l'on appelle le mûrissement d'Ostwald [Ost90, Dru93]. Pendant ce processus, le coût en énergie associé aux arêtes et aux surfaces est diminué par la redistribution du matériau dans des boîtes plus éparées mais plus grosses. Des effets de mûrissement ont été observés dans différents systèmes de matériaux [Kam99, Raa00, Ros98, Lee98].

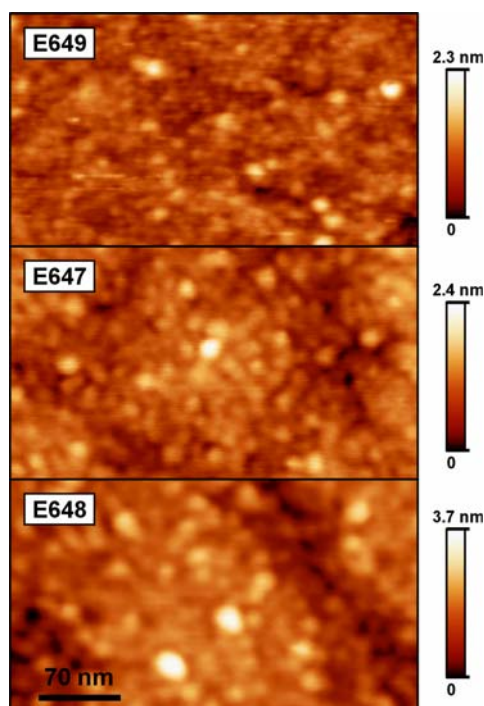


Figure 5.18 : Comparaison des images AFM des échantillons E647, E648 and E649.

Echantillon	Durée de l'IC [s]	Diamètre [nm]	Hauteur [nm]	Densité de BQs [$\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$]	Energie de PL (FWHM) [eV]	Absorption $s-p_z$ (FWHM) [eV]	Absorption par réflexion [%]
E649	0	11 \pm 2	0.9 \pm 0.4	29 \pm 1	3.954 (0.236)	0.878 (0.088)	1.76
E644	15	11 \pm 5	1.3 \pm 0.6	12 \pm 1	3.887 (0.246)	0.837 (0.112)	2.28
E647	60	20 \pm 3	1.2 \pm 0.6	4.0 \pm 0.4	3.867 (0.246)	0.823 (0.108)	1.92
E648	120	28 \pm 2	1.5 \pm 0.7	1.0 \pm 0.2	3.880 (0.243)	0.810 (0.125)	2.08

 Tableau 5.5 : Echantillons réalisés avec différentes durées d'interruption de croissance (IC). (Couche tampon = AlN, concentration Si = 10^{20} cm^{-3} , quantité de GaN dans les BQs = 4 MC, température de substrat = 720°C).

Afin d'analyser les effets de ces interruptions de croissance (IC) sur l'aspect des boîtes, et aussi sur leur propriétés optiques, j'ai synthétisé la série d'échantillons E649-644-647-648, où le temps d'IC a été augmenté de 0 à 120 s. Une statistique détaillée sur la morphologie des boîtes de cette série d'échantillons est présentée dans le tableau 5.5, avec les données sur l'énergie et l'intensité des pics de PL et de l'absorption $s-p_z$. Une augmentation du volume des BQs en fonction du temps d'IC est clairement observée, et ce directement en étudiant les images AFM de la figure 5.18 : le diamètre des boîtes passe de 11 \pm 2 nm à 28 \pm 2 nm et la hauteur de 0.9 \pm 0.4 nm à 1.5 \pm 0.7 nm quand le temps d'IC passe de 0 à 120 s. Comme la quantité totale de GaN reste constante, la densité de boîtes décroît de plus d'un ordre de grandeur, de (29 \pm 1) $\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à (1.0 \pm 0.2) $\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

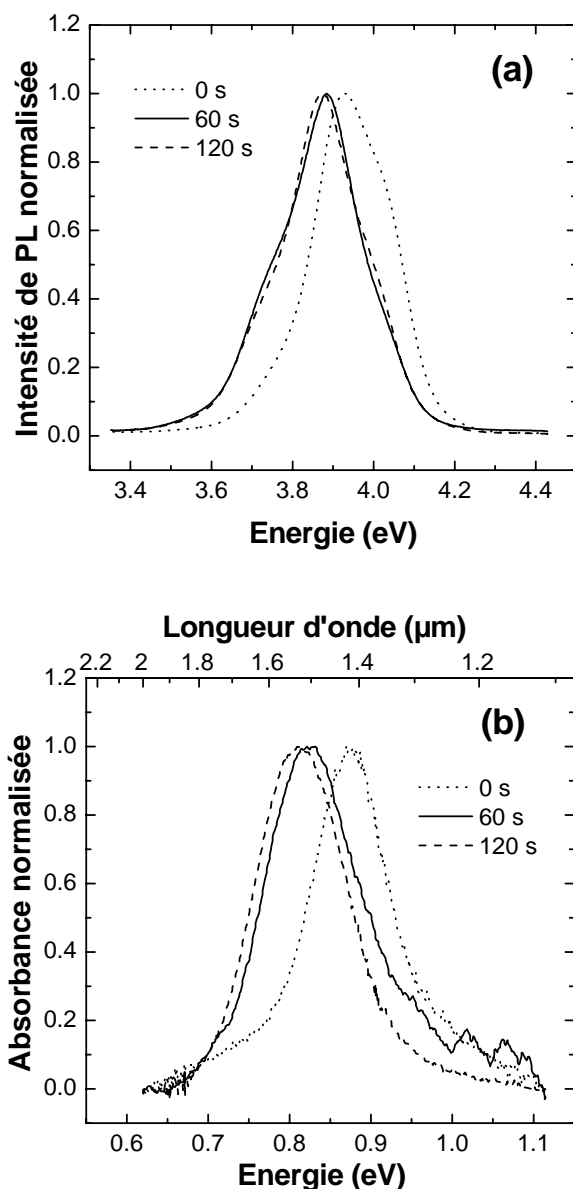


Figure 5.19 : (a) Spectre de PL et (b) spectre d'absorbance pour les échantillons réalisés des températures de croissance différentes (E647, E648 et E649 – respectivement 60 s, 120 s et 0 s) pour une polarisation p à température ambiante [Gui06].

L'émission de PL est décalée vers le rouge avec l'augmentation du temps d'IC [voir figure 5.19(a)], ce qui confirme l'élargissement des boîtes quantiques. La figure 5.19(b) montre les spectres d'absorption intrabande des échantillons E647, E648 et E649 pour la polarisation p . Le pic d'absorption se décale de 0.878 eV (1.41 μm) à 0.81 eV (1.53 μm) avec l'augmentation du temps d'IC, en accord avec les données de PL et la largeur plus importante des boîtes mesurée par AFM.

v) Effet de l'utilisation de l'AlGaN en couche tampon

Afin de fabriquer un photodétecteur infrarouge à BQs basé sur le transport vertical, un élément crucial est le dépôt du superréseau de BQ sur une couche conductrice dont le paramètre de maille est suffisamment petit pour permettre la formation de boîtes de GaN. Les superréseaux précédents étaient réalisés sur un tampon d'AlN isolant, avec une différence de paramètres de maille avec le GaN de 2.5%. De l'AlN conducteur dopé Si a été récemment fabriqué par MOVPE [Nam03, Tan04] et par PAMBE [Ive05, Her05] mais des résistivités de l'ordre de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ nécessitent des concentrations atomiques de Si proches de 10^{21} cm^{-3} , avec en conséquence une détérioration de la qualité structurale des couches. Une solution alternative est l'utilisation d'un fort taux d'Al dans une couche tampon d'AlGaN.

La qualité structurale des alliages ternaires AlGaN est souvent l'une des limitations pour la performance de composants basés sur les nitrures. La difficulté de la croissance d'AlGaN repose sur la solidité de la liaison Al-N, qui engendre une réduction de la mobilité de surface de l'Al comparativement aux atomes de Ga en PAMBE. La croissance des couches d'AlGaN avec un taux d'Al inférieur à 35% peut-être réalisée en conditions riches Ga sans détérioration de la morphologie de surface ou de la qualité cristalline. La rugosité *rms* (*root medium square*) de surface reste de l'ordre de 0.7 nm sur une surface d' $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, comparable aux résultats obtenus pour le GaN. Toutefois, quand on augmente encore la fraction molaire d'Al, on observe une augmentation significative de la rugosité de surface, atteignant des valeurs *rms* typiques de l'ordre de 5 nm pour une surface d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Dans un travail précédent, j'ai démontré l'intérêt de l'In comme surfactant lors de la croissance d'AlGaN, ceci délimitant une gamme de température de substrat et de flux d'In pour lesquels une couche additionnelle d'In est dynamiquement stable sur de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [Mon03]. Cette procédure de croissance a été appliquée à la fabrication de multipuits quantiques AlGaN/GaN [Mon06b] et de QWIPs AlGaN/AlN/GaN [Hof06]. Dans ce présent travail, j'ai appliqué cette procédure de croissance pour synthétiser des couches tampon d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ dopées Si avec une rugosité *rms* de surface de ~ 2 nm. Des résistivités aussi petites que $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ont été mesurées dans ces couches, pour des concentrations de porteurs de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} .

Pour étudier l'effet d'une couche tampon d'AlGaN, des superréseaux de 20 périodes de BQs d'AlN/GaN ont été synthétisés sur des couches conductrices de 500 nm d' $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ (E651-652-653) et d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (E730-731-732). Dans chaque série, le seul paramètre changeant était le temps d'IC. Le résultat des caractérisations structurales et optiques de ces échantillons est détaillé dans le tableau 5.6. Les figures 5.20(b) et (c) présentent des images AFM des alliages ternaires $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ et $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ respectivement, montrant une augmentation de la rugosité de surface en comparaison avec un tampon d'AlN binaire sur la figure 5.20(a). La figure 5.20(d) présente une image AFM de la couche de BQs déposée à la surface de E651, avec des boîtes dont la hauteur et le diamètre ont été mesurées à 1.2 ± 0.6 nm et 17 ± 6 nm, respectivement. On note que les barres d'erreur sont plus importantes dans les dimensions des BQs que sur les échantillons réalisés sur tampon d'AlN et que la géométrie de BQs des échantillons E652, E730, E731

et E732 n'a pu être présentée, du fait de l'augmentation de la rugosité de surface dans les alliages ternaires, ce qui rend difficile l'identification et la calibration des BQs. L'interprétation de la PL à température ambiante de ces échantillons est aussi délicate du fait de la convolution du signal avec des interférences de type Fabry-Perot. Néanmoins, l'absorption $s-p_z$ peut clairement être observée, comme cela est illustré sur la figure 5.21(a) et 5.21(b). Il n'y a pas de changement significatif de l'allure, de la position en énergie ou de l'intensité de l'absorption intrabande des échantillons réalisés sur des tampons d'AlGaN en comparaison avec des échantillons similaires fabriqués sur AlN (on compare E653-651-652 et e730 avec E649-647-648 et E700). On peut ainsi conclure que le tampon d'AlN peut être remplacé par un alliage ternaire d'AlGaN sans modification significative des propriétés intrabandes de l'empilement de boîtes.

Echantillon	Tampon	Durée de l'IC [s]	Diamètre [nm]	Hauteur [nm]	Densité de BQs [$\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$]	Energie de PL (FWHM) [eV]	Absorption $s-p_z$ (FWHM) [eV]	Absorption par réflexion [%]
E653	AlGaN 35%	0	17 \pm 6	1.2 \pm 0.6	5.5 \pm 0.5	3.813 (0.248)	0.869 (0.104)	1.68
E651	AlGaN 35%	60	15 \pm 2	1.3 \pm 0.6	7.0 \pm 0.5	3.766 (0.264)	0.833 (0.115)	1.86
E652	AlGaN 35%	120				3.786 (0.271)	0.817 (0.105)	1.86
E730	AlGaN 60%	15				3.965 (0.277)	0.876 (0.082)	0.78
E731	AlGaN 60%	60				3.934 (0.270)	0.877 (0.079)	0.76
E732	AlGaN 60%	120				3.974 (0.307)	0.853 (0.085)	0.81

Tableau 5.6 : Echantillons réalisés sur tampon d'AlGaN avec différentes durée d'interruption de croissance (IC). (Concentration Si = 10^{20} cm^{-3} , quantité de GaN dans les BQs = 4 MC, température de substrat = 720°C pour l' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ et 715°C pour l' $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$).

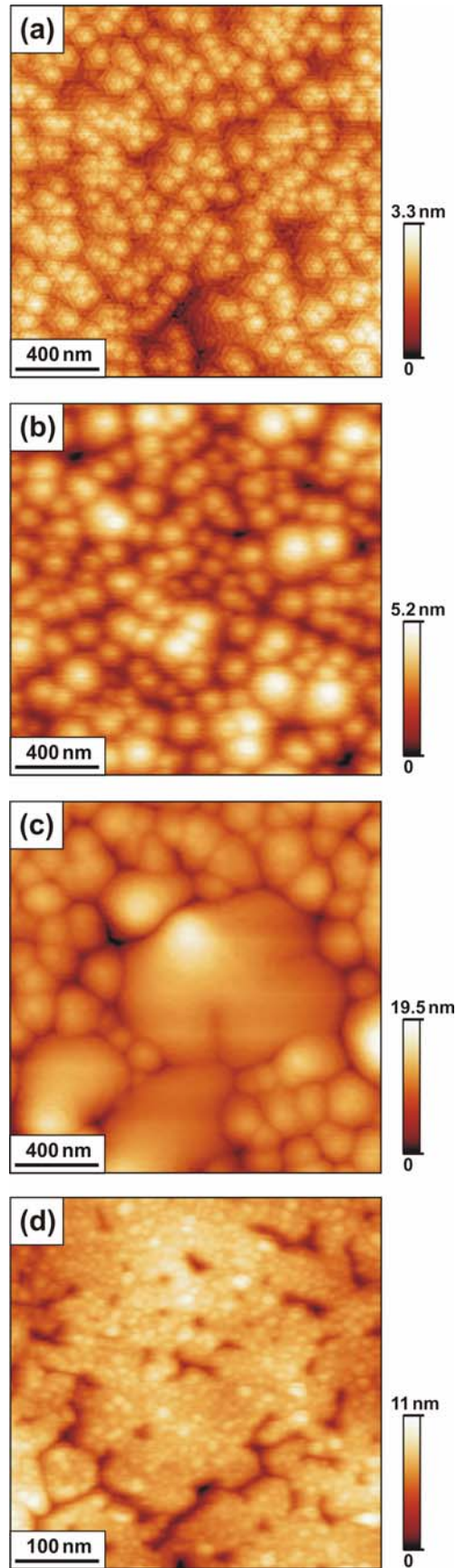


Figure 5.20 : Image AFM de la surface des couches tampon (a) d'AlN, (b) d' $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ et (c) d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$. (d) BQs sur tampon d'AlGaN (surface de l'échantillon E651).

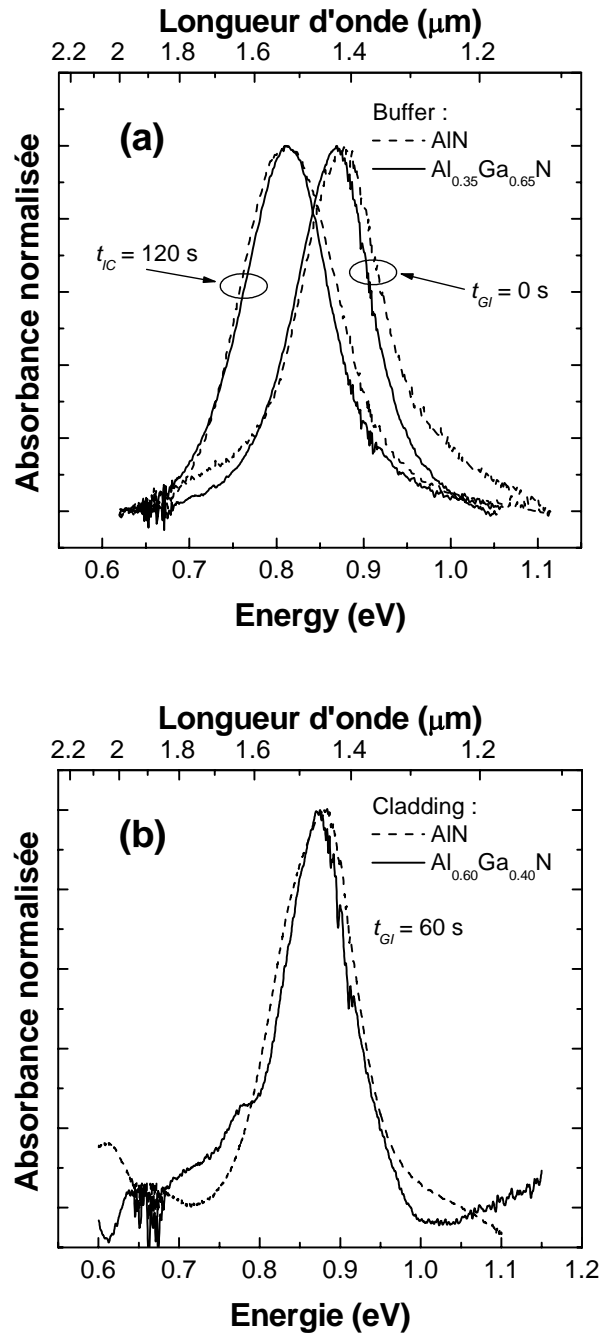


Figure 5.21 : Comparaison des spectres d'absorption pour une lumière polarisée p des échantillons réalisés (a) sur tampons AlN et $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ (E649-E648 vs E653-E652) avec des durées d'interruption de croissance (t_{IC}) différentes, et (b) sur tampons AlN et $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (E700 vs E730) [Gui06].

5.6. Conclusion

J'ai synthétisé des structures multicouches de boîtes quantiques GaN/AlN dopées Si sur des substrats d'AlN-sur-saphir. Ces empilements de BQs montrent des pics d'absorption intrabande polarisée p à des longueurs d'onde de la gamme 0.740 eV (1.68

μm) à 0.896 eV (1.38 μm) à température ambiante. Ces lignes d'absorption infrarouge sont attribuées à la transition du niveau fondamental des boîtes au 1er niveau excité le long de l'axe de croissance p_z . La largeur à mi-hauteur de l'absorption reste plus petite que 150 meV, avec comme valeur la plus basse 80 meV. Les spectres présentent une allure gaussienne indiquant un élargissement inhomogène dû aux fluctuations du diamètre des boîtes. L'énergie du pic d'absorption des boîtes peut être ajustée en modifiant la quantité de GaN dans les boîtes, la température de croissance, et le temps d'interruption de croissance (mûrissement d'Ostwald). Le silicium peut être incorporé dans les boîtes afin de peupler le 1^{er} niveau électronique, sans changement appréciable de la morphologie des BQs. La couche tampon d'AlN peut être remplacée par un alliage ternaire conducteur d'AlGaIn sans modification significative des propriétés intrabandes de l'empilement de BQs. Les données de PL et de mesures intrabandes sont toutes les deux en accord avec les caractéristiques structurales obtenues par AFM et avec les modifications dues aux changements de paramètres de croissance. Ces résultats ont permis la fabrication de photodétecteurs infrarouge à boîtes quantiques fonctionnant aux longueurs d'onde des télécommunications, dont les performances seront décrites dans le chapitre 6.

Bibliographie

- [Ade00] C. Adelman, J. Simon, G. Feuillet, N. T. Pelekanos, B. Daudin et G. Fishman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1570 (2000)
- [Ade02] C. Adelman, N. Gogneau, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, et B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3064 (2002)
- [And00] A. D. Andreev et E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* **62**, 15851 (2000)
- [And01] A. D. Andreev et E. P. O'Reilly, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 521 (2001)
- [And03] A. D. Andreev, *ITQW Proceedings* (2003)
- [Ber97] K. W. Berryman, S. A. Lyon, et M. Segev, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1861 (1997)
- [Bern97] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R100024 (1997)
- [Buo97] M. Buogiorno, K. Rapcewicz, et J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **55**, R7323 (1997)
- [Cha04] V. Chamard, T. Schüllli, M. Sztucki, T. H. Metzger, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouvière, M. Tolan, C. Adelman, et B. Daudin, *Phys. Rev. B* **69**, 125327 (2004)
- [Che01] Z. Chen, O. Baklenov, E. T. Kim, I. Mukhametzhanov, J. Tie, A. Madhukar, Z. Ye, et J. C. Campbell, *J. Appl. Phys.* **89**, 4558 (2001)
- [Chu01] L. Chu, A. Zrenner, M. Bichler, et G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2249 (2001)
- [Chu02] L. Chu, A. Zrenner, D. Bougeard, M. Bichler, et G. Abstreiter, *Physica E* **13**, 301 (2002)
- [Cre00] A. Cremades, L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, et F. Scholz, *Phys. Rev. B* **61**, 2812 (2000)
- [Dam99] B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, et M. Leroux, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 962 (1999)
- [Dau97] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, et J. L. Rouvière, *Phys. Rev. B* **56**, R7069 (1997)
- [Doy05] L. Doyennette, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. Guillot, E. Monroy, R. Colombelli, et F. H. Julien, *Electron. Lett.* **41**, 1077 (2005)
- [Dru93] J. Drucker, *Phys. Rev. B* **48**, 18203 (1993)
- [Fin00] E. Finkman, S. Maimon, V. Immer, G. Bahir, S.E. Schacham, O. Gauthier-Lafaye, S. Herriot, F.H. Julien, J. Brault, et M. Gendry, *Physica E* **7**, 139 (2000)
- [Fin01] E. Finkman, S. Maimon, V. Immer, G. Bahir, S.E. Schacham, F. Fossard, F.H. Julien, J. Brault et M. Gendry, *Phys. Rev. B* **63**, 045323 (2001)
- [Gma00] C. Gmachl, H.M. Ng, S.-N.G. Chu, et A.Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3722 (2000)
- [Gma01] C. Gmachl, H.M. Ng, et A.Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1590 (2001)
- [Gog03] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka, et B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **94**, 2254 (2003)
- [Gog04] N. Gogneau, G. Jalabert, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouvière, T. Shibata, M. Tanaka, J.-M. Gérard, et B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **96**, 1104 (2004)
- [Gog04b] N. Gogneau, F. Fossard, E. Monroy, S. Monnoye, H. Mank, et B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4224 (2004)
- [Gui06] F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, Le Si Dang, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, et M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **100**, 044326 (2006)
- [Hel03] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, et D. Jalabert, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5196 (2003)

- [Her05] M. Hermann, F. Furtmayr, A. Bergmaier, G. Dollinger, M. Stutzmann, et M. Eickhoff, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 192108 (2005)
- [Hof06] D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, M. Graf, M. Maier, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, et E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 121112 (2006)
- [Hos04] K. Hoshino, S. Kako, et Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1262 (2004)
- [Ive05] T. Ive, O. Brandt, H. Kostial, K. J. Friedland, L. Däweritz, et K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 024106 (2005)
- [Kal04] S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Lefebvre, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, B. Damilano, A. Dussaigne, et J. Massies, *J. Appl. Phys.* **96**, 180 (2004)
- [Kam99] T. I. Kamina, G. Medeiros-Ribeiro, D. A. A. Ohlberg, et R. S. Williams, *J. Appl. Phys.* **85**, 1159 (1999)
- [Ker97] R. Kern, et P. Müller, *Surface Science*, **392**, 103 (1997)
- [Kim00] J.-W. Kim, J.-E. Oh, S.-C. Hong, C.-H. Park, et T.-K. Yoo, *IEEE Electron. Dev. Lett.* **21**, 329 (2000)
- [Lee98] S. Lee, I. Daruka, C. S. Kim, A.-L. Barabási, J. L. Merz, et J. K. Furdyna, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3479 (1998)
- [Lee99] S.-W. Lee, K. Hirakawa, et Y. Shimada, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1428, (1999)
- [Lee01] C. D. Lee, R. M. Feenstra, A. L. Rosa, J. Neugebauer, et J. E. Northrup, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1619 (2001)
- [Liu03] H. C. Liu, *Opto Electronics Review* **11**, 1 (2003)
- [Lub95] D. I. Lubyshev, P. P. Gonzalez-Borrero, E. Marega Jr., E. Petitprez, N. La Scala Jr., et P. Basmaji, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 205 (1995)
- [Mar95] G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, et H. Morkoç, *J. Electron. Mater.* **225**, 24 (1995)
- [Mar96] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, et H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2541 (1996)
- [Miy02] M. Miyamura, K. Tachibana, et Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3937 (2002)
- [Mon03] E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, J. Brault, J. Barjon, et Le Si Dang, *J. Appl. Phys.* **93**, 1550 (2003)
- [Mon04] E. Monroy, T. Andreev, P. Holliger, E. Bellet-Amalric, T. Shibata, M. Tanaka, et B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2554 (2004)
- [Mon06a] E. Monroy, J. Zenneck, G. Cherkashinin, O. Ambacher, M. Hermann, M. Stutzmann, et M. Eickhoff, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 071906 (2006)
- [Mon06b] E. Monroy, F. Guillot, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, J.-M. Gérard, Le Si Dang, M. Tchernycheva, et F. H. Julien, *J. Appl. Phys.* **99**, 093513 (2006)
- [Mou03] Kh. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 868 (2003)
- [Mun00] A. Munkholm, C. Thompson, M. V. Ramana Murty, J. A. Eastman, O. Auciello, G. B. Stephenson, P. Fini, S. P. DenBaars, et J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1626 (2000)
- [Nam03] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **42**, L229 (2003)
- [Ost90] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* et, 495 (1990); for a review, see M. Zingel-Allmang et al., *Surf. Sci. Rep.* **16**, 377 (1992)
- [Pan98] D. Pan, E. Towe, et S. Kennerly, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1937 (1998)
- [Phi98] J. Phillips, K. Kamath, et P. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2020 (1998)
- [Phi99] J. Phillips, P. Bhattacharya, S. W. Kennerly, D. W. Beekman, et M. Dutta, *IEEE J. Quant. Electron.* **35**, 936 (1999)
- [Raa00] A. Raab, et G. Springhold, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2991 (2000)
- [Ran03] V. Ranjan, G. Allan, C. Priester, et C. Delerue, *Phys. Rev. B* **68**, 5305 (2003)

- [Rom00] L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager III, W. Götz, et R. S. Kern, *J. Appl. Phys.* **87**, 7745 (2000)
- [Ros98] F. M. Ross, J. Tersoff, et R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 984 (1998)
- [Ros02] A. L. Rosa, J. Neugebauer, J. E. Northrup, C.-D. Lee, et R. M. Feenstra, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2008 (2002)
- [Ryz96] V. Ryzhii, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 759 (1996)
- [Ryz03] V. Ryzhii, I. Khmyrova, M. Ryzhii, et V. Mitin, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 8 (2004)
- [Sar05] E. Sarigiannidou, E. Monroy, B. Daudin, J.L. Rouvière, et A.D. Andreev, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 203112 (2005)
- [She98] X.-Q. Shen, S. Tanaka, S. Iwai, et Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2008 (1998)
- [Sim03] J. Simon, N. T. Pelekanos, C. Adelman, E. Martinez-Guerrero, R. André, B. Daudin, Le Si Dang, et H. Mariette, *Phys. Rev. B* **68**, 035312 (2003)
- [Sla02] G. A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli, et J. A. Freitas Jr., *J. Cryst. Growth* **246**, 287 (2002)
- [Tan00] S. Tanaka, M. Takeuchi, et Y. Aoyagi, *Jpn. J. App. Phys., Part 2* **39**, L831 (2000)
- [Tan04] Y. Taniyasu, M. Kasu, et T. Makimoto, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4672 (2004)
- [Tch05] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, A. Helman, R. Colombelli, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Shibata, et M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 101912 (2005)
- [Tch06] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, et M. Albrecht, *Phys. Rev. B* **73**, 125347 (2006)
- [Ter96] J. Tersoff, C. Teichert, et M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1675 (1996)
- [Van97] C. G. Van de Valle, et J. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2577 (1997)
- [Var06] A. Vardi, N. Akopian G. Bahir, L. Doyennette, M. Tchernycheva, L. Nevou, F. H. Julien, F. Guillot, et E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 143101 (2006)
- [Wid98] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouvière, et N. Pelekanos, *J. Appl. Phys.* **83**, 7618 (1998)
- [Wei96] S. Wei, et A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2719 (1996)
- [Xu98] S. J. Xu, S. J. Chua, T. Mei, X. C. Wang, X. H. Zhang, G. Karunasiri, W. J. Fan, C. H. Wang, J. Jiang, S. Wang, et X. G. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3153 (1998)
- [Zhu98] Q. D. Zhuang, J. M. Li, H. X. Li, Y. P. Zeng, L. Pan, Y. H. Chen, M. Y. Kong, et L. Y. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3706 (1998)

Chapitre 6

Fabrication et caractérisation de composants unipolaires GaN/Al(Ga)N

Résumé : Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus sur la réalisation de composants à partir des structures élaborées au laboratoire. Certaines de ces structures ont, d'ailleurs, été caractérisées dans les chapitres précédents. Je m'intéresse ici plus particulièrement aux composants basés sur l'absorption et l'émission de lumière infrarouge dans la gamme de longueurs d'onde des télécommunications. Concernant les dispositifs basés sur l'absorption de photons, après avoir rappelé les principes de fonctionnement de composants sur lesquels le consortium s'est focalisé, les résultats obtenus sont présentés plus particulièrement ceux sur les détecteurs photovoltaïques à puits quantiques, sur les photodétecteurs infrarouges à boîtes quantiques et enfin sur les modulateurs électro-optiques. Dans une dernière partie, je présente des résultats encourageants vers la réalisation de système émetteur de lumière infrarouge utilisant les transitions inter-sous-bandes des puits ou intrabandes des boîtes quantiques.

