

Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrures et application au laser UV pompé par cathode à micropointes

Fabrice Enjalbert

► To cite this version:

Fabrice Enjalbert. Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrures et application au laser UV pompé par cathode à micropointes. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00008288

HAL Id: tel-00008288 https://theses.hal.science/tel-00008288

Submitted on 28 Jan 2005

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. Université Joseph Fourier - Grenoble 1

<u>THESE</u>

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 17 décembre 2004

par

Fabrice ENJALBERT

Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrures et application au laser UV pompé par cathode à micropointes

Composition du jury :

Pr. Benoît Boulanger Dr. Brigitte Sieber Pr. Daniel Araujo Dr. Mathieu Leroux Dr. Jean-Philippe Fève Dr. Le Si Dang Président Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Directeur de thèse

Thèse préparée au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS-UJF « Nanophysique et semi-conducteurs » Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble

περὶ ἀρετῆς δὲ ἐπισκεπτέον ἀνθρωπίνης δῆλον ὅτι· καὶ γὰρ τἀγαθὸν ἀνθρώπινον ἐζητοῦμεν καὶ τὴν εὐδαιμονίαν ἀνθρωπίνην.

Aristote

Sed fugit interea, fugit irreparabile tempus, singula dum capti circumvectamur amore.

Virgile

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS-UJF « Nanophysique et Semi-conducteurs » de Grenoble. Je remercie Benoît Boulanger et Serge Tatarenko, directeurs du Laboratoire de Spectrométrie Physique ainsi que Noël Magnéa, chef du Service de Physique des Matériaux et des Microstructures et Jean-Michel Gérard, chef du du Laboratoire de Nanophysique et Semi-conducteurs du CEA – Grenoble de m'avoir accueilli dans leur laboratoires. Cette thèse a fait l'objet d'un contrat CIFRE avec l'entreprise JDS Uniphase France – Nanolase et je remercie son ancien directeur Daniel Guillot d'avoir accepté de co-financer ce travail et de m'avoir accueilli au sein de son entreprise. Ma reconnaissance va à Jean-Michel Maillard qui était en charge de la section R&D de JDS Uniphase France – Nanolase quand je suis arrivé et à Jean-Philippe Fève qui l'a ensuite remplacé. Leur regard extérieur sur le projet a été très utile. Je souhaite également remercier toute l'équipe R&D ainsi que Patricia Schwob de leur accueil.

Benoît Boulanger a accepté de présider mon jury de thèse et je l'en remercie. Mes remerciements vont également à Brigitte Sieber et Daniel Araujo qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire. Leurs questions et critiques constructives ont été très appréciés. Je remercie Mathieu Leroux d'avoir accepté de faire partie du jury et de m'avoir transmis ses commentaires très détaillés du mémoire. Merci à Jean-Philippe Fève d'avoir également accepté d'être membre du jury.

Je suis très reconnaissant envers Le Si Dang qui a encadré ce travail de thèse et m'a fait bénéficié à la fois de ses immenses compétences scientifiques et de sa grande disponibilité. J'ai beaucoup appris grâce à lui.

J'adresse mes remerciements à Eva Monroy qui a épitaxié la plupart des échantillons sur lesquels j'ai travaillé. *¡Muchas gracias por las muestras, las explicaciones y la ayuda con el español!* L'étude de la phase cubique n'a été possible que grâce à l'excellent travail de croissance d'Esteban Martinez-Guerrero et les précieux conseils et corrections d'Henri Mariette. Les très bons résultats obtenus sur les couches épaisses de GaN épitaxiées sur SiC face carbone sont avant tout la conséquence du savoir-faire de Julien Brault.Un grand merci leur est donc dû.

Un grand merci à Francis Muller qui m'a fourni les nombreuses cathodes à micropointes nécessaires à mon travail. Ses explications éclairantes et ses conseils ont largement contribué à l'obtention de résultats. Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Eric Delamadeleine pour son enthousiasme et son aide précieuse pendant les longues heures de démontage, remontage et entretien du banc de test des micropointes. La mise au point du dépôt de césium n'aurait pas été possible sans son savoir-faire technique. Cela a été un plaisir de travailler avec lui.

C'est avec émotion que j'adresse mes remerciements posthumes à Robert Romestain dont la disparition nous a tous profondément bouleversés. Ses conseils m'ont permis à plusieurs reprises de ne pas rester bloqué sur le programme de simulation de la diffusion. Ses qualités humaines et ses compétences scientifiques vont beaucoup nous manquer. Je tiens à remercier Yann Genuist de ses dépannages techniques et informatiques ainsi que Régis André de tous ses conseils qui se sont avérés fort utiles pendant ces trois années. Merci également à Joël Bleuse de son aide dans les montages optiques et le réglage du laser argon (qui est parfois quelque peu capricieux). Je remercie Marlène Terrier de son aide technique, sa gentillesse et son soutien dans les moments difficiles. Bon courage pour la suite (tant sur le plan professionnel que personnel). J'ai beaucoup apprécié les nombreuses discussions que nous avons eu tous ensemble.

Mes remerciements vont à Yuji Hori pour son aide extrêmement précieuse en programmation. それに面白い会話とおいしい日本料理もどうもありがとう。車によく 乗せてくれて僕の日本語を直してくれて感謝します。白い発光ダイオードがんばっ てね!

J'ai eu la chance de passer un mois extraordinaire tant scientifiquement que culturellement en République de Corée. Je remercie du fond du cœur Yong-Hoon Cho de m'avoir accueilli dans son laboratoire de l'Université de Chungbuk et de m'avoir permis de visiter tant d'endroits magnifiques. Ma gratitude va également aux étudiants coréens qui ont tout fait pour rendre ce séjour inoubliable. J'ai vraiment été très impressionné par l'hospitalité coréenne. 감사합니다 !

Je remercie Ronald Cox des coups de mains qu'il m'a donnés dans les expériences de spectroscopie. Sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience ont été très appréciées. *Thanks a lot !* Je remercie tous ceux qui m'ont aidé pendant ma thèse à travers des discussions, conseils, manipes : Denis Jalabert, Yoann Curé, Fabrice Donatini, Edith Bellet-Amalric, Shinji Kuroda, Eirini Sarigiannidou, Catherine Boujerol, Kuntheak Kheng, Robert Baptist, Bruno Daudin, Bruno Gayral, Fabian Rol, Sébastien Founta, Laurent Jacquemin, Julien Barjon, Noëlle Gogneau et toute l'équipe NPSC. Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance aux divers partenaires qui m'ont envoyé des échantillons : Nicolas Grandjean, Henryk Teysseire, Tadeusz Suski et Sergey V. Ivanov. Ma gratitude va également à Marie-Paul Besland du LEOM à Lyon pour les dépôts métalliques et les essais de gravure.

Merci à Jun (谢谢... 我想到上海去), Jacqueline (10 ans déjà !), Ronan (South Park rules), Michael (Vielen Dank für alles), Ad (no comment...) et l'équipe de IIDB (Keep up the good work!).

Je tiens enfin à remercier chaleureusement les membres de ma famille pour leurs encouragements et leur soutien constant pendant ces trois années.

Sommaire

Introduction		11
Chap	o. 1 : Laser UV à semi-conducteurs	13
1.1. In	ntroduction	13
1.1.1.	Les différents types de pompage	13
1.1.2.	Les lasers UV classiques	14
1.2. L	es diodes UV	15
1.2.1.	Intérêt des nitrures	15
1.2.2.	Dopage	16
1.2.3.	Contacts ohmiques	19
1.2.4.	Diodes nitrures : état de l'art	20
1.2.5.	Une alternative : le pompage électronique	22
1.3. L	aser à semi-conducteurs à micropointes	22
1.3.1.	Principe	22
1.3.2.	Cathode à micropointes	23
1.3.3.	Focalisation magnétique	24
1.3.4.	Cavité laser	24
1.3.5.	Applications	26
Chap	o. 2 : Les nitrures d'éléments III hexagonaux	27
2.1. G	énéralités	27
2.1.1.	Structure cristallographique	27
2.1.2.	Propriétés des nitrures binaires en phase wurtzite	28
2.1.3.	Problèmes spécifiques pour l'optoélectronique	34
2.1.4.	Méthodes de croissance	39
2.2. Et	tude des binaires GaN et AlN	40
2.2.1.	Objectifs	40
2.2.2.	Méthodes de caractérisation optique basées sur la luminescence	41
2.2.3.	Influence du substrat sur les propriétés optiques et structurales	44
2.2.4.	Le problème de la relaxation	51
2.3. Et	tude des ternaires Al _x Ga _{1-x} N	53
2.3.1.	Propriétés d' $Al_xGa_{1-x}N$	53
2.3.2.	Croissance des ternaires $AI_xGa_{1-x}N$	53
2.3.3.	Photoluminescence a basse temperature	56
2.4. Et	tude des quaternaires (Al,Ga,In)N	58
2.4.1.	Interet des quaternaires	58
2.4.2.	Croissance des quaternaires	58
2.4.3.	Etude de l'energie de bande interdite Photoluminescence en température	59 67
2.4.4.	Filotofulninescence en temperature	07
2.5. Co	onclusion du chapitre	69
Chap	. 3 : Les hétérostructures en phase hexagonale	71
3.1. In	ntroduction	71
3.1.1.	Objectif de l'étude	71
3.1.2.	Notion d'émission stimulée	72

3.2. 1	Doubles hétérostructures (DH)	73
3.2.1.	Pertes optiques dans un guide d'onde	73
3.2.2.	Mesure du seuil d'émission stimulée et du seuil laser	76
3.2.3.	Etude de l'influence du substrat sur les propriétés optiques	79
3.3.	Hétérostructures à confinement séparé (SCH)	80
3.3.1.	Basse dimensionnalité et confinement des porteurs	80
3.3.2.	Guides d'onde binaires et ternaires	81
3.3.3.	Faible incorporation d'indium dans la barrière	88
3.3.4.	Etude de l'influence du substrat sur les propriétés optiques	90
3.4. (Optimisation des structures	92
3.4.1.	Réduction de la densité de dislocations	92
3.4.2.	Confinement latéral du mode optique	93
3.5. C	Conclusion du chapitre	95
Chaj	p. 4 : Les alliages ternaires III-nitrures cubiques	97
4.1.]	Propriétés des nitrures en phase cubique	97
4.1.1.	Propriétés cristallographiques	97
4.1.2.	Propriétés mécaniques	97
4.1.3.	Diagrammes de bandes	98
4.2.	Croissance des nitrures cubiques	101
4.2.1.	Introduction	101
4.2.2.	Croissance des binaires	101
4.2.3.	Croissance des alliages ternaires	102
4.3.]	Etude du seuil d'absorption directe en réflectivité	103
4.4.]	Etude dynamique de la photoluminescence	105
4.4.1.	Principe	105
4.4.2.	Dispositif expérimental	105
4.4.3.	Etude des alliages $AI_xGa_{1-x}N$ en photoluminescence résolue en temps	107
4.5. (Conclusion du chapitre	111
Chaj	p. 5 : Théorie classique de la diffusion des porteurs dans les semi-conducteurs	113
5.1.]	La problématique de la diffusion en pompage électronique	113
5.1.1.	Pompage électronique	113
5.1.2.	Comparaison injection électrique – pompage électronique	115
5.1.3.	Le cas des hétérostructures nitrures	116
5.2.	Théorie classique de la diffusion des porteurs	117
5.3. 1	Méthodes classiques de détermination de la longueur de diffusion	119
5.3.1.	Introduction	119
5.3.2.	Mesure du courant induit par faisceau d'électrons (EBIC)	119
5.3.3.	Cathodoluminescence / Photoluminescence	120
5.3.4.	Mesure de la photo-tension de surface (SPV)	123
5.3.5.	Autres méthodes	124
Cha	p. 6 : Simulation et étude de la diffusion ambipolaire des porteurs dans les	
hété	rostructures	127
6.1. 1	Introduction	127
6.1.1	Principe de l'étude de la diffusion ambipolaire	127
6.1.2	Simulation de Monte-Carlo	128
~		0

6.2. A 6.2.1. 6.2.2.	Igorithme de diffusion ambipolaire Hypothèses de la simulation Algorithme	130 130 134
 6.3. E 6.3.1. 6.3.2. 6.3.3. 	tude de la diffusion dans les hétérostructures Les hétérostructures III-nitrures Les hétérostructures à boîtes quantiques de CdSe dans ZnSe Comparaison avec les données de la littérature	137 138 145 149
6.4. C	onclusion du chapitre	150
Chap	. 7 : Cathodes à micropointes	153
7.1. Ir	ntroduction	153
7.2. E 7.2.1. 7.2.2. 7.2.3.	mission par effet de champ Principe Cathodes froides Micropointes de type Spindt en molybdène	153 153 154 156
7.3. B 7.3.1. 7.3.2. 7.3.3.	anc de caractérisation des micropointes Dispositif Focalisation des électrons Pompage électronique de la structure laser UNI605	161 161 163 165
7.4. D 7.4.1. 7.4.2. 7.4.3.	épôt de césium sur les micropointes Objectif : abaissement du travail de sortie Dispositif de dépôt du césium Résultats	166 166 168 169
7.5. C	onclusion	172
Conc	clusion générale	173
Liste	Liste des publications Bibliographie	
Bibli		
Anne class	exe A : Programme de simulation de la diffusion ambipolaire ique dans les semi-conducteurs	195
Annexe B : Longueurs de diffusion dans les matériaux		211

Introduction

Les progrès récents dans la croissance et la compréhension de la physique des semiconducteurs III-nitrures ont entraîné une expansion vertigineuse de leur domaine d'applications. Ces matériaux sont désormais couramment utilisés dans les diodes électroluminescentes vertes, bleues et ultraviolettes ainsi que dans les diodes laser et les détecteurs ultraviolets. Dans le cas des diodes laser, des enjeux économiques et scientifiques importants sont à l'origine d'une compétition pour obtenir une longueur d'onde toujours plus courte et des seuils sans cesse plus bas. Mais le dopage des alliages nitrures à forte teneur en aluminium – indispensables pour l'U.V. lointain – constitue encore un verrou technologique complexe. De plus, ces alliages étant très résistifs, il est très difficile d'obtenir des contacts ohmiques de qualité.

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

Le travail présenté dans ce mémoire a eu pour objectifs de mettre en évidence et d'étudier les principaux verrous technologiques dans la fabrication d'un LSM à base de nitrures. Ces études ont porté à la fois sur des aspects fondamentaux de la physique des nitrures et sur des aspects plus appliqués de l'émission électronique des micropointes.

Dans la première partie, nous rappellerons le contexte général dans lequel s'inscrit le LSM ultraviolet, son principe de fonctionnement et ses applications potentielles. Nous ferons

également le point sur les diodes à base de nitrures et en particulier sur l'état de l'art du dopage et des contacts ohmiques pour ces matériaux.

Dans la deuxième partie, nous étudierons les matériaux nitrures d'un point de vue fondamental. Ces études ont permis d'améliorer notablement les qualités optiques et structurales des échantillons. Nous verrons d'abord les binaires hexagonaux GaN et AlN puis leurs alliages $Al_xGa_{1-x}N$. Ensuite, les caractérisations optiques et structurales des hétérostructures dans ces matériaux nous permettrons de mettre en évidence le problème majeur pour le LSM : la faible longueur de diffusion des porteurs dans certaines couches entraîne un seuil d'émission stimulée trop élevé pour un pompage par les micropointes actuelles. Enfin, nous étudierons deux alternatives intéressantes aux ternaires hexagonaux : la phase cubique et les quaternaires hexagonaux.

La troisième partie sera consacrée à l'étude de la diffusion ambipolaire dans diverses structures. Nous commencerons par faire un état de l'art des techniques de mesure de la longueur de diffusion les plus employées actuellement. Puis nous présenterons une méthode originale de mesure quantitative de la longueur de diffusion en couplant deux programmes de simulation à des mesures de cathodoluminescence.

Dans la quatrième et dernière partie, nous aborderons l'étude des cathodes à micropointes. L'objectif principal de ce travail a été de chercher une solution technologique pour accroître de façon significative le courant émis par les cathodes. La solution envisagée a été la mise au point d'un dispositif de dépôt de césium sur les micropointes. Nous présenterons donc dans cette partie les résultats obtenus grâce à ce système.

Chap. 1 : Lasers ultraviolets à semi-conducteurs

1.1. Introduction

1.1.1. Les différents types de pompage

Le terme "laser" est un acronyme qui signifie amplification de lumière par émission stimulée (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Tout laser est constitué de trois éléments : un milieu amplificateur, une cavité résonante et une source de pompage. Le milieu amplificateur est un milieu optiquement actif qui transforme en photons l'énergie injectée par le pompage et dans lequel il y a du gain (émission stimulée). La cavité résonante permet la rétroaction d'une partie de ces photons sur le milieu qui les a émis. L'effet laser se produit lorsque, d'une part, l'émission stimulée devient prépondérante par rapport à l'émission spontanée (inversion de population) et, d'autre part, le gain dans le milieu amplificateur devient supérieur aux pertes optiques dans la cavité (pertes par propagation et pertes par réflexions sur les miroirs). On appelle *seuil d'émission laser* la densité de puissance de pompage nécessaire pour réaliser ces deux conditions. Dans le cas d'un laser solide ou d'un laser à semi-conducteurs, il existe trois types de pompage couramment utilisés :

§ *Le pompage optique*

Le matériau laser est pompé par une excitation optique : soit un flash lumineux très intense soit un autre laser de longueur d'onde plus courte appelé laser de pompe. C'est la technique utilisée dans le premier laser fabriqué en 1960 (laser à rubis) [Mai60].

§ Le pompage par injection électrique

C'est la technique standard utilisée dans les diodes lasers. L'excitation se fait par un courant électrique circulant entre des régions dopées n et p de la diode laser. En plus de la maîtrise du dopage du matériau, ce type de pompage nécessite la réalisation de contacts

ohmiques de qualité. Le premier laser semi-conducteur fonctionnant par injection de courant a été réalisé en 1962. Il s'agissait d'une jonction p-n en GaAs [Hal62].

§ *Le pompage électronique*

Ce type de pompage est basé sur le même principe que la cathodoluminescence : un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de l'ordre d'une dizaine de kilovolts est utilisé pour exciter le milieu actif. Le premier laser fonctionnant sur ce principe a été mis au point en 1964 par les chercheurs soviétiques Bassov, Bogdankevitch et Deviatkov. On trouvera des références à ces travaux dans la publication [Bog94].