6.1. Introduction

Le fonctionnement des dispositifs développés dans ce chapitre s'appuie sur l'ingénierie des transitions inter-sous-bandes (ISB) ou intrabandes entre les niveaux confinés des puits ou des boîtes quantiques. Ces composants sont appelés composants « unipolaires » car seulement un type de porteurs entre en jeu dans leur fonctionnement. Ce travail s'est exclusivement intéressé aux composants basés sur les transitions ISB des électrons dans la bande de conduction. Il est possible de distinguer deux catégories de dispositifs : la première basée sur l'absorption de la lumière, la seconde sur l'émission. Je vais, dans cette partie, m'intéresser à ces deux types de composants en développant les résultats auxquels le consortium du projet Nitwave est parvenu à l'aide de certains échantillons étudiés dans les précédents chapitres.

6.2. Dispositifs basés sur l'absorption intrabande

Différents composants sont basés sur l'absorption de la lumière. Il s'agit principalement des commutateurs optiques [Iiz06a, Iiz06b], des détecteurs et enfin des modulateurs. Dans le cadre des objectifs du projet Nitwave, nous nous sommes focalisés sur les détecteurs infrarouges, les modulateurs électro-optiques ou la génération de seconde

harmonique. Ce sont les résultats obtenus sur les deux premiers types de dispositifs que je vais présenter dans cette partie.

Détecteurs infrarouges

Le photodétecteur infrarouge est l'un des composants de base des télécommunications optiques. Plusieurs structures présentant avantages et inconvénients peuvent être étudiées, ici deux types sont présentées : les photodétecteurs à puits quantiques et les photodétecteurs à boîtes quantiques.

Principe de la photodétection :

La structure classique d'un photodétecteur infrarouge à puits quantiques (*quantum well infrared photodetector* – QWIP) ou à boîtes quantiques (*quantum dot infrared photodetector* – QDIP) consiste en une structure dont la zone active faite de multi-couches de puits ou de boîtes quantiques est comprise entre des couches de contacts électriques. Le schéma d'un tel composant est représenté sur la figure 6.1. Les longueurs d'onde de la détection sont déterminées par les paramètres des couches actives, c'est à dire l'épaisseur des barrières et des puits, la hauteur des boîtes, la composition des alliages, etc.

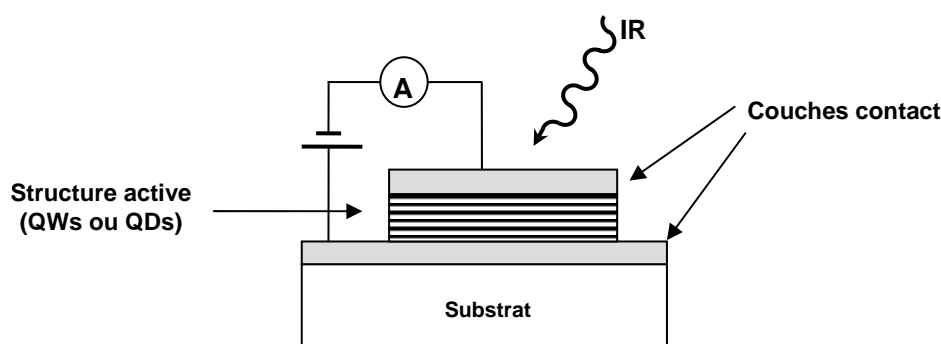


Figure 6.1 : Schéma d'un photodétecteur infrarouge à puits ou boîtes quantique.

Les électrons présents dans le niveau fondamental des nanostructures sont photoexcités par une radiation infrarouge. Ces porteurs vont alors peupler l'un des niveaux excités. Dans la bande de conduction, deux types de transitions optiques peuvent apparaître : les transitions entre deux niveaux liés $E_1 \rightarrow E_2$ (transitions *lié-lié*) et les transitions *lié-libre*, entre un état localisé dans le puits (ou la boîte) et le bas de la bande de conduction de la barrière (voir figure 6.2). L'efficacité maximale est obtenue dans le cas de quasi-résonance, où l'énergie du premier état excité E_2 est juste à la hauteur du bas de la barrière. Dans ce cas, l'absorption possède une force d'oscillateur importante, apanage d'une transition lié-lié, et l'électron excité peut, par effet tunnel, être transporté facilement via le continuum, donnant naissance au photocourant.

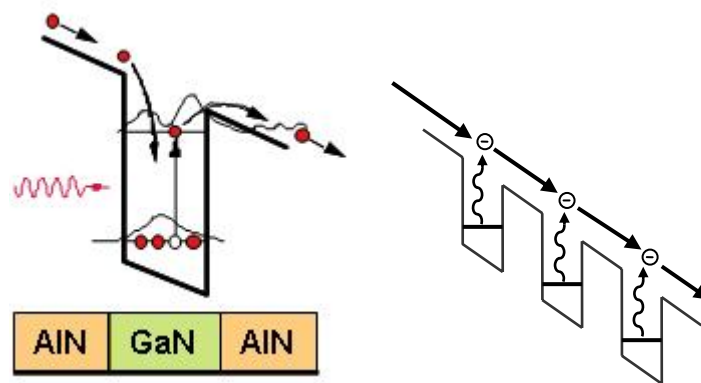


Figure 6.2 : Fonctionnement de photodétecteurs infrarouges à transitions entre niveaux liés (à gauche) et à transitions lié-libre (à droite).

Dans les QWIPs, les transitions de type E_{12} sont sensibles à la polarisation de l'onde incidente car l'absorption ISB dans les puits n'est possible que pour une lumière polarisée perpendiculairement aux plans des couches épitaxiées (TM). Ils sont donc transparents à lumière en incidence normale. Il faut donc trouver un moyen pour coupler efficacement la lumière avec les transitions intersousbande. Deux méthodes peuvent alors être utilisées : la gravure d'un réseau de diffraction à la surface du détecteur (figure 6.3) ou la fabrication de guides d'onde à facettes à 45° .

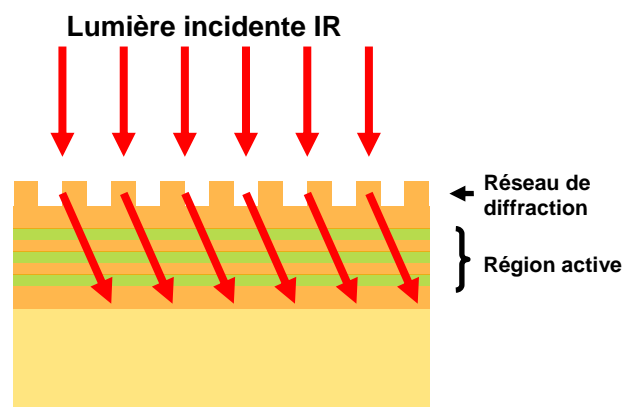


Figure 6.3 : Illustration de l'utilisation d'un réseau de diffraction pour coupler la lumière incidente avec les transitions inter-sous-bandes de la région active.

Pour les QDIPs, les électrons sont confinés dans toutes les directions de l'espace. Certaines transitions intrabandes sont sensibles à la lumière en incidence normale (polarisation de l'onde parallèle aux plans des couches), ce qui représente un avantage pour ce type de dispositifs. Les autres avantages offerts par ce type de structures sont une potentielle réduction du courant d'obscurité et du niveau de bruit. [Ryz96]

Photodétecteurs à puits quantiques :

La première démonstration de QWIP à base de nitrures a été apportée par l'équipe de D. Hofstetter en 2003 [Hof03]. Celle-ci a fabriqué de photodétecteurs photovoltaïques à puits quantiques GaN/AlN en utilisant des échantillons de l'Université de Cornell. Une

faible réponse a été observée depuis 10 K jusqu'à 170 K à une longueur d'onde de 1.76 μm . Comme prédit, le signal n'apparaît que pour une lumière polarisée perpendiculairement aux couches. Le pic du photocourant se situe à la même énergie que l'absorption des puits.

Compte tenu de la densité de dislocation des substrats utilisés pour la croissance des nitrures, il n'est pas encore possible de réaliser des photodétecteurs infrarouges à transport vertical, comme décrit précédemment. Ainsi, une autre méthode pour détecter la lumière infrarouge est la fabrication de détecteurs photovoltaïque. Comme leur nom l'indique, ces détecteurs ne donnent pas naissance à un photocourant lorsqu'ils sont éclairés mais à un photovoltage, à une différence de potentiel. Ce sont ce type de détecteurs qui ont été fabriqués sur les superréseaux GaN/AlN réalisés au CEA et étudié par l'équipe de D. Hofstetter [Bau05, Bau06a, Hof06]. Dans ce paragraphe je vais décrire ces composants et justifier leur fonctionnement à l'aide de caractérisations effectuées sur des structures dont certains paramètres de conception ont été modifiés.

Les échantillons étudiés sont des superréseaux de PQs GaN/AlN réalisés par épitaxie par jets moléculaires, la plupart ont été décrits dans le chapitre précédent. Ils consistent donc en des couches de GaN et d'AlN de différentes épaisseurs suivant les séries. Ici, on se penchera sur les séries composées d'échantillons de périodes et d'épaisseur de barrières différentes, fabriquées sur substrat d'AlN-sur-saphir.

La figure 6.4 montre un schéma du composant. Il s'agit d'un guide d'onde à facettes à 45° utilisé pour que la lumière que l'on veut détecter se reflète plusieurs fois dans la zone active sur lequel a été déposé deux contacts : un Schottky (MIS – *metal insulator semiconductor* SiO₂/Cr/Au) et un ohmique (Cr/Au).

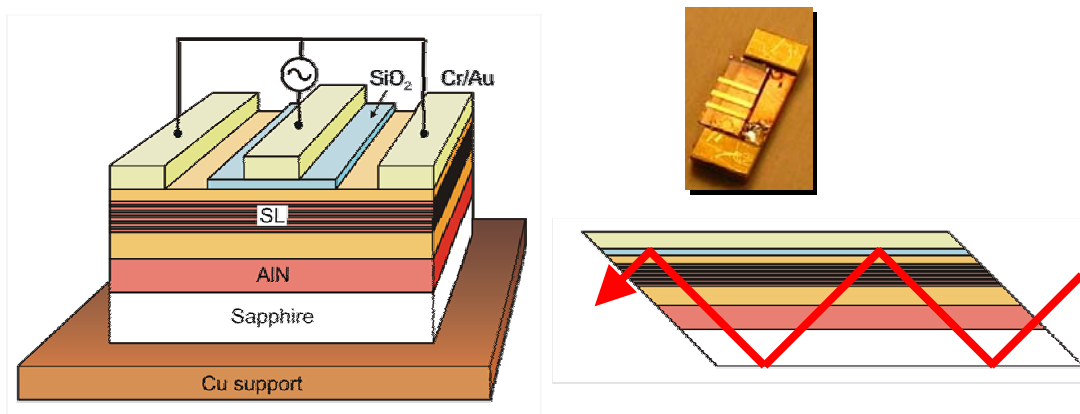


Figure 6.4 : A gauche – Schéma représentant la structure fabriquée dont les contacts déposés sur la surface. A droite en haut – Photographie du composant. A droite en bas – Schéma du guide d'onde autorisant plusieurs réflexions totales internes.

Plusieurs séries d'échantillons ont été étudiées. On a, en effet, fait varier le nombre de périodes du superréseau, l'épaisseur des puits et des barrières, l'épaisseur de la couche de couverture de AlN, etc. Il est intéressant de revenir sur certains résultats, notamment l'effet du nombre de périodes du superréseau et de l'épaisseur des barrières, pour comprendre le

mécanisme de fonctionnement des détecteurs. La figure 6.5 regroupe les résultats de ces deux séries.

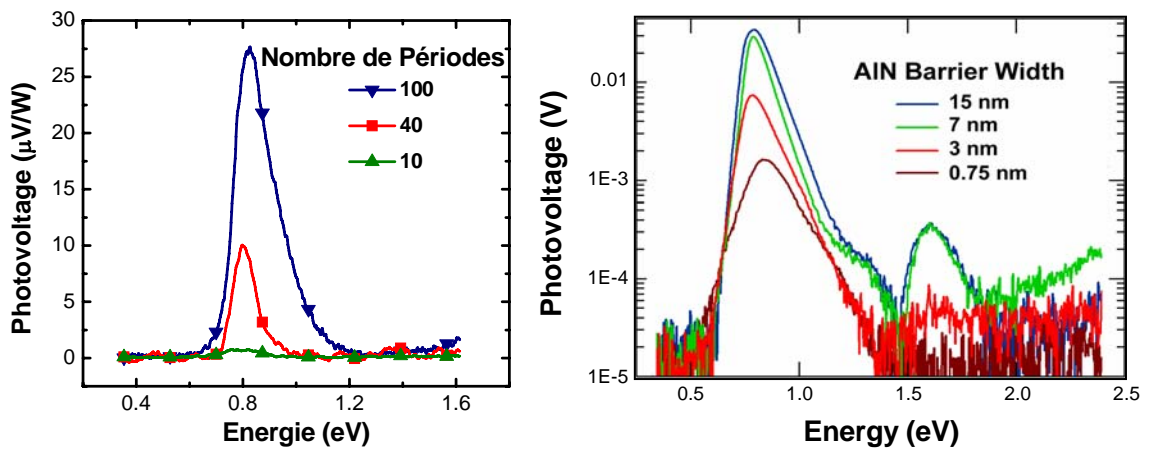


Figure 6.5 : Réponse photovoltaïque des séries avec nombre de périodes (à gauche) et en fonction de l'épaisseur de puits (à droite) mesurées respectivement à 300 K et 200 K.

Comme constaté précédemment, l'augmentation du nombre de périodes amène une augmentation de la réponse photovoltaïque, et ce jusqu'à une valeur de 25 $\mu\text{V/W}$. Cela signifie que l'ensemble des puits de la zone active joue un rôle dans la réponse du dispositif, et pas seulement la région de déplétion sous le contact Schottky.

Afin d'étudier le rôle du transport tunnel dans le fonctionnement de ces photodétecteurs, une série d'échantillons a été réalisée. L'épaisseur des puits a été fixée à 1.5 nm mais celle des barrières a été modifiée de 0.75 nm à 15 nm. Comme le montre la figure 6.5 (à droite), les performances du photodétecteur s'améliorent avec l'augmentation de l'épaisseur des barrières. Ceci démontre que les processus de résonance tunnel, qui apparaissent pour des barrières relativement fines, ne jouent pas un rôle déterminant ou dominant dans le mécanisme de photodétection.

Ces expériences permettent de comprendre le mécanisme des détecteurs photovoltaïques basé sur des effets d'optique non linéaire. Dans les années 1980-1990, Rosencher et al. ont développé de nouveaux matériaux optique non-linéaire basés sur les transitions intersousbandes dans des structures quantiques à semiconducteurs, présentant des effets non linéaires géants [Ros90]. Dans les milieux centro-symétriques comme les semiconducteurs à cristal zinc-blende, la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, χ^2 , à l'origine des effets non linéaires, est égale à zéro. Afin de produire le potentiel non-centro-symétrique nécessaire, Rosencher et al. ont dessiné des structures adaptées à puits quantiques asymétriques [Ros90] à l'aide de doubles puits quantiques couplés ou de puits quantiques en escalier (en utilisant des alliages) [Ros89] (figure 6.6 (A) et (B)). Les matériaux utilisés alors présentaient un gap relativement petit et n'autorisaient des transitions intersousbandes uniquement de l'ordre de 100-125 meV. Le développement des techniques de croissance des nitrures permet maintenant leur utilisation dans cette direction. En effet, des puits quantiques de GaN/AlN offrent naturellement une forte asymétrie intrinsèque du potentiel électronique à cause des champs de polarisation intrinsèque et piézoélectrique [Amb99]. L'allure de ce potentiel et des fonctions enveloppe

des états des puits est alors très similaires aux structures décrites par Rosencher (voir figure 6.6 (C)). On constate que la transition intersousbande dans ce type de matériaux entre l'état fondamental et le 1^{er} niveau excité est légèrement diagonale. Elle complète donc l'une des nécessités principales de l'existence d'un processus non linéaire spécifique appelé : « rectification optique » [Ros91]. Comme l'excitation d'un électron vers un niveau quantique plus élevé est accompagnée d'un petit déplacement dans la direction de croissance (déplacement latéral sur la figure), un moment dipolaire électrique est créé. Pour un grand nombre d'électrons et de nombreux puits quantiques, ces moments dipolaires microscopiques s'additionnent en une polarisation macroscopique du cristal, qui peut être détectée comme un photovoltage.

On obtient donc que le photovoltage total devrait augmenter de façon linéaire avec le nombre de puits quantiques jouant un rôle dans la photodétection, comme vérifié expérimentalement (voir figure 6.5). Ce mécanisme de détection n'est pas lié à quelque contribution que ce soit d'un effet tunnel résonant. Le signal photovoltaïque augmente avec l'asymétrie, c'est-à-dire avec le champ électrique interne des puits. Cette augmentation du champ dans les superréseaux à barrières plus épaisses explique l'augmentation de la réponse photovoltaïque illustrée par la figure 6.5.

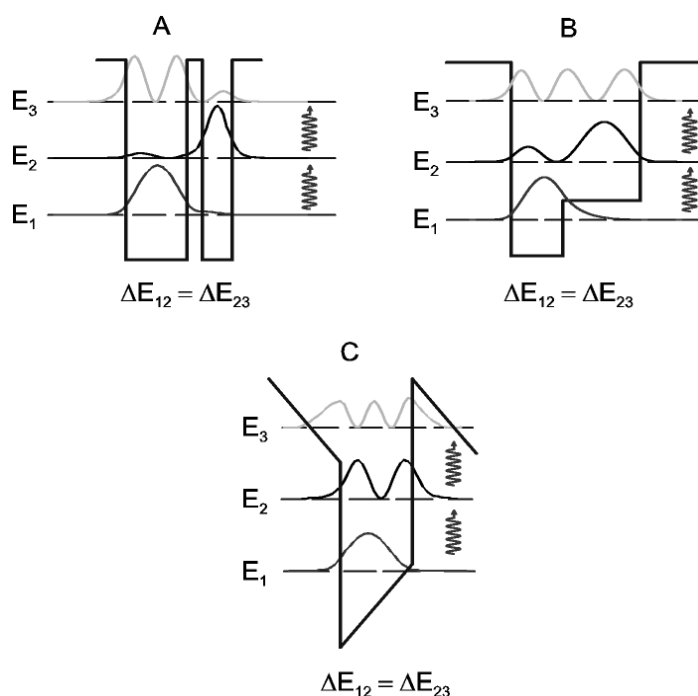


Figure 6.6 : Profil de la bande de conduction et fonction d'onde des différents niveaux électroniques en présence de puits couplés (A), de puits en escalier (B) et enfin de puits asymétriques (C). [Hof07]

Ces composants ont été testés en fréquence à l'aide d'un montage composé d'une diode laser modulée à 1.55 μm , d'un amplificateur de tension (Sonoma 317) et d'un analyseur de spectres (Agilent E4407B). Les résultats obtenus sur un superréseau de 40 périodes GaN/AlN (1.5 nm / 1.5 nm) avec une couche d'AlN en surface de 50 nm sont présentés sur la figure 6.7. On constate que la valeur maximale mesurée est de 2.937 GHz. Des améliorations du dessin de la structure sont encore à effectuer afin de réduire les capacités

parasites par exemple. Ces résultats sont prometteurs pour les applications de tels photodétecteurs.

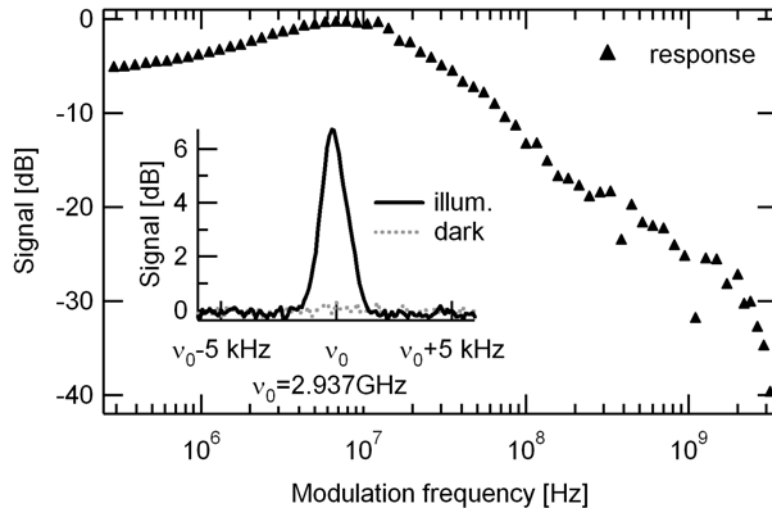


Figure 6.7 : Réponse du photodétecteur photovoltaïque en fonction de la fréquence. En insert, réponse du composant pour une fréquence de 2.937 GHz. [Gio07]

Photodétecteurs à boîtes quantiques :

Une alternative aux photodétecteurs à puits quantiques est la fabrication de QDIPs. Comme expliqué précédemment, les composants à boîtes quantiques présentent des avantages tels que la possibilité d'absorption en lumière incidente et la réduction, à la fois, du courant d'obscurité mais aussi du niveau de bruit.

Pour cette première génération de QDIPs, les propriétés de transport latéral des électrons dans la couche de mouillage des boîtes ont été utilisées afin de générer le photocourant. La différence entre un photodétecteur à transport vertical et latéral est présentée sur la figure 6.8. La couche de mouillage des boîtes quantiques des structures se comporte comme un puits quantique très fin dans lequel se trouve un seul niveau confiné. Ainsi, les électrons photoexcités dans les boîtes sont, sous l'effet du champ électrique appliqué, transportés à travers les couches de mouillage en créant un courant que l'on peut détecter.

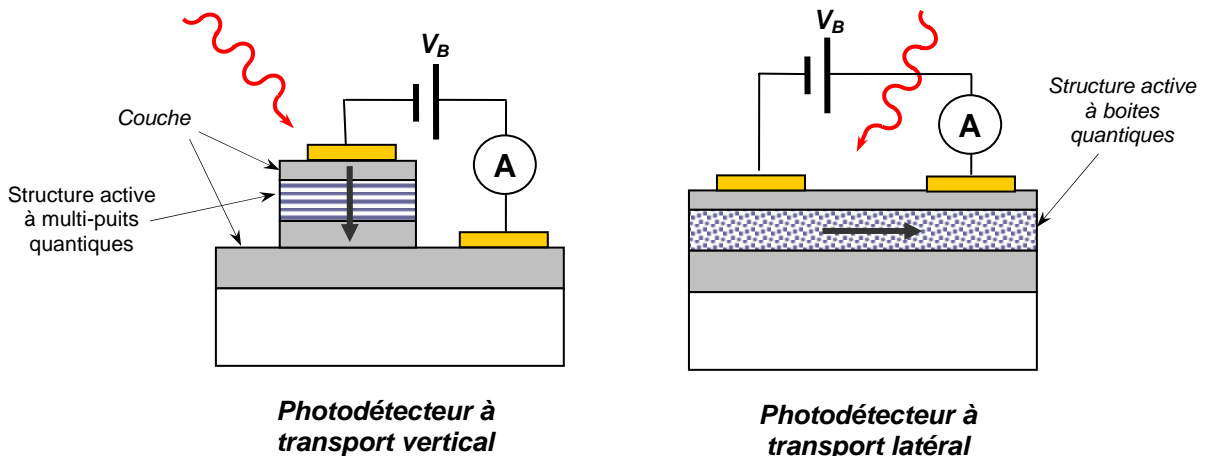


Figure 6.8 : Schémas représentant le principe de fonctionnement des photodétecteurs à transport vertical et latéral.

Les premiers prototypes de photodétecteurs à transport de charge latéral ont été réalisés par Chu et al. en 2000 à l'aide de structures à boîtes InAs/GaAs [Chu00]. Ils ont, pour cela, utilisé une structure présentée sur la figure 6.8. La lumière est envoyée en incidence normale entre les contacts du photodétecteur. Les électrons sont alors photoexcités depuis l'état fondamental s vers les états excités p_x et p_y . Ces électrons génèrent alors un photocourant en passant de ces états excités à l'état fondamental de la couche de mouillage [Chu00, Chu01, Chu02].

Ce principe de photodétecteur a été appliqué aux structures à boîtes quantiques GaN/AlN présentées dans le chapitre IV. Ici, les transitions utilisées ne sont plus les transitions $s-p_x$ ou $s-p_y$ mais $s-p_z$, une transition sensible uniquement à la lumière polarisée perpendiculairement au plan des couches. Donc, ce type de photodétecteurs ne présente pas l'avantage théorique des photodétecteurs à boîtes quantiques concernant l'absorption de la lumière à incidence normale.

Les échantillons étudiés consistent en des superréseaux de 20 périodes de boîtes de GaN dopées Si séparées de barrières d'AlN de 3 nm. Un plan de boîte additionnel en surface a permis une analyse statistique de la densité et de l'allure des boîtes par microscopie à force atomique. Les données obtenues sont regroupées dans le tableau 6.1. On obtient globalement que les boîtes ont une densité de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} , une hauteur de 1.1-1.3 nm et un diamètre de 15-20 nm.

Nom	T_s (°C)	Arrêt de croissance (s)	Hauteur Diamètre (nm)	Densité ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	Dopage (cm^{-3})	Energie de PL (eV) [FWHM]	Absorption intrabande (eV) [FWHM]	Photocourant (eV) [FWHM]
E702	715	15	1,2±0,5 17±3	6,4±0,5	1×10^{20}	3,77 [250 meV]	0,84 [135 meV]	0,9 [120 meV]
E697	745	15	1,3±0,5 16±3	4,6±0,5	1×10^{20}	3,63 [240 meV]	0,74 [125 meV]	0,84 [165 meV]
E698	730	15	1,1±0,5 15±3	6,5±0,5	1×10^{20}	3,74 et 3,845 [295 meV]	0,835 et 0,876 [105 meV]	0,9 [200 meV]
E639	700	15			8×10^{19}	3,875 [235 meV]	0,84 [140 meV]	0,876 [140 meV]
E647	715	60	1,2±0,6 20±3	4,0±0,4	1×10^{20}	3,826 [240 meV]	0,82 [135 meV]	0,87 [114 meV]

Tableau 6.1 : Tableau récapitulatif des résultats des caractérisations effectuées sur les échantillons à boîtes quantiques utilisés pour la fabrication de photodétecteurs à transport latéral.

Les facettes des échantillons ont été polies mécaniquement avec des angles de 45° de façon à obtenir un guide d'onde multi-passage autorisant 5 à 6 réflexions totales internes. Ces structures ont permis la caractérisation intrabande des échantillons. Deux structures ont été utilisées pour établir les contacts de ces photodétecteurs : une première dite à « contacts larges » réalisée par le laboratoire OptoGaN de l'IEF (contacts $900 \times 3000 \mu\text{m}$ Ti/Al/Ti/Au espacés de $800 \mu\text{m}$ et recuit à 600°C pendant 30 secondes) et une seconde plus

fine, réalisée à la fois par le Technion d'Haïfa (Israël) et l'IEF, de type « interdigitée » (des schémas représentant ces contacts métalliques sont visibles en figure 6.9). Alors que les premières mesures de photocourant ont été obtenues grâce aux contacts larges [Doy05], les résultats les plus aboutis ont été obtenus à partir des contacts interdigités gravés [Var06]. Ce sont ces résultats que l'on va détailler ici.

Les contacts ont été réalisés en utilisant des techniques classiques de photolithographie et d'attaque sèche. Le motif de doigts décrit dans la Fig. 6.9 a donc été gravé à travers les couches de boîtes quantiques jusqu'à la couche tampon d'AlN. Des contacts de type Ti/Al/Ti/Au ont été déposés grâce à des techniques d'auto-alignement et de *lift-off*. Les dix doigts des contacts ainsi formés font 800 μm de long, 20 μm de large et sont séparés de 10 à 20 μm . Ainsi, l'ensemble des 20 plans de boîtes des structures est connecté, la zone active est donc maximisée pendant que l'on maintient un fort champ électrique. Les deux échantillons étudiés par ce biais sont ceux numérotés E639 et E647, leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 6.1.

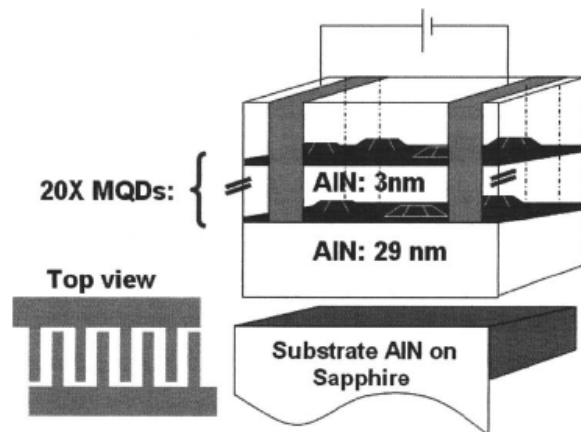


Figure 6.9 : Schéma présentant la structure des photodétecteurs à boîtes quantiques étudiés. En bas à gauche, on représente une vue du dessus des contacts interdigités utilisés [Var06]

Les spectres d'absorption intrabande sont présentés dans la Fig.6.10, avec les mesures de photocourant. Ils présentent tous deux un pic d'absorption de la lumière polarisée p autour de 0.82-0.84 eV. On note une nette réponse en courant des composants pour des énergies de l'ordre de 0.87 eV à température ambiante pour une tension de 10 V, et ce uniquement pour la lumière polarisée p . Le photocourant respectant les mêmes règles de sélection que la transition intrabande $s-p_z$, celui-ci est donc bien issu de la transition intrabande dans les boîtes. Par contre, on note dans les deux cas, un décalage vers les hautes énergies lorsque l'on compare l'énergie d'absorption intrabande à la position du pic du photocourant. Comme expliqué précédemment pour ce type de photodétecteurs, les électrons photoexcités sont transférés vers l'état fondamental de la couche de mouillage (qui fait ici 2 MC) et créent le photocourant. Les calculs montrent en fait que l'état fondamental de la couche de mouillage est plus haut en énergie que l'état p_z des boîtes quantiques comme cela est illustré sur la figure 6.11. Le décalage vers les hautes énergies du photocourant est donc dû au fait que plus l'état p_z des boîtes est proche du niveau fondamental de la couche de mouillage, plus le transfert des électrons sera efficace. Or on

sait que les pics d'absorption sont relativement larges et correspondent à des boîtes de différentes tailles. L'absorption à plus haute énergie correspond aux boîtes les plus petites et dont le couplage avec le niveau fondamental de la couche de mouillage est le meilleur. Le décalage explique donc que le mécanisme du photocourant privilégie les boîtes de petite taille pour lesquelles le niveau p_z est le plus proche du niveau de la couche de mouillage.

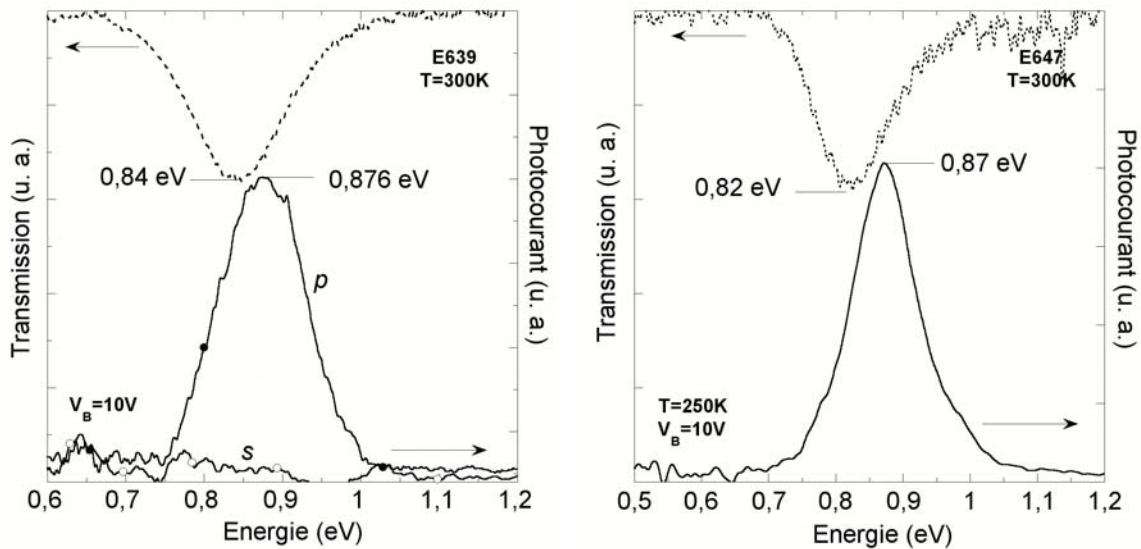


Figure 6.10 : Photocourants mesurés pour les échantillons E639 et E647 (ligne pleine). En pointillé, on retrouve les spectres de transmission de chacun de ces échantillons.

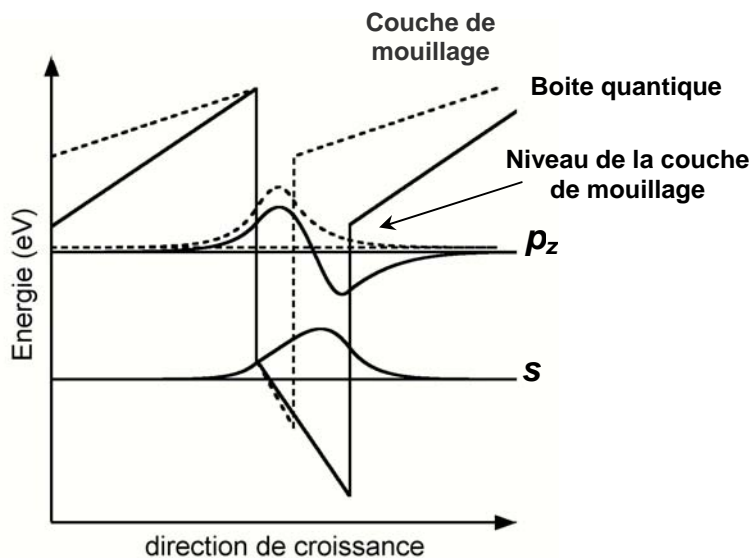


Figure 6.11 : Profil de potentiel de la couche de mouillage et d'une BQ.

La réponse du photocourant intrabande dans le domaine spectral des fibres optiques a été mesurée en utilisant un laser à semiconducteur de $1.55 \mu\text{m}$ dans une configuration à guide d'onde. La réponse spectrale du photodétecteur E647 en fonction de la longueur d'onde à différentes températures sous une tension de 10 V est montrée sur la figure 6.12. On mesure une réponse de 12 mA/W à température ambiante. Cette valeur est du même

ordre que celle obtenue pour l'échantillon E639 [Var06]. On constate une nette augmentation de la réponse avec la température (figure 6.12) due à l'amélioration du couplage entre les boîtes et le niveau de la couche de mouillage.

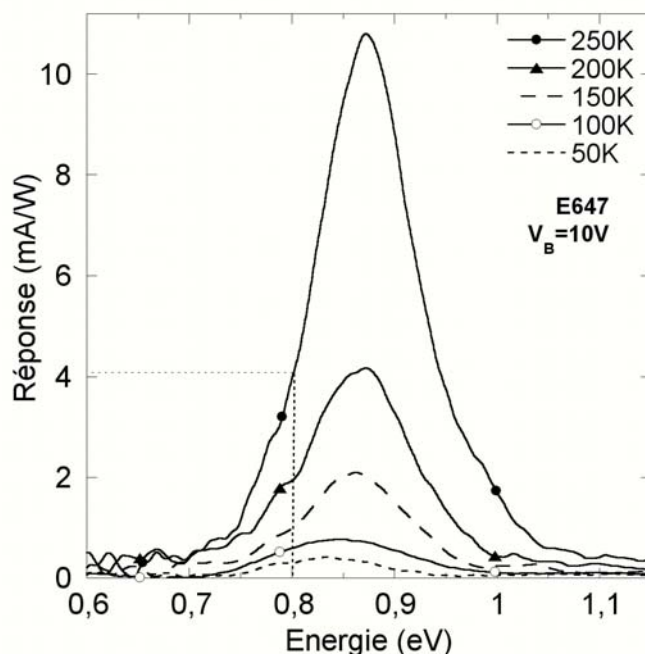


Figure 6.12 : Réponse en température de l'échantillon E647 avec une tension appliquée de 10 V.

En conclusion, des photodétecteurs infrarouges à base de boîtes quantiques ont été fabriqués. Ils fonctionnent via le transport latéral des charges via le niveau fondamental de la couche de mouillage. La position des pics de photocourant a été expliquée et des réponses spectrales de l'ordre de la dizaine de mA par W ont été mesurées à température ambiante.

Modulateurs électro-optiques

Trois types de modulateurs ont été étudiés au cours de ce travail. Les premiers, réalisés par l'équipe de Daniel Hofstetter de l'Université de Neuchatel, reposent sur la courbure de bande sous une tension externe et sur la modulation entre un gaz 2D et les puits quantiques. Les seconds modulateurs étudiés le furent par l'équipe de François Julien de l'Université Paris-Sud à partir d'échantillons à base de superréseaux de puits couplés. Finalement, avec cette même équipe, des modulateurs en guide d'onde basés sur la déplétion des puits quantiques simples ont été fabriqués.

Modulateurs d'absorption entre un gaz 2D et des puits quantiques :

Ces composants se basent sur le modèle du transistor à haute mobilité (*high electron mobility transistor* - HEMT) de nitrures, en remplaçant la couche d'AlGaIn par une structure à multi-puits quantiques. La modulation d'absorption du superréseau repose sur l'effet de courbure de bande du profil de potentiel. Lorsqu'une tension négative est

appliquée à la structure à multi-puits, le profil de potentiel global de la structure se courbe et les puits sont dépeuplés. Le nombre de puits dépeuplés dépend de la tension appliquée et l'absorption ISB des puits quantiques peut être modulée. La figure 6.12 montre le profil de potentiel d'une structure à multi-puits quantiques GaN/AlN (1.5 nm / 1.5 nm) avec et sans champ appliqué. A l'interface entre la couche tampon de GaN et la dernière barrière d'AlN, on note, à l'aide de simulations, la formation d'un gaz bidimensionnel (2D). Ce gaz 2D sert de réservoir d'électrons et en fonction de la tension appliquée, les électrons sont transférés du réservoir aux puits quantiques et réciproquement.

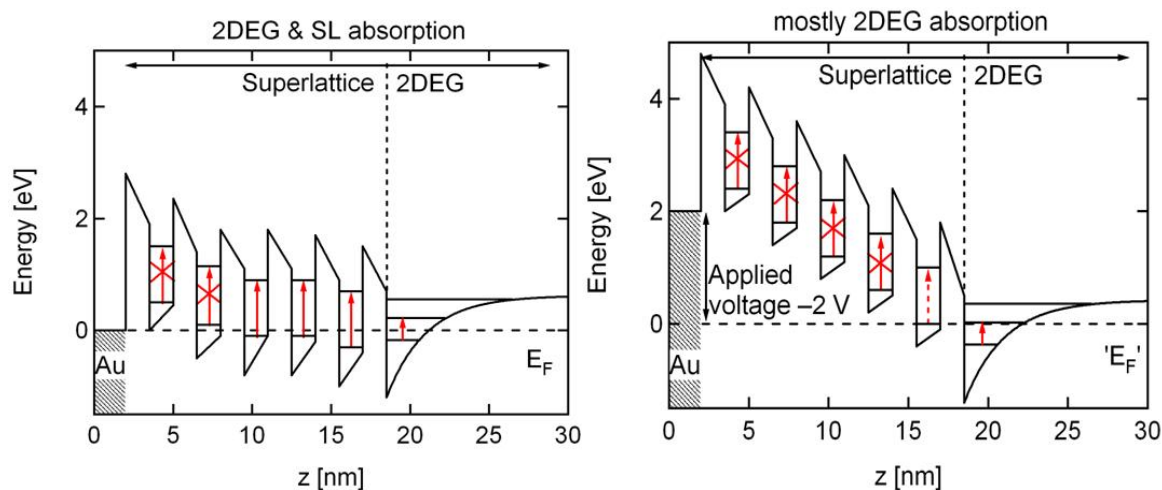


Figure 6.12 : Profil des bandes de conduction de structures de type modulateur lorsque qu'aucune tension n'est appliquée (à gauche) et lorsqu'une tension de -2 V est appliquée (à droite) [Bau06b].

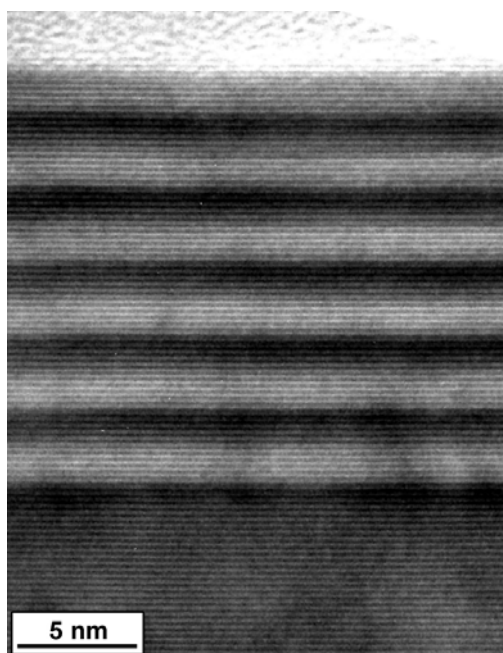


Figure 6.13 : Image TEM de l'échantillon E966.

La structure à multi-puits quantiques décrite dans la Fig. 6.12 a été fabriquée par mes soins (échantillon E966) et consiste en 5 puits quantiques de GaN dopé avec une épaisseur de 1.5 nm et des barrières d'AlN de 1.5 nm. Le superréseau est déposé sur une couche de GaN non-dopé de 10 μm . Une image obtenue par microscopie électronique à transmission est présentée en figure 6.13 et montre la bonne qualité des interfaces de l'échantillon. Pour la réalisation du modulateur électro-optique, l'échantillon a été poli afin d'obtenir la configuration guide d'onde classique à facettes à 45°. Ce polissage a directement été suivi par l'évaporation de lignes de contact Ti/Au à la surface de l'AlN (contact métal-semiconducteur). Un deuxième contact (Ti/Au) a ensuite été déposé sur une couche de Si_3N_4 (déposé par PE-CVD) afin de former un contact de type MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*) (on retrouve ce type de contacts pour la structure photodétecteur photovoltaïque en figure 6.4, le Cr remplaçant l'Au).

La figure 6.14 présente l'absorption électro-modulée des puits quantiques GaN/AlN en fonction de la tension appliquée. L'absorption ISB des puits est située à 1.43 μm , tandis que le pic situé vers 2.22 μm correspond à la transition ISB entre les niveaux électroniques du gaz 2D. L'intensité de l'absorption des puits quantiques varie en fonction de la tension appliquée, l'absorption est donc bien électro-modulée. On constate, tout de même, que le ratio entre l'absorbance à l'état ON (-4 V) et celle de l'état OFF (+6 V) est assez faible, une amélioration passerait par l'ajout d'un guide d'onde à la structure.

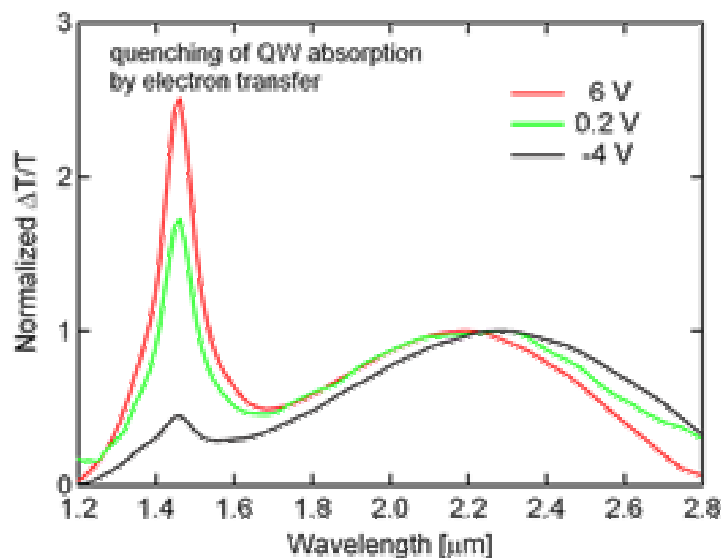


Figure 6.14 : Absorption électro-modulée de l'échantillon E966 en fonction de la tension appliquée [Bau06b].

Modulateurs à puits couplés :

Plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées dans le but de fabriquer des modulateurs à base de puits couplés. Ce type de composant se base sur le transfert de charge entre les puits quantiques couplés d'une structure GaN/AlN. L'un de ces puits joue le rôle de réservoir d'électrons, l'autre est optimisé pour présenter une transition inter-sous-bande à 1.3 – 1.5 μm (voir figure 6.15). En appliquant, une tension positive, les

électrons, par effet tunnel, passent du réservoir au puits actif et permettent l'absorption à $1.3 - 1.5 \mu\text{m}$ (Etat OFF). En inversant ou en annulant la tension appliquée, les électrons retournent vers le puits réservoir, le modulateur est alors transparent (Etat ON).

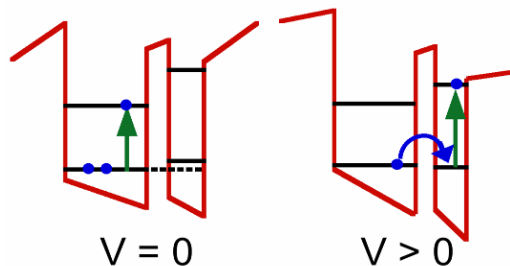


Figure 6.15 : Principe de fonctionnement d'un modulateur à transfert de charges basé sur une région active de puits couplés.

L'échantillon E1090 a été dessiné par l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université Paris-Sud et a été réalisé par mes soins par épitaxie par jets moléculaires. La structure, déposé sur un *template* d'AlN sur saphir plan *c*, consiste en 20 périodes de puits quantiques GaN/AlN couplés et entourées de deux couches d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ dopées type *n*, plus particulièrement à l'aide Si. Cette structure est détaillée sur la figure 6.16. La figure 6.17 présente une image de microscopie électronique en transmission de l'échantillon, elle explicite l'homogénéité des puits quantiques.

$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}:\text{Si}$	125 nm	40 périodes
AlN	11 MC	
GaN:Si $n = 5\text{E}19 \text{ cm}^{-3}$	4 MC	
AlN	4 MC	
GaN	12 MC	
AlN	11 MC	
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}:\text{Si}$	500 nm	
AlN	1 μm	
Saphir		

Figure 6.16 : Structure du modulateur à transfert de charges E1090.

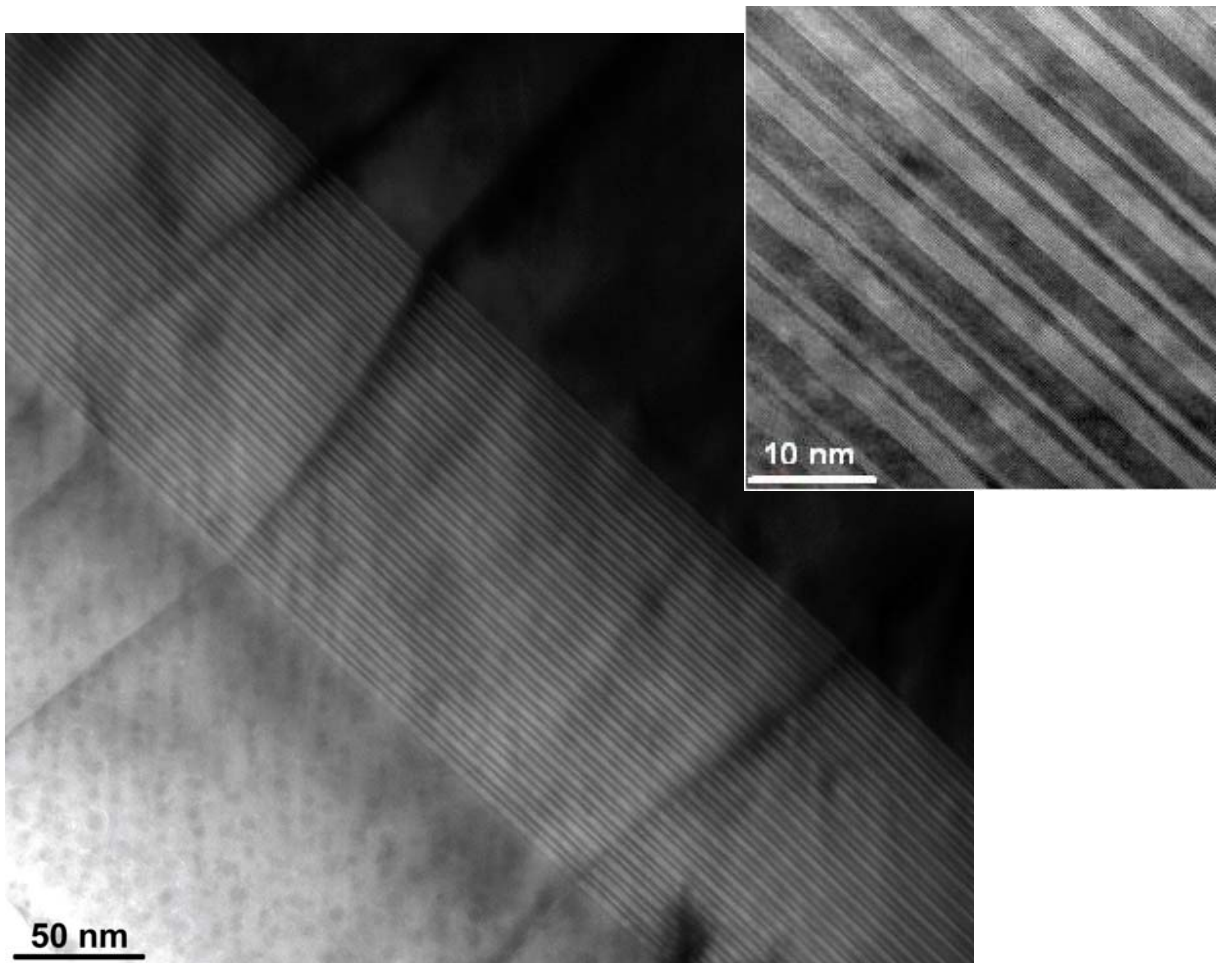


Figure 6.17 : Image TEM de l'échantillon E1090. L'axe de croissance est orienté vers l'angle en bas à gauche de l'image.

La figure 6.18 présente le profil de la bande de conduction d'une période de puits couplés. Les épaisseurs du puits large de GaN, de la barrière de couplage d'AlN, du puits fin de GaN et de la couche d'AlN séparant chaque période sont, respectivement de 3 nm, 1 nm, 1 nm et 3 nm. Le puits fin est dopé à l'aide de Si à un niveau de l'ordre de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La structure a été optimisée afin d'obtenir une faible énergie de séparation entre les deux niveaux les plus bas ($< 50 \text{ meV}$). La teneur en Al de la couche tampon et de la couche de surface d'AlGaN a été fixée à 60% pour deux raisons principales. La première est pour éviter la formation d'un gaz d'électrons à 2D à l'interface entre la couche tampon et la région active. La seconde est, elle, de maintenir des conditions telles que le long de la zone active la bande 'moyenne' reste plate (voir figure 6.18 à droite). L'état fondamental est localisé dans le puits large de GaN.