1.1.2. Les lasers UV classiques

En dehors des diodes lasers que nous verrons au paragraphe suivant, il existe quatre types principaux de lasers émettant dans le domaine ultraviolet. Ces lasers sont relativement volumineux et coûteux.

§ Lasers à gaz

Le milieu actif est constitué de molécules à l'état gazeux qui sont excitées par une décharge électrique. Les lasers les plus courants émettant dans l'ultraviolet sont le laser à azote (337 nm), le laser à vapeur de cuivre (511 nm doublé à 255 nm), le laser He-Cd (325 nm) et le laser argon (351 nm, 334 nm, 302 nm et 244 nm obtenue en doublant la fréquence de la raie à 488 nm). Les lasers à gaz sont les seuls lasers classiques à pouvoir fonctionner en mode continu dans l'ultraviolet.

§ Lasers excimères

Un excimère (de l'anglais **exci**ted di**mer**) est une molécule diatomique de durée de vie très courte (quelques nanosecondes) composée d'un atome de gaz rare et d'un atome d'halogène. Cette molécule ne peut exister qu'à l'état excité et elle se dissocie dès qu'elle revient dans son état fondamental. La source excitatrice est également une décharge électrique. Les excimères les plus courants sont ArF (193 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm) et XeF (353 nm).

§ Lasers solides

Le laser solide UV de référence est le YAG : Nd dont le milieu actif est composé d'un grenat d'aluminium et yttrium (YAG) dopé au néodyme (Nd). La source de pompage est une diode laser émettant dans le proche infrarouge. La raie principale est dans l'infrarouge (1064 nm) et il est nécessaire de tripler (355 nm) ou quadrupler (266 nm) sa fréquence pour obtenir une émission dans l'ultraviolet. La génération d'harmoniques par conversion de fréquence utilise les propriétés optiques non-linéaires de certains cristaux et nécessite des densités de puissance élevées.

§ Lasers à colorants

Ces lasers utilisent des molécules de colorant dans un solvant excitées soit par un autre laser soit par une lampe flash. Le principal avantage de ces lasers est qu'ils sont accordables. Toutefois l'utilisation des colorants nécessite des manipulations assez complexes. Les plages de longueurs d'onde accessibles sont très variables d'un colorant à un autre. Par exemple, le stilbène permet d'obtenir une émission laser dans le bleu et le proche ultraviolet (390-435 nm).

1.2. Les diodes UV

1.2.1. Intérêt des nitrures

De manière générale, les lasers à semi-conducteurs sont beaucoup plus compacts et meilleur marché que les autres types de lasers vus précédemment. La longueur d'onde émise dépend de la largeur de bande interdite du semi-conducteur. Or dans le cas d'un alliage, celleci varie de façon continue en fonction de la composition. On peut donc choisir la longueur d'onde du laser lors de sa fabrication.

La figure 1.1 représente l'énergie de bande interdite (le *gap*) et le paramètre de maille des principaux semi-conducteurs. La nature et l'énergie de bande interdite sont des données fondamentales en optoélectronique car les matériaux à *gap* direct ont une force d'oscillateur très importante et l'émission lumineuse se fait généralement à une énergie proche de celle du

gap. On constate que la grande majorité des semi-conducteurs ont une énergie de *gap* située dans le visible ou dans le proche infrarouge. Une famille se détache dans le domaine UV lointain : les nitrures. Dans la phase wurtzite, les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ couvrent le domaine 3.4 eV – 6.1 eV ce qui fait des nitrures des matériaux de choix pour les diodes électroluminescentes et les diodes laser émettant dans l'ultraviolet.



Figure 1-1 : Energie de bande interdite et paramètre de maille de divers semi-conducteurs

1.2.2. Dopage

a/ Problématique

La fabrication de dispositifs optoélectroniques à base de semi-conducteurs nécessite le contrôle de la concentration d'impuretés résiduelles dans le matériau ainsi que la maîtrise de l'incorporation d'impuretés spécifiques pour le dopage n et p. Le dopage s'effectue habituellement par trois techniques : l'incorporation lors de la croissance, la diffusion à l'état solide et l'implantation ionique. Toutefois des problèmes spécifiques, notamment dans le cas

des nitrures font encore l'objet d'une intense recherche. En effet, la grande complexité du dopage de type p constitue un obstacle au développement de diodes et détecteurs dans l'ultraviolet lointain.

b/ Dopage de type n

Les nitrures d'éléments du groupe III ont un dopage résiduel de type n à laquelle correspond une concentration en porteurs libres de l'ordre de 10¹⁶ cm⁻³ [Plo98]. Ce dopage résiduel est principalement dû à certaines impuretés (Si et O). Divers éléments peuvent être utilisés pour le dopage de type n mais le plus courant est le silicium. Dans GaN, les atomes de Si se logent principalement sur les sites du gallium car Si a un rayon de covalence plus proche de celui de Ga que de celui de N [She02].

Dans les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ non dopés, l'effet de localisation des porteurs augmente avec la concentration en aluminium et au-delà d'une concentration de 50%, l'alliage n'est plus semi-conducteur mais isolant. Lorsque l'on dope avec du silicium ces alliages à forte teneur en aluminium, on constate une forte augmentation de la conductivité à partir de [Si] > 10^{18} cm⁻³. On a alors un semi-conducteur dopé n. On sait à l'heure actuelle doper n les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ pour toutes les teneurs en aluminium y compris 100% (AlN) [Jia02]. Il est toutefois important de noter qu'il existe une limite supérieure dans le dopage de type n de l'AlN par le silicium. Si la concentration atomique de ce dernier dépasse $3x10^{19}$ cm⁻³ un phénomène d'auto-compensation se produit et l'AlN devient à nouveau résistif [Tan02].

c/Dopage de type p

Le dopage de type p des nitrures est particulièrement complexe. Divers accepteurs ont été étudiés (notamment Li, Na, K, Be, Zn et Ca) mais le seul efficace semble être le magnésium du fait de sa plus grande solubilité dans GaN [Sta99]. Le problème majeur du magnésium est que son énergie d'activation est élevée et augmente avec la concentration en aluminium [Li02]. Ainsi à température ambiante, seulement quelques pourcents des atomes de Mg sont ionisés. Pour une concentration typique de magnésium de 10¹⁹ cm⁻³, la concentration de trous est de l'ordre de quelques 10¹⁷ cm⁻³ [She02]. Par ailleurs, les atomes de magnésium ont tendance à s'accumuler sur les cœurs des dislocations ce qui laisse autour de celles-ci des régions appauvries en magnésium dont les propriétés électriques sont altérées. La qualité

cristalline du matériau dopé est également dégradée car le magnésium facilite l'apparition de défauts structuraux (inclusions, domaines d'inversion) [Sim04].

L'hydrogène souvent présent pendant la croissance joue un rôle important lors du dopage au magnésium. Dans le cas de la croissance par dépôt en phase vapeur avec précurseurs organométalliques (MOCVD), les atomes de magnésium doivent être activés par irradiation électronique ou par recuit thermique sous N₂ pour dissocier les complexes Mg-H. Au contraire, dans le cas de la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE), la présence d'atomes d'hydrogène catalyse l'incorporation du magnésium sans que l'hydrogène soit luimême incorporé. Le taux d'incorporation dépend également beaucoup de la polarité de la surface et le cas le plus favorable est la polarité gallium (jusqu'à 30 fois plus d'atomes incorporés par rapport à la polarité azote) [Pta01].

Les progrès dans le dopage p sont toutefois très encourageants et l'état de l'art évolue rapidement. Dès 1999, une équipe américaine a annoncé avoir réussi à doper de $Al_{0.09}Ga_{0.91}N$ avec une concentration de magnésium de $5x10^{19}$ cm⁻³ [Ber99]. En 2002, d'autres chercheurs américains ont rapporté le dopage p réussi de couches d'Al_xGa_{1-x}N pour des teneurs en aluminium variant de 0 à 27% [Jia02]. En 2003, une diode contenant une couche d' $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ dopée p a vu le jour également aux Etats-Unis [Yas03]. Enfin, très récemment en 2004, des chercheurs japonais ont réussi à rendre conductrices en les dopant au magnésium des couches d'Al_xGa_{1-x}N dont la concentration en aluminium est supérieure à 53% [Hir04]. Toutefois, la progression vers des concentrations encore plus élevées reste incertaine et des essais de dopage p de l'AlN ont montré qu'une très faible fraction des atomes de magnésium (environ 10^{-9}) était activée à température ambiante [Nam04].

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

- Le codopage

Dans GaN, le codopage Mg-O permet de gagner un ordre de grandeur sur la concentration en trous libres $(2x10^{18} \text{cm}^{-3})$ par rapport au dopage simple au magnésium. La résistivité chute alors de 8 Ω cm à 0.2 Ω cm. Cette concentration plus élevée de trous est due à une diminution de l'énergie d'ionisation de l'accepteur [Kor01]. En ce qui concerne les alliages, dans Al_{0.08}Ga_{0.92}N le codopage Mg-O a permis d'atteindre des concentrations de dopants [Mg] =

 1.3×10^{20} cm⁻³ et [O] = 3.4×10^{18} cm⁻³ correspondant également à une concentration en trous de 2×10^{18} cm⁻³ [Kip02].

- Le dopage modulé spatialement

Le dopage modulé spatialement (également appelé δ -dopage) quant à lui augmente la conductivité dans l'échantillon et améliore la qualité du matériau (réduction de la densité de défauts de compensation et de dislocations). Une concentration en trous de 2x10¹⁸ cm⁻³ a été obtenue par cette technique dans Al_{0.27}Ga_{0.73}N [Nak03].

- La réalisation de superréseaux

Dans un superréseau, les effets de la polarisation spontanée et du champ piézoélectrique créent une oscillation périodique des bandes qui entraîne l'ionisation des accepteurs profonds. Il en résulte une accumulation de porteurs dans des nappes de trous (*hole sheets*). La concentration de porteurs est augmentée d'un ordre de grandeur par rapport au matériau massif. Ainsi dans $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$, une concentration de trous supérieure à 2.5×10^{18} cm⁻³ a été obtenue [Koz99].

1.2.3. Contacts ohmiques

La réalisation de contacts ohmiques de bonne qualité sur les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ à forte teneur en aluminium dopés n et p est essentielle pour l'injection de courant. Depuis plus d'une dizaine d'années on sait déposer des contacts ohmiques à base d'Au, Ag, Ti/Al, Ti/Al/(Ti, Ni, Mo, Pt)/Au sur le GaN dopé n dont la résistivité surfacique est de l'ordre de $4x10^{-7} \ \Omega cm^2$ à $10^{-8} \ \Omega cm^2$ [Liu98]. En guise de comparaison, les contacts AuGeNi utilisés pour GaAs permettent d'atteindre une résistivité surfacique de l'ordre de $10^{-9} \ \Omega cm^2$ [For93]. En ce qui concerne les alliages $Al_xGa_{1-x}N$, un problème se pose pour les fortes concentrations en aluminium car le matériau devient isolant. Ainsi, entre 45% et 50% d'aluminium, la résistivité passe de 374 Ω cm à plus de $10^5 \ \Omega$ cm [Jia02]. Lorsque ces alliages sont dopés n, divers empilements de couches métalliques tels que Ti/Al, Ta/Ti/Al, Ti/Ta/Al et Al/(Ti, Ni, Mo, Pt)/Au permettent d'atteindre typiquement des résistivités surfaciques entre $10^{-5} \ \Omega cm^2$ et $10^{-8} \ \Omega cm^2$ [Kim04].

Toutefois, la réalisation de contacts ohmiques sur $Al_xGa_{1-x}N$ dopé p pose des problèmes propres qui ne sont que partiellement surmontés. Le premier problème que nous avons déjà évoqué est la difficulté de faire croître des alliages dopés p de bonne qualité ayant des concentrations élevées de trous. Le second problème est l'absence de métaux dont le travail de sortie électronique soit supérieur à celui de GaN dopé p et de ses dérivés. Des contacts à base de nickel et d'or ont été réalisés avec succès. Puis le palladium a également été utilisé sur $Al_{0.06}Ga_{0.94}N$: Mg [Bla01]. De même, un contact Pd/Au a été réalisé sur $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$: Mg [Jun02]. Plus récemment, un contact Pt/Pd/Au a permis d'atteindre une résistivité surfacique de $3.1x10^{-4} \Omega cm^2$ sur $Al_{0.11}Ga_{0.89}N$: Mg [Kim04].

1.2.4. Diodes nitrures : état de l'art

a/ Diodes électroluminescentes (LED)

Depuis plusieurs années il existe des diodes électroluminescentes à base de nitrures émettant dans l'ultraviolet. La figure 1-2 montre le schéma simplifié d'une diode électroluminescente à puits quantique d' $In_yGa_{1-y}N$. Pour aller plus loin dans l'ultraviolet, il est nécessaire d'utiliser des puits quantiques de GaN voire d' $Al_xGa_{1-x}N$. Ainsi la réalisation de telles diodes dépend de la maîtrise du dopage de ces matériaux avec toutes les difficultés vues au paragraphe précédent. Plusieurs groupes dans le monde ont réussi à fabriquer des diodes électroluminescentes émettant vers 275-285 nm : puits quantiques d' $Al_xGa_{1-x}N$ dans une barrière d' $Al_xGa_{1-x}N$ de concentration en aluminium plus élevée [Sha03], [Hat03], [Yas03] ou puits quantiques de quaternaire (Al,Ga,In)N dans une barrière d' $Al_xGa_{1-x}N$ [Kip03]. Enfin, des diodes électroluminescentes à base d' $Al_xGa_{1-x}N$ émettant à 265 nm [Yas04] et à 250 nm [Adi04] ont été récemment réalisées.



Figure 1-2 : Diode électroluminescente (LED) à multi-puits quantiques (MPQ)

b/Diodes lasers (LD)

Depuis la réalisation de la première diode laser bleue à base de nitrures par S. Nakamura de l'entreprise nippone Nichia en 1995 [Nak96], de nombreux laboratoire se sont lancés dans la course aux longueurs d'ondes de plus en plus courtes. Actuellement, plusieurs entreprises commercialisent des diodes laser émettant vers 375 nm en mode pulsé ou continu et avec des puissances de sortie de 8 à 10 mW. Ces diodes laser sont des hétérostructures à confinement séparé (SCH) (cf. figure 1-3) dont les durées de vie peuvent dépasser les 10000 heures [Nak99], [Han02].



Figure 1-3 : Diode laser de type SCH (hétérostructure à confinement séparé) à multi-puits quantiques (MPQ)

Dans le violet et le proche ultraviolet, il est désormais possible d'avoir des seuils relativement bas, jusqu'à 2.4 kW/cm² [Iva02]. En fonctionnement continu, il existe des diodes laser dont la durée de vie est d'environ 2000 heures et qui émettent 2-3mW à 365-369 nm pour un seuil de 3.5-3.6 kW/cm² [Nag01], [Mas03]. En fonctionnement pulsé, un groupe japonais a réussi à réaliser une diode complète dont la zone active comprend des puits quantiques de GaN dans $Al_{0.08}Ga_{0.92}N$ et qui émet à 350.9 nm, son seuil étant de 7.3 kA/cm² [Iid04]. Pour finir, nous pouvons citer la longueur d'onde la plus courte obtenue actuellement avec un laser de structure SCH : 241.5 nm. Il s'agit de puits quantiques d'Al_xGa_{1-x}N avec un guide d'onde et un *cladding* également en $Al_xGa_{1-x}N$ dont les teneurs en aluminium sont respectivement 66%, 76% et 84%. Toutefois cette structure n'est pas dopée et son seuil, obtenu en pompage optique, est très élevé (1.2 MW/cm²) [Tak04].

1.2.5. Une alternative : le pompage électronique

Les lasers à semi-conducteurs sont en général des diodes pompées par injection de courant. Toutefois cette technique requiert le dopage n et p des matériaux utilisés ainsi que la réalisation de contacts ohmiques sur la diode pour y injecter le courant. Comme nous venons de le voir, ces deux étapes technologiques ne sont actuellement pas maîtrisées pour les alliages nitrures à forte teneur en aluminium. Cet état de fait rend donc l'alternative représentée par le laser à semi-conducteurs à micropointes (LSM) particulièrement intéressante car celui-ci utilise le pompage électronique et ne nécessite ni dopage ni contacts ohmiques [Bar02].

1.3. Laser à semi-conducteurs à micropointes (LSM)

1.3.1. Principe

Le LSM est basé sur le pompage électronique. La faisabilité d'un tel laser a été montrée en 1993 pour une structure laser à base de CdMnTe émettant vers 750 nm [Mol93]. Puis en 1995, un dispositif à base de CdZnSe émettant soit dans le bleu (vers 478 nm) soit dans le vert (vers 514 nm) a été mis au point par D. Hervé [Her95], [Her95a]. Enfin, le LSM à base de nitrures émettant dans l'UV a été ébauché dans la thèse de J. Barjon en 2002 mais aucun dispositif n'a vu le jour jusqu'à présent [Bar02]. Le principe en est le suivant : un faisceau d'électrons générés par une cathode à micropointes est accéléré par un champ électrique et mis en forme par une optique de focalisation magnétique puis va pomper une cavité laser. La focalisation des électrons peut être obtenue soit par une optique électromagnétique soit par une optique magnétique à base d'aimants permanents (focalisation cyclotron). Ce second cas permet un dispositif beaucoup plus compact. Toutefois, on ne peut alors obtenir un grandissement <1. Par conséquent la densité de courant pompant la cavité laser est plus faible que dans le cas d'une focalisation électromagnétique.



Figure 1-4 : Schéma de principe du LSM ultraviolet

1.3.2. Cathode à micropointes

Il s'agit d'une cathode à effet de champ constituée d'une matrice de micropointes d'environ 1 μ m de hauteur. Leur densité est typiquement de l'ordre de quelques 10⁶ cm⁻². Une "grille" est placée devant cette matrice et lorsqu'on établit une différence de potentiel entre les deux, les électrons sont arrachés aux pointes par effet de champ. Les micropointes seront étudiées plus en détail au chapitre 7.



Figure 1-5 : Cathode à micropointes

1.3.3. Focalisation magnétique

Chaque micropointe émet dans un cône d'ouverture environ 30° (cf. figure 1-6). Ainsi la surface couverte par le faisceau électronique augmente avec la distance parcourue depuis le lieu d'émission et par conséquent la densité de courant diminue rapidement lorsque l'on s'éloigne de la cathode.