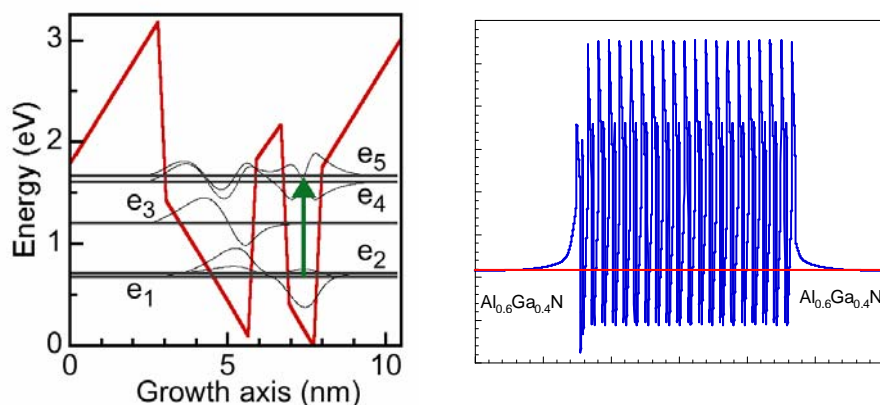


Figure 6.18 : A gauche – simulation du profil de bande de conduction, niveau d'énergie et fonctions enveloppe des puits couplés. A droite – simulation du profil de bande de conduction de toute la zone active.

On présente ici les spectres d'absorption inter-sous-bande expérimentaux et calculés (Figure 6.19) de la structure lorsqu'aucune tension n'est appliquée. Deux principaux pics d'absorption sont observés à 0.56 eV ($\lambda = 2.2 \mu\text{m}$) et 0.88 eV ($\lambda = 1.4 \mu\text{m}$), correspondant respectivement aux transitions E_{13} et E_{24} , où E_1 (E_2) est le niveau fondamental du puits réservoir (actif). Comme on peut le constater, l'accord est excellent entre valeurs mesurées et simulations (dont les détails peuvent être trouvés dans la réf. [Tch06]).

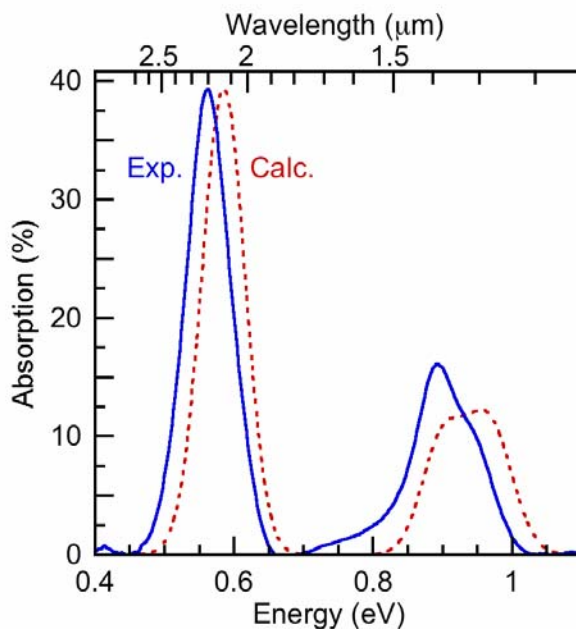


Figure 6.19 : Spectres d'absorption ISB de l'échantillon E1090 mesuré en guide d'onde à multi-passages à température ambiante (courbe pleine). La courbe en pointillés représente la simulation.

L'échantillon a ensuite été *processé* en mesas carré dotés d'un contact creux sur la surface. Trois tailles de mesas ont été utilisées 1×1 , 0.7×0.7 et $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. Une photographie de l'un de ces mesas apparaît sur la figure 6.20. La partie centrale des mesas n'a pas été métallisée dans le but d'éviter la déplétion des électrons des puits couplés à

cause des effets de courbure de bande à l'interface métal-semiconducteur. Ce type de contact permet d'illuminer les modulateurs à l'angle d'incidence de Brewster [Nev07a].

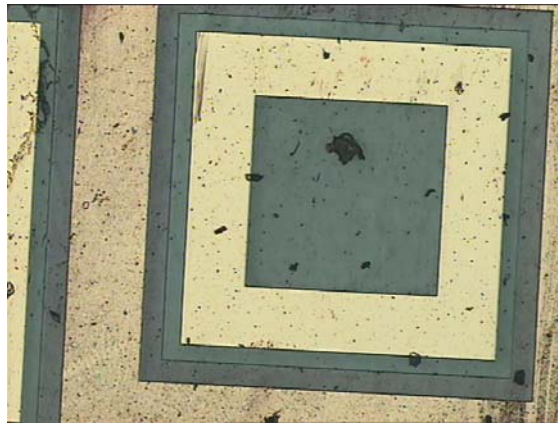


Figure 6.20 : Vue du dessus d'une mesa de taille moyenne ($0.7 \times 0.7 \text{ mm}^2$) doté d'un contact de surface creux.

Les propriétés de modulation des composants ont été analysées à température ambiante en mesurant l'absorption ISB à l'angle de Brewster en fonction de la tension appliquée, tout cela avec un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). La tension a été appliquée au composant à l'aide d'un générateur (HP8114) délivrant des pulsations en créneau à une fréquence de 100 kHz dont le cycle de travail (*duty cycle*) peut varier de 15 à 50%. Pour la détection, l'équipe de l'IEF a utilisé une photodiode InGaAs et un amplificateur synchrone (*lock-in*). Afin de déterminer la phase du signal transmis aux diverses longueurs d'onde étudiées, ils ont dédoublé les mesures FTIR avec un spectromètre à réseau et une lampe halogène en source lumineuse. Enfin, la phase et l'amplitude du changement de transmission, $\Delta T/T$, ont été calibrées à la longueur d'onde $1.34 \text{ }\mu\text{m}$ en utilisant un laser Nd:YVO₄.

La figure 6.21 présente la transmission différentielle pour plusieurs impulsions de tensions positives et négatives. Avec l'augmentation de la tension positive, les électrons sont transférés du réservoir au puits actif et l'absorption ISB E_{13} à $\lambda=2.2 \text{ }\mu\text{m}$ diminue pendant que celle de longueurs d'onde $1.2\text{-}1.67 \text{ }\mu\text{m}$ augmente d'intensité. Un comportement opposé est observé pour une tension négative. Ceci est une signature claire que la modulation d'absorption est due au transfert de charges entre deux puits. L'absorption à $\lambda=2.2 \text{ }\mu\text{m}$, sous tension égale à 30 V, est de 0.29%, qu'il faut comparer au 0.68% obtenu pour l'absorption à l'angle de Brewster déduite des précédentes mesures sans application de tension externe. La profondeur de modulation est alors estimée à 44% (2.4 dB).

A titre de comparaison, la figure 6.21 montre aussi la transmission différentielle simulée pour l'échantillon avec une tension de 0.8 V au travers de la région active (ce que l'on peut considérer à peu près égal à 30 V appliqués au contact discuté précédemment). Le spectre alors calculé reproduit les principaux comportements des mesures de modulation, c'est-à-dire une diminution de l'absorption à plus basse énergie accompagnée

d'une augmentation des absorptions aux hautes énergies liées aux transitions ISB dans le puits fin.

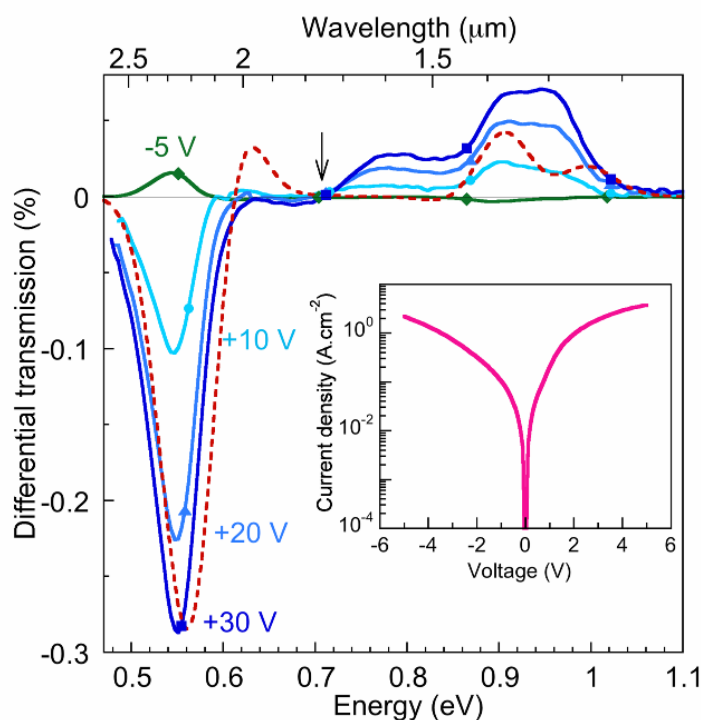


Figure 6.21 : Transmission différentielle $\Delta T/T$ à l'angle d'incidence de Brewster pour une tension appliquée de +30 V (carrés), +20 V (triangles), +10 V (cercles), et -5 V (losanges). La ligne en pointillés montre la transmission calculée pour une tension de 0.8 V au travers de toute la région. L'insert montre la caractéristique de la densité de courant à température ambiante en fonction de la tension appliqué au composant [Nev07a].

La réponse en fréquence du modulateur a été mesurée à température ambiante en utilisant un laser continu Nd:YVO₄ émettant à 1.34 μm. Le mesa de taille moyenne est illuminé à l'angle d'incidence de Brewster. Un générateur de tension à fréquence variable a été utilisé pour moduler la tension appliquée au composant (de +5 à -5 V de pic à pic). Un photodétecteur InGaAs une bande passante à -3 dB de 200 MHz et un amplificateur synchrone (*lock-in*) haute fréquence ont été utilisés pour la détection. La réponse en fréquence du composant augmente avec la tension appliquée. La figure 6.22 montre la réponse en fréquence du modulateur de taille moyenne sur lequel on a appliqué une tension de 10 V à température ambiante. La fréquence de coupure à -3dB a été mesurée comme étant égale à 11.5 MHz pour le composant de $0.7 \times 0.7 \text{ mm}^2$. Cette valeur est limitée par la capacité et la résistance d'accès du mesa.

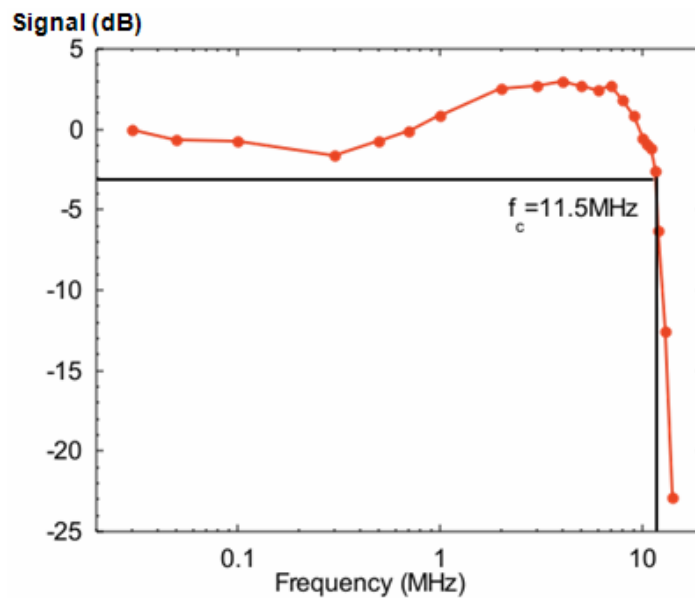


Figure 6.22 : Modulation d'absorption électrique en fonction de la fréquence pour une tension positive de 10 V.

Afin de réduire les tensions de fonctionnement et de diminuer à la fois la capacité et la résistance d'accès et donc d'augmenter la vitesse du composant, des efforts doivent être mis en œuvre pour réduire la résistance d'accès des contacts d'AlGaN. Cela passe par la miniaturisation du composant mais aussi par la réduction de la concentration en Al dans les couches de contacts.

Avant la réalisation de nouveaux échantillons, un autre *process* a été testé sur l'échantillon E1090 afin de démontrer son fonctionnement à hautes vitesses. Pour cela, le composant a été miniaturisé et les contacts ont été optimisés afin de réduire la capacité. Un nouveau masque a été dessiné par l'Université Paris Sud et l'Université Technique de Vienne. Les échantillons *processés* par l'Université de Vienne avec ce masque sont présentés sur la figure 6.23. Le nouveau dessin se base sur de petites mesas à contacts creux dont la taille peut être 270×270 , 90×90 , 30×30 et $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

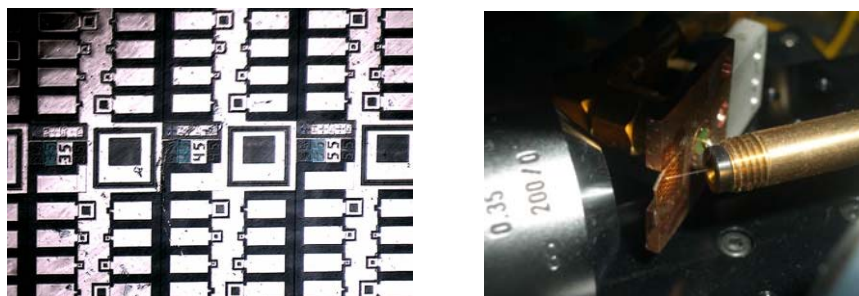


Figure 6.23 : A gauche – Vue du dessus des nouvelles mesas pour les modulateurs à puits couples de deuxième génération. A droite – Montage pour les mesures de modulation à hautes vitesses : fibre d'injection, porte échantillon, connecteur SMA et objectif collecteur à droite. La mesa que l'on étudie est soudée avec des fils d'or au connecteur SMA.

Le spectre de modulation de mesas de différentes tailles a, dans un premier temps, été mesuré à température ambiante à l'aide d'un spectromètre FTIR. Le spectre correspond à celui présenté précédemment sur la figure 6.19 ce qui indique que les étapes du *process* n'ont pas induit de dommages dans la région active. La profondeur de modulation à 1.34 μm a ensuite été mesurée en utilisant un montage décrit précédemment.

La figure 6.24 présente cette profondeur de modulation en fonction de la taille des mesas pour une tension appliquée de +10 V. Comme on peut le constater, la profondeur de modulation augmente quand on réduit la taille des mesas. Ceci est expliqué par la géométrie des contacts creux. En effet, le champ électrique est plus intense (la modulation plus importante) au centre des mesas quand la distance avec le contact métallique est plus courte, c'est-à-dire pour les petits mesas. La profondeur de modulation est de 30% pour les mesas de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. Par ailleurs, celle des mesas de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ n'a pas pu être mesurée du fait de la transmission trop faible à l'angle d'incidence de Brewster. On estime qu'elle devrait être de l'ordre de 37% avec la tension appliquée de 10 V. On note que la profondeur de modulation augmente avec la tension de la même manière que sur la figure 6.21. Une profondeur de modulation d'environ 10 dB à $\lambda=1.34 \mu\text{m}$ est attendue pour une tension externe de 30 V (correspondant à 0.8 V au travers de la région active).

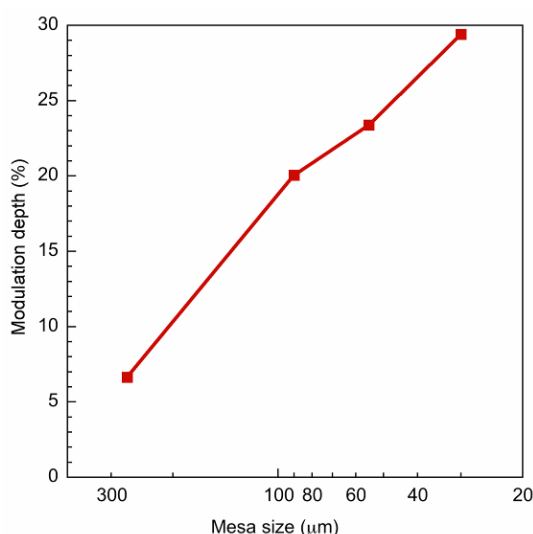


Figure 6.24 : Profondeur de modulation à température ambiante pour les modulateurs de deuxième génération en fonction de la taille des mesas. La tension appliquée est de + 10 V et la longueur d'onde de la sonde est de 1.34 μm .

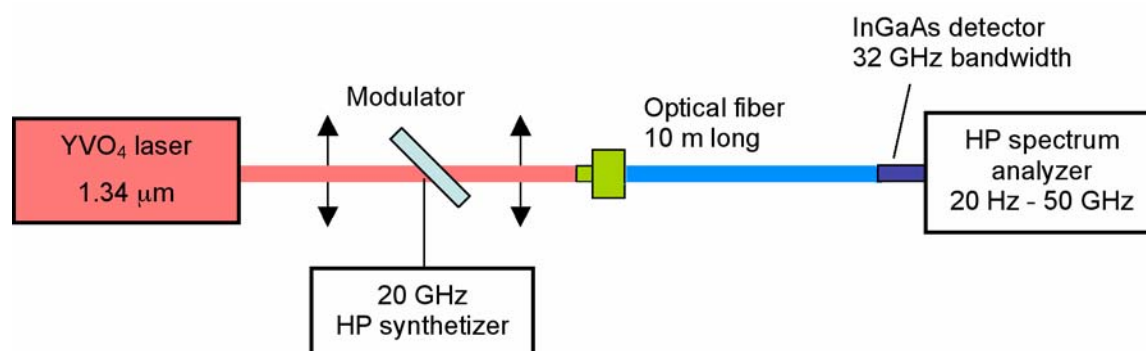


Figure 6.25 : Montage pour la mesure en hautes fréquences des modulateurs.

Un montage spécial (figure 6.25) a été mis en place pour mesurer la réponse en fréquence des modulateurs. L'excitation optique à $1.34 \mu\text{m}$, comme pour les mesures précédentes, a été fournie par un laser continu Nd:YVO₄ d'une puissance de 1 W. Une modulation électrique jusqu'à 20 GHz avec des ondes sinusoïdales de 13 dBm a été permise grâce à un synthétiseur RF Hewlett Packard. La lumière transmise par le modulateur a été couplée à une fibre optique de 10 m et détectée par une photodiode InGaAs à fréquence de coupure de 32 GHz à -3dB et un analyseur de spectre Hewlett Packard. Une attention particulière a été apportée aux soudures entre les mesas et le connecteur SMA afin de permettre les tests à hautes vitesses.

La figure 6.26 montre la réponse en fréquence des mesas de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ à $\lambda=1.34 \mu\text{m}$. Comme on peut le constater, la réponse est typique d'un filtre du premier ordre. La largeur de bande de la modulation optique correspond à -6 dB de la réponse en fréquence du signal électrique en dBm. Pour les mesas de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, la fréquence de coupure de la modulation optique est de 3 GHz. En termes de taux de transfert de données pour la transmission optique, la fréquence de 3 GHz se traduit par environ 4.5 Gbit/s. La fréquence de coupure de la modulation optique en fonction de la taille des mesas est présentée sur la figure 6.26. On observe un net bénéfice de la miniaturisation du composant en termes de fréquence de coupure. Le principal facteur intervenant dans la valeur de cette fréquence est la capacité et la résistance d'accès (RC est la constante de temps). La capacité est drastiquement diminuée en réduisant la taille des mesas car celle-ci est inversement proportionnelle au carré de la taille de la mesa (en première approximation). Toutefois, pour les plus petites mesas, l'inductance en série, due à la soudure des fils et aux capacités parasites, limite la fréquence de modulation. Une structure RF dédiée doit être implémentée afin d'augmenter un peu plus la fréquence de modulation et le taux de transfert maximum.

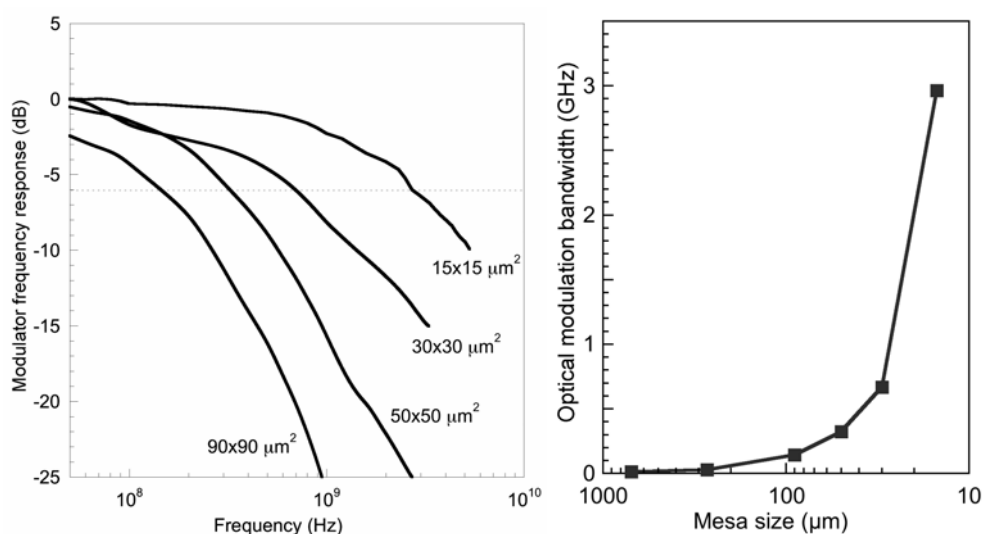


Figure 6.26 : A gauche – Réponses en fréquence normalisées pour différentes tailles de mesas. A droite – Fréquence de coupure de la modulation optique en fonction de la taille des mesas.

Modulateurs à guide d'onde :

Trois sortes de modulateurs à guide d'ondes ont été étudiées dans ce travail :

- modulateurs à arêtes 2D/SR basés sur la structure de l'échantillon E966
- modulateurs à puits couplés basés sur la structure de l'échantillon E1090. Même si celui-ci a été dessiné pour le test de mesas, le substrat de $1\ \mu\text{m}$ d'AlN sur saphir ouvre des possibilités pour le guidage d'onde.
- une nouvelle sorte de modulateurs basés sur la déplétion des électrons dans une région active de 3 puits quantiques contrôlée par la tension appliquée (échantillon E1276).

L'échantillon E966 contenant une région active 2D/SL a été processé par l'Université Technique de Vienne et l'Université de Neuchâtel et testé par l'Université Paris Sud. Il contient des guides d'onde en arêtes gravées peu profondément pour un confinement latéral et pour permettre des contacts en profondeur et sur le dessus de l'échantillon. Les tests ont révélé d'énormes pertes à la fois pour la lumière polarisée TE et TM à une longueur d'onde de $1.5\ \mu\text{m}$. Dans la région $1.3 - 1.5\ \mu\text{m}$, le taux de modulation est autour de 10% pour la lumière polarisée TE et 1 % pour la TM. Même si les résultats ne sont pas excellents, ces études ont révélé un problème important : le contact métallique en haut des mesas donne naissance à d'énormes pertes à $\lambda = 1.3-1.5\ \mu\text{m}$ à cause des pertes plasmon. Afin de passer outre cette difficulté, deux solutions sont envisageables :

- augmenter l'épaisseur de la couche supérieure afin d'éloigner le mode loin du métal de contact.
- utiliser des contacts de bord pour le contact supérieur afin de réduire la superposition du mode et du métal.

L'effet du contact métallique supérieur a été étudié en particulier avec l'échantillon E1090, et ce même si il n'était pas dessiné pour le guidage d'onde. L'échantillon a été processé comme ceci : deux côtés opposés d'une mesa $700 \times 700\ \mu\text{m}^2$ ont été découpés et leurs facettes polies. La lumière d'une fibre conique a été injectée au travers de l'une de ces facettes en incidence normale. La transmission à $1.5\ \mu\text{m}$ s'éteint rapidement quand la lumière est injectée sous le contact métallique, ceci résultant des énormes pertes plasmon. A contrario, une meilleure transmission à la fois pour les lumières polarisées TE et TM a été observée lorsque la lumière est injectée dans la partie non métallisée entre le bord de la mesa et le contact supérieur. Une modulation de 3% de la lumière transmise a été mesurée sous une tension de 10 V, elle n'est observée que pour la lumière polarisée TM, confirmant que le processus de modulation a pour origine les transitions inter-sous-bandes. La faible modulation est une conséquence du faible accord entre le mode de propagation et la région active, car la structure de l'échantillon n'a pas été optimisée pour le guidage de la lumière.

En se basant sur ces informations, l'équipe de l'Université de Paris-Sud a dessiné une nouvelle structure, optimisée, de modulateur à guide d'onde avec comme objectifs de minimiser les pertes plasmon dues au contact supérieur et de maximiser l'accord entre le mode optique et la région active. La structure de l'échantillon E1276 réalisée par mes soins en résulte et est présentée sur la figure 6.27.

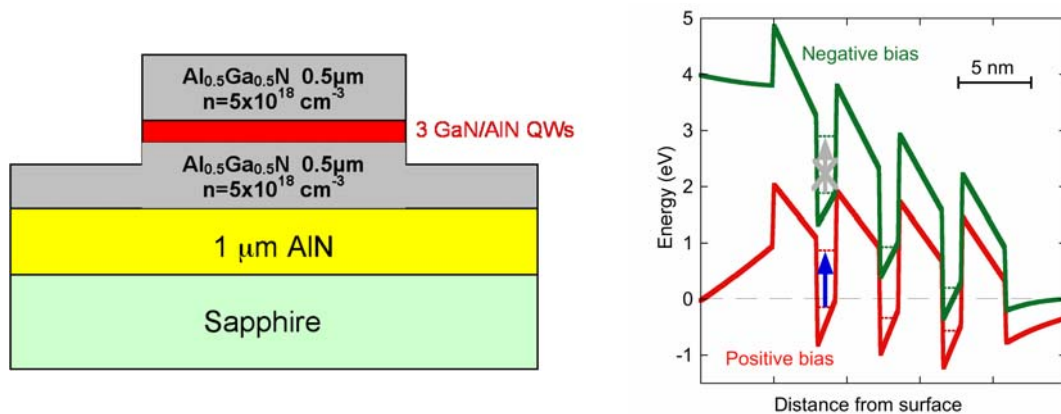


Figure 6.27 : A gauche – Structure du modulateur à déplétion dope d'un guide d'onde (E1276) contenant des couches inférieures et supérieures d'AlGa_{0.5}N et 3 puits quantiques GaN/AlN (région active). A droite – Profil de bande de conduction lorsque.

Le confinement vertical est obtenu grâce à des couches d'Al_{0.5}Ga_{0.5}N de 0.5 μm dopées de type n que l'on utilise en plus de cela de couches de contacts en profondeur et en surface. La région active consiste en 3 périodes de puits quantiques de GaN de 1.5 nm dopés Si à hauteur de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et des barrières d'AlN de 3 nm. La spectroscopie infrarouge à l'aide d'un FTIR a été réalisée en polissant l'échantillon de façon à obtenir un guide d'onde à multi-passages autorisant 13 réflexions totales internes. L'absorption inter-sous-bande E_{12} est alors observée à $\lambda = 1.53 \text{ μm}$ à température ambiante (aucune tension appliquée).

Un modulateur à déplétion fonctionne de la façon suivante (voir figure 6.27) : lorsque une tension négative est appliquée, les 3 puits sont déplétés et le modulateur est transparent, lorsque l'on applique une tension positive, la population d'électrons des puits donne naissance à l'absorption inter-sous-bande à 1.5 μm. Un nouveau masque a été dessiné par l'Université Paris-Sud et l'Université de Vienne afin de fabriquer des guides d'onde à arêtes de 50 μm de large et de tester plusieurs géométries pour le contact supérieur pour minimiser les pertes. Les guides d'onde de 1.675 mm ont été *processés* à Vienne et testé à Paris en utilisant un montage décrit précédemment. La figure 6.28 montre une vue du dessus des modulateurs à guides d'onde et de l'injection par fibre conique.

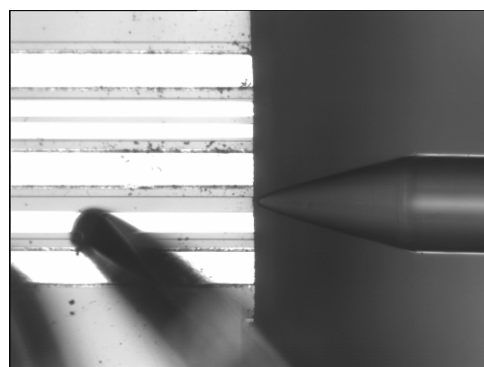


Figure 6.28 : Image au microscope optique de la surface d'un modulateur à guides d'onde en arêtes et de la fibre d'injection. Les régions blanches sont les contacts métalliques de surface.

Tous les guides d'onde montrent une transmission correcte dans la gamme de longueurs d'onde 1.4-1.7 μm pour la lumière polarisée TE. Pour la polarisation TM, la transmission pour une tension positive est plus petite à cause de l'absorption inter-sous-bande de la région active. La figure 6.29 présente la transmission à température ambiante de l'un des composants exprimée en dBm en fonction d'une tension appliquée pour la polarisation TM. Une diode super-luminescente à large bande ($\lambda=1.4\text{-}1.6 \mu\text{m}$) a été utilisée pour ces mesures.

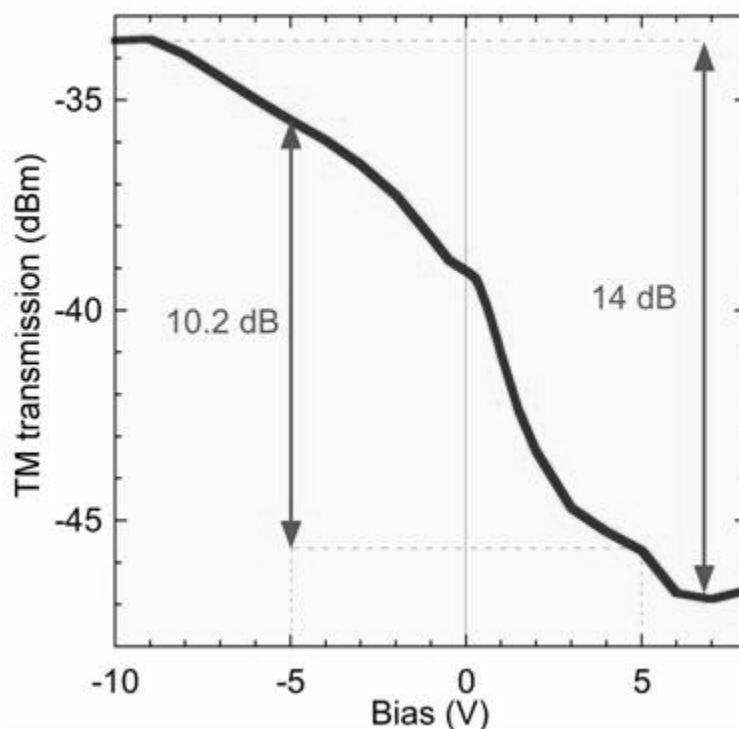


Figure 6.29 : Transmission d'un modulateur à guide d'onde en fonction d'une tension appliquée pour la polarisation TM.

Cela n'apparaît pas sur la figure mais la transmission TE (-26 dBm) ne dépend pas de la tension. Pour la polarisation TM, la transmission diminue rapidement entre -0.2 V et 1 V et sature à 5 V. Cette réduction de la transmission est expliquée par l'augmentation de l'absorption ISB résultant de la population en électrons des puits quantiques. Pour une tension négative, la transmission augmente jusqu'à -7 V en conséquence de la déplétion en électron dans les puits. Le comportement anormal pour une tension supérieure à 5 V peut être expliqué par le réchauffement de l'échantillon et des effets d'écrantage à cause du courant de fuite au travers la région active.

Le principal résultat de la figure 6.29 est la très large profondeur de modulation obtenue avec ce composant, de l'ordre de 14 dB pour une tension appliquée de -7 V/+5 V, qui est déjà de 8 dB pour seulement un changement de tension de 0.85 V (-0.18 V/+0.67 V). Il doit être remarqué qu'une valeur de 12 dB est nécessaire pour des modulateurs optiques afin d'obtenir un taux d'erreur de 10^{-12} qui est la norme dans les technologies de télécommunications par fibres optiques actuelles.

6.3. Dispositifs émetteurs de lumière

Plusieurs approches peuvent être envisagées lorsque l'on étudie les dispositifs émetteurs de lumière basés sur les transitions inter-sous-bandes. Pour démontrer la possibilité de l'émission de lumière via ce type de transitions, il a été choisi de se concentrer sur des structures pompées optiquement dotées d'un très grand nombre de périodes à la fois de puits et de boîtes quantiques dans la zone active.

Dans un premier temps, la mise en évidence de l'émission dans des structures à puits quantiques est proposée. Enfin l'observation de luminescence dans le proche infrarouge à l'aide de structures à boîtes GaN dans AlN est développée.

Structures à base de puits quantiques :

La luminescence ISB n'est pas un processus efficace du fait de la durée très courte des interactions non radiatives électron-phonon LO. Cela se traduit par une efficacité de luminescence ISB très faible et rend donc la détection de l'émission spontanée très délicate. Cette faible luminescence est une caractéristique des émetteurs ISB mais n'empêche pas la réalisation de lasers unipolaires très performants. En effet, lorsque l'on est en régime laser, le taux d'émission stimulé devient très fort grâce à l'importante force d'oscillateur associée aux transitions ISB.

Les principaux échantillons étudiés, dans le but de vérifier les capacités émettrices des structures AlN/GaN, sont numérotés E900 et E1000. Il s'agit d'échantillons à grands nombres de périodes dessinés pour proposer 3 états électroniques dans la bande de conduction des puits (puits de 2 nm pour des barrières de 3 nm). Leur structure est présentée sur la figure 6.30, elle diffère concernant le nombre de périodes : 200 pour le E1000 et 250 pour le E900, et aussi, leur niveau de dopage : n.i.d. pour le E900 et $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour l'échantillon E1000.

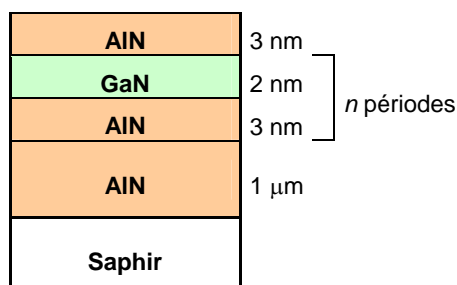


Figure 6.30 : Représentation de la structure des échantillons E900 ($n = 250$, échantillon non intentionnellement dopé) et E1000 ($n = 200$, dopage Si : $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

La figure 6.31 montre une carte de l'espace réciproque autour de la réflexion (105) de l'échantillon E900. On peut déduire de cela que le superréseau est relaxé sur l'AlN du

substrat. De plus, l'observation de quatre satellites du superréseau atteste de la bonne qualité de la structure malgré le grand nombre de périodes.

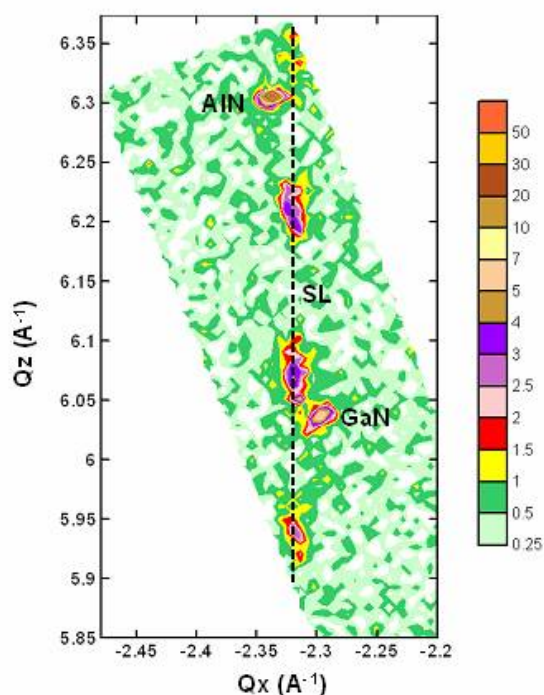


Figure 6.31 : Cartographie de l'espace réciproque autour de réflexion (105) de l'échantillon E900 réalisée par HRXRD.

L'absorption ISB a été analysée par spectroscopie FTIR. Chaque échantillon présente deux pics d'absorption, l'un correspondant à la transition E_{12} , l'autre à la transition E_{13} . Pour l'échantillon E900, les positions de ces pics sont respectivement $1.67 \mu\text{m}$ et $0.98 \mu\text{m}$. Pour l'échantillon E1000, les valeurs sont $1.65 \mu\text{m}$ et $0.98 \mu\text{m}$. On notera la bonne reproductibilité des structures. La figure 6.32 montre le spectre d'absorption de l'échantillon E1000 pour la lumière polarisée p et s mesuré à l'angle d'incidence de Brewster. La largeur à mi hauteur de l'absorption est évaluée à 122 meV et son amplitude est de l'ordre de 16% pour un seul passage dans la région active. Les oscillations que l'on peut observer sur le pic d'absorption de la lumière polarisée p correspondent à des fluctuations d'un nombre entier de monocouche des épaisseurs des puits quantiques. On peut les attribuer à des puits quantiques de 6, 7 et 8 MC et supposant que les pics sont lorentziens d'une largeur à mi-hauteur de 60 meV . Il n'est pas possible d'observer l'absorption de la transition E_{13} à l'angle de Brewster, pour cela, il est nécessaire d'utiliser la technique décrite dans les parties précédentes consistant à polir l'échantillon de façon à autoriser plusieurs réflexions totales internes au sein de celui-ci.

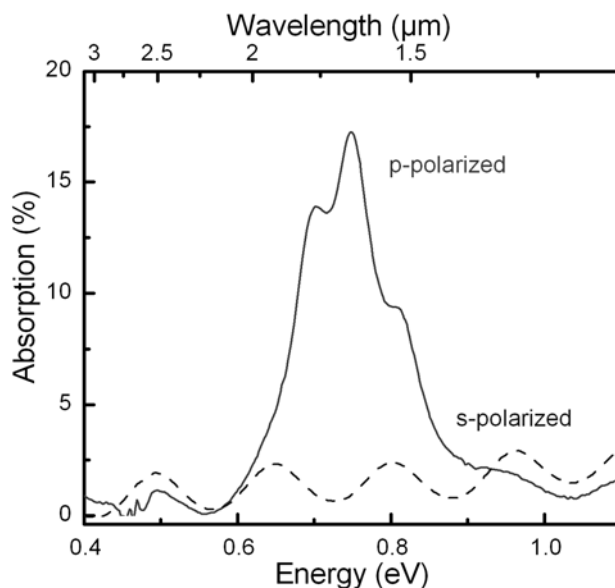


Figure 6.32 : Spectre d'absorption à température ambiante de l'échantillon E1000 à l'angle d'incidence de Brewster.

Les mesures d'émission ont été réalisées à température ambiante en utilisant un pompage optique résonant à l'énergie de la transition E_{13} [Nev06, Nev07b]. L'excitation optique est fournie par un laser continu ajustable Ti:saphir émettant dans le proche infrarouge. Le faisceau de pompage est focalisé sur une facette des échantillons polie à 45° . L'émission de la facette opposée est collectée par un miroir sphérique et dirigée vers le port d'émission du spectromètre FTIR fonctionnant en mode balayage. Un plateau de 5 mm de Ge est utilisé pour rejeter la lumière de pompage résiduelle. La détection est réalisée avec un détecteur InAs refroidi à l'azote.

La figure 6.33 présente les spectres d'émission des échantillons sous excitation polarisée p à $\lambda \sim 0.98 \mu\text{m}$ (transition E_{13}). La puissance de pompage est de 1 W. Comme on peut le voir, le pic d'émission est de $\lambda = 2.3 \mu\text{m}$ (0.54 eV) avec une FWHM de 160 meV pour l'échantillon E900 et de $\lambda = 2.13$ (0.58 eV) μm avec une FWHM de 60 meV. Cette dernière est la plus petite valeur de longueur d'onde publiée pour un composant ISB émetteur de lumière. Pour l'échantillon E900, la position du pic est proche de l'énergie attendue pour la transition E_{32} déduite des mesures de transmission. L'émission est principalement polarisée p , ce qui est normal lorsque l'on a à faire à des transitions ISB et à leurs règles de sélection, avec un rapport polarisation p /polarisation s supérieur à 3. Le signal polarisé s résiduel est probablement dû à des effets de dépolarisation provoqués par des réflexions multiples dans les échantillons.

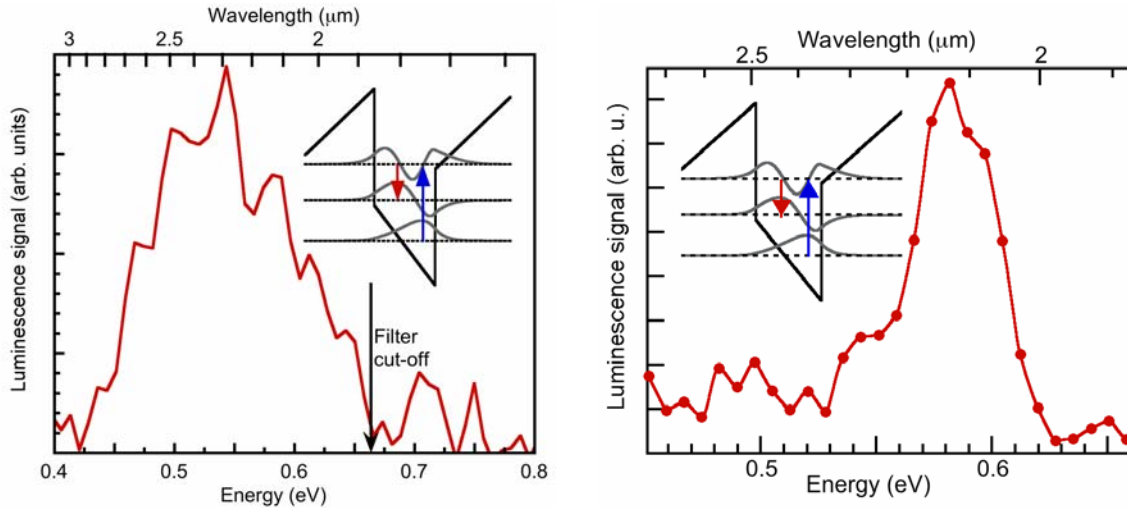


Figure 6.33 : Spectre d'émission ISB à température ambiante sous excitation résonante de la transition E_{13} (à gauche E900, à droite, E1000). Les inserts montrent le profil de bande de conduction pour un puits quantique de 8 MC GaN/AlN [Nev06, Nev07b].

L'échantillon E1000 est celui qui propose la plus petite longueur d'onde d'émission. Son énergie d'émission (0.58 eV) est décalée vers le bleu de 60 meV par rapport à la valeur attendue de la transition E_{32} (0.52 eV) déduite des mesures d'absorption. Toutefois, le bruit lié aux mesures d'émission empêche de conclure définitivement. Il semblerait que l'excitation sélective à 0.98 μm est plus efficace avec les puits de 8 MC qu'avec ceux de 7 MC. La principale raison est la plus grande force d'oscillateur associée à la transition E_{13} pour les puits plus larges du fait de la plus petite délocalisation de la fonction enveloppe du niveau E_3 dans les barrières d'AlN. Pour les puits de 8 MC, le décalage entre l'énergie d'émission et la valeur attendue de la transition E_{32} (0.563 eV) est seulement de 17 meV, c'est-à-dire inclus dans la largeur du pic de l'émission.

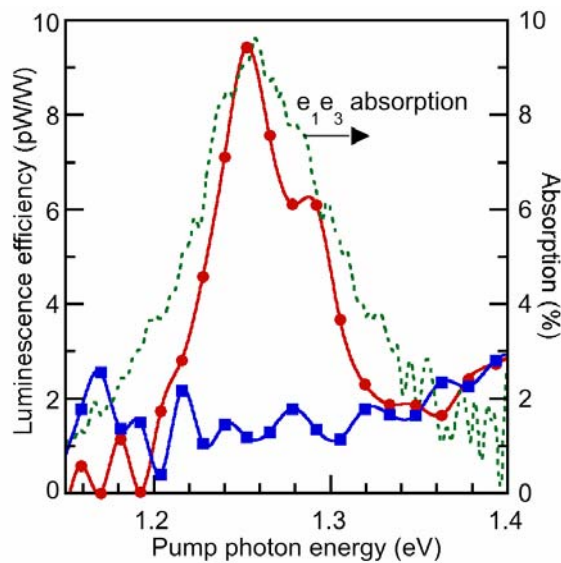


Figure 6.34 : Spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) de l'échantillon E1000 obtenus en faisant varier la longueur d'onde de pompage pour la lumière polarisée p et s (lignes pleines). En pointillé, on retrouve le spectre d'absorption de l'échantillon [Nev07b].

La figure 6.34 montre l'excitation de photoluminescence (*photoluminescence excitation* – PLE) de l'échantillon E1000 obtenue en faisant varier la longueur d'onde de pompage pour la lumière polarisée *p* et *s*. Comme on peut le constater, le spectre de PLE pour la lumière polarisée *p* suit de près l'absorption ISB de la transition E_{13} . Ceci est une nouvelle signature du fait que l'émission provient bien de transition ISB dans les puits quantiques. Pour la lumière polarisée *s*, le spectre PLE n'est que résiduel qui doit résulter d'une recombinaison radiative lié à des défauts. L'efficacité quantique externe de la transition E_{32} sous une polarisation *p* est évaluée à 10 pW par Watt de puissance de pompage. Cette valeur, très faible, est une conséquence de l'efficacité de collection du montage.

En théorie, l'efficacité quantique interne peut être évaluée de la façon suivante :

$$\eta = a (\lambda_p / \lambda_e) (\tau_3 / \tau_{32}^{\text{rad}}) \quad (6-1)$$

Où $a \approx 0.1$ est l'absorption dans un guide d'onde à multi-passages à $\lambda = 0.98 \mu\text{m}$, λ_p (λ_e) est la longueur d'onde de pompage (d'émission), $\tau_3 \sim 0.15 \text{ ps}$ est le temps de vie des électrons dans la sous-bande E_3 , $\tau_{32}^{\text{rad}} \sim 27 \text{ ns}$ est la durée radiative associée à la transition E_{32} . L'efficacité quantique interne est alors estimée à $\sim 0.3 \mu\text{W}$ par Watt de puissance de pompage.

Enfin, il doit être remarqué que le dessin d'un simple puits quantique à 3 niveaux n'est pas utilisable pour obtenir une inversion de population, à cause de la durée des interactions non radiatives qui doit être plus longue pour la transition E_{21} que celle de la transition E_{32} en se basant respectivement sur la valeur des énergies de transition. Des dessins plus sophistiqués, comme des puits quantiques couplés, sont nécessaires pour obtenir cette inversion de population. Les échantillons basés sur des puits quantiques couplés pour obtenir des structures lasers sont encore en cours d'étude.

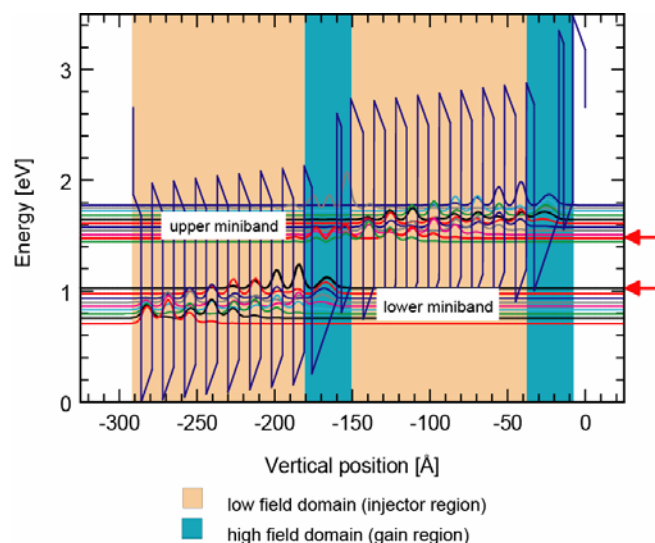


Figure 6.35 : Dessin d'une période de structure laser à cascade quantique entre état fondamental et continuum basé sur une région d'injection à superréseau et d'un simple puits actif. La transition optique a lieu entre le niveau haut apparaissant en rouge et le niveau bas en noir (flèches rouges).

Afin d'analyser la faisabilité des émetteurs à cascade quantique, la structure proposée par l'Université de Neuchâtel et présentée sur les figures 6.35 et 6.36 a été fabriquée. Elle a ensuite été caractérisée par TEM.

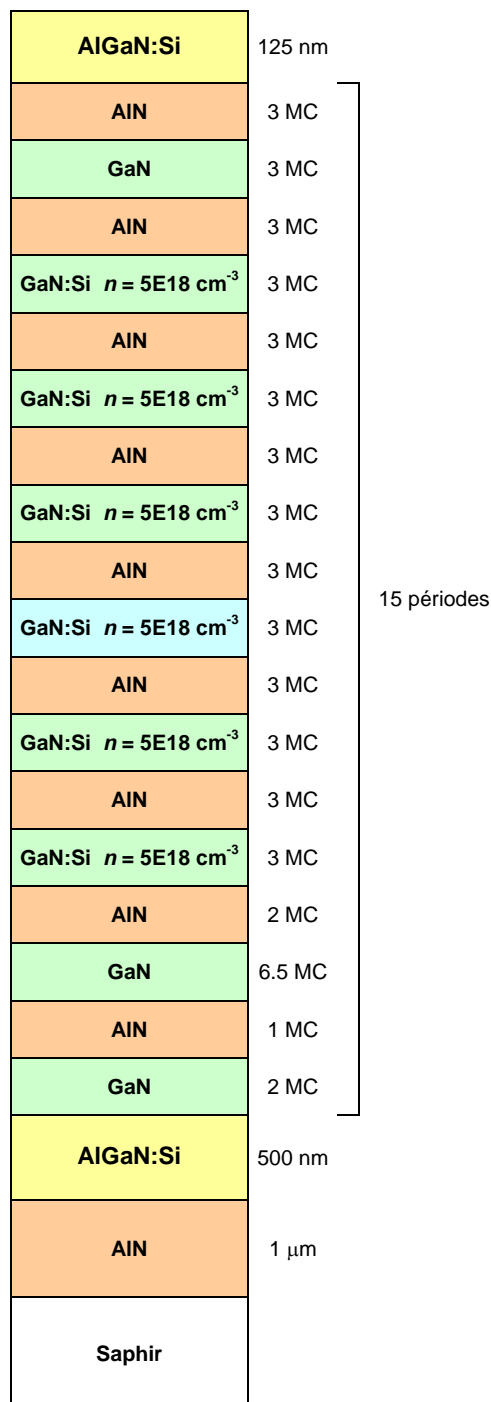


Figure 6.36 : Description schématique de la structure laser à cascade quantique AlGaIn/AIn/GaN (échantillon E1087).

Les images TEM de la figure 6.37 montrent la bonne périodicité des puits quantiques. Toutefois, les échantillons présentent une forte densité de dislocations qui court-circuitent

la région active. L'échantillon a été *processé* en mesas de diamètre 100 μm , mais les composants ne montre qu'un assez large courant de fuite. Il y a des grandes chances que le transport vertical du courant soit dominé par les dislocations.

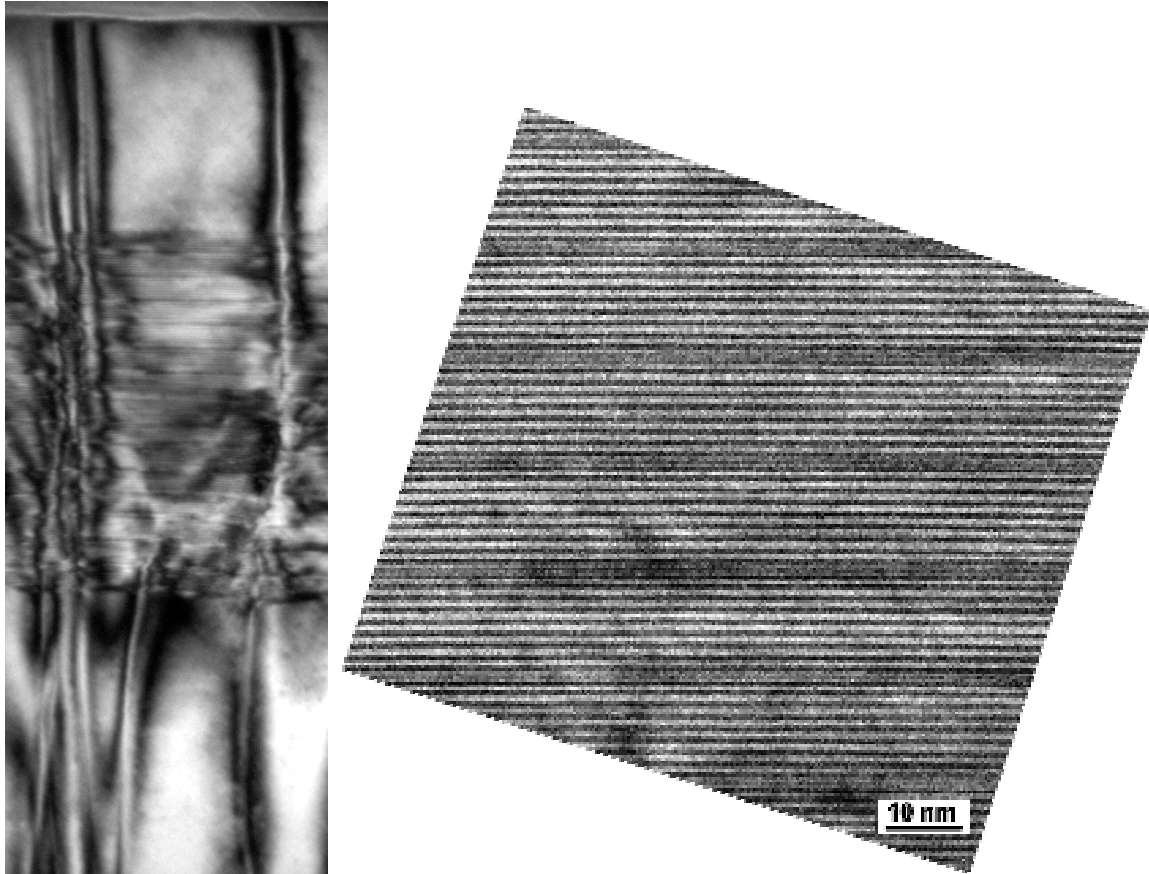


Figure 6.37 : Images TEM de l'échantillon E1087. L'image de gauche illustre la densité des dislocations des échantillons sur ce type de substrat.