Figure 1-6 : cône d'émission des micropointes

Il est donc indispensable de focaliser le faisceau d'électrons. Le LSM bleu mis au point en 1995 utilisait un quadrupôle pour la focalisation magnétique. Toutefois la solution retenue pour le LSM ultraviolet est basée sur le mouvement cyclotron des électrons plongés dans un champ magnétique colinéaire avec un champ électrique d'accélération. Celui-ci est créé en portant la cavité laser à un potentiel positif d'environ 10 kV par rapport à la cathode. Le champ magnétique quant à lui est dû à deux aimants permanents placés l'un derrière la cathode émettrice et l'autre derrière la cavité laser. Nous détaillerons également ce type de focalisation au chapitre 7 de ce mémoire.

1.3.4. Cavité laser

La cavité laser est constituée d'une hétérostructure à confinement séparé (*Separate Confinement Heterostructure*) GaN/Al_xGa_{1-x}N/AlN comportant à ses deux extrémités latérales des miroirs diélectriques (HfO₂/SiO₂) (cf. figure 1-7). D'une part la couche d'

 $Al_xGa_{1-x}N$ confine les porteurs dans les nanostructures (puits ou boîtes quantiques) de GaN de *gap* plus faible. D'autre part, les interfaces $Al_xGa_{1-x}N/AlN$ constituent les parois d'un guide d'onde qui confine les photons dans l' $Al_xGa_{1-x}N$, d'indice plus élevé. Ainsi, comme nous le verrons au chapitre 5, le faisceau d'électrons incidents crée des paires électron-trou dans le volume de la cavité qui ensuite diffusent et se piègent dans les nanostructures où elles se recombinent.



Figure 1-7 : Structure laser à confinement séparé pompée par micropointes

Lorsque la densité de pompe est supérieure au seuil laser de la structure, le gain dans la zone active devient supérieur aux pertes optiques par propagation dans le guide et par réflexion sur les miroirs. Ceux-ci permettent la rétroaction des photons sur la zone active : un même photon peut effectuer plusieurs allers-retours dans la cavité avant de sortir. A chaque passage, il peut stimuler la génération de photons identiques : c'est l'effet laser. Par ailleurs, la longueur de la cavité va déterminer les modes optiques possibles à la longueur d'onde du faisceau. La structure laser présentée sur la figure 1-7 est un laser à émission latérale c'est-à-dire que l'émission se fait perpendiculairement au faisceau d'électrons de pompage.

1.3.5. Applications

Les applications potentielles d'un laser UV compact et de faible coût sont nombreuses et représentent un marché très conséquent. Le champ d'application majeur d'un tel laser est la détection des polluants par spectroscopie car beaucoup de matériaux ont une bande d'absorption dans l'ultraviolet. C'est notamment le cas de nombreux polluants chimiques et organiques présents dans l'atmosphère ou en milieu aqueux. Les acides nucléiques et aminés ont une absorption très élevée entre 220 nm et 280 nm. Ainsi, l'armée américaine a émis le souhait d'inclure ce type de laser dans un dispositif de spectroscopie portable permettant l'identification rapide d'agents pathogènes tel que le bacille de l'anthrax. Par ailleurs, il n'existe pas à l'heure actuelle de laser continu pour l'ultraviolet lointain. Le fonctionnement continu faciliterait par exemple la spectroscopie de boîtes quantiques dans les semi-conducteurs à grands gaps.

D'autres applications seraient également envisageables. La focalisation d'un faisceau optique est limitée par la diffraction. Or l'aire de la tache de diffraction est proportionnelle au carré de la longueur d'onde. Ainsi la diminution de la longueur d'onde permettrait par exemple de stocker une plus grande densité d'informations sur un support à lecture optique (CD ou DVD). Dans le domaine de la médecine ou de la chirurgie au laser, une tache de focalisation plus petite permet plus de précision et entraîne un traumatisme et des douleurs moindres. Les deux secteurs les plus concernés sont la dermatologie (dépigmentation, épilation, traitement de certains cancers de la peau) et l'ophtalmologie (par exemple dans le traitement de la myopie par kératectomie photo-réfractive). Par ailleurs, on pourrait envisager d'utiliser la fluorescence UV pour détecter certaines cellules malades ou marquer des molécules biologiques notamment l'ADN.

Chap. 2 : Les nitrures d'éléments III hexagonaux

2.1. Généralités

2.1.1. Structure cristallographique

Les semi-conducteurs III-nitrures existent sous deux formes cristallines : la phase wurtzite (hexagonale) et la phase blende de zinc (cubique) représentées sur la figure 2-1. La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux compacts. Ces sous-réseaux forment un empilement de type ABAB (cf. figure 2-1). Le groupe d'espace de cette forme cristalline est $P6_3mc$.

Les nitrures peuvent également exister sous forme cubique de type blende de zinc. Cette phase comprend deux réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart du paramètre de maille suivant la direction (111). On obtient alors pour chaque sous-réseau une succession de couches ABCABC suivant cette direction (cf. figure 2-1). La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F\overline{4}3m$.



Figure 2-1 : Structures cristallines des nitrures d'élément III

Comme le montre la figure 2-2, ces deux formes cristallographiques ne se distinguent qu'à partir du troisième voisin. Cependant, si l'on compare ces structures en terme d'énergie de formation, on constate que la phase hexagonale est plus stable que la phase cubique. En effet, la différence d'énergie $E_f(cub.)-E_f(hex.)$ à température nulle est de 9.88 meV (resp. 18.41 meV) par atome pour GaN (resp. AlN) [Yeh92].



Figure 2-2 : Seconds voisins dans les structures wurtzite et blende de zinc

2.1.2. Propriétés des nitrures binaires en phase wurtzite

Sauf indication contraire, les valeurs relatives aux propriétés des III-nitrures données dans ce mémoire sont prises dans la publication de Vurgaftman *et al* [Vur03]. Cet article regroupe la plupart des valeurs expérimentales et théoriques publiées sur les nitrures et en fait une analyse critique. Le résultat de cette analyse est une liste de valeurs "recommandées".

a/ Propriétés cristallographiques

§ Paramètres de maille

Les paramètres de mailles de la phase hexagonale non contrainte sont relativement bien connus. Le paramètre c/a est important car il représente une mesure de la séparation relative des deux réseaux hexagonaux qui s'interpénètrent pour former la structure wurtzite. La structure est idéale quand elle est composée de tétraèdres réguliers, ce qui est le cas lorsque $c/a = \sqrt{8/3}$ (≈ 1.633) [Bir58].

	GaN	AlN	InN
a (Å)	3.189	3.112	3.545
c (Å)	5.185	4.982	5.703
c/a	1.626	1.601	1.609

Tableau 2.1 : Paramètres de maille à 300K en phase hexagonale (d'après [Vur03])

§ Polarité

La structure wurtzite n'est pas symétrique par rapport au plan (0001). En effet, les directions [0001] et $[000\overline{1}]$ ne sont pas équivalentes. Pour le nitrure de gallium, il existe deux arrangements possibles des atomes de gallium et d'azote lors de la croissance. Dans le cas où la liaison orientée Ga-N pointe vers la surface, on dit que l'on a une polarité gallium (cf. figure 2.3.). Dans le cas contraire, on a une polarité azote. Il convient de noter que la polarité d'une couche ne présage pas de la nature des atomes en surface. Par exemple, une couche à polarité gallium peut aussi bien se terminer par des atomes de gallium que par des atomes d'azote en surface.



Figure 2-3 : Polarités gallium et azote dans GaN hexagonal

b/ Propriétés mécaniques

§ Coefficients élastiques

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

Dans le domaine d'élasticité, contraintes et déformations sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau (cf. tableau 2.2). Ceux-ci font encore l'objet de controverses et les différentes mesures expérimentales donnent des résultats parfois très différents.

	GaN	AlN	InN
C ₁₁ (GPa)	390	396	223
C ₁₂ (GPa)	145	137	115
C ₁₃ (GPa)	106	108	92
C ₃₃ (GPa)	398	373	224
C ₄₄ (GPa)	105	116	48

Tableau 2.2 : Coefficients élastiques des III-nitrures en phase hexagonale (d'après [Vur03])

§ *Coefficients de dilatation thermique*

Tout matériau soumis à un changement de température se déforme : c'est le phénomène de la dilatation thermique. Il convient d'en tenir compte lorsque l'on étudie les propriétés des semi-conducteurs à des températures différentes mais également lors de la croissance du matériau car celle-ci se fait à haute température. Ainsi une couche hétéroépitaxiée complètement relaxée à la température de croissance peut être contrainte à la température ambiante. Les coefficients de dilatation thermiques permettent d'évaluer la déformation de la maille cristalline en fonction de la variation de température.

 Tableau 2.3 : Coefficients de dilatation thermique des III-nitrures en phase hexagonale

 (d'après [Mor94])

	GaN	AlN	InN
$\Delta a/a (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	5.59	4.2	4
$\Delta c/c \ (10^{-6} \ \mathrm{K}^{-1})$	3.17	5.3	3

c/ Propriétés optoélectroniques

§ Diagrammes de bandes

Dans la phase hexagonale, les semi-conducteurs AlN, GaN et InN sont à *gap* direct. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont tous les deux situés au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Au voisinage de ce point, la bande de conduction (de symétrie Γ_7) est unique alors que la bande de valence se subdivise en trois bandes nommées HH, LH et CH (de symétries respectives Γ_9 , Γ_7 et Γ_7). Cette séparation est due à deux facteurs : le champ cristallin (bande CH) et l'interaction spin-orbite (bande des trous lourds HH et bande des trous légers LH).

A ces trois bandes correspondent trois types de trous qui peuvent interagir avec les électrons de la bande de conduction pour former des excitons. Les excitons formés à partir des trous HH, LH, CH sont nommés respectivement A, B, C. Les mesures de photoluminescence, d'absorption ou de réflectivité sur GaN permettent de déterminer les énergies de ces trois excitons (cf. figure 2-4).



Figure 2-4 : Réflectivité sur GaN mettant en évidence les excitons A, B et C [Cam97] – Diagrammes de bandes de GaN, AlN et InN en phase hexagonale selon deux méthodes de calcul : calcul ab-initio (lignes en pointillés) et méthode semi-empirique des pseudopotentiels (lignes en trait plein) [Pug99]

§ Variation du gap en fonction de la température

La variation de l'énergie de bande interdite $E_g(T)$ en fonction de la température est généralement décrite par la formule empirique de Varshni (cf. EQ 2-1).

$$E_{g}(T) = E_{g}(0K) - \frac{aT^{2}}{T+b}$$
 EQ 2-1

Comme l'énergie de bande interdite varie peu entre 0 K et 300 K, les caractéristiques des dispositifs à base de GaN dépendent peu des valeurs précises des coefficients de la formule de Varshni.

Tableau 2.4 : Gaps à 0 K et coefficients de Varshni des III-nitrures en phase hexagonale (d'après [Vur03])

	GaN	AlN	InN
E _g (0 K) (eV)	3.510	6.25	0.78
α (meV/K)	0.909	1.799	0.245
β(K)	830	1462	624

La formule de Varshni doit toutefois être considérée comme une approximation assez simpliste. Il existe d'autres modèles plus complexes qui permettent un meilleur accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. On citera notamment le modèle de Pässler [Pas99] qui fait intervenir quatre paramètres au lieu des trois de la formule de Varshni.

§ Indice de réfraction

La connaissance de l'indice de réfraction est utile lorsque l'on étudie des structures laser car le confinement optique, et donc la propagation des photons dans le guide d'onde, en dépendent. Les propriétés optiques des nitrures en phase hexagonale sont anisotropes, ce qui se traduit par une biréfringence uniaxiale. Il y a donc deux indices de réfraction : un indice ordinaire correspondant à une polarisation parallèle à l'axe [0001] et un indice extraordinaire correspondant à une polarisation dans le plan (0001). Toutefois, on pourra en première approximation négliger l'anisotropie et ne considérer que l'indice ordinaire [Ant03].

La variation en fonction de la longueur d'onde de l'indice de réfraction ordinaire dans la gamme de transparence est décrite par une loi de type Sellmeier :

$$n(l) = \sqrt{a + \frac{bl^2}{l^2 - c^2}}$$
 EQ 2-2

	GaN	AlN
Domaine de	364 – 600 nm	300 – 600 nm
longueurs d'onde		
а	5.15	1.00
b	0.35	3.12
c (nm)	339.8	138.0

Tableau 2.5 : Coefficients de Sellmeier pour l'indice de réfraction ordinaire dans les III-nitrures en phase hexagonale (d'après [Ant03])

2.1.3. Problèmes spécifiques pour l'optoélectronique

a/ Défauts de réseau

§ Défauts ponctuels

Il s'agit essentiellement de lacunes, atomes interstitiels et impuretés en substitution. Certains de ces défauts créent des niveaux profonds dans la bande interdite sur lesquels les porteurs peuvent se piéger et se recombiner. Lorsque cette recombinaison est radiative, elle donne des raies à basse énergie. C'est notamment le cas dans GaN où il existe très souvent une émission centrée autour de 550 nm appelée bande jaune. Son origine est encore controversée mais elle pourrait être due à des lacunes d'azote ou de gallium, des complexes donneur – accepteur, donneur – donneur ou antisite azote – gallium interstitiel [Jai00]. Par ailleurs, comme nous l'avons vu au premier chapitre, les semi-conducteurs III-nitrures non-intentionnellement dopés ont une densité assez élevée de donneurs O et Si qui les rendent de type n.

§ Défauts unidimensionnels

Lorsque l'on fait croître un matériau B sur un matériau A de paramètre de maille différent, la maille de B se déforme de manière à ce que ses paramètres dans le plan de croissance soient identiques à ceux de la maille de A. Au-delà d'une certaine épaisseur qualifiée de critique, le matériau B se relaxe ce qui signifie qu'il retrouve ses paramètres de maille non contrainte. Cette relaxation s'accompagne de la création de nombreux défauts (dislocations de désaccord de maille) à l'interface entre les deux matériaux. De plus, si les deux matériaux ont des coefficients de dilatation thermique différents, le retour à la température ambiante après la croissance va générer des contraintes qui peuvent également se relaxer par création de défauts.

Ce problème est particulièrement important dans le cas des nitrures car il n'existe pas de substrat approprié pour la croissance. Ainsi les densités de dislocations traversantes dans GaN sont typiquement de l'ordre de 10^8 à 10^{10} cm⁻² (à comparer avec 10^4 cm⁻² dans le GaAs homoépitaxial) [Hua02]. Cette densité très élevée constitue un handicap majeur pour les applications optoélectroniques. En effet, les dislocations agissent comme des centres de recombinaison non radiatifs pour les porteurs et réduisent donc considérablement le rendement radiatif. Par ailleurs, les dislocations facilitent la diffusion et la ségrégation des impuretés, ce qui diminue la durée de vie des dispositifs optoélectroniques.

§ Défauts bi- et tridimensionnels

Divers autres défauts sont également présents dans les matériaux nitrures [Jai00]. Les principaux défauts bidimensionnels sont les fautes d'empilement et les joints de grains (ensemble de dislocations) qui sont dus à la croissance colonnaire des nitrures (des colonnes se forment sur les différents sites de nucléation et finissent par coalescer en formant des joints de grain). Ces défauts sont également des centres de recombinaison non radiatifs. En ce qui concerne les défauts tridimensionnels, on peut notamment citer les domaines d'inversion qui sont des régions où la polarité est inversée par rapport au reste du réseau.

b/ Champ électrique interne

§ Polarisation spontanée et effets piézoélectriques

Dans les nitrures de type wurtzite, il existe un champ de polarisation spontanée dû au décalage entre le barycentre des charges positives et celui des charges négatives. De plus, les contraintes dans le matériau peuvent également générer un champ piézoélectrique (cf. tableau 2.6). Le champ électrique interne résultant de la superposition de ces deux contributions peut atteindre plusieurs MV/cm [Ler98], [Sim01]. Ce champ interne a deux conséquences néfastes dans les hétérostructures nitrures (puits ou boîtes quantiques) destinées aux applications
optoélectroniques : réduction de la force d'oscillateur et élargissement inhomogène des raies de luminescence.

	GaN	AlN	InN
$P_{sp} (C/m^2)$	21.6	22.1	23.5
d ₁₃ (pm/V)	3.1	5.4	7.6
d ₃₃ (pm/V)	3.1	3.6	5.5
d ₁₅ (pm/V)	-0.034	-0.090	-0.042

Tableau 2.6 : Polarisation spontanée (P_{sp}) et coefficients piézo-électriques (d_{ij}) dans les IIInitrures en phase hexagonale (d'après [Vur03])

§ *Réduction de la force d'oscillateur*

Le champ interne entraîne une courbure des bandes de valence et de conduction ce qui décale vers le rouge l'énergie E_{hv} de la transition fondamentale dans un puits ou une boîte quantiques (effet Stark confiné quantique) :

$$E_{hn} = E_e + Ec_{e-} + Ec_t - eFL \qquad EQ 2-3$$

avec E_g l'énergie de bande interdite, Ec_{e} - l'énergie de confinement de l'électron, Ec_t l'énergie de confinement du trou, e la charge de l'électron, F la valeur du champ électrique interne et L la largeur du puits. Si le terme –eFL dû au champ interne l'emporte sur les énergies de confinement, il est possible d'avoir une transition à une énergie inférieure à celle du *gap* [Gra99].

Cette courbure des bandes entraîne la séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et des trous (cf. figure 2-5) ce qui diminue leur probabilité de recombinaison radiative. La force d'oscillateur en est donc diminuée [Im98]. Dans le cas d'une structure laser le gain optique est également diminué [Bar02].



Figure 2-5 : Courbure des bandes dans un puits quantique sous l'effet d'un champ F.

§ Elargissement inhomogène des raies de luminescence

Le champ interne entraîne également un élargissement des raies de luminescence. Prenons à nouveau l'exemple d'un puits quantique. Dans le meilleur des cas, son épaisseur est définie à plus ou moins une monocouche près c'est à dire avec des variations locales de 2.5 Å. Supposons que le champ de polarisation de la structure hexagonale soit de 1 MV/cm soit 10 mV/Å. Nous avons vu que le champ contribuait à l'énergie comme –eFL. Donc la dispersion spectrale de l'émission due au champ est $\delta E_{hv} = 10 \text{ meV/Å} * \pm 2.5 \text{ Å} = \pm 25 \text{meV}$. Ainsi la largeur de la raie augmente de 50meV. Dans le cas d'une structure laser, le gain optique total doit se répartir sur une plus grande zone spectrale ce qui diminue d'autant le gain à une longueur d'onde donnée.

c/ Masse effective des porteurs

Dans une structure laser à puits quantiques, le seuil d'émission laser est d'autant plus élevé que la masse effective des porteurs est grande. En effet, pour atteindre le seuil il faut obtenir une inversion de population (cf. chapitre 3) et plus la densité d'états à inverser est grande, plus l'énergie de pompe nécessaire à l'inversion est élevée. Or la masse effective est inversement proportionnelle à la courbure d'une bande qui est elle-même, pour un puits

quantique, proportionnelle à la densité d'états (cf figure 2-6). Donc plus la masse effective des porteurs est élevée, plus le seuil laser est également élevé [Par00].