Cette dernière étude montre que le développement de la croissance par épitaxie par jets moléculaires rend possible la fabrication de structures lasers à cascade quantique à base de nitrures. Toutefois, pour obtenir une injection verticale de courant efficace, il est encore une fois nécessaire de réduire de façon drastique la densité de dislocation dans ces structures. Cela implique l'utilisation de substrats d'AlN de haute qualité, qui sont actuellement encore en développement, et un effort accru dans l'ingénierie des contraintes pour le dessin des structures. En plus de cela, des expériences additionnelles afin de comprendre les processus de transport tunnel résonnant et le rôle des dislocations doivent être menées.

Structures à base de boîtes quantiques :

L'échantillon à boîtes quantiques (E1150) a été réalisé par épitaxie par jets moléculaires. Sa structure reportée sur la figure 6.38 consiste en 200 périodes de boîtes quantiques de GaN (formées par le dépôt de 4 MC de GaN) et de barrières de 3 nm d'AlN, le tout déposé sur le substrat classique d'AlN-sur-saphir (0001). Les boîtes sont formées en

condition riche azote sur l'AlN. On a pu les observer par TEM (figure 6.38) et constater leur homogénéité et leur forme (pyramides tronquées, avec un diamètre de 6 ± 1 nm et une hauteur de 1.7 ± 0.1 nm). Les couches de GaN sont dopées de type n à l'aide Si à une concentration en porteurs de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. En se basant sur les conditions de croissance, la densité de boîtes est attendue autour de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

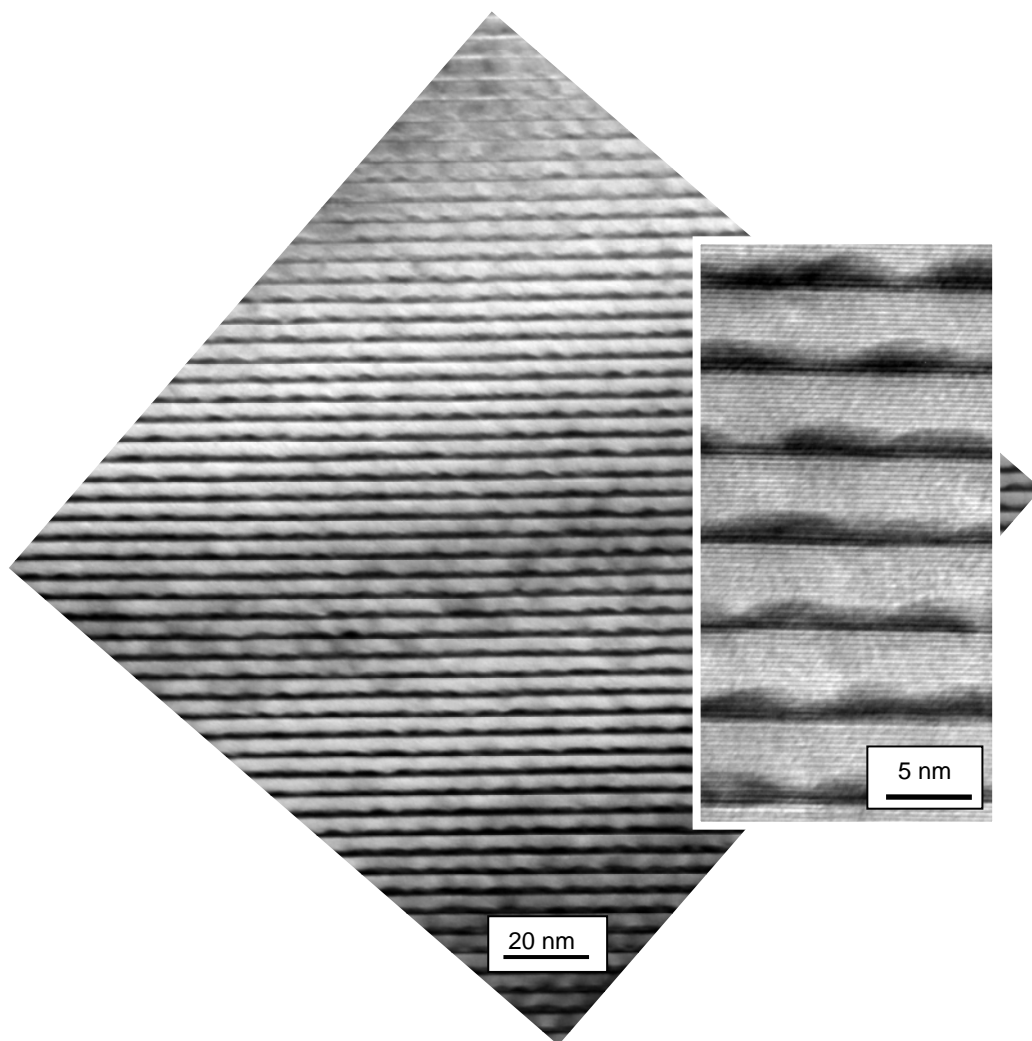


Figure 6.38 : A gauche – Schéma de la structure de l'échantillon E1150. A droite – Image TEM de cet échantillon.

La croissance de 200 plans de boîtes est un défi important puisque l'on pourrait s'attendre à une variation verticale de la morphologie des boîtes. Deux paramètres importants peuvent entraîner des fluctuations verticales de la morphologie : ce sont les fluctuations de contrainte dans le plan induites par les BQs et qui donnent lieu à l'alignement vertical des BQs, et la relaxation de la contrainte verticalement le long de la structure par introduction de dislocations. Les images HRTEM confirment qu'il n'y a pas de corrélation verticale et la taille des boîtes apparaît homogène le long des 200 périodes de la structure, ce qui suggère une relaxation négligeable.

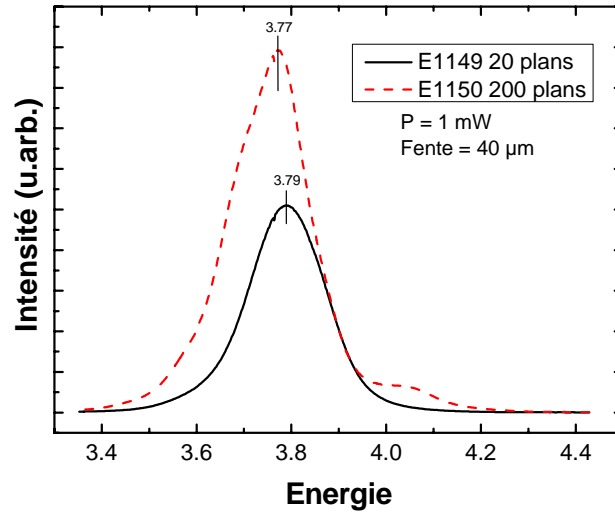


Figure 6.39 : Spectres de PL de l'échantillon E1150 et de l'échantillon E1149 (même échantillon avec 20 plans de boîtes) à $T = 4$ K.

Les expériences de photoluminescence (PL) ont été réalisées à basse température (4 K) en utilisant une excitation UV à 244 nm fournie par un laser Ar^{++} à fréquence doublée. La figure 6.39 présente le résultat de ces mesures, en comparaison avec un échantillon similaire avec 20 périodes de boîtes. On observe un pic principal dans le signal à 3.77 eV, ce qui est typique de boîtes d'une hauteur de 4–5 MC (1–1.3 nm) (voir chapitre sur l'étude d'échantillons à boîtes quantiques). La largeur à mi-hauteur (FWHM) est de 190 meV, ce qui est remarquablement petit pour des boîtes de nitrures et comparable aux résultats obtenus pour les échantillons à 20 périodes. Cette valeur de FWHM révèle la bonne homogénéité de tailles des 200 plans de boîtes quantiques.

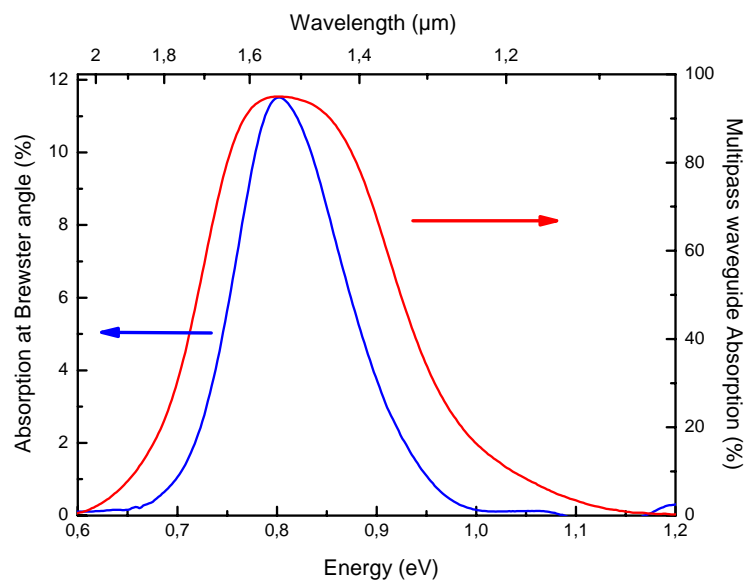


Figure 6.40 : Absorption à 300 K à l'angle d'incidence de Brewster (courbe bleue) et en configuration guide d'onde à multi-passage (courbe rouge).

L'absorption intrabande des boîtes a été mesurée à température ambiante à l'aide d'un spectromètre FTIR. Deux types de mesures ont été effectués : à l'angle d'incidence de Brewster et à l'aide de la configuration typique en guide d'onde à multi-passages (figure 6.40). L'absorption à 0.8 eV uniquement observée en lumière polarisée p est attribuée à la transition intrabande $s-p_z$. Les absorptions dans le plan $s-p_x$ ou $s-p_y$ ne sont pas observés probablement car leur énergie doit être inférieure à 0.3 eV qui est l'énergie de coupure du saphir du substrat. A l'angle de Brewster, l'absorption est de 12% et la FWHM est seulement de 125 meV, ce qui est particulièrement petit pour un superréseau de boîtes quantiques nitrures. En configuration à multi-passages avec 15 réflexions totales internes, l'absorption atteint 95 % mais l'élargissement est alors fortement augmenté.

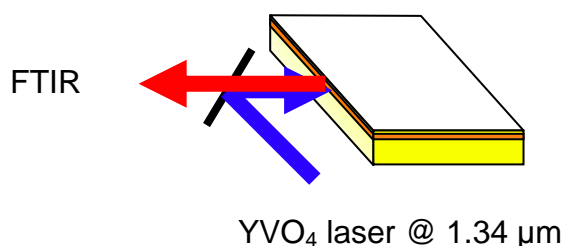


Figure 6.41 : Montage expérimental pour les mesures d'émission des boîtes quantiques.

Pour les mesures d'émission, la facette d'entrée a été polie à 90° (voir figure 6.41). L'excitation optique a été fournie par un laser continu YVO_4 émettant à $\lambda=1.34 \mu\text{m}$. Ce laser est focalisé en incidence normale sur la facette polie de l'échantillon en utilisant l'objectif d'un microscope. La lumière rétro-diffusée depuis la facette est dirigée vers le port d'émission d'un spectromètre FTIR en mode balayage. La détection est réalisée par un détecteur InGaAs . Des filtres interférentiels sont utilisés pour rejeter la lumière résiduelle émise par le laser de pompage.

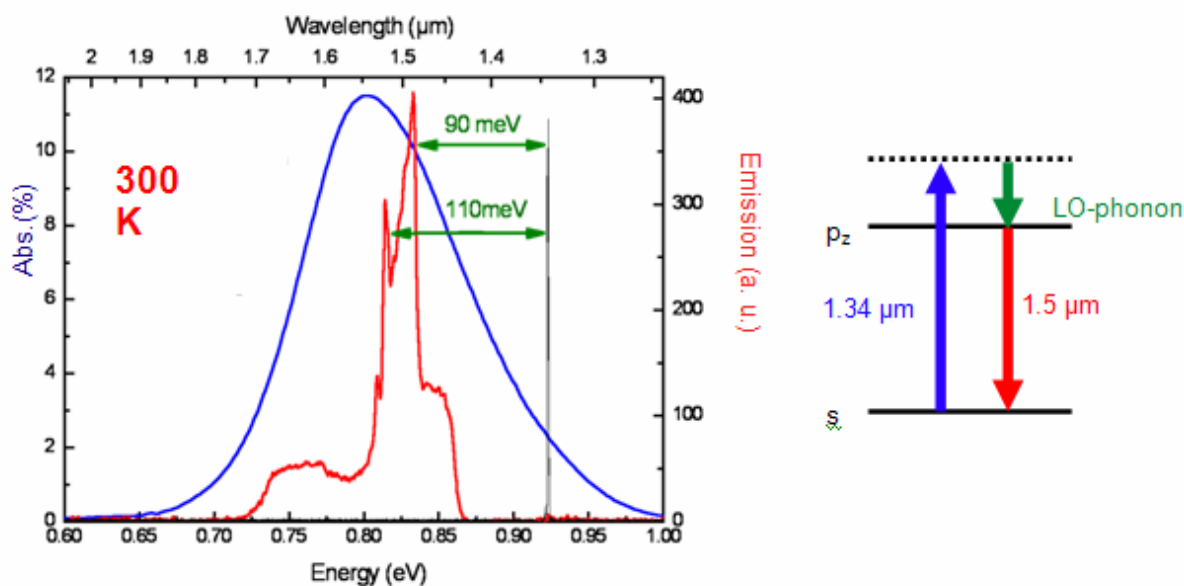


Figure 6.42 : Emission des boîtes quantiques en rouge et absorption en bleu, le tout à 300K. A droite, schéma illustrant le processus d'émission.

La figure 6.42 montre le spectre d'émission de l'échantillon à température ambiante pour une excitation polarisée p. Cette émission est directement comparée au spectre d'absorption à l'angle d'incidence de Brewster. Le pic à 0.925 eV est l'émission du laser de pompage. Le spectre d'émission a été corrigé de la réponse spectrale des optiques, des filtres et du détecteur. Pour la lumière polarisée p, au dessus d'une ligne de base, deux pics fins sont observés à 1.52 μm et 1.48 μm . En comparaison avec l'énergie de pompage, ces pics sont décalés vers de plus basses énergies, respectivement de 90 meV et 110 meV. Ces valeurs correspondent aux énergies du phonon LO du GaN et de l'AlN respectivement. Pour une excitation polarisée s, la ligne de base est toujours observé mais les pics fins disparaissent. Ces pics sont attribués à l'émission intrabande p_z -s des boîtes quantiques. Des expériences séparées sur deux échantillons de référence (une couche épaisse de 3.5 μm de GaN sur un substrat de saphir et une couche de 1 μm d'AlN sur saphir) n'ont pas montré d'émission détectable à ces énergies dans la gamme de précision des expériences. La population de l'état p_z provient d'un processus d'interaction Raman mettant en jeu l'absorption de pompage et l'émission à la fois des phonons LO du GaN et de l'AlN, comme illustré sur la figure 6.42.

Ce mécanisme de l'émission intrabande des boîtes est intéressant parce qu'il autorise potentiellement le gain stimulé aux longueurs d'onde des télécommunications. Bien entendu, pour une excitation optique suffisante, les deux populations d'électrons de spin opposé de l'état fondamental des boîtes peuvent être transférées à l'état p_z , et donc permettre une inversion complète de population inversion.

6.4. Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté les résultats obtenus concernant la réalisation de composants à partir des structures élaborées au laboratoire, par épitaxie par jets moléculaires. Certaines des structures de base ont été caractérisées structurellement et optiquement dans les chapitres précédents. Toutefois, cette partie s'est focalisée sur les dispositifs en découlant après diverses étapes de *process*, qui sont donc basés sur l'absorption et l'émission de lumière infrarouge dans la gamme de longueurs d'onde des télécommunications.

Concernant l'absorption de photons, après avoir rappelé les principes de fonctionnement des photodétecteurs ou des modulateurs, les derniers résultats obtenus ont été présentés. Les photodétecteurs à puits quantiques présentés fonctionnent principalement en mode photovoltaïque et les meilleurs d'entre eux présentent une réponse en fréquence intéressante jusqu'à 3 GHz. Ceux basés sur des structures à boîtes quantiques fonctionnent par transport latéral et obtiennent des responsivités de l'ordre de quelques mA/W. Les résultats sur les modulateurs sont eux aussi prometteurs puisque, malgré un dessin nécessitant des ajustements, des fréquences de modulation jusqu'à 3 GHz ont été mesurées.

Au sujet des dispositifs basés sur l'émission, des résultats encourageants ont été proposés vers la réalisation de systèmes émetteurs de lumière infrarouge utilisant les

transitions inter-sous-bandes des puits ou intrabandes des boites quantiques. En effet, l'émission de lumière intrabande a été atteinte à la fois dans des systèmes à puits et à boites quantiques aux longueurs d'onde les plus courtes jamais observées dans les semiconducteurs (2.13 μm et 1.52 μm pour les plus courtes).

Bibliographie

- [Amb99] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, et J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.*, **85**, 6 (1999)
- [Bau05] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, H. Lu, X. Chen, W. J. Schaff, L. F. Eastman, S. Golka, W. Schrenk et, G. Strasser, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 191102 (2005)
- [Bau06a] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Golka, W. Schrenk et, G. Strasser, L. Kirste, S. Nicolay, E. Feltin, J. F. Carlin et, N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 041106 (2006)
- [Bau06b] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Leconte, F. Guillot, E. Bellet-Amalric et, E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 101121 (2006)
- [Chu00] L. Chu, A. Zrenner, G. Böhm et, G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1944 (2000)
- [Chu01] L. Chu, A. Zrenner, M. Bichler et, G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2249 (2001)
- [Chu02] L. Chu, A. Zrenner, D. Bourgeard, M. Bichler et, G. Abstreiter, *Physica E*, **13**, 301 (2002)
- [Doy05] L. Doyennette, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. Guillot, E. Monroy, R. Colombelli et, F. H. Julien, *Electronic Letters*, **41**, 1077 (2005)
- [Gio07] F.R. Giorgetta, E. Baumann, F. Guillot, E. Monroy, et D. Hofstetter, *Electron. Lett.* **43**, 185 (2007)
- [Hof03] D. Hofstetter, S.-S. Schad, H. Wu, W. J. Schaff et, L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 572 (2003)
- [Hof06] D. Hofstetter, E. Bauman, F. R. Giorgetta, M. Graf, M. Maier, F. Guillot, E. Bellet-Amalric et E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 121112 (2006)
- [Hof07] D. Hofstetter, E. Baumann, F. Giorgetta, F. Guillot, S. Leconte, et E. Monroy, accepté par *Appl. Phys. Lett.*
- [Iiz06a] N. Iizuka, K. Kanedo et, N. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **99**, 093107 (2006)
- [Iiz06b] N. Iizuka, K. Kanedo et, N. Suzuki, *J. Quantum Electronics*, **42**, 765 (2006)
- [Nev06] L. Nevou, F.H. Julien, R. Colombelli, F. Guillot, et E. Monroy, *Elec. Lett.* **42**, 1308-1309 (2006)
- [Nev07a] L. Nevou, N. Kheirodin, M. Tchernycheva, L. Meignien, P. Crozat, A. Lupu, E. Warde, F.H. Julien, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, et E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223511 (2007)
- [Nev07b] L. Nevou, M. Tchernycheva, F.H. Julien, F. Guillot, et E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 121106 (2007)
- [Ros90] E. Rosencher, Ph. Bois, B. Vinter, J. Nagle et D. Kaplan, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 19 (1990)
- [Ros89] E. Rosencher, P. Bois, J. Nagle, E. Costard et S. Delaitre, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 16 (1989)
- [Ros91] E. Rosencher et Ph. Bois, *Phys. Rev. B*, **44**, 20 (1991)
- [Ryz96] V. Ryzhii, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 759 (1996)
- [Tch06] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, et M. Albrecht, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153113 (2006)
- [Var06] A. Vardi, N. Akopian, G. Bahir, L. Doyennette, M. Tchernycheva, L. Nevou, F. H. Julien, F. Guillot et, E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 143101 (2006)

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

7.1. Conclusions

Mon travail, au cours de cette thèse, a consisté en la croissance et la caractérisation de nanostructures à base de semiconducteurs nitrures (GaN, AlN et alliages). Il s'est inscrit dans le cadre du projet européen « Nitwave » dont l'objectif était le développement de composants optoélectroniques avancés basés sur les transitions intrabandes dans les nanostructures nitrures pour la prochaine génération de systèmes de télécommunications à très haut débit.

Mon principal outil a été un bâti d'épitaxie par jets moléculaires assisté d'un plasma d'azote pour l'élaboration de la structure des futurs composants. Pour la caractérisation à la fois optique et structurale de ces échantillons, j'ai utilisé un certain nombre de montages et d'appareils comme un appareillage de cathodoluminescence, des montages de photoluminescence, de diffraction des rayons X, de mesure d'effet Hall, ou enfin un microscope à force atomique. Les mesures d'absorption infrarouge et la fabrication de composants ont été réalisées en partenariat avec différents laboratoires dont les principaux étaient l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay, l'Université de Neuchâtel (Suisse) et le Technion d'Haïfa (Israël). J'ai eu l'occasion pendant cette thèse d'être formé à la mesure d'absorption à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformées de Fourier à l'IEF, et aux étapes de base du *process* des semiconducteurs au Technion.

Chronologiquement au plan de ce manuscrit, une première série de résultats intéressants concerne la croissance de couches minces de nitrures, notamment celle des alliages d'AlGaN. Alors que la croissance du GaN et l'AlN était bien maîtrisée au début de ma thèse, celle de l'AlGaN posait encore de problèmes relativement à la cinétique de croissance : la qualité cristalline variait significativement suivant la méthode utilisée ou la fraction molaire d'Al voulue. D'après les résultats de mon étude, j'ai choisi de réaliser la croissance en excès de Ga pour des couches dont la fraction molaire d'Al reste en deçà de 35 %. Au delà, il est nécessaire d'utiliser l'In en tant que surfactant ou bien de réaliser des super-alliages GaN/AlN. Des études du dopage Si de couches épaisses de GaN et d'AlGaN, on conclut qu'il est possible de incorporer jusqu'à 10^{20} cm^{-3} atomes de Si sans dégradation notable de la structure cristalline du matériau. J'ai finalement observé des difficultés pour le dopage des super-alliages, ce qui m'a contraint à utiliser l'In en tant que surfactant pour la synthèse des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.35$) conductrices.

Par rapport l'étude de structures à multicouches de puits quantiques GaN/AlN dopées Si, j'ai réussi la croissance des structures dont les pics d'absorption ISB polarisée p à des longueurs d'onde de la gamme des télécommunications à température ambiante. J'ai présenté l'effet de divers paramètres de croissance, ceci permettant d'optimiser les conditions de croissance et le dessin des structures afin d'améliorer les caractéristiques structurales et optiques des échantillons. Dans un premier temps, afin d'éviter les fissures dans nos échantillons et donc principalement pour des considérations de contraintes, on a sélectionné les substrats souhaitables pour la croissance : l'AlN-sur-saphir ou potentiellement l'AlGaIn-sur-saphir dont la fraction molaire d'Al est supérieure ou égale à 70%. Les conditions de croissance optimales sont obtenues lorsque l'on utilise le Ga en tant que surfactant pendant la croissance du GaN et de l'AlN, et lorsque l'on minimise les arrêts de croissance. J'ai constaté l'importance d'une calibration précise de la température : elle doit rester suffisamment basse pour éviter la réaction entre l'AlN des barrières et le GaN des puits. L'analyse des caractérisations de ces échantillons a permis d'évaluer le champ électrique interne à nos structures à environ 10 MV/cm, ainsi que l'*offset* de bande de conduction entre le GaN et l'AlN à 1.75 eV. Il a été montré que l'origine de la structuration des spectres de PL et d'absorption ISB est due à des fluctuations d'épaisseur des puits d'un nombre entier de monocouches. Enfin, l'effet sur la position et l'intensité de la réponse photovoltaïque d'un changement du nombre de période dans les superréseaux, des épaisseurs de barrières ou de la fraction molaire d'Al dans les barrières a été présenté.

Concernant la synthèse des structures multicouches de boîtes quantiques GaN/AlN dopées Si, j'ai adapté la technique de croissance de ces structures pour minimiser la taille de boîtes, et ce, de manière à ce que leur absorption intrabande puisse atteindre les longueurs d'onde des télécommunications optiques. En effet, j'ai réussi à synthétiser des empilements de BQs montrant des pics d'absorption intrabande polarisée p à énergies dans la gamme 0.740 eV (1.68 μm) à 0.896 eV (1.38 μm) à température ambiante. Ces lignes d'absorption infrarouge sont attribuées à la transition du niveau fondamental des boîtes au 1er niveau excité le long de l'axe de croissance p_z . La largeur à mi-hauteur de l'absorption reste plus petite que 150 meV, avec comme valeur la plus basse 80 meV. Les spectres présentent une allure gaussienne indiquant un élargissement inhomogène dû aux fluctuations du diamètre des boîtes. J'ai montré que le silicium peut être incorporé dans les boîtes afin de peupler le 1^{er} niveau électronique, sans changement appréciable de la morphologie des BQs. L'énergie du pic d'absorption des boîtes peut être ajustée en modifiant la quantité de GaN dans les boîtes, la température de croissance, et le temps d'interruption de croissance (mûrissement d'Ostwald). La couche tampon d'AlN peut être remplacée par un alliage ternaire conducteur d'AlGaIn sans modification significative des propriétés intrabandes de l'empilement de BQs. Les données de PL et de mesures intrabandes sont toutes les deux en accord avec les caractéristiques structurales obtenues par AFM et avec les modifications dues aux changements de paramètres de croissance.