Figure 2-6 : Masse effective et densité d'états dans une bande de conduction
a) masse effective élevée »» courbure faible »» densité d'états élevée
b) masse effective faible »» courbure élevée »» densité d'états faible

Or, les masses effectives des électrons et des trous dans GaN sont 2 à 3 fois supérieures à ce qu'elles sont dans les semi-conducteurs classiques. Par conséquent les seuils laser dans les nitrures seront intrinsèquement plus élevés que dans les autres semi-conducteurs.

Tableau 2.7 : Masses effectives des électrons (d'après [Vur03]) et des trous lourds (d'après[Sim01]) dans les III-nitrures en phase hexagonale

	GaN	AlN	InN
$m_{e^{-}}^{*}(m_{0})$	0.2	0.3	0.07
${m^{*}}_{\rm hh} \left({m_{0}} ight)$	0.61 – 1	1.14	1.63

Pour des données plus détaillées prenant notamment en compte les effets de l'anisotropie du cristal sur les masses effectives, le lecteur pourra consulter l'article de Vurgaftman *et al* [Vur03].

2.1.4. Méthodes de croissance

Les deux méthodes de croissance les plus utilisées pour les nitrures d'éléments III sont l'épitaxie par jets moléculaire EJM ou MBE (*molecular beam epitaxy*) et le dépôt en phase vapeur par précurseurs organométalliques MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*). La croissance en MOCVD est la plus fréquemment utilisée dans les applications industrielles c'est-à-dire pour la production des composants optoélectroniques destinés à la commercialisation. La croissance s'effectue à une température de l'ordre de 1080°C. Les éléments gallium, aluminium et indium sont transportés par des molécules organométalliques telles que le triméthylgallium, triméthylaluminium et triméthylindium respectivement. L'azote est apporté par de l'ammoniac [Jai00].

La plupart des échantillons nitrures étudiés dans ce travail ont été réalisés par MBE. Cette technique permet de faire croître un échantillon monocouche par monocouche sur un substrat chauffé à des températures plus faibles qu'en MOCVD (de l'ordre de 700°C). Les éléments Ga, Al et In sont fournis sous forme de jets moléculaires ou atomiques émis dans une chambre à ultra-vide par des cellules à effusion de type Knudsen. L'azote est apporté soit par de l'ammoniac soit par une cellule à plasma radiofréquence qui dissocie les molécules de diazote gazeux.

Pendant la croissance en MBE, les atomes qui arrivent sur la surface en croissance s'adsorbent et diffusent généralement sur la surface jusqu'à trouver un site favorable à leur incorporation. Il existe plusieurs possibilités d'incorporation : ils peuvent rejoindre d'autres atomes pour former un groupe de nucléation (*nucleus*) ou s'incorporer en bord de marche. Ils peuvent également être désorbés (cf.figure 2-7). L'évolution de la surface pendant la croissance peut être suivie par un dispositif *in situ* de diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante RHEED (*reflection high energy electron diffraction*). Il est notamment possible de connaître en temps réel le nombre de couches déposées, la variation du paramètre de maille, la rugosité du front de croissance, les transitions 2D-3D (croissance de boîtes quantiques) et les reconstructions de surface [Jai00], [Ade02], [Gue02].



Figure 2-7 : Croissance par l'épitaxie par jets moléculaires

2.2. Etude des binaires GaN et AlN

2.2.1. Objectif

Malgré une intense recherche fondamentale et appliquée ces vingt dernières années et des succès technologiques incontestables, les nitrures d'éléments III sont encore loin d'avoir atteint la maturité des semi-conducteurs classiques tels Si et GaAs. Ainsi, l'objectif de ces études préliminaires sur les couches nitrures est d'optimiser les paramètres de croissance afin d'améliorer leurs propriétés optiques et structurales tout en explorant les limites des matériaux actuels. C'est également dans ce cadre exploratoire que se situe l'étude des quaternaires hexagonaux et des ternaires cubiques. Ces matériaux sont des alternatives très intéressantes, bien qu'encore peu connues, aux ternaires hexagonaux pour diverses applications optoélectroniques.

2.2.2. Méthodes de caractérisation optique basées sur la luminescence

a/ Photoluminescence

La luminescence d'un matériau correspond à la désexcitation de ses atomes avec émission de photons. Lorsque la source d'excitation est constituée de photons (fournis par une lampe ou une source laser), on parle de photoluminescence (PL). Dans cette étude, deux sources d'excitation ont été utilisées pour les mesures de photoluminescence :

- un laser solide Nd :YAG quadruplé ($\lambda = 266$ nm) pulsé (fréquence 1 kHz, durée du pulse < 500 ps) de puissance nominale 10 mW,

- un laser argon continu émettant plusieurs raies dans le visible (bleu-vert) et l'ultraviolet et dont la puissance maximale dépend de la longueur d'onde utilisée (de quelques dizaines de mW à 302 nm à plusieurs centaines de mW à 334 nm et 351 nm).

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



Figure 2-8 : Schéma de principe du dispositif de photoluminescence

Dans les semi-conducteurs, les photons incidents d'énergie supérieure au *gap* génèrent des paires électron-trou qui peuvent ensuite subir une recombinaison radiative intrinsèque donnant une raie spectrale. Cependant, cette recombinaison n'intervient pas forcément à l'endroit où les porteurs ont été créés car ceux-ci diffusent dans le matériau (cf. chapitre 5) et peuvent se recombiner dans une couche de matériau différente de celle étudiée, sur des défauts ou des impuretés (recombinaison extrinsèque).

Ainsi, si la couche semi-conductrice est assez fine, les porteurs pourront diffuser et se recombiner dans le substrat et on verra une raie de PL due au substrat sur le spectre. Si au contraire la couche est épaisse, la luminescence des porteurs qui ont diffusé au-delà de la zone pompée par le laser sera absorbée car une partie non pompée est absorbante. Il faut donc tenir compte de trois paramètres : la longueur de pénétration du laser, le coefficient d'absorption et la longueur de diffusion des porteurs.

La photoluminescence donne des renseignements sur les niveaux présents dans la bande interdite introduits notamment par des impuretés. Elle constitue une sonde locale sensible aux inhomogénéités de l'échantillon et notamment aux défauts. Ceux-ci introduisent des centres de recombinaison qui peuvent être radiatifs ou non.

b/ Cathodoluminescence

La cathodoluminescence utilise un faisceau d'électrons comme source d'excitation de l'échantillon. Les électrons sont générés par un filament chauffé puis le faisceau électronique est accéléré par une haute tension (jusqu'à 30 kV) et focalisé par un système de lentilles électromagnétiques (la taille du spot final variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns). Ce faisceau balaye la surface de l'échantillon produisant des électronique à balayage). Les électrons pénètrent dans le matériau, lui cédant leur énergie en produisant des paires électron-trou qui diffusent et se recombinent radiativement ou non (cf. chapitre 5). Les photons issus des recombinaisons radiatives sont captés par un miroir parabolique puis focalisés sur la fente d'entrée d'un monochromateur équipé d'un photomultiplicateur et d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide.



Figure 2-9 : Dispositif de cathodoluminescence

Contrairement à la photoluminescence, toutes les couches semi-conductrices sont excitées car les électrons ont une énergie très supérieure au *gap*, il n'y a donc pas de couche transparente. De plus, la cathodoluminescence présente deux particularités intéressantes qui seront détaillées par la suite :

- Il est possible de construire une cartographie de l'intensité de luminescence à une longueur d'onde donnée en utilisant une fente de sortie et un photomultiplicateur, ce qui permet d'étudier l'homogénéité spatiale de l'émission (cf. chapitre 3).

- Il est également possible de faire varier la profondeur d'excitation en changeant la tension d'accélération des électrons, ce qui permet notamment d'étudier la diffusion des porteurs dans le matériau (cf. chapitre 5).

2.2.3. Influence du substrat sur les propriétés optiques et structurales

a/ Les substrats classiques

La croissance par homoépitaxie de GaN nécessite des monocristaux de GaN massifs qui ne sont produits que par un seul groupe dans le monde, le laboratoire UNIPRESS de l'Université de Varsovie. Ces substrats, dont la croissance s'effectue à très haute pression et haute température (1.5 GPa et 1400-1700°C), ont la plus faible densité de dislocations obtenue à ce jour dans GaN : de l'ordre de 10^2 cm⁻² [Por98]. Toutefois ces substrats ne sont pas commercialisés actuellement car leur coût de production reste très élevé et leur taille est relativement modeste (1-2 cm pour une épaisseur de 50µm).

Par conséquent, la croissance des nitrures se fait encore presque exclusivement en hétéroépitaxie. Mais comme les paramètres de maille et les coefficients de dilatation thermiques des substrats utilisés sont très différents de ceux de GaN et AlN, les couches épitaxiées ont des densités de dislocations très élevées (10⁸-10¹⁰ cm⁻²) [Ade02], [Bar02]. Les principaux substrats sont :

- Le saphir (Al_2O_3) :

C'est le plus utilisé pour la fabrication de diodes électroluminescentes et diodes laser. Il présente pourtant plusieurs défauts majeurs. En effet, le désaccord de maille avec GaN est de 16% (après rotation de la couche épitaxiée par rapport au substrat). De plus, sa conductivité thermique est faible ce qui pose un problème d'évacuation de la chaleur dans les diodes laser. D'ailleurs, le substrat est dans ce cas supprimé par *lift off* et remplacé par un substrat de conductivité thermique plus élevée. Enfin, le saphir est un isolant ce qui ne permet pas de poser un contact électrique directement sur le substrat.

- Le carbure de silicium (SiC) :

C'est un matériau présentant un polytypisme cristallin. Les deux polytypes utilisés pour la croissance des nitrures hexagonaux sont 4H et 6H. Pour le type 6H, le désaccord de maille avec GaN est de 3.5 %. C'est un matériau conducteur électrique que l'on peut doper n ou p et sa conductivité thermique est nettement supérieure à celle du saphir. Le principal

inconvénient du SiC est son coût élevé. Par ailleurs, les substrats actuels ne font que 2" de diamètre (des substrats de 3" devraient toutefois être bientôt commercialisés).

- Le silicium :

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

Tableau 2.8 : Désaccord de maille avec GaN (d_{GaN}) ou AlN (d_{AIN}) et conductivité thermique des substrats (d'après [Ade02])

	Al ₂ 0 ₃	6H-SiC	Si	
	Surface (0001)	Surface (0001)	Surface (111)	
d _{GaN} (%)	16.1	3.5	-17.0	
d_{AIN} (%)	13.7	1.1	-19.4	
$\lambda (Wcm^{-1}K^{-1})$	0.5	3.8	1.5	

Il convient également de mentionner les pseudo-substrats constitués d'une couche épaisse de GaN ou AlN épitaxiée sur un des substrats mentionnés précédemment. Les pseudosubstrats de GaN "Prestige" produits par l'entreprise Lumilog sont des couches épaisses (10 μ m) de GaN sur substrat saphir qui ont une densité de dislocation de l'ordre de 8.10⁷ cm⁻². Pour ce qui est de l'AlN, des pseudo-substrats de 1 micron sur saphir sont commercialisés par l'entreprise japonaise NGK.

Sur le plan des applications optoélectroniques, le plus important de ces pseudo-substrats est le GaN épitaxié selon la technique de croissance latérale ELOG (*epitaxial lateral overgrowth*) [Bea01]. Cette technique consiste à déposer un masque diélectrique avec des ouvertures lithographiées sur une première couche de GaN (le substrat étant du saphir ou du SiC) puis à reprendre la croissance du GaN. Celle-ci recommence exclusivement à partir des ouvertures du masque sans qu'il y ait de nucléation sur le masque lui-même. Puis la croissance se poursuit à la fois dans la direction de départ et latéralement de sorte que les différents plots de GaN issus des différentes ouvertures coalescent pour former une surface lisse. Les dislocations issues de la couche initiale ne se propagent dans la direction

perpendiculaire à la surface qu'à travers les ouvertures mais une partie d'entre elles se recourbent ensuite dans un plan parallèle à la surface. De nombreuses dislocations se forment également dans la zone où les plots de GaN coalescent. On obtient donc une succession de zones à faible et forte densités de défauts. Le procédé peut être répété plusieurs fois pour améliorer encore la qualité du matériau en décalant éventuellement les ouvertures du masque suivant. On peut obtenir grâce à l'ELOG des densités de dislocations locales de ~ 10^6 cm⁻² [Nag00].

b/ Diagramme de croissance de GaN

En épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma, deux types de paramètres permettent de contrôler la croissance d'une couche donnée : les flux des différentes espèces émises par les cellules à effusion et la température du substrat. Le choix de ces paramètres va déterminer la nature de la couche épitaxiée mais également sa qualité cristalline. Dans le cas d'une couche épaisse de GaN, il existe quatre régimes de croissance dont un seul est optimal pour obtenir une couche de bonne qualité [Ade01]. On peut représenter ces différents régimes sur un diagramme montrant le flux de gallium en fonction de la température du substrat pour un flux d'azote donné (cf. figure 2-10).



Figure 2-10 : Régimes de croissance de GaN pour un flux d'azote de 0.28 monocouche (mc) par seconde

On distingue ainsi :

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

La croissance se fait donc dans le régime autorégulé C. Par ailleurs il a été montré que la présence d'indium à des températures suffisamment élevées pour éviter l'incorporation (qui formerait dans ce cas $In_yGa_{1-y}N$) modifie la cinétique de surface en favorisant une croissance bidimensionnelle. Cet effet, qualifié de surfactant (catalyseur de surface), permet d'améliorer notablement la qualité des couches de GaN [Wid98].

c/ Propriétés optiques de GaN sur SiC

§ Les substrats SiC

Comme nous l'avons vu précédemment, tant que les substrats de GaN massif ne seront pas disponibles, le SiC wurtzite représentera un substrat de choix pour la croissance de composants optoélectroniques à base de nitrures. En plus du polytypisme 4H ou 6H, deux paramètres structuraux importants permettent de définir plusieurs types de substrats SiC : la polarité et la désorientation de la surface. De façon analogue à GaN hexagonal (cf. figure 2-3), on peut utiliser le SiC selon deux polarités : la polarité silicium et la polarité carbone. De plus, la surface peut être orientée suivant le plan (0001), elle sera alors qualifiée de "nominale", ou bien désorientée de plusieurs degrés suivant une direction donnée ($[11\overline{2}0]$ dans cette étude), elle sera alors qualifiée de "vicinale". Une surface vicinale présente une succession de terrasses dont la largeur et la hauteur moyennes déterminent l'angle de désorientation (cf. figure 2-11). Pour obtenir une croissance de qualité, il est nécessaire de préparer le substrat au préalable, quel que soit son type, notamment par polissage et recuit [Bra02].



Figure 2-11 : Surface vicinale et désorientation a

§ Photoluminescence à basse température en faible excitation continue

Les propriétés optiques des couches de GaN sur différents substrats SiC on été étudiées en photoluminescence à basse température (10 K) avec un laser argon continu émettant à 334 nm. La largeur à mi-hauteur (LMH) de l'émission excitonique à basse température est une bonne indication de la qualité d'une couche épaisse. En effet, la différence de LMH d'un échantillon à un autre est essentiellement due à un élargissement inhomogène des propriétés optiques par les défauts présents dans le matériau. En guise de référence, un pseudo-substrat commercial de GaN MOCVD sur saphir a également été mesuré en photoluminescence à 10 K. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.9.

Toutefois à qualité égale, ce pseudo-substrat de référence aura une LMH plus faible que celle de nos échantillons. En effet, le pseudo-substrat de GaN est nettement plus épais (~ 2 µm) que nos couches de GaN (~ 500 nm). Cela a deux conséquences importantes : en premier lieu, l'état de contrainte est différent et en second lieu, l'influence de l'interface substrat – GaN est beaucoup plus sensible dans nos échantillons que dans l'échantillon de référence. Or cette interface comporte une très grande densité de défauts, ce qui tend à dégrader les propriétés optiques. En outre, les raies des excitons A, B et C sont très séparées dans la couche de GaN sur saphir. La raie mesurée correspond en général à l'exciton A lié aux donneurs. Dans les couches de GaN sur SiC, les raies A, B et C sont très proches et ne peuvent normalement pas être séparées. Cet effet tend également à élargir la largeur à mi-hauteur.

Nature du substrat	Orientation du substrat	Polarité du substrat	LMH min – max (meV)	
Saphir	(0001)	_	3.2	
SiC	Nominal	Si	7.4 - 21	
SiC	Nominal	С	6.5 - 9.6	
SiC	Vicinal 8°	Si	20 - 23	
SiC	Vicinal 8°	С	12.3 – 15	

Tableau 2.9 : Largeurs à mi-hauteur (LMH) des pics de photoluminescence à 10K des couches de GaN en fonction du type de substrat

On constate une grande variation de la LMH selon le type de substrat utilisé. Le SiC nominal donne de meilleurs résultats que le SiC vicinal désorienté de 8° : on gagne en moyenne 5 meV sur la largeur à mi-hauteur. Mais le résultat le plus intéressant concerne la polarité du substrat : la polarité carbone permet de gagner en moyenne 10 meV par rapport à la polarité silicium (la valeur minimale de 7.4 meV pour SiC face Si est une exception). De plus, le SiC face C permet de gagner un ordre de grandeur sur l'intensité de photoluminescence (cf. figure 2-12) ce qui indique une diminution des recombinaisons non radiatives par rapport au SiC face Si. En fait, même si la LMH du GaN sur SiC face C est le double de celle du GaN MOCVD épitaxié sur saphir, son intensité est légèrement supérieure. Par ailleurs, dans la littérature, un groupe a obtenu des couches de GaN sur SiC face C en MBE dont la LHM en photoluminescence à 4.2 K est de 1.4 meV seulement [Gua00].



Figure 2-12 : Spectres de photoluminescence à 10 K de GaN sur SiC face C et SiC face Si

Ces propriétés optiques sont d'autant plus surprenantes que des études de diffraction X montrent que GaN sur SiC face C présente des propriétés structurales inférieures à celle de GaN sur SiC face Si [Bra02]. Une hypothèse possible expliquant la différence entre les deux types de substrat concerne la rugosité du front de croissance de GaN. Dans le cas de la polarité carbone, le GaN nuclée en formant des îlots 3D et le front de croissance résultant est nettement plus rugueux que dans le cas de la polarité silicium. Or, il a été montré qu'une telle rugosité pouvait conduire à une diminution de la densité de dislocations [Lee01]. Cela semble donc confirmer l'hypothèse d'une diminution de la concentration des centres de recombinaison non-radiatifs lors de la croissance sur SiC face C.

§ Photoluminescence à température ambiante à faible et forte excitations pulsées

Des mesures de PL en puissance ont été effectuées avec un laser Nd : YAG quadruplé (266 nm) à température ambiante. Ces mesures permettent de se faire une idée de l'importance du non-radiatif dans une couche épaisse. Lorsque l'on crée des porteurs, ceux-ci diffusent et vont éventuellement se piéger sur des centres de recombinaison non-radiatifs. Si peu de porteurs sont injectés et que la densité de tels centres est élevée alors les porteurs vont s'y recombiner de façon préférentielle. A partir d'une certaine densité de porteurs (forte excitation), ces centres sont saturés et les nouveaux porteurs générés se recombinent surtout radiativement en bord de bande. S'il y a peu de non-radiatif dans le matériau, alors le rapport des intensités intégrées de luminescence sous 10% et 1% de la puissance nominale d'excitation doit être de 10 (cas d'une évolution linéaire) ou de 100 (cas d'une évolution quadratique). En fait, on trouve un rapport de 30 environ pour la plupart des échantillons, quel que soit le type de substrat (cf. figure 2-13). Cela montre que même si le nombre de défauts non-radiatifs a diminué de façon significative grâce au SiC face carbone, leur densité reste élevée. Par ailleurs, l'intensité relative élevée de la bande jaune à faible excitation montre que les défauts radiatifs qui en sont la cause sont également très présents dans le GaN sur SiC face carbone. Toutefois, cette bande est rapidement saturée quand on augmente la puissance d'excitation, ce qui explique sa très faible intensité relative à 10% de la puissance nominale d'excitation.



Figure 2-13 : Spectres de photoluminescence à 300 K de GaN sur SiC face C à faible et forte excitations

2.2.4. Le problème de la relaxation

Nous avons vu précédemment qu'une couche épitaxiée sur un substrat de paramètre de maille différent était soumise à une contrainte qui se relaxe à partir d'une épaisseur critique en générant des défauts. Le paramètre de maille ainsi que la qualité structurale de cette couche varie donc en fonction de la profondeur. La conséquence immédiate sur les propriétés optiques est un décalage de l'émission (vers le bleu ou le rouge selon le type de contrainte) ainsi qu'un élargissement de la raie émise et une diminution de son intensité due à l'augmentation du nombre de centres non-radiatifs quand on se rapproche de l'interface.

Cela a été mis en évidence par des mesures de cathodoluminescence sur la tranche d'une couche de GaN sur substrat SiC (cf. figure 2-14). Les spectres obtenus montrent clairement un décalage vers le rouge de la raie de luminescence dû à la contrainte ainsi qu'un élargissement lorsque l'on s'éloigne de la surface (cf. figure 2-15). De plus, l'intensité du pic de luminescence obtenu près de l'interface (point c) est plus faible que celle des pics mesurés

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



Figure 2-14 : Images MEB d'une couche de GaN de 1 micron d'épaisseur épitaxiée sur SiC face Si (vue sur la tranche)



Figure 2-15 : Spectres de cathodoluminescence sur la tranche à 300 K d'une couche de GaN épitaxiée sur SiC (les points a,b,c correspondent à ceux indiqués sur la figure 2-14)

2.3. Etude des ternaires Al_xGa_{1-x}N

2.3.1. Propriétés d'Al_xGa_{1-x}N

L'alliage Al_xGa_{1-x}N sert souvent de barrière de confinement dans les structures optoélectroniques à base de nitrures. La connaissance de ses propriétés et la maîtrise de sa croissance sont donc des objectifs impératifs pour développer de nouveaux composants en particulier dans le domaine de l'UV lointain. En première approximation, les paramètres de maille d'Al_xGa_{1-x}N peuvent se déduire des paramètres de GaN et AlN par interpolation linéaire. C'est la loi de Végard (cf. EQ 2-4). Les masses effectives, les coefficients mécaniques et les coefficients de Varshni d'Al_xGa_{1-x}N peuvent souvent être approximés par interpolation linéaire des coefficients de GaN et AlN. Mais pour obtenir des valeurs plus précises, cette interpolation n'est pas suffisante.

$$a_{Al_xGa_{1-x}N} = x.a_{AlN} + (1-x).a_{GaN}$$
 EQ 2-4

Par contre, la variation de l'énergie de bande interdite de l'alliage en fonction de la composition n'est pas linéaire mais quadratique (cf. EQ 2-5). Le coefficient du terme de second degré noté b (*bowing* en anglais) vaut environ 1 eV pour l'Al_xGa_{1-x}N hexagonal [Vur03].

$$E_{Al_xGa_{1-x}N}^g = x \cdot E_{AlN}^g + (1-x) \cdot E_{GaN}^g - x \cdot (1-x) \cdot b \qquad EQ 2-5$$

2.3.2. Croissance des ternaires Al_xGa_{1-x}N

a/ Difficultés spécifiques

La croissance d'Al_xGa_{1-x}N est relativement complexe car la mobilité des atomes d'aluminium en surface est plus faible que celle des atomes de gallium et l'aluminium tend à réagir préférentiellement avec l'azote. De plus, les fluctuations locales dans la composition de l'alliage sont relativement importantes. Premièrement, l'alliage peut subir un réarrangement

atomique pendant la croissance générant spontanément une succession de superréseaux AlN/GaN de périodicité variable selon les rapports des flux des différentes espèces [Ili01].

Deuxièmement, l'aluminium a tendance à s'accumuler autour des dislocations, ce qui crée des régions appauvries en aluminium à quelques nanomètres des cœurs des dislocations. Les zones riches en Al ont des teneurs jusqu'à 70% supérieures aux zones appauvries [Cha01].

b/ Diagramme de croissance classique d'Al_xGa_{1-x}N en MBE

Pour obtenir des couches d'Al_xGa_{1-x}N ayant de bonnes propriétés structurales sans utiliser de surfactant, il est nécessaire d'effectuer la croissance à haute température de substrat (> 700°C) et dans des conditions "riche métal". Comme avec GaN, on peut tracer un diagramme de croissance donnant les flux des différentes espèces mais cette fois en fonction de la composition de l'alliage visée (cf. figure 2-16). Lorsque le flux des deux métaux est trop élevé (au-dessus de la ligne de triangles inversés), il y a accumulation de métal en surface puis formation de gouttelettes. Lorsque l'on est au contraire en régime "riche azote" (en dessous de cette ligne), la surface est rugueuse.



Figure 2-16 : Diagramme de croissance d'Al_xGa_{1-x}N ($T_{substrat} = 730^{\circ}C$) (publié dans [Mon03])

c/ Utilisation de l'indium comme surfactant

L'indium peut jouer le rôle de surfactant dans la croissance des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ comme dans celle de GaN. Dans ce cas, une monocouche d'indium recouvre la surface de l'échantillon en cours de croissance et modifie la cinétique de diffusion des différentes espèces. La qualité structurale du matériau en est améliorée. Le nouveau diagramme de croissance modifié par la présence d'indium est représenté sur la figure 2-17. On constate que la croissance s'effectue dans des conditions proches de la stœchiométrie [Mon03].



Figure 2-17 : Diagramme de croissance d' $Al_xGa_{1-x}N$ avec In comme surfactant (Flux indium = 0.08 mc/s et $T_{substrat}$ = 680°C) (publié dans [Mon03])

Le flux d'indium nécessaire pour maintenir une monocouche stable en surface dépend de la température du substrat et de la composition visée de l'alliage (cf. figure 2-18). A ces températures, la ségrégation de l'indium sur le front de croissance se fait sans incorporation ce qui est confirmé par des mesures de rétrodiffusion de Rutherford RBS (*Rutherford back-scattering*). On a donc bien un alliage ternaire et non un quaternaire.



Figure 2-18 : Flux d'indium en fonction de la température du substrat (a) et en fonction de la composition de l'alliage (b)

2.3.3. Photoluminescence à basse température

Les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ présentés dans ce mémoire ont une qualité structurale élevée. Cela est confirmé par les mesures de diffraction X (faible mosaïcité : $\Delta \omega \sim 300-500$ arcsec, ce qui est inférieure à la plupart des valeurs de la littérature [Mon03]). Cependant la qualité structurale n'est pas suffisante pour garantir de bonnes propriétés optiques. Une méthode efficace pour étudier la qualité optique des alliages semi-conducteurs consiste à analyser la largeur à mi-hauteur des raies de photoluminescence à basse température. Divers modèles théoriques décrivent l'élargissement de la raie excitonique en fonction du désordre d'alliage (supposé aléatoire) [Col02]. Dans le cas de l'Al_xGa_{1-x}N, la largeur de raie augmente avec la teneur en aluminium jusqu'à environ 75% puis décroît rapidement au-delà. Plus l'alliage a une qualité optique élevée, plus la largeur de raie est proche de la valeur théorique.

La figure 2-19 montre les spectres de photoluminescence à 10K de couches d'Al_xGa_{1-x}N sur pseudo-substrats de GaN pour les teneurs en aluminium 8%, 15% et 46%. Tous les échantillons étudiés ont été épitaxiés en MBE à source plasma. Les valeurs des largeurs à mihauteur ont été reportées sur le graphe 2-20. En guise de comparaison, les valeurs obtenues pour des alliages synthétisées en MOCVD ainsi qu'en MBE à source d'ammoniac ont également été reportées. On constate que nos valeurs sont en moyenne supérieures aux autres résultats mais, comme dans le cas des couches de GaN étudiées précédemment, l'élargissement du pic dans nos couches est en partie dû au fait qu'elles sont deux à trois fois moins épaisses que les autres et seules nos couches sont sur substrat SiC (les autres étant sur substrat saphir). On ne peut donc pas conclure directement sur la qualité optique de nos couches épaisses d'Al_xGa_{1-x}N, d'autant que la dispersion des valeurs pour une composition donnée est importante.



Figure 2-19 : Photoluminescence à 10K de Al_xGa_{1-x}N



Figure 2-20 : Largeurs à mi-hauteur des pics de PL à 10K de couches d'Al_xGa_{1-x}N. Nos données sont représentées par des carrés noirs pleins. Les autres données proviennent des groupes suivants : laboratoire du CRHEA à Valbonne en France (données non publiées), Coli et al [Col01], [Col02], Jiang et al[Jia02], Cho et al [Cho00], Kim et al [Kim00].

2.4. Etude des quaternaires (Al,Ga,In)N

2.4.1. Intérêt des quaternaires

Dans les ternaires $Al_xGa_{1-x}N$, la proportion de centres de recombinaison non-radiatifs augmente de façon importante lorsque la teneur en aluminium augmente [Kim00a]. De plus, le champ électrique interne élevé dû aux polarisations spontanée et piézoélectrique entraîne une diminution du rendement radiatif des puits quantiques de type $Al_xGa_{1-x}N$ /GaN/Al_xGa_{1-x}N. Par ailleurs, les émetteurs UV utilisant $Al_xGa_{1-x}N$ dans leur zone active ont des rendements beaucoup plus faibles que ceux à base d'In_yGa_1-vN émettant dans le visible [Han02a].

Dans ce contexte, l'introduction d'alliages quaternaires (Al,Ga,In)N dans la zone active des composants optoélectroniques représente une avancée technologique notable pour la réalisation d'émetteurs dans l'UV lointain. En effet, les quaternaires permettent de fixer de façon indépendante l'énergie de bande interdite (de laquelle dépend l'énergie d'émission) et le paramètre de maille du matériau. On peut ainsi ajuster ce paramètre pour réduire la contrainte et le champ électrique interne dans les hétérostructures tout en maintenant l'émission à une longueur d'onde donnée. Enfin, la présence d'indium permet d'accroître la localisation des porteurs dans les puits quantiques ce qui tend à en augmenter le rendement radiatif [Li01], [Che02].

2.4.2. Croissance des quaternaires

La croissance d'(Al,Ga,In)N est difficile à cause des différences de longueur de liaison des composés binaires et des différences de mobilité et de température de désorption des atomes utilisés. La température du substrat doit être suffisamment élevée pour permettre la diffusion des atomes en surface mais suffisamment basse pour permettre l'incorporation de l'indium. La croissance s'effectue en régime d'excès d'indium avec ségrégation d'une monocouche d'indium sur le front de croissance. Cette ségrégation est très sensible à la présence d'aluminium car AlN a une énergie de liaison élevée par rapport à GaN et InN. Ainsi, la concentration maximale d'indium incorporable est fonction à la fois de la température du substrat et de la concentration en aluminium (cf. figure 2-21).



Figure 2-21 Taux d'incorporation maximal de l'indium en fonction de la teneur en aluminium et de la température du substrat Ts (publié dans [Mon03])

2.4.3. Etude de l'énergie de bande interdite

L'une des caractéristiques principales d'un matériau semi-conducteur pour les applications optoélectroniques est son diagramme de bandes. Il est essentiel de connaître la nature (directe ou indirecte) et l'énergie de sa bande interdite. Les techniques les plus utilisées pour sonder la bande interdite sont la photoluminescence et la cathodoluminescence. Mais ces techniques ne sont pas toujours fiables car les impuretés et les défauts modifient le spectre d'émission. La méthode la plus fiable consiste à comparer les mesures d'absorption/réflectivité avec les spectres de luminescence.

a/ Système d'interférences dans une cavité de Fabry-Pérot

Nos échantillons sont constitués de couches successives de semi-conducteurs de natures et donc d'indices de réfraction différents. Si l'on éclaire avec une lumière monochromatique une couche semi-conductrice épitaxiée sur un substrat, celle-ci se comporte alors comme une cavité de Fabry-Pérot. Il va donc se former un système d'interférences entre les rayons issus des réflexions multiples (cf. figure 2-22). Lorsque l'on fait varier la longueur d'onde, à

chaque fois que l'on se trouve dans les conditions de Bragg, on a un maximum ou un minimum d'intensité.



Figure 2-22 : Réflexions multiples dans une couche de semi-conducteur SC

Calcul du coefficient de réflexion

On note r_{ij} (resp. t_{ij}) le coefficient de réflexion (resp. transmission) du milieu i vers le milieu j. L'air, la couche semi-conductrice et le substrat sont respectivement notés milieux 1, 2 et 3. Le coefficient de réflexion est noté r et la réflectance est notée R.

Considérons les trois hypothèses simplificatrices suivantes:

- le substrat est assez épais pour être considéré comme un milieu semi-infini (1)
- il n'y a pas d'absorption dans la couche semi-conductrice (2)
- $r_{ij} = r_{ji}$ et $t_{ij} = t_{ji}$ (3)

L'amplitude complexe totale du faisceau réfléchi est la somme des amplitudes des réflexions multiples qui interfèrent.

On a alors la formule classique: $r = r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-2i\phi} + t_{12}t_{21}r_{23}r_{31}r_{23}e^{-4i\phi} + \dots$

Avec le déphasage dû au trajet optique : $f = \frac{2pn_2d}{l}$

On obtient finalement l'expression du coefficient de réflexion :

$$r = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2if}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2if}} \qquad EQ \ 2-6$$

Le coefficient de réflexion relie l'amplitude du faisceau incident à celle du faisceau réfléchi. Mais ce que l'on mesure c'est l'intensité réfléchie c'est à dire le carré du module de l'amplitude. Les mesures nous donnent donc la réflectance $R = |r|^2$ et non le coefficient de réflexion r. La courbe de l'intensité réfléchie va osciller entre deux enveloppes notées R_+ et R_- obtenues pour $e^{-2i\phi} = \pm 1$:

$$R_{+} = \left| \frac{r_{12} + r_{23}}{1 + r_{12}r_{23}} \right|^{2} \qquad R_{-} = \left| \frac{r_{12} - r_{23}}{1 - r_{12}r_{23}} \right|^{2} \qquad EQ \ 2-7$$

b/ Dispositif de réflectivité

Les mesures de réflectivité ont été effectuées avec un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 9. Cet appareil permet également de faire des mesures de transmission et d'absorption. On peut faire varier la longueur d'onde du faisceau incident de 185 nm (ultraviolet) à 3 μ m (infrarouge). Le dispositif de mesure est représenté sur la figure 2-23. L'avantage de la réflectivité c'est qu'elle est utilisable avec tout type de substrat alors que la transmission ou l'absorption ne peuvent se faire qu'avec des substrats parfaitement transparents comme le saphir.



Figure 2-23 : Dispositif de réflectivité

On commence par étalonner l'appareil sans aucun échantillon (tracé en pointillé sur le schéma 2-23). En effet, il est possible d'ajuster la taille des trous A et B grâce à des rondelles de diamètres intérieurs différents. Cela permet de circonscrire une zone précise sur l'échantillon étudié. On effectue ensuite une première mesure avec deux matériaux identiques, par exemple des plaquettes de silicium poli, placés en A et B. La réflectivité mesurée est $R_1 = R_{Si}^2$. Puis on recommence la mesure après avoir remplacé la plaquette de Si en A par l'échantillon. On obtient alors $R_2 = R_{Si}R_{éch}$. On peut donc en déduire la réflectance de l'échantillon :

$$R_{\acute{e}ch} = \frac{R_2}{\sqrt{R_1}} \qquad EQ \ 2-8$$

c/ Détermination du gap direct

Dans ce qui précède, nous avons supposé qu'il n'y avait pas d'absorption dans la couche servant de cavité Fabry-Pérot. Ceci est vrai tant que l'énergie des photons incidents est inférieure à l'énergie de la première transition directe entre la bande de valence et la bande de conduction. Pour les photons d'énergie supérieure, le matériau devient absorbant et les réflexions multiples disparaissent. On observe un arrêt des oscillations sur le spectre de réflectivité.