Enfin, les résultats obtenus sur la réalisation de composants à partir de structures élaborées par mes soins ont été développés. Avec le consortium, nous nous sommes focalisés sur les dispositifs en découlant après diverses étapes de *process*, qui sont donc basés sur l'absorption et l'émission de lumière infrarouge dans la gamme de longueurs d'onde des télécommunications. Concernant l'absorption de photons, les photodétecteurs à puits quantiques, que nous avons fabriqué, fonctionnent principalement en mode photovoltaïque et les meilleurs d'entre eux présentent une réponse en fréquence intéressante jusqu'à 3 GHz. Ceux basés sur des structures à boîtes quantiques fonctionnent par transport latéral et obtiennent des responsivités de l'ordre de quelques mA/W. Les

résultats sur les modulateurs électro-optiques sont, eux aussi, prometteurs. Nos composants à puits couplés ont atteint une largeur de bande de modulation de 3 GHz, c'est à dire une vitesse de transfert maximale pour les transmissions optiques de ~ 4.5 Gbit/s. En plus de cela, les modulateurs à guide d'ondes montrent une profondeur de modulation de l'ordre de 14 dB pour une tension appliquée de -7 V/+5 V (8 dB pour un changement de tension de seulement 0.85 V (-0.18 V/+0.67 V)). Au sujet des dispositifs basés sur l'émission, des étapes importantes vers la réalisation de systèmes émetteurs de lumière infrarouge utilisant les transitions inter-sous-bandes des puits ou intrabandes des boîtes quantiques ont été franchies. En effet, l'émission de lumière intrabande à la fois dans des systèmes à puits et à boîtes quantiques a été rapportée et ce, aux longueurs d'onde les plus courtes jamais observées dans les semiconducteurs (2.13 μm et 1.52 μm pour les plus courtes).

7.2. Perspectives

J'ai, précédemment, regroupé une partie des avancées obtenues sur les dispositifs aux cours des 2-3 dernières années. Les résultats sont prometteurs, mais le développement des composants nitrures ISB ne sont qu'à leurs tout débuts. Bien que les largeurs de bande de modulation obtenues sont supérieures au GHz, les limitations intrinsèques de ces matériaux sont encore éloignées (il a été prédit, par exemple, que les modulateurs électro-optiques à base de nitrures devraient atteindre des fréquences de l'ordre de 60 GHz). De plus, un effort de dessin des structures doit être fait pour optimiser les performances des composants en termes de réponse ou de profondeur de modulation. Enfin, même si la luminescence infrarouge de structures GaN/AlN a été montrée au sein du consortium Nitwave et même si des propositions théoriques ou quelques essais expérimentaux ont été effectués, la fabrication du premier laser cascade nitrure n'est pas encore à l'ordre du jour.

L'une des clés pour la fabrication de tels composants est le transport vertical des électrons, nécessaire à la fabrication de QWIP photoconducteurs, de lasers ou de modulateurs efficaces. Ce problème doit faire face à de nombreuses difficultés concernant les matériaux, le dessin des dispositifs et autres aspects technologiques. Le transport tunnel résonnant dans les hétérostructures nitrures est souvent masqué par les pertes au travers des dislocations, les pièges aux interfaces ou les effets liés au champ électrique interne. Afin de réagir et tenter de résoudre ces difficultés, des outils de modélisation adéquats doivent être développés et ajustés pour fournir des structures de composants utilisant les particularités des nitrures (l'offset de bande de conduction, la forte interaction électron-phonon et les champs de polarisation intenses). En plus de cela, des substrats d'excellente qualité et une gestion des contraintes pendant la croissance sont nécessaires afin de réduire la densité de dislocations et les défauts aux interfaces. Enfin, pour maximiser les performances et donc d'atteindre les limites de fréquences intrinsèques, la technologie de fabrication des composants doit être améliorée pour miniaturiser les dispositifs et adapter ses impédances.

Le contrôle du transport vertical, par l'amélioration de la qualité des couches épitaxiées ou par l'utilisation d'outils d'ingénierie avancés, sera l'objet d'un projet futur prenant donc la suite de Nitwave. Dans mon laboratoire d'accueil, un étudiant a d'ores et déjà pris la suite de ces travaux. Sa thèse portera principalement sur l'amélioration des échantillons

épitaxiés. Ses pistes d'études sont, pour le moment, axées sur le remplacement des barrières d'AlN par de l'AlGaN afin d'augmenter la collection des porteurs, sur l'étude de la relaxation dans les superréseaux de puits ou de boîtes de GaN/AlN ou de GaN/AlGaN et sur l'insertion des structures ISB au sein de guides d'ondes.

Annexe

Techniques de caractérisations

Résumé : Cette annexe est consacrée aux principales techniques de caractérisations utilisées aux cours de cette thèse. Je présente ainsi les outils de caractérisations optiques que sont la spectroscopie de photoluminescence, de cathodoluminescence ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Dans un deuxième paragraphe, je présente deux dispositifs classiques utilisés pour la caractérisation structurale des échantillons : le microscope à forces atomiques et le système de diffraction des rayons X à haute résolution.

A.1. Caractérisations optiques

A.1.1. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation optique pouvant amener des renseignements à la fois sur les qualités optiques d'un échantillon mais aussi, par analyse, sur les qualités cristallographiques ou la pureté du matériau. Le principe de ce type de mesures est présenté sur le schéma de la figure A.1. Il consiste à focaliser un laser sur une partie d'un échantillon et de collecter la lumière émise par celui-ci à l'aide d'une caméra CCD et d'un monochromateur.

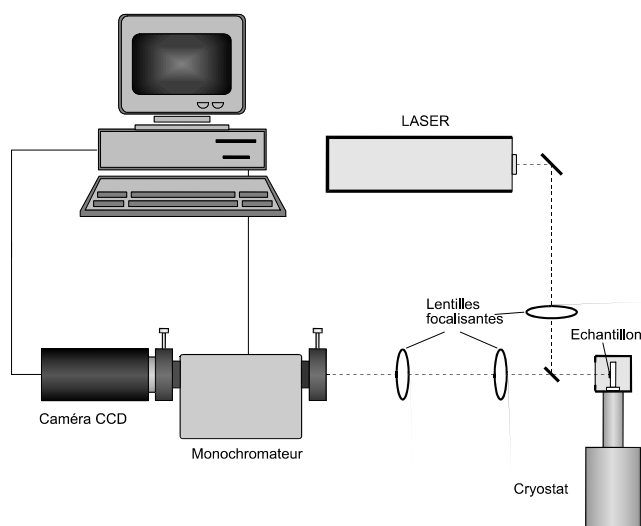


Figure A.1 : Schéma représentant le montage d'une expérience de photoluminescence.

La photoluminescence est le phénomène correspondant à l'émission de lumière d'un matériau sous excitation optique. Le principe de cette technique est donc l'excitation de l'ensemble (d'un maximum) de niveaux d'énergie d'un semiconducteur à l'aide photons. La désexcitation engendrée génère d'autres photons dont l'énergie est égale à la

différence entre deux niveaux excités. Il est ainsi possible d'obtenir en dépouillant les spectres obtenus des renseignements sur les niveaux présents dans le gap ou sur les états intrinsèques du matériau. Les élargissements de raies donnent des informations sur la qualité cristalline du matériel et son homogénéité.

Les nitrures du groupe III sont caractérisés notamment par leur grande valeur de gap ainsi comme l'excitation doit être supérieure au gap de ces matériaux, les lasers utilisés pour ces manipulations ont été les suivants : un laser Argon possédant plusieurs raies dans l'ultraviolet notamment une à 304 nm et une autre à 244 nm (celle là résultant du doublage de la ligne à 488 nm), et un laser pulsé Nd:YAG permettant d'atteindre une longueur d'onde de 266nm. Un cryostat dans lequel circulait de l'hélium a été utilisé pour observer le comportement des superréseaux à basse température (10K) ou encore en fonction de la température (entre 10 et 300K).

La mesure systématique de la photoluminescence des échantillons fabriqués au cours de cette thèse a permis de réaliser une sorte de modèle empirique permettant de donner l'épaisseur ou les épaisseurs réelles des puits quantiques de GaN dans un superréseau avec une précision inférieure à la monocouche (voir chapitre 4).

A.1.2. Spectroscopie de cathodoluminescence

La cathodoluminescence est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des semiconducteurs à grand gap, car les électrons utilisés pour exciter la luminescence ont toujours une énergie bien supérieure à celle de la bande interdite.

Le montage expérimental se construit autour d'un microscope électronique à balayage Quanta 200 de FEI Company qui permet à la fois d'imager la surface de l'échantillon en microscopie électronique à balayage classique, et de fournir des électrons d'énergie comprise entre 500 eV et 30 keV pour générer la cathodoluminescence. La particularité de ce montage est qu'il contient un cryostat permettant de contrôler la température de l'échantillon entre 5 K et 300 K. Les photons émis sont ensuite collectés par un miroir parabolique et renvoyés dans un monochromateur Jobin Yvon HR 460. La luminescence une fois dispersée peut être détectée soit par une caméra CCD pour obtenir le spectre, soit par un photomultiplicateur pour reconstruire des cartographies de cathodoluminescence à une longueur d'onde d'émission sélectionnée. Le montage expérimental est décrit sur la figure A.2.

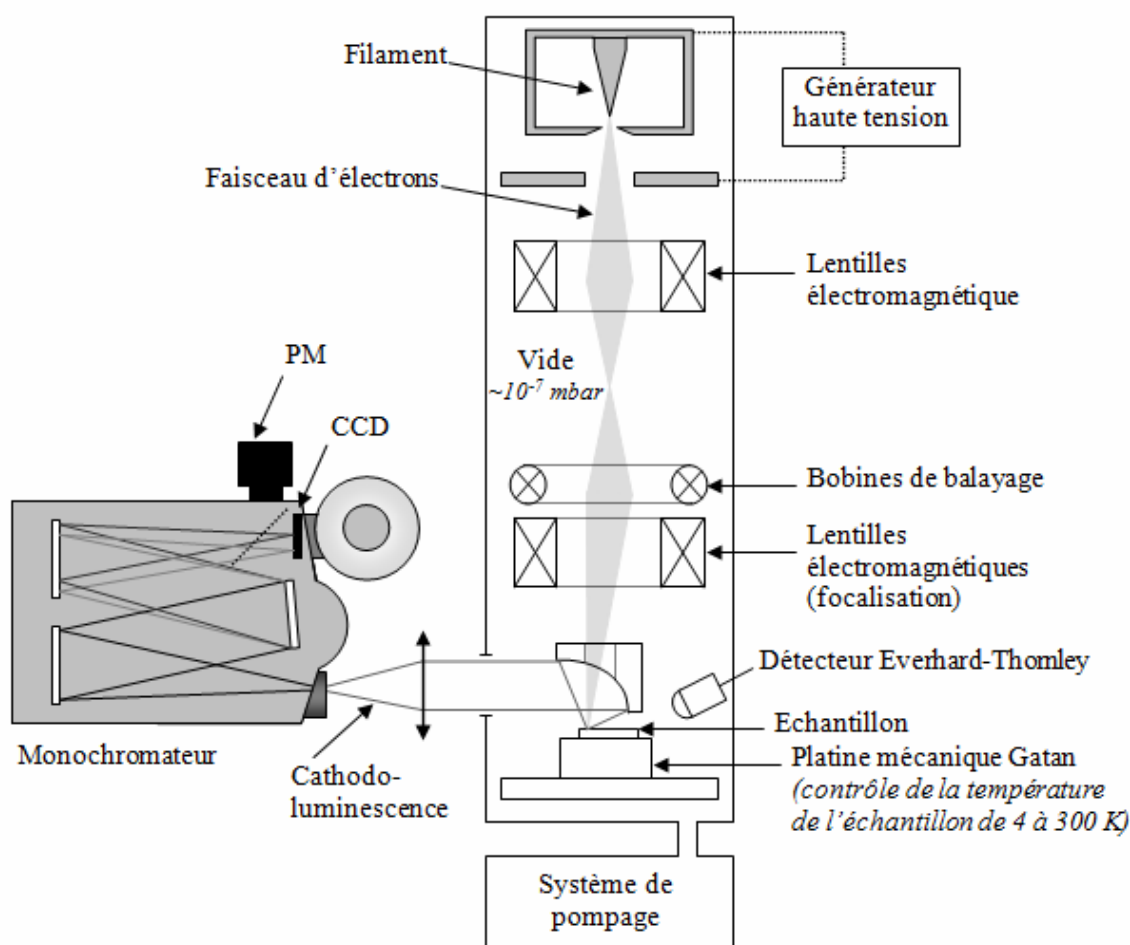


Figure A.2 : Montage de cathodoluminescence.

Quand les électrons de haute énergie pénètrent dans l'échantillon, ils interagissent fortement avec les atomes par des collisions élastiques et inélastiques successives. A mesure qu'ils perdent leur énergie, ils engendrent des électrons secondaires, des électrons Auger, des rayons X, et créent des paires électrons trous dans le semi-conducteur (il faut environ trois fois l'énergie du gap pour générer une paire électron-trou). Tous ces processus de désexcitation ont lieu dans un volume de l'échantillon en forme de poire appelé volume de génération. Les porteurs générés dans cette zone vont ensuite pouvoir diffuser avant de se recombiner radiativement dans un volume plus grand appelé volume de recombinaison, et qui va déterminer la résolution spatiale de la cathodoluminescence.

La Figure A.3(a) représente schématiquement les différentes causes de dégradation de la résolution spatiale. Le diamètre du faisceau d'électrons incident peut atteindre au mieux quelques nanomètres jusqu'à 100 nm. La longueur de diffusion diminuant quand le nombre d'impuretés ou de dislocations augmente, on s'attend, dans les nitrures, à une faible diffusion des porteurs. Il est donc probable que ce soit le volume de génération qui limite la résolution spatiale.

Il est possible à l'aide de formules théoriques de tracer l'énergie déposée dans la couche en fonction de l'épaisseur pour différentes tensions d'accélération des électrons (Figure A.3(b)). Comme on peut le voir, plus on accélère les électrons, plus l'énergie est libérée

profondément dans le matériau. En changeant la tension d'accélération on peut donc sonder des couches plus ou moins profondes de l'échantillon.

A l'aide du programme Casino, à base de simulations Monte-Carlo, il est possible d'évaluer la profondeur de pénétration dans une structure de type GaN/AlN en fonction de la tension d'accélération. Il est ainsi possible, et c'est là l'une des grandes forces de cet outil, de sonder des zones précises des échantillons. Une analyse en profondeur, en augmentant la tension d'accélération, permet d'évaluer l'homogénéité verticale d'échantillon. L'homogénéité dans le plan peut, elle aussi, être étudiée en utilisant le mode cartographie de cathodoluminescence. Cette technique a été utilisée dans le chapitre 4 pour déterminer l'origine des fluctuations d'épaisseur des puits GaN dans AlN.

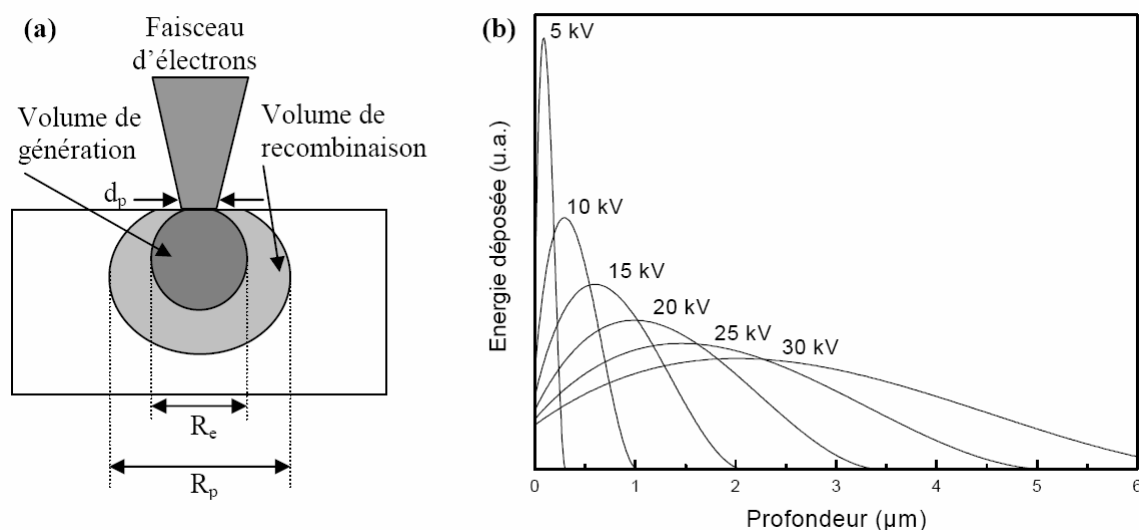


Figure A.3 : (a) schéma représentant l'interaction du faisceau d'électron avec le semi-conducteur. Les porteurs sont créés dans le volume de génération puis diffusent avant de se recombinaison dans le volume de recombinaison. (b) Ce modèle simplifié de volume de génération sphérique permet de calculer l'énergie déposée en fonction de la profondeur dans une couche d'AlN pour différentes tensions d'accélération.

A.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de sonder les transitions inter-sous-bandes ou intrabandes entre niveaux confinés d'une hétérostructure semiconductrice à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR – *Fourier Transform InfraRed*). Ces manipulations ont été principalement effectuées au laboratoire OptoGaN de l'IEF d'Orsay et à l'Université de Neuchâtel.

Présenté sur la figure A.4, un tel spectromètre est composé de plusieurs sources lumineuses, de plusieurs détecteurs et enfin d'un interféromètre de Michelson. L'échantillon est placé dans le FTIR au point de focalisation de la source lumineuse. Le signal transmis par l'échantillon est collecté via un miroir elliptique par l'un des détecteurs internes du FTIR. Lors de l'acquisition, le FTIR fait l'interférogramme du signal transmis en fonction de la position du miroir mobile de l'interféromètre. Le logiciel de pilotage du système effectue la transformée de Fourier de cet interférogramme et affiche le spectre du

signal transmis en fonction de la longueur d'onde. En divisant ce spectre par celui obtenu sans échantillon, il est possible d'obtenir le spectre de transmission de l'échantillon.

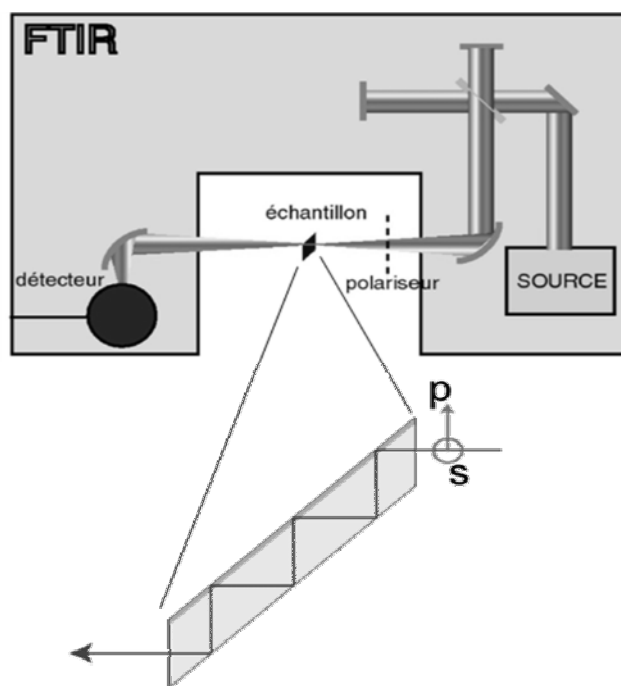


Figure A.4 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR. La partie basse représente le guide d'onde à facettes à 45° fabriqué à partir des échantillons.

L'absorption intersousbande des puits quantiques obéit aux règles de polarisation des transitions optiques intersousbandes. L'absorption n'est possible que pour une lumière polarisée perpendiculaire aux plans des couches, polarisation p . La source de lumière du FTIR est polarisable à l'aide d'un polariseur mais il peut être délicat d'injecter correctement la lumière dans l'échantillon. Deux techniques peuvent alors être utilisées avec les échantillons nitrures épitaxiés sur saphir : l'injection dans un échantillon type guide d'onde à deux facettes opposées et parallèles à un angle à 45° (voir figure A.4) ou l'injection à l'angle de Brewster. La première technique est indispensable pour des échantillons classiques d'une vingtaine de période car dans ce cas, la lumière nécessite plusieurs passages dans la zone active pour être suffisamment absorbée. L'injection à l'angle de Brewster est utilisée pour des échantillons présentant un grand nombre de périodes.

A.2. Caractérisations structurales

A.2.1. Microscopie à force atomique

Pour obtenir une analyse fine de la surface d'un échantillon, l'analyse in situ qu'est le RHEED ne peut pas suffire. Des techniques telles que le STM (Scanning Tunneling Microscopy) ou l'AFM renseignent très précisément sur ces surfaces ex situ. La microscopie à force atomique ou AFM (*Atomic Force Microscopy*) est basée sur la mesure des forces

(inter-atomiques, électrostatiques ou magnétiques) entre une pointe et la surface de l'échantillon. Deux modes d'utilisation sont possibles : le mode contact et le mode tapping.

En mode contact, la pointe située à l'extrémité d'un microlevier (voir figure A.5) est directement en contact avec la surface. Ce levier subit une déflexion en fonction des forces auxquelles est soumise la pointe. Cette déflexion est mesurée très précisément grâce à une diode laser et à un système de deux photodiodes. La valeur obtenue permet d'asservir un piézoélectrique, par le biais d'une boucle de rétroaction, maintenant constant la distance entre la pointe et l'échantillon. La tension nécessaire pour fixer cette distance constante est proportionnelle à la hauteur et permet de fournir une image topographique de la surface de l'échantillon.

Le second mode, appelé mode « tapping », est utilisé pour des surfaces pouvant bloquer ou abimer la pointe. Ce mode a été principalement utilisé pendant cette thèse. La pointe vibre à une certaine fréquence (fixe) et vient taper la surface de l'échantillon. L'amplitude de la vibration est la valeur asservie et est fonction de la distance pointe - surface.

Les figures suivantes présentent le schéma de principe d'un AFM ainsi qu'une photographie de l'appareil utilisé (Dimension 3100 de Veeco).

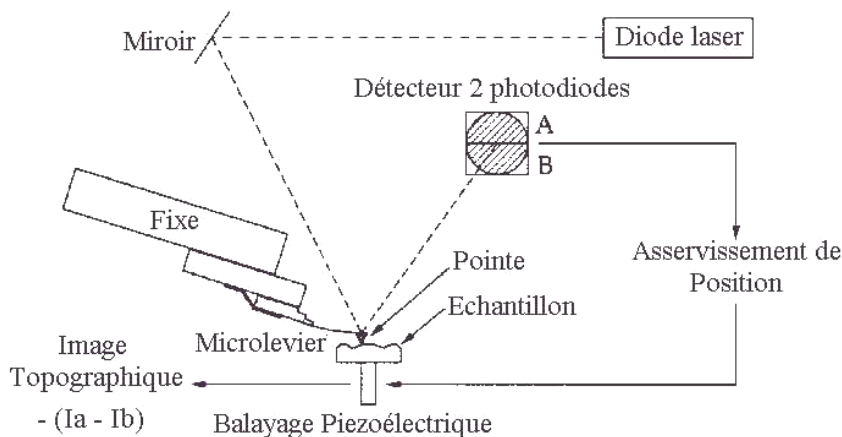


Figure A.5 : Schéma de principe d'un AFM.

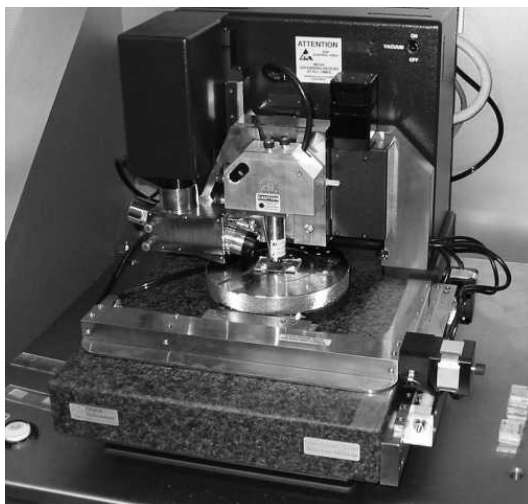


Figure A.6 : Microscope à forces atomiques Dimension 3100 de Veeco.

A.2.2. Diffraction des rayons X à haute résolution

La qualité structurale d'un échantillon peut être analysée ex situ par diffraction X à haute définition (HDXRD). Cette technique peut donner les paramètres de maille des matériaux présents dans une hétérostructure et renseigner sur les états de contraintes des différentes couches. Le dispositif utilisé au laboratoire est un Seifert XRD 3003 PTS et est présenté sur la figure A.7.

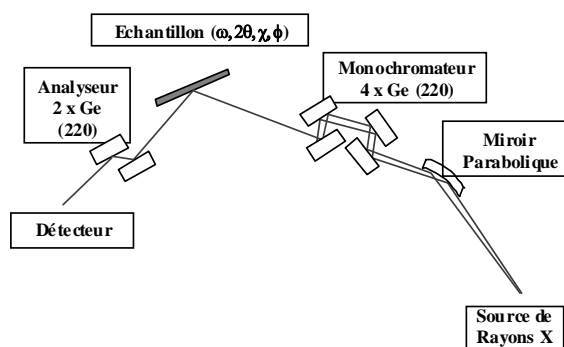


Figure A.7 : Photographie et schéma du dispositif de diffraction X haute résolution (Seifert XRD 3003 PTS).

Ce type d'outil fonctionne comme suit : les rayons X (longueur d'onde $\lambda = 0.154056$ nm) sont envoyés après être passé sur un miroir puis un monochromateur sur un échantillon. Le faisceau de rayon X est diffracté par la structure cristalline puis passe par un autre monochromateur (analyseur) et est capté par un détecteur. Le qualité du miroir et des monochromateurs permet d'obtenir une bonne résolution angulaire et une bonne sélection en longueur d'onde ($\Delta\omega = 12$ arcsec et $\Delta\lambda = 1.4 \times 10^{-4}$). La précision des angles obtenus grâce à cet instrument est de l'ordre du millième de degré.

La longueur d'onde des rayons fixe une sphère appelée sphère d'Ewald centrée en l'échantillon. Il y a diffraction à chaque fois qu'un nœud du réseau réciproque de l'échantillon coupe la sphère d'Ewald. On obtient donc un signal qu'à ces nœuds, l'analyse de certains d'entre eux permet d'avoir les renseignements souhaités. Les différentes mesures effectuées sont les suivantes :

- Scan ω : Pour cela, l'angle d'incidence ω varie par rapport aux plans cristallins (voir figure A.8). La largeur de pic obtenu en observant l'une des couches de l'échantillon renseigne sur l'importance de l'inclinaison des grains (*tilt*).
- Scan θ - 2θ : L'angle d'incidence et l'angle que fait le détecteur avec l'échantillon sont modifiés. Ce type de mesure étudie uniquement les directions verticales du réseau réciproque. Elle peut donner la valeur du paramètre c moyen d'un superréseau, ce qui est nécessaire dans l'étude des contraintes subit par celui-ci. Des simulations réalisées permettent d'avoir une idée sur les contraintes aux interfaces entre les couches.
- Cartographie : Il est possible d'obtenir une cartographie des alentours de différents nœuds du réseau réciproque en effectuant des scans θ - 2θ à différentes valeurs de ω . Ce type de manipulations peut alors fournir les renseignements sur la torsion (*twist*) du superréseau en mesurant la largeur de l'ordre 0 et l'état de contrainte du paramètre a .