Si l'on fait une mesure en transmission, on constate bien que l'arrêt des oscillations en réflectivité correspond à une chute brutale de la transmission qui devient quasiment nulle c'est à dire que l'absorption est totale (cf. figure 2-24). En transmission, on prend souvent pour déterminer le gap un critère sur le seuil d'absorption. Par exemple, dès que le rapport de l'intensité transmise sur l'intensité incidente est égal à une valeur donnée, on considère que l'on a atteint le gap.



Figure 2-24 : Mesures de réflectivité et transmission sur GaN hexagonal (substrat Al₂O₃)

d/ Surmodulation due au substrat

On ne peut pas toujours considérer le substrat comme un milieu semi-infini et il arrive qu'il génère son propre système d'interférences. Dans le cas du pseudo-substrat de GaN utilisé pour la croissance d'(Al,Ga,In)N, on a une couche de GaN de l'ordre de 10 μ m déposée par MOCVD sur un substrat de saphir. Le spectre de réflectivité des quaternaires sur ces pseudo-substrats montre une surmodulation des oscillations. La figure 2-25 représente le spectre de réflectivité d'un échantillon de 410 nm d'(Al,Ga,In)N à 56% de Al et 0.5% de In sur un substrat de GaN.



Figure 2-25 : Spectre de réflectivité d'Al_{0.56}Ga_{0.435}In_{0.005}N sur substrat de GaN. La courbe noire représente le spectre de photoluminescence à 300K.

On observe deux "périodes" d'oscillation notées $\Delta\lambda_{(Al,Ga,In)N}$ et $\Delta\lambda_{GaN}$ venant de deux couches d'épaisseurs différentes. La couche de quaternaire est en surface et son énergie de bande interdite est plus grande que celle du pseudo-substrat de GaN. Par conséquent les oscillations dues à la couche de GaN cessent avant l'arrêt des oscillations dues à la couche de quaternaire. En notant d l'épaisseur d'une couche semi-conductrice d'indice de réfraction n, λ_1 la longueur d'onde d'un maximum quelconque relevé sur le spectre de réflectivité et λ_2 la longueur d'onde du maximum qui le précède, on a le système suivant (loi de Bragg) :

$$\begin{cases} 2nd = k_1\lambda_1 & (1) \\ 2nd = (k_1+1)\lambda_2 & (2) \end{cases}$$

En toute rigueur l'indice n dépend de la longueur d'onde. Toutefois, si l'on est suffisamment loin du *gap*, l'indice varie peu entre deux extrema consécutifs et on peut le laisser constant en première approximation. En remplaçant k_1 dans (2) par la valeur donnée dans (1), on obtient le résultat suivant :

$$d = \frac{l_1 \cdot l_2}{2n(l_1 - l_2)} \qquad EQ 2-9$$

Cette formule nous montre que plus la couche est épaisse (d grand), plus les extréma consécutifs sont proches les uns des autres. Par ailleurs, la distance entre deux extréma consécutifs décroît avec la longueur d'onde car l'indice de réfraction augmente quand on s'approche du gap. Cette surmodulation ne pose pas de problème pour déterminer le *gap* direct d'(Al,Ga,In)N car celui-ci est nettement supérieur au *gap* de GaN. Par contre, la mesure de l'indice de réfraction d'(Al,Ga,In)N (grâce à la formule EQ 2-9) serait beaucoup plus difficile à effectuer.

e/ Dépendance du gap en fonction de la composition dans les quaternaires

La plupart des résultats publiés sur les énergies de bande interdite d'(Al,Ga,In)N concernent les faibles concentrations en indium (<2%). Dans ce cas, il semble que la variation du *gap* avec la teneur en indium soit approximativement linéaire [Vur03]. Si l'on veut tenir compte d'effets non linéaires, on obtient l'équation EQ 2-10 [Aum99]. Toutefois, nous avons trop peu de données expérimentales pour tenter d'en extraire des valeurs de *bowing*.

$$E_g(Al_xGa_zIn_yN) = \frac{1}{xy + yz + xz} \left[xy \cdot E_g^{AlInN} \left(\frac{1 - x + y}{2} \right) + yz \cdot E_g^{InGaN} \left(\frac{1 - y + z}{2} \right) + xz \cdot E_g^{AlGaN} \left(\frac{1 - x + z}{2} \right) \right]$$

EQ 2-10

Avec :

$$\begin{cases} z = 1 - x - y \\ E_g^{AllnN}(a) = a \cdot E_g^{InN} + (1 - a) \cdot E_g^{AlN} - a \cdot (1 - a) \cdot b_{AllnN} \\ E_g^{InGaN}(a) = a \cdot E_g^{GaN} + (1 - a) \cdot E_g^{InN} - a \cdot (1 - a) \cdot b_{InGaN} \\ E_g^{AlGaN}(a) = a \cdot E_g^{GaN} + (1 - a) \cdot E_g^{AlN} - a \cdot (1 - a) \cdot b_{AlGaN} \end{cases}$$

Sur la figure 2-26 sont représentées les valeurs du gap obtenues par réflectivité sur différents échantillons d'(Al,Ga,In)N ainsi que les énergies des pics d'émission en cathodoluminescence à 300 K. Les deux valeurs sont différentes car l'émission de luminescence dépend notamment de la présence de défauts, de fluctuations d'alliage ou d'impuretés sur lesquels se produit la recombinaison radiative. Comme cela était prévisible, le *gap* augmente avec la teneur en aluminium et diminue avec la teneur en indium.



Figure 2-26 : Energies de bande interdite des quaternaires en fonction de leurs teneurs en aluminium (a), indium (b) et gallium (c) mesurées par réflectivité. On a également représenté les valeurs des raies de cathodoluminescence à 300K sous 10 kV. Les compositions sont définies sur le graphe (d) qui synthétise les résultats de réflectivité.

2.4.4. Photoluminescence en température

Lorsqu'un semi-conducteur est excité par un faisceau laser, la population n de porteurs photogénérés évolue selon l'équation EQ 2-11. Cette équation très simplifiée repose sur l'hypothèse qu'il n'y a qu'un seul chemin de recombinaison radiative et un seul chemin de recombinaison non-radiative possibles [Ler99].

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \frac{n}{t_R} - \frac{n}{t_{NR}} \qquad EQ \ 2-11$$

avec G le taux de génération de porteurs, τ_R et τ_{NR} les temps de vie radiatif et non-radiatif respectivement. Les porteurs piégés sur des centres non-radiatifs sont activés thermiquement, c'est-à-dire qu'ils peuvent se libérer de leur piège si l'énergie thermique est suffisante. On peut alors écrire le temps de vie non-radiatif sous la forme $\tau_{NR} = \tau_0 \exp(E_A/kT)$ avec E_A l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Par ailleurs, l'intensité intégrée de photoluminescence I_{PL} est proportionnelle à n/τ_R . On obtient donc l'équation de dépendance en température de la photoluminescence :

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + \frac{t_R}{t_0} \exp(-\frac{E_A}{kT})} \qquad EQ \ 2-12$$

Dans le cas où il y a deux chemins de recombinaisons non-radiatives possibles de paramètres respectifs (τ_{01} , E_{A1}) et (τ_{02} , E_{A2}), on obtient l'équation suivante :

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + \frac{t_R}{t_{01}} \exp(-\frac{E_{A1}}{kT}) + \frac{t_R}{t_{02}} \exp(-\frac{E_{A2}}{kT})} \qquad EQ \ 2-13$$

La figure 2-27 représente le diagramme d'Arrhénius de l'intensité intégrée de photoluminescence de plusieurs couches de quaternaires dont la teneur en aluminium est proche et la teneur en indium varie. La variation de l'intensité intégrée avec la température est bien modélisée par l'équation EQ 2-13 avec deux énergies d'activation (cf. tableau

2.10) correspondant par exemple à la délocalisation des porteurs piégés puis à une atténuation de la luminescence due aux porteurs non localisés. On constate que la présence d'indium tend à faire croître les deux énergies d'activation. Cela peut s'expliquer par le fait que les fluctuations de concentration de l'indium dans l'alliage entraîne une plus grande localisation des porteurs. Les rapports des temps de vie radiatifs sur les temps de vie non-radiatifs montrent que les recombinaisons non-radiatives, en particulier celles du deuxième processus, sont nettement dominantes par rapport aux recombinaisons radiatives. Par contre, les rapports des temps de vie radiatifs ne semblent pas vraiment varier avec la teneur en indium.



Figure 2-27 : Diagrammes d'Arrhénius de l'intensité intégrée de PL de quaternaires

Teneur en Al (%)	Teneur en In (%)	E _{A1} (meV)	$\frac{t_{\scriptscriptstyle R}}{t_{\scriptscriptstyle 01}}$	E _{A2} (meV)	$\frac{t_{\scriptscriptstyle R}}{t_{\scriptscriptstyle 02}}$	$\frac{I_{10K}}{I_{300K}}$	LMH 10 K (meV)
15	0	10 ± 1	4.2 ± 0.7	41 ± 3	98 ± 17	23	57
23	0	12 ± 1	6.4 ± 1	67 ± 10	229 ± 84	25	44
22	14	16 ± 3	2.7 ± 1	110 ± 16	223 ± 93	30	85
23	17	17 ± 2	2 ± 0.5	89 ± 6	284 ± 77	12	105
36	11	8 ± 3	0.5 ± 0.2	99 ± 11	216 ± 75	5	113
43	1	20 ± 1	22 ± 3	59 ± 11	175 ± 83	11	103

Tableau 2.10 : Résultats des mesures de PL en température pour Al_xGa_{1-x}N et (Al,Ga,In)N

Comme le montre le tableau 2.10, l'intensité intégrée de la photoluminescence des quaternaires chute nettement moins en moyenne que dans le cas des ternaires [Mon03b]. Cela confirme à nouveau le rôle des fluctuations d'alliage, dues à l'indium, qui augmentent la localisation des porteurs. Par contre, la largeur à mi-hauteur à 10 K est relativement constante pour les différents quaternaires étudiés (autour de 100 meV) et vaut environ le double de celle des ternaires de même teneur en aluminium.

2.5. Conclusion du chapitre

Les caractérisations optiques des couches épaisses de GaN sur substrat SiC ont permis de mettre en évidence une amélioration significative des propriétés optiques pour les échantillons épitaxiés sur substrat SiC face carbone. De plus, l'utilisation de l'indium comme surfactant a permis un contrôle et une reproductibilité accrus de la croissance tant de GaN que des alliages ternaires Al_xGa_{1-x}N. La qualité structurale des ternaires sur SiC face silicium est élevée mais il est encore difficile de conclure quant à leur qualité optique par manque d'éléments de comparaison. Les raies de luminescence de ces alliages sont relativement larges mais une partie de cet élargissement est lié au type de substrat utilisé et non à la qualité optique. Il pourrait être intéressant à l'avenir d'étudier des couches épitaxiées sur SiC face carbone pour essayer d'obtenir le même gain de qualité que celui obtenu sur GaN.

Enfin, ce chapitre a présenté une étude des alliages quaternaires (Al,Ga,In)N qui sont encore assez peu connus mais qui représentent un potentiel d'applications en optoélectronique fort intéressant (notamment pour réduire les effets liés au champ électrique interne). Cette étude a permis d'explorer la dépendance de l'énergie de bande interdite avec la composition et de confirmer l'accroissement de la localisation des porteurs quand la teneur en indium augmente.

Chap. 3 : Les hétérostructures en phase hexagonale

3.1. Introduction

3.1.1. Objectif de l'étude

Ce chapitre présente l'étude des propriétés optiques d'hétérostructures III-nitrures qui sont des candidates possibles pour réaliser un laser à semi-conducteurs pompé par micropointes et émettant dans l'ultraviolet. Deux types de structures ont été étudiées : les doubles hétérostructures (DH) constituées d'une couche épaisse de GaN entre deux couches d'Al_xGa_{1-x}N et les hétérostructures à confinement séparé (SCH) similaires à celle présentée au chapitre 1. L'objectif de cette étude est double : améliorer les structures existantes et identifier les verrous technologiques qui n'ont pas permis à ce jour de réaliser un tel laser.



Figure 3-1 : Diagrammes de bande simplifiés d'une double hétérostructure (DH) et d'une hétérostructure à confinement séparé (SCH). L'effet de courbure des bandes dû au champ interne n'a pas été indiqué.
3.1.2. Notion d'émission stimulée

L'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière met en jeu trois processus fondamentaux : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée (cf. figure 3-2). Lorsqu'un photon rencontre un milieu matériel donné (solide cristallin ou amorphe, liquide, gaz), il peut être absorbé si son énergie est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de ce système. Dans le cas des semi-conducteurs, les deux niveaux sont la bande de valence (niveau fondamental) et la bande de conduction (niveau excité). Le système, qui se trouvait dans un état initial, se retrouve alors dans un état final excité d'énergie plus élevée. En se désexcitant, il peut émettre un photon. Cette émission est en général spontanée mais elle peut également être induite par la présence d'un autre photon de même énergie. Il apparaît alors deux photons de même énergie (monochromaticité), de même phase (cohérence) et de même impulsion (unidirectionnalité). On parle alors d'émission stimulée. On peut se représenter ce phénomène comme l'interaction d'une onde électromagnétique avec un dipôle. Le dipôle se met à rayonner une onde identique à l'onde excitatrice.



Figure 3-2 : Interaction rayonnement – matière dans le cas d'un photon d'énergie hv égale à la différence d'énergie E_2 - E_1 du système

Dans l'état normal, à l'équilibre thermodynamique, les états excités sont moins peuplés que les états fondamentaux donc la probabilité de l'absorption est supérieure à celle de l'émission stimulée. Lorsque l'on excite le matériau, on peuple de plus en plus les états excités au détriment de l'état fondamental. A partir d'une valeur seuil de la densité d'excitation, on obtient l'inversion de population dans le milieu actif ainsi pompé et l'émission stimulée devient prépondérante. Si le milieu actif est à l'intérieur d'un guide d'onde, les photons qui vont s'y propager vont entraîner une cascade d'émissions stimulées sur leur passage. On dit alors qu'on a du gain car le nombre de photons générés augmente de façon exponentielle avec l'excitation.

3.2. Doubles hétérostructures (DH)

3.2.1. Pertes optiques dans un guide d'onde

a/ Définition

Une couche semi-conductrice de *gap* direct qui n'est pas excitée est absorbante pour un rayonnement électromagnétique d'énergie supérieure à celle de la bande interdite. L'intensité lumineuse transmise décroît exponentiellement avec l'épaisseur de matériau traversé (cf. EQ 3-1). Le coefficient sous l'exponentielle s'appelle le coefficient d'absorption α_{abs} . Il varie avec la longueur d'onde puisqu'il est quasiment nul en dessous du seuil d'absorption et prend rapidement une valeur élevée au-dessus (~ 10^5 cm⁻¹ dans les nitrures [Zha99], [Mut97]).

L'absorption bande à bande n'est pas le seul phénomène qui affecte la propagation des photons. Il existe d'autres processus conduisant à la diminution du nombre de photons dans le guide optique : absorption intra-bande mettant en jeu des porteurs libres, pertes par couplage du mode optique avec d'autres couches que le guide, absorption par des défauts profonds et pertes par diffusion. Ces dernières sont dues à la diffusion des photons par les défauts structuraux du matériau constituant le guide d'onde, notamment au niveau des interfaces (rugosités, dislocations,...). L'ensemble de ces processus peut être décrit par un coefficient de pertes par propagation α_{prog} qui est relativement indépendant de la longueur d'onde sur l'intervalle spectral considéré. Ainsi plus ce coefficient sera faible, meilleure sera la qualité du guide d'onde.

b/ Mesure des pertes par propagation

Les mesures du coefficient de pertes par propagation ont été effectuées par la méthode dite du point. Cette méthode consiste à exciter l'échantillon perpendiculairement à sa surface (et donc au plan du guide) par un *spot* laser et à mesurer la variation de la luminescence guidée sortant par la tranche de l'échantillon quand on éloigne le *spot* du bord (cf. figure 3-3). Le dispositif d'excitation laser et de collection de la luminescence guidée est représenté sur la figure 3.7. Cette méthode est similaire à la méthode du ruban en faible excitation (cf. 3.2.2.c/).



Figure 3-3 : Schéma de principe de la mesure des pertes par propagation dans un guide Al_xGa_{1-x}N /GaN/ Al_xGa_{1-x}N par la méthode du point

Les photons crées à l'intérieur du guide d'onde par recombinaison radiative des porteurs générés par le laser se propagent et l'intensité de luminescence collectée en sortie du guide dépend de la distance parcourue d selon l'équation :

$$I(I,d) = I_0(I) \cdot e^{-a(I) \cdot d}$$
 EQ 3-1

. . .

 I_0 est l'intensité de luminescence quand il n'y a pas de propagation (d = 0) et α est le coefficient total de pertes par absorption et par propagation. On a donc :

$$a(l) = a_{abs}(l) + a_{prop} \qquad EQ 3-2$$

A partir des spectres de la luminescence guidée sortant par la tranche (cf. figure 3-4), on peut obtenir la variation de l'intensité de luminescence guidée en fonction de la distance au bord (cf. figure 3-5). Dans la partie du spectre où l'énergie est inférieure à l'énergie du seuil d'absorption, le coefficient d'absorption bande à bande α_{abs} est nul. Ainsi α est à peu près constant et égal au coefficient de pertes par propagation α_{prop} (cf. figures 3-6).



Figure 3-4 : Spectres de luminescence guidée pour différentes distances de propagation pour l'échantillon E261 (double hétérostructure)



Figure 3-5 : Variation de l'intensité de luminescence guidée en fonction de la distance parcourue pour différentes énergies



Figure 3-6 : Variation du coefficient a en fonction de l'énergie

3.2.2. Mesure du seuil d'émission stimulée et du seuil laser

a/ Principe

La détermination du seuil d'émission stimulée (ou du seuil laser dans le cas d'une cavité excitée sur toute sa longueur) ainsi que celle du gain optique se fait par la méthode dite du ruban [Bar02]. Le banc de mesure est représenté sur la figure 3-7. Le faisceau de forme quasicirculaire à la sortie du laser passe par un expanseur de faisceau et un filtre atténuateur puis est transformé en un ruban après passage à travers une lentille cylindrique. Une fente d'ouverture réglable permet ensuite de faire varier la longueur du ruban. Celui-ci passe alors par une lentille montée sur support micrométrique avant de venir exciter l'échantillon perpendiculairement à sa surface.

La fente et l'échantillon sont situés de part et d'autre de la lentille à deux fois la longueur focale de celle-ci. Ainsi un déplacement x de la lentille entraîne un déplacement 2x du ruban image de la fente sur la surface de l'échantillon. Il est donc possible de contrôler la longueur du ruban d'excitation sur l'échantillon.



Figure 3-7 : Banc de mesure optique gain/pertes/seuil d'émission stimulée. Pour une ouverture minimale de la fente, le ruban se réduit à un ''spot'' (méthode du point).

La principale difficulté technique dans cette expérience est de ne collecter que la luminescence guidée et non la luminescence provenant de l'extérieur du guide d'onde, notamment de la surface. Pour ce faire, on utilise un cache derrière la première lentille de collection qui va couper le signal émis par les couches en surface. L'alignement de ce cache se fait grâce à un faisceau laser hélium-néon en incidence rasante par rapport à la surface de l'échantillon (cf. figure 3-8). Par contre, une partie de la luminescence guidée est également perdue.



Figure 3-8 : Positionnement du cache bloquant la luminescence de surface

Deux types de mesures sont possibles : on maintient la longueur du ruban fixe et on fait varier l'intensité du laser grâce au filtre atténuateur ou bien on maintient la puissance du laser fixe et on fait varier la longueur du ruban.

b/ Mesures à puissance d'excitation variable

Ce type de configuration permet de mesurer le seuil d'émission stimulée de la DH ou de la SCH. On fixe les dimensions du ruban laser sur l'échantillon par exemple 20 μ m x 500 μ m et on mesure sa puissance crête lorsqu'il n'y a pas d'atténuation. On en déduit la densité d'excitation maximale (20 MW/cm²). En partant d'une faible puissance donnée (par exemple 1% de la puissance maximale), on analyse la variation du spectre quand on augmente la puissance. Lorsque l'intensité intégrée augmente de façon surlinéaire, on a dépassé le seuil d'émission stimulée (cf. figure 3-9). Cela se produit lorsque le gain optique compense les pertes par propagation.



Figure 3-9 : (a) Spectres en dessous et au dessus du seuil d'émission stimulée d'une DH.
(b) Diagramme de l'intensité émise en fonction de la puissance d'excitation.

Dans le cas d'une cavité, on peut déterminer le seuil laser (celui-ci étant supérieur au seuil d'émission stimulée). En effet, l'effet laser se produit lorsque le gain compense la somme des pertes par propagation et des pertes par réflexion sur les miroirs (qui peuvent soit avoir été déposés soit être simplement constitués par les faces clivées de la cavité).

c/ Mesures à longueur de ruban variable

Cette méthode permet de déterminer le gain et les pertes optiques. Tant que la population des niveaux excités est inférieure à celle des niveaux fondamentaux, il y a absorption en plus des pertes par propagation. Dès que l'on atteint l'inversion de population, l'absorption devient nulle : le matériau est transparent. En régime d'inversion, l'intensité à la sortie du guide d'onde dépend de la longueur du ruban selon la relation suivante [Sha73] :

$$I(l,L) = \frac{I_0}{g(l) - a_{prop}} (e^{(g(l) - a_{prop}) \cdot L} - 1) \qquad EQ 3-3$$

avec $g(\lambda)$ le gain optique modal et L la longueur du ruban. Lorsque $g(\lambda) > \alpha_{prop}$, l'intensité de luminescence guidée croît quand la longueur du ruban augmente, on dit que l'on a du gain. Les spectres de la luminescence guidée obtenus pour différentes longueurs de ruban permettent d'extraire le gain net $G_{net} = g(\lambda) - \alpha_{prop}$ à partir de l'équation EQ 3-3. La mesure du gain par cette méthode est soumise à deux difficultés expérimentales : le ruban doit être homogène (il est souvent nécessaire de supprimer les "bords" du *spot* laser grâce à une fente) et la dégradation de la structure laser en régime d'émission stimulée doit être lente par rapport à la durée de l'expérience (ce qui est souvent un problème dans nos structures laser).

3.2.3. Etude de l'influence du substrat sur les propriétés optiques

Les doubles hétérosructures étudiées sont toutes constituées d'une couche de GaN de 100 nm d'épaisseur entre deux couches d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N d'épaisseurs 25 nm et 1.2 μ m, sur une couche tampon de 100 nm d'AlN (cf. figure 3-10). Le substrat est du SiC face silicium ou face carbone. Les résultats des études optiques sont regroupés dans le tableau 3.1.



Figure 3-10 : Double hétérostructure

Echantillon	Polarité	Seuil ES min.	Homogénéité	Pertes (cm^{-1})
	du substrat	(MW/cm^2)	ES	
E237	Face Si	8.5	très mauvaise	180 ± 46
E256	Face Si	5.2	mauvaise	120 ± 30
E261	Face C	3	très bonne	60 ± 13

 Tableau 3.1 : Etude de l'émission stimulée (ES) et des pertes par propagation des doubles

 hétérostructures sur substrat SiC

Nous constatons que l'échantillon épitaxié sur SiC face carbone (numéro E261) a des propriétés optiques nettement meilleures que celles des échantillons sur SiC face silicium (E237 et E256) : un seuil d'émission stimulée et un coefficient de pertes par propagation environ deux à trois fois plus faibles. De plus, le seuil d'émission stimulée de l'échantillon E261 varie très peu en fonction de la position alors qu'il varie du simple au double sur le E256. Quant à l'échantillon E237, plusieurs zones ont un seuil supérieur à la densité maximale d'excitation (20 MW/cm²) et n'ont donc pas donné d'émission stimulée. Le seuil moyen est d'environ 15 MW/cm² avec quelques zones à 8.5 MW/cm².

Les mesures de gain n'ont pas donné de résultats concluants sur ces structures car l'émission stimulée se dégrade rapidement au cours du temps et le faisceau du laser utilisé n'a pas permis d'obtenir un ruban d'excitation homogène.

3.3. Hétérostructures à confinement séparé (SCH)

3.3.1. Basse dimensionnalité et confinement des porteurs

Alors que dans une double hétérostructure le milieu amplificateur est simplement constitué d'une couche de semi-conducteur massif, dans une hétérostructure à confinement séparé il comporte des puits ou des boîtes quantiques. Dans ces structures, les porteurs sont confinés dans une dimension (puits quantiques) ou dans les trois dimensions (boîtes quantiques), ce qui augmente la probabilité de recombinaison radiative. La densité d'états de ces structures de basse dimensionnalité est beaucoup plus faible que dans le massif (cf. figure 3-11), il y a donc moins d'états à inverser ce qui fait baisser le seuil d'émission stimulée. Cependant, le gain disponible est également plus faible.



Figure 3-11 : Densité d'états ρ(E) dans le matériau massif (3D), un puits quantique (2D), un fil quantique (1D) et une boîte quantique (0D)

Dans une SCH, les structures confinées (puits ou boîtes) sont à l'intérieur du guide d'onde ce qui permet d'optimiser l'interaction rayonnement – matière. Par ailleurs, il est possible d'ajuster par construction la longueur d'onde émise. En effet, dans le cas d'une DH la longueur d'onde de la luminescence correspond à celle du matériau massif. Par contre, dans une SCH il y a un décalage dû aux énergies de confinement des porteurs et celles-ci dépendent du dimensionnement géométrique de la structure (largeur du puits quantique ou volume des boîtes quantiques).

3.3.2. Guides d'onde binaires et ternaires

a/ Présentation des échantillons

Les diodes lasers commerciales émettant dans le proche ultraviolet sont généralement épitaxiées en MOCVD et comportent des puits quantiques d' $In_yGa_{1-y}N$ dans une barrière de GaN. C'est également dans cette barrière que les photons se propagent d'où l'appellation de guide d'onde binaire. Ce type de structure ne permet pas de dépasser l'énergie de bande interdite de GaN. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir des puits quantiques de GaN dans une barrière d'Al_xGa_{1-x}N. On obtient alors un guide d'onde ternaire.

Deux types de structures à guide d'onde binaire ont été étudiés :

- Une diode laser violette (UNI605) réalisée par MOCVD en Pologne sur substrat GaN monocristallin UNIPRESS de très haute qualité (cf. figure 3-12).



Figure 3-12 : Diode laser UNI605

- Deux échantillons (N628 et N629) réalisés en MBE à source ammoniac au CRHEA à Valbonne (cf. figure 3-13). Le N628 est épitaxié sur substrat GaN ELOG et comporte 5 puits d' $In_{0.11}Ga_{0.89}N$ de 2.3 nm d'épaisseur. Le N629 est épitaxié sur substrat GaN MOCVD sur saphir et comporte 5 puits d' $In_{0.11}Ga_{0.89}N$ de 3.5 nm d'épaisseur.



Figure 3-13 : Structure laser à guide d'onde binaire (type N628 et N629)

Les échantillons précédents ont été comparés à des SCH à guide d'onde ternaire épitaxiées en MBE à source plasma. La zone active comprend 10 puits quantiques de GaN de 1 nm d'épaisseur dans une barrière d' $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ et le substrat est du carbure de silicium face Si (cf. figure 3-14). Un seul échantillon de cette série (numéroté E55) a un seuil d'émission stimulée inférieur à la densité de puissance d'excitation maximale (20 MW/cm²).



Figure 3-14 : Structure laser à guide d'onde ternaire (type E55)

b/ Emission stimulée et pertes par propagation

Les caractéristiques structurales et les résultats des mesures optiques des structures à guides d'onde binaire et ternaire sont récapitulés dans le tableau 3.2.

Echantillon	Défauts	Méthode de	Guide	Pertes par	Seuil ES	Seuil ES
	substrat	croissance	d'onde	propagation	λ_{exc} =266nm	$\lambda_{exc}=355nm$
	(cm^{-2})			(cm^{-1})	(MW/cm^2)	(MW/cm^2)
UNI605	10^{2}	MOCVD	Binaire	6 ± 2	1.8	0.15
N628	10 ⁷	MBE-NH ₃	Binaire	40 ± 10	2	2
N629	10^{8}	MBE-NH ₃	Binaire	20 ± 15	4	4
E55	10 ⁹	MBE-plasma	Ternaire	220 ± 20	10	_

Tableau 3.2 : Etude de l'émission stimulée (ES) et des pertes par propagation des SCH

Les pertes par propagation dans les guides d'onde binaires épitaxiés par MBE à source ammoniac sont semblables à celles obtenues sur des structures similaires en MOCVD [Hep01]. Le résultat exceptionnel obtenu sur la diode laser UNI605 est dû à la qualité du substrat UNIPRESS (seulement une centaine de défauts par cm² !). On constate par contre que les pertes dans le guide ternaire sont nettement plus élevées. Deux paramètres peuvent contribuer à cela :

- les fluctuations d'alliages sont sources d'inhomogénéités diffusantes pour les photons,

- les dislocations présentes dans le substrat de SiC se propagent dans la structure et en particulier dans le guide d'onde lors de la croissance, ce qui créent également de nombreux défauts diffusants.

Les seuils d'émission stimulée ont été mesurés avec deux sources laser : un Nd:YAG triplé (émettant à 355 nm) et un autre quadruplé (émettant à 266 nm). En effet, la diode UNI605 comporte une couche d'Al_{0.09}Ga_{0.91}N de 350 nm d'épaisseur en surface qui est absorbante à 266 nm mais pas à 355 nm. Le seuil diminue d'un ordre de grandeur lorsque l'on pompe la diode à 355 nm. Par contre le seuil ne varie pas pour les deux structures N628 et N629 lorsque l'on change la longueur d'onde d'excitation.

On constate que dans des conditions similaires d'excitation, le seuil de la structure UNI605 est 10 à 20 fois plus faible que celui des structures N628 et N629. Celles-ci ont également des seuils 3 à 5 fois plus faibles que le seuil du E55. Ces résultats confirment qu'une valeur plus élevée pour les pertes par propagation entraîne une augmentation notable du seuil d'émission stimulée.

c/ Vieillissement des structures laser

La courte durée de vie des lasers semi-conducteurs à grande bande interdite constitue souvent un verrou technologique important pour des applications commerciales. On comprend dès lors l'intérêt d'étudier la dégradation des échantillons en fonctionnement. Lorsque les structures laser sont excitées optiquement à une densité de puissance supérieure au seuil, on constate une décroissance de l'intensité de l'émission stimulée au cours du temps (cf figure. 3-15).



Figure 3-15 : Dégradation de l'émission stimulée de l'échantillon N629 pour une densité de puissance d'excitation de 5 MW/cm² en fonction du temps (à la température ambiante)

Si l'on définit la durée de vie comme le temps au bout duquel l'intensité d'émission stimulée a diminué de 50%, on obtient les résultats présentés dans le tableau 3.3 pour les échantillons étudiés. Les durées de vie sont approximatives car les mécanismes de dégradation sont complexes et le vieillissement peut être entrecoupé de périodes de récupération partielle (et temporaire) de l'intensité d'émission stimulée. On peut en voir un exemple sur la figure 3-15 (entre 4 et 5 minutes ainsi qu'entre 8 et 10 minutes).

Tableau 3.3 : Vieillissement des structures laser à la température ambiante (puissanced'excitation juste au-dessus du seuil)

Echantillon	Seuil ES (MW/cm ²)	λ_{pompage} (nm)	Durée de vie (min.)
UNI605	0.15	355	>> 300
N628	2	355	10
N629	4	355	10
E55	10	266	2

Dans le cas de la diode UNI605, la dégradation est beaucoup plus faible que pour les autres échantillons (seulement 14% de l'intensité pendant les 90 premières minutes) et elle est suivie d'une stabilisation de l'émission stimulée pendant plusieurs heures (cf. figure 3-16).



Figure 3-16 : Dégradation de l'émission stimulée de l'échantillon UNI605 pour une densité de puissance d'excitation de 200 kW/cm² en fonction du temps (à la température ambiante)

On constate que sur ces échantillons dont le seuil est élevé, la durée de vie diminue quand le seuil augmente. Le vieillissement met principalement en jeu des phénomènes de création et de diffusion de défauts mais également des effets de destruction thermique (modification physico-chimique du matériau due à la chaleur) lorsque le seuil est très élevé. On peut d'ailleurs observer une marque brunâtre sur les échantillons à l'endroit de l'impact du faisceau de pompe.

d/ Le problème de la diffusion

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, en cathodoluminescence, un faisceau d'électrons incidents va pénétrer d'autant plus profondément dans un matériau que la tension d'accélération est élevée. Ainsi lorsque l'on étudie un empilement de couches semiconductrices, on va exciter directement des couches de plus en plus profondes en augmentant la tension d'accélération. La figure 3-17 montre les spectres de cathodoluminescence obtenus sur le E55 et la diode UNI605 pour trois tensions d'accélérations (10, 20 et 30 kV).



Figure 3-17 : Spectres de cathodoluminescence à 300K du E55 et de UNI605 – Diagramme de bande simplifié

On distingue trois pics (ou groupes de pics) correspondant aux puits quantiques (PQ), à la barrière ($Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ dans le E55 et GaN dans UNI605) et au *cladding* ($Al_xGa_{1-x}N$ dans les deux cas) de part et d'autre de la barrière. Dans le cas du E55, les intensités relatives de cathodoluminescence de la barrière et du *cladding* augmentent avec la tension d'accélération donc le transfert des porteurs qui sont générés dans ces couches vers les puits quantiques n'est pas très bon. A l'inverse, dans le cas de la diode UNI605, seule la luminescence des puits quantiques devient visible pour une tension accélératrice élevée quand les électrons sont générés sur une profondeur suffisante. Il y a donc un excellent transfert des porteurs vers les puits. En conclusion, un seuil bas nécessite un bon transfert des porteurs vers la zone active.

3.3.3. Faible incorporation d'indium dans la barrière

a/ Introduction

L'étude précédente a montré que nos alliages n'ont pas une qualité suffisante pour permettre un bon transfert des porteurs vers la zone active. A ce propos, des études préliminaires sur le rôle de l'indium en faible concentration dans les ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ ont donné des résultats encourageants sur la qualité structurale et optique des échantillons obtenus. L'objet de cette étude sur les régimes d'incorporation de l'indium est de préciser l'influence de l'indium sur la diffusion des porteurs dans les barrières de nos structures laser.

b/ Régimes d'incorporation de l'indium

Lors de l'épitaxie d'Al_xGa_{1-x}N en présence d'indium, il existe trois régimes de croissance selon la température du substrat :

- § 670 690 °C : Effet surfactant. Il n'y a pas d'incorporation.
- § 650 660 °C : Régime de faible incorporation de l'indium (<1%) dans l' $Al_xGa_{1-x}N$.
- § 590 640 °C : Régime de forte incorporation. Formation du quaternaire (Al,Ga,In)N.

c/ Présentation des échantillons

Pour étudier l'influence de l'indium dans la barrière sur le transfert des porteurs vers les puits quantiques, quatre échantillons ont été réalisés : deux couches épaisses ($Al_{0.35}Ga_{0.65}N$ avec faible incorporation d'indium et $Al_{0.43}Ga_{0.56}In_{0.01}N$) et deux séries de cinq puits quantiques dont la barrière est identique à une des couches épaisses (cf. figure 3-18). Le substrat est du GaN MOCVD sur saphir.



Figure 3-18 : Echantillons avec faible incorporation d'indium (S1327 et S1328) et forte incorporation d'indium (S1352 et S1354)

c/ Etude de la photoluminescence en fonction de la température

Dans les structures à puits quantiques dont la barrière est $Al_xGa_{1-x}N$ épitaxié sans indium, l'intensité de photoluminescence des puits perd classiquement un facteur 20-100 entre 10 K et 300 K. Par contre, on constate un changement radical dans le comportement en température des puits quantiques lorsque l'on a incorporé une très faible quantité d'indium dans la barrière (cf. figure 3-19). L'intensité des puits ne perd alors qu'un facteur 5. La barrière quant à elle décroît de plus de trois ordres de grandeurs. De plus, cette décroissance de l'intensité de l' $Al_xGa_{1-x}N$ avec faible incorporation d'indium est nettement plus importante dans l'échantillon comportant des puits quantiques (S1328) que dans l'échantillon ne comportant qu'une couche unique (S1327). Cette différence indique un très bon transfert des porteurs générés dans la barrière vers les puits quantiques, ce qui compense d'ailleurs partiellement la diminution de l'intensité de leur luminescence quand la température augmente. Une explication possible est que la présence d'indium induise une relaxation différente – et donc un état de contrainte différent – de la couche lui conférant une meilleure qualité structurale et optique.