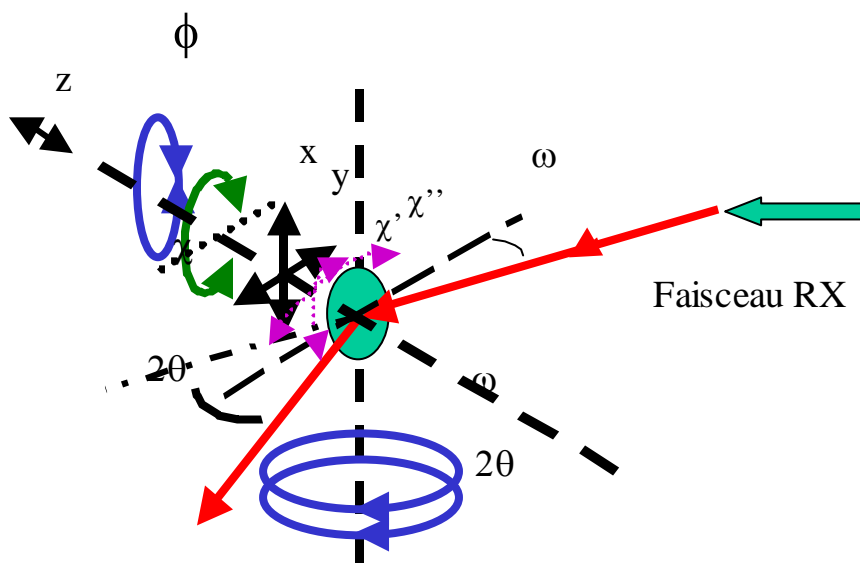


Figure A.8 : Schéma des angles disponibles sur le diffractomètre.

Liste des publications

Publications dans des journaux internationaux

2005

- [1] **GaN-based Quantum Dot Infrared Photodetector operating at 1.38 μm**
L. Doyennette, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. Guillot, E. Monroy, R. Colombelli, F. H. Julien
Electron. Lett. 41, pp. 1077-1078 (2005)
- [2] **Intraband absorption of doped GaN/AlN quantum dots at telecommunication wavelengths**
M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, A. Helman, R. Colombelli, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka
Appl. Phys. Lett. 87, 101912 (2005)

2006

- [3] **Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths**
F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, Le Si Dang, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, M. Tanaka
J. Appl. Phys. 100, 044326 (2006)
- [4] **GaN/AlGa_xN superlattices for optoelectronics in the mid-infrared**
F. Guillot, E. Monroy, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, J.-M. Gérard, Le Si Dang, M. Tchernycheva, F. H. Julien, S. Monnoye, H. Mank
Physica Status Solidi (b) 242, pp. 1669-1673 (2006)
- [5] **Effect of Si doping on GaN/AlN multiple-quantum-well structures for intersubband optoelectronics at telecommunication wavelengths**
F. Guillot, B. Amstatt, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, Le Si Dang
Superlattices and Microstructures 40, pp. 306-312 (2006)
- [6] **Observation of hot luminescence and slow intersubband relaxation in Si-doped GaN / Al_xGa_{1-x}N multi-quantum-well structures**
E. Monroy, F. Guillot, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, J.-M. Gérard, Le Si Dang, M. Tchernycheva, F. H. Julien
J. Appl. Phys. 99, 093513 (2006)
- [7] **III-Nitride Nanostructures for Infrared Optoelectronics**
E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, L. Nevou, L. Doyennette, M. Tchernycheva, F.H. Julien, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, Le Si Dang
Acta Physica Polonica A 110, pp.295-302 (2006)
- [8] **Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths**
F. Guillot, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, E. Monroy, F. H. Julien, Le Si Dang, T. Rammele, M. Albrecht, T. Shibata, M. Tanaka
Physica Status Solidi (a) 203, pp.1754-1758 (2006)

- [9] **MBE growth of nitride-based photovoltaic intersubband detectors**
E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, L. Nevou, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien, T. Remmele, M. Albrecht
Superlattices and Microstructures 40, pp. 418-425 (2006)
- [10] **Intraband photodetection at 1.3-1.5 μm in self-organized GaN/AlN quantum dots**
L. Doyennette, A. Vardi, F. Guillot, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, R. Colombelli, G. Bahir, E. Monroy, F. H. Julien
Physica Status Solidi (b) 243, pp. 3993-3997 (2006)
- [11] **GaN/AlN quantum dot photodetectors at 1.3-1.5 μm**
L. Doyennette, A. Vardi, F. Guillot, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, R. Colombelli, G. Bahir, E. Monroy, F. H. Julien
Superlattices and Microstructures 40, pp. 262-267 (2006)
- [12] **Room-temperature intersubband emission of GaN/AlN quantum wells at $\lambda = 2.3 \mu\text{m}$**
L. Nevou, F. H. Julien, R. Colombelli, F. Guillot, E. Monroy
Electron. Lett. 42, 1308 (2006)
- [13] **Electron confinement in strongly coupled GaN/AlN quantum wells**
M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht
Appl. Phys. Lett. 88, 153113 (2006)
- [14] **Room temperature demonstration of GaN/AlN quantum dot based infrared photodetector at optical communication wavelength**
A. Vardi, N. Akopian, G. Bahir, L. Doyennette, M. Tchernycheva, L. Nevou, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy
Appl. Phys. Lett. 88, 143101 (2006)
- [15] **Optical and theoretical study of strong electron coupling in double GaN/AlN quantum wells**
M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht
Physica Status Solidi (b) 243, pp. 1630-1633 (2006)
- [16] **High-quality AlN/GaN-superlattice structures for the fabrication of narrow-band 1.4 μm photovoltaic intersubband detectors**
D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, M. Graf, M. Maier, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy
Appl. Phys. Lett. 88, 121112 (2006)
- [17] **Electrically adjustable intersubband absorption of a GaN/AlN superlattice grown on a transistor-like structure**
E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Leconte, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy
Appl. Phys. Lett. 89, 101121 (2006)
- [18] **Systematic experimental and theoretical investigation of intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells**
M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, M. Albrecht
Phys. Rev. B 73, 125347 (2006)
- [19] **Intersubband resonant enhancement of second-harmonic generation in GaN/AlN quantum wells**
L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, M. Raybaut, A. Godard, E. Rosencher, F. Guillot, E. Monroy
Appl. Phys. Lett. 89, 151101 (2006)

- [20] **New developments for nitride unipolar devices at 1.3-1.5 μm wavelengths**
L. Nevou, M. Tcherycheva, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, R. Colombelli, F. Guillot, S. Leconte, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht
Superlattices and Microstructures 40, pp. 412-417 (2006)

2007

- [21] **Charge distribution and vertical electron transport through GaN/AlN/GaN single-barrier structures**
S. Leconte, F. Guillot, E. Sarigiannidou, E. Monroy
Semicond. Sci. Technol. 22, pp. 102-112 (2007)
- [22] **High frequency ($f = 2.37$ GHz) room temperature operation of a 1.55 μm AlN/GaN-based intersubband detector**
F. R. Giorgetta, E. Baumann, F. Guillot, E. Monroy, D. Hofstetter
Electron. Lett. 43, pp. 185-187 (2007)
- [23] **Nitride intersubband devices: prospects and recent developments**
F. H. Julien, M. Tcherycheva, L. Nevou, L. Doyennette, R. Colombelli, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy
Physica Status Solidi (c) 6, 1987-1995 (2007)
- [24] **Short wavelength ($\lambda=2.13$ μm) intersubband luminescence of GaN/AlN quantum wells at room temperature**
L. Nevou, M. Tcherycheva, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy
Appl. Phys. Lett. 90, 121106 (2007)
- [25] **Short-wavelength electro-absorption modulation based on electron tunneling between GaN/AlN coupled quantum wells**
L. Nevou, N. Kheirodin, M. Tcherycheva, L. Meignien, P. Crozat, A. Lupu, E. Warde, F.H. Julien, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht
Appl. Phys. Lett. 90, 223511 (2007)
- [26] **Optically non-linear effects in intersubband transitions of GaN/AlN-based superlattice structures**
D. Hofstetter, E. Baumann, F. Giorgetta, F. Guillot, S. Leconte, et E. Monroy
Appl. Phys. Lett. 91, 13115 (2007)
- [27] **GaN/AlN electro-optical modulator prototype at telecommunication wavelengths**
E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy
Phys. Stat. Sol. (c) 4, pp. 1621-1624 (2007)

2008

- [28] **Near infrared quantum cascade detector in GaN/AlGaIn/AlN heterostructure**
A. Vardi, G. Bahir, F. Guillot, C. Bougerol, E. Monroy, S. E. Schacham, M. Tcherycheva, and F. H. Julien
Appl. Phys. Lett. 92, 011112 (2008)
- [29] **Latest developments in GaN-based quantum devices for infrared optoelectronics**
E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, L. Nevou, L. Doyennette, M. Tcherycheva, F. H. Julien, E. Baumann, F. R. Giorgetta, and D. Hofstetter
Journal of Materials Science: Materials in Electronics (Accepted)
- [30] **MBE growth of AlN/GaN-based photovoltaic intersubband photodetectors**
E. Monroy, F. Guillot, E. Baumann, F. R. Giorgetta, and D. Hofstetter
Phys. Stat. Sol. (b) (accepted)

- [31] **Electro-optical modulators at telecommunication wavelengths based on GaN/AlN coupled quantum wells**
N. Kheirodin, L. Nevoum, H. Machhadani, P. Crozat, L. Vivien, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. H. Julien, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, and E. Monroy
IEEE Photon. Technol. Lett. (accepted)
- [32] **Near-infrared intersubband emission from GaN/AlN quantum dots and quantum wells**
L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Sarigiannidou, and E. Monroy
Physica Status Solidi (accepted)
- [33] **Electro-optical intersubband modulators at telecommunication wavelengths based on GaN/AlN quantum wells**
N. Kheirodin, L. Nevou, H. Machhadani, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. H. Julien, P. Crozat, L. Meignien, E. Warde, L. Vivien, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, and M. Albrecht
Physica Status Solidi (accepted)
- [34] **Characterization of the resonant third-order nonlinear susceptibility of Si-doped GaN/AlN quantum wells and quantum dots at 1.5 μm**
S. Valdueza-Felip, F.B. Naranjo, M. González-Herráez, H. Fernández, J. Solis, F. Guillot, L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, and E. Monroy
IEEE Photon. Technol. Lett. (accepted)
- [35] **AlN/GaN-superlattice structures for the fabrication of intersubband detectors in the telecom wavelength range**
D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, M. Maier, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy
Proc. SPIE 6894, 68940S (2008)
- [36] **Intraband emission at $\lambda = 1.48 \mu\text{m}$ from GaN/AlN quantum dots at room temperature**
L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Monroy, and E. Sarigiannidou
Appl. Phys. Lett. (submitted)

Invitations en conférences

- [1] **III-Nitride Based Heterostructures for Infrared Optoelectronics**
E. Monroy, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, M. Tchernycheva, L. Doyennette, L. Nevou, F. H. Julien, Le Si Dang, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter
International Workshop on Heterostructure Technology (HETECH'05), Smolenice, Slovakia. October 2005
- [2] **Nitride intersubband devices: prospects and recent developments**
F. H. Julien, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, R. Colombelli, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy
International Workshop on Nitride Semiconductors, Kyoto, Japan. October 2006
- [3] **MBE growth of fast Al(Ga)N/GaN-based intersubband photodetectors at 1.55 μm**
F. Guillot, E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, T. Remmele, M. Albrecht, E. Monroy
E-MRS Spring Meeting 2007, Strasbourg, France. May 2007
- [4] **Room-temperature intersubband luminescence at $\lambda=2.1-2.3 \mu\text{m}$ from GaN/AlN quantum wells**
L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Monroy
Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices (MIOMD-VIII) Bad Ischl, Austria. May 2007

Contributions à des conférences internationales

- [1] (Oral) **Nitride Intersubband devices at telecommunication wavelenghts**
E. Monroy, F. Guillot, M. Tchernycheva, L. Doyennette, A. Helman, F. H. Julien, Le Si Dang, T. Remmele, M. Albrecht, B. Daudin, T. Shibata, M. Tanaka
12th European Conference on Integrated Optics, Grenoble, France. April 2005
- [2] (Oral) **GaN/AlGaN superlattices for optoelectronics in the mid-infrared**
F. Guillot, E. Monroy, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, J.-M. Gérard, Le Si Dang, M. Tchernycheva, F. H. Julien, S. Monnoye, H. Mank
6th International Conference on Nitride Semiconductors, Bremen, Germany. August 2005
- [3] (Oral) **Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelenghts**
F. Guillot, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, E. Monroy, F. H. Julien, Le Si Dang, T. Rammele, M. Albrecht, T. Shibata, M. Tanaka
6th International Conference on Nitride Semiconductors, Bremen, Germany. August 2005
- [4] (Poster) **Optical and theoretical study of strong electron coupling in double GaN/AlN quantum wells**
M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht
6th International Conference on Nitride Semiconductors, Bremen, Germany. August 2005
- [5] (Oral) **GaN/AlN quantum dot intraband photodetector at telecommunication wavelenghts**
L. Doyennette, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. Guillot, E. Monroy, R. Colombelli, F. H. Julien
6th International Conference on Nitride Semiconductors, Bremen, Germany. August 2005
- [6] (Oral) **Narrow band intersubband absorption and photovoltage measurements in strain compensated AlN-GaN-superlattices at 1.4 μm**
E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy
8th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'05), Cape Cod, USA. September 2005
- [7] (Oral) **Prospects for nitride unipolar devices at telecommunication wavelenghts**
M. Tchernycheva, L. Doyennette, L. Nevou, F. H. Julien, E. Warde, R. Colombelli, A. Lusson, F. Guillot, E. Monroy, S. Nicolay, E. Feltin, N. Grandjean, T. Remmele, M. Albrecht
8th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'05), Cape Cod, USA. September 2005
- [8] (Oral) **Intraband absorption of doped GaN/AlN quantum dots at telecommunication wavelenghts**
M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, R. Colombelli, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, Le Si Dang, T. Shibata, M. Tanaka
8th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'05), Cape Cod, USA. September 2005
- [9] (Poster) **GaN/AlN quantum dot intraband photodetectors based on in-plane transport with peak wavelenghts in the range 1.3-1.5 μm**
L. Doyennette, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, R. Colombelli, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht
8th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'05), Cape Cod, USA. September 2005
- [10] (Poster) **Intraband photodetection at 1.3-1.5 μm in self-organized GaN/AlN quantum dots**
L. Doyennette, A. Vardi, F. Guillot, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, R. Colombelli, G. Bahir, E. Monroy, F. H. Julien
4th International Conference on Quantum Dots, Chamonix-Mont Blanc, France. May 2006

- [11] (Poster) **GaN/AlN quantum dot superlattices for intersubband devices in the near infrared**
F. Guillot, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, F. H. Julien,
 Le Si Dang, T. Shibata, M. Tanaka
4th International Conference on Quantum Dots, Chamonix-Mont Blanc, France. May 2006
- [12] (Oral) **MBE growth of nitride-based photovoltaic intersubband detectors**
 E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, L.
 Nevou, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien
E-MRS Spring Meeting 2006, Nice, France. May 2006
- [13] (Oral) **Effect of Si dopant position in GaN/AlN superlattices for intersubband optoelectronics
 at telecommunication wavelengths**
F. Guillot, L. Nevou, L. Doyennette, E. Bellet-Amalric, F. Julien, E. Monroy
E-MRS Spring Meeting 2006, Nice, France. May 2006
- [14] (Oral) **GaN/AlN quantum dot photodetectors at 1.3-1.5 μm**
 L. Doyennette, A. Vardi, F. Guillot, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, R. Colombelli, G.
 Bahir, E. Monroy, F. H. Julien
E-MRS Spring Meeting 2006, Nice, France. May 2006
- [15] (Oral) **New developments for nitride unipolar devices at 1,3-1,5 μm wavelengths**
 L. Nevou, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, R. Colombelli, F. Guillot, S.
 Leconte, E. Monroy, S. Nicolay, E. Feltin, J. F. Carlin, N. Grandjean, T. Remmele, M. Albrecht
E-MRS Spring Meeting 2006, Nice, France. May 2006
- [16] (Poster) **Observation of hot luminescence and slow intersubband relaxation in GaN/AlGaIn
 multi-quantum-well structures**
 E. Monroy, F. Guillot, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, J.-M. Gérard, M. Tchernycheva,
 F. H. Julien, Le Si Dang
*28th Int. Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-28), Vienna, Austria. July
 2006*
- [17] (Poster) **Plasma-assisted MBE growth of nitride-based intersubband detectors**
 E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter
*28th Int. Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-28), Vienna, Austria. July
 2006*
- [18] (Poster) **Resonant second-harmonic generation in GaN/AlN quantum wells at 1 μm
 wavelength**
 L. Nevou, M. Raybaut, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Monroy, F. Julien, A. Godard, E.
 Rosencher
*28th Int. Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-28), Vienna, Austria. July
 2006*
- [19] (Oral) **GaN/AlN multiple-quantum-well structures for intersubband optoelectronics at
 telecommunication wavelengths**
 F. H. Julien, F. Guillot, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, E. Monroy, A. Vardi, G.
 Bahid, A. Lupu, E. Warde, E. Bellet-Amalric
*28th Int. Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-28), Vienna, Austria. July
 2006*
- [20] (Poster) **Electro-modulated absorption in GaN/AlN superlattices**
 D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, E. Bellet-Amalric, F. Guillot, E. Monroy
28th Int. Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-28), Vienna, Austria. July 2006
- [21] (Oral) **GaN/AlN electromodulator prototype at telecommunication wavelengths**
 E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy
International Symposium on Compound Semiconductors, Vancouver, Canada. August 2006

- [22] (Oral) **Intraband photodetection at 1.3-1.5 μm in GaN/AlN quantum dots**
A. Vardi, G. Bahir, F. Guillot, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien
International Conference on Superlattices, Nano-Structures and Nano-Devices, Istanbul, Turkey. August 2006
- [23] (Poster) **GaN/AlN nanostructures for intersubband optoelectronics at telecommunication wavelengths**
F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Baumann, F. Giorgetta, and D. Hofstetter
TNT2006 "Trends in Nanotechnology", Grenoble, France. September 2006
Conference Poster Award
- [24] (Oral) **III-Nitride Nanostructures for Infrared Optoelectronics**
E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Sarigiannidou, E. Bellet-Amalric, L. Nevou, L. Doyennette, M. Tchernycheva, F. H. Julien, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter
European Workshop on III-Nitride Semiconductor Materials and Devices, Heraklion, Grece. September 2006
- [25] (Oral) **Nitride Intersubband Devices at Telecommunication Wavelengths: an overview of the NITWAVE project achievements**
M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, A. Lupu, R. Colombelli, F. H. Julien, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, F. Guillot, S. Leconte, E. Sarigiannidou, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, S. Nicolay, E. Feltin, J.-F. Carlin, M. Mosca, N. Grandjean, G. Cywinski, C. Skierbiszewski, I. Grzegory, A. Feduniewicz, M. Siekacz, M. Krysko, P. Perlin, M. Leszczynski, S. Porowski, S. Golka, C. Pflügl, W. Schrenk, G. Strasser, T. Remmele, M. Albrecht
European Workshop on III-Nitride Semiconductor Materials and Devices, Heraklion, Grece. September 2006
- [26] (Oral) **1.55 μm AlN/GaN-based intersubband detector operated at frequencies up to 2.37 GHz**
D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, F. Guillot, E. Monroy
31th Workshop on Compound Semiconductor Devices and Integrated Circuits (WOCSDICE), Venice, Italy. May 2007
- [27] (Oral) **Photovoltaic Detectors in the GaN/AlN Intersubbandsystem operating at 1.55 μm**
E. Baumann, F. R. Giorgetta, F. Guillot, E. Monroy, D. Hofstetter
27th Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore, US. May 2007
- [28] (Poster) **Electro-optical intersubband modulation based on electron tunneling between GaN/AlN coupled quantum wells**
N. Kheirodin, L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, P. Crozat, L. Meignien, E. Warde, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht
Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices (MIOMD-VIII) Bad Ischl, Austria. May 2007
- [29] (Poster) **High-speed Al(Ga)N/GaN-based intersubband photodetectors at telecommunication wavelengths**
E. Monroy, F. Guillot, E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, T. Remmele, M. Albrecht
7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS7), Las Vegas, USA. September 2007
- [30] (Oral) **Electro-optical intersubband modulator based on electron tunneling between GaN/AlN coupled quantum wells**
N. Kheirodin, L. Nevou, H. Machhadani, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. H. Julien, P. Crozat, L. Meignien, E. Warde, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht
7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS7), Las Vegas, USA. September 2007

- [31] (Oral) **Near-infrared intersubband emission from GaN/AlN quantum dots and quantum wells**
L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Monroy
7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS7), Las Vegas, USA. September 2007
- [32] (Oral) **Room-temperature Intersubband Emission from GaN/AlN Quantum Wells at ~2 μm**
L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, and E. Monroy
9th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'07), Ambleside, U.K. September 2007
- [33] (Oral) **Intersubband spectroscopy of electron tunneling in GaN/AlN coupled quantum wells**
N. Kheirodin, L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, A. Lupu, P. Crozat, L. Meignien, E. Warde, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, and M. Albrecht
9th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'07), Ambleside, U.K. September 2007
- [34] (Poster) **Negative intraband NIR photoconductivity in GaN/AlN quantum dots**
A. Vardi, G. Bahir, F. Guillot, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien, and S. E. Schacham
9th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'07), Ambleside, U.K. September 2007
- [35] (Poster) **TE polarized MIR intraband photodetection in self assembled GaN/AlN quantum dots**
A. Vardi, G. Bahir, F. Guillot, E. Monroy, M. Tchernycheva, F. H. Julien and S. E. Schacham
9th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'07), Ambleside, U.K. September 2007
- [36] (Oral) **Quantum cascade NIR-detection at room temperature in GaN/AlN heterostructure**
A. Vardi, G. Bahir, F. Guillot, E. Monroy, and S. E. Schacham
9th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'07), Ambleside, U.K. September 2007
- [37] (Oral) **Intraband emission of GaN quantum dots at $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ via resonant Raman scattering**
L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, and E. Monroy
9th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'07), Ambleside, U.K. September 2007
- [38] (Poster) **Second-harmonic generation of $\lambda \sim 1 \mu\text{m}$ enhanced by intersubband transitions of GaN/AlN quantum wells**
L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, and E. Monroy
9th Int. Conf. on Intersubband Transitions in Quantum Well (ITQW'07), Ambleside, U.K. September 2007
- [39] (Oral) **Novel nitride-based materials for nonlinear optical signal processing applications at 1.5 μm**
S. Valdueza-Felip, F. B. Naranjo, M. González-Herráez, H. Fernández, J. Solis, S. Fernández, F. Guillot, E. Monroy, J. Grandal, and M. A. Sánchez-García
IEEE International Symposium on Intelligent Signal Processing (WISP-2007), Madrid, Spain. October 2007
- [40] (Poster) **Novel nitride-based materials for nonlinear optical signal processing applications at 1.5 μm**
S. Valdueza-Felip, F. B. Naranjo, M. González-Herráez, H. Fernández, J. Solis, S. Fernández, F. Guillot, E. Monroy, J. Grandal, and M. A. Sánchez-García
E-MRS Spring Meeting 2008, Strasbourg, France. May 2007

- [41] (Oral) **GaN/AlN multi-quantum-well structures for infrared optoelectronics**
P. K. Kandaswamy, F. Guillot, L. Nevou, M. Tchernycheva, L. Lahourcade, F. H. Julien, and E. Monroy
E-MRS Spring Meeting 2008, Strasbourg, France. May 2007

Ce travail a consisté en la croissance (par épitaxie à jets moléculaires) et la caractérisation de nanostructures à base de semiconducteurs nitrures (GaN, AlN et alliages) afin de développer de composants optoélectroniques avancés basés sur les transitions intrabandes pour la prochaine génération de systèmes de télécommunications à très haut débit.

Une première série de résultats concerne la croissance de couches minces de nitrures, notamment celle des alliages d'AlGaN. D'après notre étude, la croissance de couches dont la fraction molaire d'Al reste en deçà de 35 % nécessite la présence d'un excès de Ga. Au delà, il est nécessaire d'utiliser l'In en tant que surfactant ou bien de réaliser des super-alliages GaN/AlN. Des études du dopage Si de ce type de structures ont été menées.

Nous avons ensuite étudié des structures à multicouches de puits quantiques GaN/AlN dopées Si. Celles-ci présentent les pics d'absorption ISB polarisée p à des longueurs d'onde de la gamme des télécommunications à température ambiante. L'effet de divers paramètres de croissance et de design a été étudié. L'analyse des caractérisations de ces échantillons a permis d'évaluer le champ électrique interne ainsi que l'*offset* de bande de conduction entre le GaN et l'AlN de nos structures.

Concernant la synthèse des structures multicouches de boîtes quantiques GaN/AlN dopées Si, nous avons adapté la technique de croissance de ces structures pour minimiser la taille de boîtes, et ce, de manière à ce que leur absorption intrabande puisse atteindre les longueurs d'onde des télécommunications optiques. L'énergie du pic d'absorption des boîtes peut être ajustée en modifiant la quantité de GaN dans les boîtes, la température de croissance, et le temps d'interruption de croissance.

Enfin, les résultats obtenus sur la réalisation de composants sont développés. Nous nous sommes focalisés sur les dispositifs basés sur l'absorption (photodétecteurs à puits et à boîtes quantiques, modulateurs électro-optiques) et l'émission de lumière infrarouge dans la gamme de longueurs d'onde des télécommunications. Des résultats prometteurs ont été obtenus sur l'ensemble de ces composants, ils forment une première étape vers la fabrication de composants pour les télécommunications à base de semiconducteurs nitrures.

This work focuses on the molecular-beam epitaxial growth and characterization of nanostructures based on nitride semiconductors (GaN, AlN and alloys) in order to develop advanced optoelectronic devices based on intraband transitions, towards the next generation of high-speed telecommunication systems.

A first set of results reports on the growth of nitride thin layers, including AlGaN alloys. Our study has demonstrated that the growth of layers whose Al molar fraction stays below 35% requires an excess of Ga. For higher Al content, it is necessary to use In as a surfactant or to grow super-alloys GaN/AlN. Studies on doping these structures with Si have also been performed.

We have then studied multilayered structures of Si-doped GaN/AlN quantum wells. They display p -polarized intersubband absorption peaks at wavelengths in the telecommunication range at room temperature. The effect of various growth and design parameters has been studied. Various characterizations were applied to the assessment of the internal electric field and the conduction band offset between GaN and AlN in our structures.

About the fabrication of multilayered structures of Si-doped GaN/AlN quantum dots, we have adapted the growth techniques in order to minimize the size of the dots, to tune the intraband absorption within the telecommunication range. The absorption energy can be adjusted by modifying the amount of GaN in the dots, the growth temperature and the ripening time.

Finally, these structures have been processed for the fabrication of optoelectronic devices. We have focused on devices based on absorption (quantum wells and quantum dots based photodetectors, electro-optical modulators) and based on the emission of infrared light at telecommunication wavelengths. The promising performance of these devices constitutes a first step towards the fabrication of telecommunication devices based on nitride semiconductors.