Si l'on incorpore davantage d'indium, il y a formation d'un alliage quaternaire (Al,Ga,In)N. On observe dans ce cas que l'intensité de luminescence des puits quantiques diminue d'un facteur 10 entre 10 K et 300 K. Par contre, la luminescence d'(Al,Ga,In)N diminue de la même façon qu'il y ait des puits ou non et cette diminution n'est que d'un



facteur 25. On retrouve ainsi un résultat typique : lorsque l'indium est présent en quantité suffisante, il induit une plus grande localisation des porteurs.

Figure 3-19 : Variation de l'intensité de photoluminescence avec la température

En conclusion, dans le cas des SCH dont la barrière est de l'Al_xGa_{1-x}N à teneur assez élevée en aluminium (> 30%), la présence d'indium en faible quantité dans la barrière tend à améliorer sa qualité. Cela se traduit par un meilleur transfert des porteurs vers les puits quantiques.

3.3.4. Etude de l'influence du substrat sur les propriétés optiques

a/ Présentation des échantillons

Une série de SCH épitaxiées sur différents substrats a été réalisée afin d'étudier la dépendance des propriétés optiques à la nature du substrat. Ces structures comportent soit un puits quantique unique de GaN de 10 nm d'épaisseur (séries E271 et E277) soit cinq puits quantiques de GaN de 2 nm d'épaisseur (série E295). La barrière est en $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ (45 nm de part et d'autre de chaque puits) et une faible quantité d'indium y a été incorporée pour les échantillons de la série E277. Le *cladding* en $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ est asymétrique et comprend une couche de 25 nm en surface et une autre de 1.2 µm en profondeur. La SCH est séparée du substrat par une couche tampon de 100 nm d'AlN (cf. figure 3-20). Quatre types de substrats ont été utilisés : GaN sur saphir, AlN sur saphir, SiC face Si et SiC face C.



Figure 3-20 : SCH à guide d'onde ternaire (types E271 et E277)

b/ Etude des propriétés optiques

Il n'a pas été possible d'atteindre le seuil d'émission stimulée de ces échantillons dans le domaine de puissance d'excitation utilisé (<20 MW/cm² avec $\lambda = 266$ nm). Le tableau 3.4 permet de comparer les résultats de PL en température des différents échantillons : intensité et homogénéité spatiale de l'émission des puits quantiques à 10K. Un indice d'homogénéité prenant en compte l'énergie et l'intensité de la raie en fonction de la position sur l'échantillon a été attribué sur une échelle de 1 (très inhomogène) à 4 (très homogène).

Tableau 3.4 : Intensité relative et homogénéité de la PL des puits quantiques (PQ) et rapport moyen de l'intensité du puits sur celle de la barrière à 10K

Echantillon	Substrat	PQ	Indium	Intensité PL	Homogénéité	I(PQ)
			incorporé	à 10 K (u. a.)	PL à 10 K	I(Barrière)
E271a	GaN	1 x 10 nm	Non	3	2	0.7
E271b	AlN	1 x 10 nm	Non	2	3	0.4
E271c	SiC - Si	1 x 10 nm	Non	3	3	0.45
E271d	SiC – C	1 x 10 nm	Non	10	3	1.5
E277a	GaN	1 x 10 nm	Oui	2	2	0.5
E277b	SiC – Si	1 x 10 nm	Oui	4	2	0.5
E277c	SiC – C	1 x 10 nm	Oui	59	4	1.3
E295a	GaN	5 x 2 nm	Non	1	2	_
E295b	SiC – C	5 x 2 nm	Non	5	2	_
E295c	SiC – Si	5 x 2 nm	Non	2	2	_

Dans chaque série d'échantillons, les meilleures propriétés optiques ont à nouveau été obtenues pour les échantillons épitaxiés sur SiC face carbone (lignes en gras dans le tableau). Sur ce substrat, l'émission du puits quantique est systématiquement plus intense et plus homogène d'un point de l'échantillon à un autre. Par contre, l'indium faiblement incorporé dans la barrière d'Al_{0.1}Ga_{0.9}N de ces échantillons ne semble pas jouer un rôle important dans le transfert des porteurs vers le puits quantique. Ce comportement est très différent de celui mis en évidence dans le cas précédent où les barrières d'Al_xGa_{1-x}N avaient une forte teneur en aluminium (cf. paragraphe 3.3.3.).

On observe par ailleurs que l'intensité de luminescence de la barrière est supérieure ou comparable à celle du puits. Cela montre que le transfert des porteurs de la barrière vers le puits est très insuffisant pour tous les échantillons (même s'il est meilleur pour ceux sur SiC face carbone). Il semble que ce problème de la faible diffusion des porteurs dans ces structures soit la raison pour laquelle on ne parvient pas à atteindre le seuil d'émission stimulée. En effet, seule une faible proportion des porteurs générés par le faisceau de pompe dans l'ensemble de la structure est effectivement collectée par le puits et s'y recombine radiativement.

3.4. Optimisation des structures

Pour clore ce chapitre, nous allons voir deux essais d'optimisation de la qualité structurale et optique des échantillons. Les résultats de ces essais sont encourageants et ouvrent des voies de recherche éventuelles mais ne constituent pas à eux seuls des avancées significatives.

3.4.1. Réduction de la densité de dislocations

Nous avons vu que les dislocations traversantes se propageant à partir du substrat affectent de façon notable les propriétés optiques des matériaux nitrures. A défaut de disposer de substrats ayant une faible densité de dislocations, on peut chercher à réduire le nombre de celles qui se propagent à travers la structure. Une possibilité intéressante consiste à introduire des hétérostructures (puits ou boîtes quantiques) dans la couche tampon. Ainsi une partie des dislocations se courbent aux interfaces et se propagent dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance. Des images de microscopie électronique à transmission (TEM) ont montré que l'on avait réussi à diviser le nombre de dislocations traversantes par 2 grâce à ce procédé (cf. image 3-21). Cette diminution est encourageante mais insuffisante pour avoir des effets notables sur les propriétés optiques de la structure.



Figure 3-21 : Image TEM de 5 puits quantiques dans la couche tampon d'une SCH

3.4.2. Confinement latéral du mode optique

Dans le cas général, un confinement latéral des photons existe grâce au gain de la zone pompée. En effet, toute partie non pompée est absorbante et les photons ne s'y propagent pas. Toutefois ce confinement est peu efficace et les pertes par diffusion hors de la zone pompée ne sont pas négligeables. Une méthode pour augmenter le confinement latéral et réduire ces pertes consiste à réduire l'indice effectif du guide d'onde hors du ruban d'excitation.

Deux procédés peuvent être envisagés : on peut soit graver soit métalliser la zone non pompée [Bar02]. C'est cette seconde méthode qui a été retenue pour étudier l'influence du confinement latéral sur l'échantillon E55 (cf. figure 3-14). Un dépôt d'aluminium de 100 nm a été effectué par l'équipe de M.P. Besland au laboratoire LEOM de l'Ecole Centrale de Lyon

sur une cavité de 2 mm clivée dans l'échantillon E55. Des rubans de trois largeurs différentes ont été laissés non métallisés pour permettre le pompage optique de la structure et faire office de guide d'onde confiné latéralement (cf. figure 3-22).



Figure 3-22 : Dépôt d'aluminium sur l'échantillon E55 définissant des séries de rubans non métallisés de largeurs 5, 20 et 50 µm

La structure E55 est assez inhomogène car le seuil varie d'un facteur deux d'une extrémité à l'autre de l'échantillon. Il est donc important de graver un repère qui permette de faire la mesure du seuil au même endroit avant et après le dépôt métallique. Le ruban laser d'excitation doit également couvrir toute la surface laissée libre entre deux parties métallisées. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 3-23. Le seuil diminue d'un facteur trois, ce qui confirme l'effet positif du confinement latéral des photons dans le guide d'onde.



Figure 3-23 : Spectres d'émission laser de la cavité E55 avant et après métallisation

3.5. Conclusion du chapitre

L'étude des propriétés optiques de différentes hétérostructures à guide d'onde ternaire a permis de mettre en évidence deux problèmes essentiels pour l'élaboration d'un laser semiconducteur émettant dans l'ultraviolet lointain (à plus haute énergie que le *gap* de GaN). Ces problèmes sont liés à la qualité de l'alliage Al_xGa_{1-x}N. Tout d'abord, les pertes par propagation dues à la rugosité des interfaces sont nettement plus élevées que dans le cas d'un guide d'onde binaire (DH avec une couche épaisse de GaN comme milieu actif ou SCH à puits quantiques d'In_yGa_{1-y}N dans GaN). De plus, la diffusion des porteurs dans la structure est insuffisante pour assurer un bon transfert des porteurs de la barrière vers le puits quantique. Ce phénomène est dû aux inhomogénéités de l'alliage qui tendent à localiser les porteurs. Ces deux problèmes ont pour conséquence un seuil d'émission stimulée élevé et une durée de vie très courte.

Cependant, une amélioration notable et systématique de la qualité des échantillons a pu être obtenue grâce à l'utilisation d'un substrat de carbure de silicium face carbone. Cela a permis une réduction importante des pertes par propagation. On a pu également constater une augmentation de la luminescence de la zone active, ce qui implique un rendement radiatif plus élevé et/ou une meilleure diffusion des porteurs vers les puits quantiques. Toutefois cette diffusion reste encore très insuffisante et une étude plus approfondie de ce problème est nécessaire afin de réduire le seuil de façon significative.

Chap. 4 : Les alliages ternaires III-nitrures cubiques

4.1. Propriétés des nitrures en phase cubique

4.1.1. Propriétés cristallographiques

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les nitrures en phase cubique ont une structure de type blende de zinc constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart du paramètre de maille suivant la direction (111) (cf. figure 2-1). Les paramètres de maille dans le plan de croissance et dans la direction perpendiculaire à ce plan sont donc égaux. Cette symétrie à une conséquence importante : il n'y a pas de polarisation spontanée car la maille n'est pas polaire. Les paramètres de maille des alliages s'obtiennent par interpolation linéaire (cf. EQ 2-4). Comme celles des nitrures hexagonaux, la plupart des valeurs des propriétés des nitrures cubiques sont tirées de Vurgaftman *et al* [Vur03].

Tableau 4.1 : Paramètres de maille à 300K en phase cubique (d'après [Vur03])

	GaN	AlN	InN
a (Å)	4.50	4.38	4.98

4.1.2. Propriétés mécaniques

Divers groupes de théoriciens ont calculé les coefficients élastiques des nitrures binaires cubiques. Les valeurs obtenues sont un peu plus faibles que celles des hexagonaux.

 Tableau 4.2 : Coefficients élastiques des III-nitrures en phase cubique (d'après [Vur03])

	GaN	AlN	InN
C ₁₁ (GPa)	293	304	187
C ₁₂ (GPa)	159	160	125
C ₄₄ (GPa)	155	193	86

Les coefficients de dilatation thermique des nitrures cubiques sont encore assez peu connus et il y a peu de données disponibles dans la littérature. Les valeurs calculées reportées dans le tableau 4.3 sont inférieures à celles de la phase hexagonale.

Tableau 4.3 : Coefficients de dilatation thermique à 300K de GaN et AlN cubiques (d'après[Tal02])

	GaN	AlN
$\Delta a/a (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	3.1	3.4

4.1.3. Diagrammes de bandes

Les diagrammes de bandes des binaires cubiques ont été calculés selon deux méthodes (cf. figure 4-1). On constate donc, d'après les calculs théoriques, que AlN cubique doit avoir un *gap* indirect. Les mesures d'ellipsométrie effectuées par Thompson *et al* [Tho01] sont en bon accord avec ces prédictions théoriques et contredisent les premiers résultats obtenus par Okumura *et al* [Oku99] qui concluaient au caractère direct du *gap* d'AlN. Toutefois, la nature et la valeur de ce gap sont encore actuellement objets de controverse.

Le *gap* de GaN cubique quant à lui est direct. En conséquence de cela, si AlN cubique a effectivement un *gap* indirect, les alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ présentent une transition directindirect pour une certaine concentration d'aluminium qui, elle aussi, ne fait pas consensus mais semble se situer vers 50% (cf. tableau 4.4).

Teneur en aluminium	Type de détermination	Référence
à la transition direct-indirect		
40 %	Théorique	[Alb93]
50 %	Expérimentale	[Nak98]
52 %	Théorique	[Fan96]
55 %	Théorique	[Pai02]
57 %	Théorique	[Pug99a]

Tableau 4.4 : Valeurs publiées pour la transition direct-indirect



Figure 4-1 : Diagrammes de bandes de InN, GaN et AlN en phase cubique selon deux méthodes de calcul : calcul ab-initio (lignes en pointillés) et méthode semi-empirique des pseudo-potentiels (lignes en trait plein) (d'après [Pug99]). Le minimum de la bande de conduction de AlN est en X et non en Γ (cf. flèche) : le gap est indirect.

D'après divers calculs théoriques, lorsque la teneur en aluminium augmente, l'énergie du minimum local en Γ de la bande de conduction croît plus vite que celle du minimum local en X. A partir d'une certaine concentration en aluminium, les minima locaux se croisent et le nouveau minimum global est en X : le *gap* devient indirect (cf. figure 4-2).



Figure 4-2 : Variation de l'énergie de bande interdite d' $Al_xGa_{1-x}N$ entre la bande de valence en Γ et la bande de conduction en Γ ou X (d'après [Pai02]).

Les coefficients de la loi de Varshni (cf. EQ 2-1) décrivant la variation de l'énergie de bande interdite en fonction de la température sont présentés dans le tableau 4.5. Dans la mesure où les valeurs des gaps ne sont pas connues précisément, ces coefficients ne sont donnés qu'à titre indicatif.

Tableau 4.5 : Gaps à 0 K et coefficients de Varshni des III-nitrures en phase cubique en Γ et en X (d'après [Vur03])

	GaN	AlN	InN
$E_g^{\Gamma}(0 \text{ K}) \text{ (eV)}$	3.299	5.4	0.78
α^{Γ} (meV/K)	0.593	0.593	0.245
$\beta^{\Gamma}(\mathbf{K})$	600	600	624
$E_{g}^{X}(0 \text{ K}) (eV)$	4.52	4.9	2.51
α^{X} (meV/K)	0.593	0.593	0.245
$\beta^{X}(K)$	600	600	624

4.2. Croissance des nitrures cubiques

4.2.1. Introduction

La phase énergétiquement favorable des semi-conducteurs III-nitrures étant la phase hexagonale, la croissance des nitrures cubiques de bonne qualité et dépourvus d'inclusions hexagonales est assez difficile. Par conséquent, les propriétés structurales des nitrures cubiques sont moins bien contrôlées que celles des nitrures hexagonaux [Mar02]. Il existe plusieurs substrats de symétrie cubique qui permettent l'hétéroépitaxie de couches de GaN, AlN et InN cubiques ainsi que de leurs alliages. On peut notamment citer GaAs, Si, 3C-SiC, MgO et GaP. Les échantillons étudiés dans ce travail sont exclusivement épitaxiés sur des pseudo-substrats de carbure de silicium cubique $(2 - 3 \mu m de 3C-SiC sur substrat de Si)$ ou de silicium carburé (une monocouche de carbone sur du silicium massif). Le désaccord de maille entre SiC et GaN (resp. AlN) n'est que de 3.3 % (resp. 0.4 %), ce qui est une condition nécessaire pour un bon contrôle de l'interface lors de la croissance.

4.2.2. Croissance des binaires

De façon similaire à GaN hexagonal, la croissance de GaN cubique s'effectue dans un régime autorégulé légèrement "riche gallium" (cf. figure 2-11). Si les conditions sont "riche azote", la surface est rugueuse et si le flux de gallium est trop important, il y a formation de gouttelettes en surface. La figure 4-3 permet de comparer les vitesses de croissance de GaN hexagonal et cubique dans le régime autorégulé pour une température de substrat donnée. On constate que la vitesse de croissance est plus élevée pour le cubique. Par ailleurs, l'indium peut également jouer le rôle de surfactant dans la croissance du GaN cubique [Ade99].

Dans le cas d'AlN cubique, le désaccord de maille avec SiC est plus faible que celui entre GaN et SiC. La nucléation de l'AlN en est donc facilitée mais la morphologie de la surface tend à se dégrader quand l'épaisseur de la couche augmente. La présence d'inclusions hexagonales n'a toutefois pas été mise en évidence en TEM [Mar02] ni par les mesures de spectroscopie Raman [Dau98].



Figure 4-3 : Vitesse de croissance en fonction de la température du substrat dans le régime autorégulé (d'après [Ade99]).

4.2.3. Croissance des alliages ternaires

La croissance de l'alliage ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ cubique s'effectue à la stœchiométrie en partant de la courbe de croissance du binaire (AlN ou GaN) dans des conditions "riche azote" puis l'élément manquant (Ga ou Al) est ajouté pour combler le déficit de métal. Le rapport des flux des deux métaux (qui dépend des températures des cellules d'effusion) permet de contrôler la composition de l'alliage. Toutefois cette composition dépend également de plusieurs autres facteurs notamment la mobilité des espèces en surface, leur coefficient d'incorporation pour une température de substrat donnée et de possibles effets surfactants. Il existe trois méthodes principales pour déterminer la composition de l'alliage. Premièrement, les mesures de RHEED permettent une première évaluation in situ et en temps réel de la composition. Toutefois cette méthode est peu précise. La seconde méthode, également in situ et en temps réel est basée sur le rapport des flux de gallium et d'aluminium. Cette méthode suppose que les coefficients de collage de ces deux espèces sont identiques. En pratique, cette hypothèse est vérifiée et la composition obtenue par cette méthode est assez précise. La troisième technique est la plus précise mais elle ne peut se faire qu'à posteriori. Il s'agit de mesures de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Les résultats obtenus avec les trois méthodes sont représentés sur la figure 4-4.



Figure 4-4 : Teneur en gallium d' $Al_xGa_{1-x}N$ (déterminée selon 3 méthodes) en fonction de la température de la cellule d'aluminum [Mar 99]

4.3. Etude du seuil d'absorption directe en réflectivité

L'objectif de cette étude est de déterminer la nature du gap d'Al_xGa_{1-x}N en fonction de la concentration d'aluminium. Comme nous l'avons vu dans l'étude des alliages quaternaires hexagonaux, les mesures de réflectivité permettent de déterminer le seuil minimal d'absorption directe (c'est-à-dire au point Γ) du matériau. Ce seuil correspond au *gap* lorsque celui-ci est direct. La courbe de seuil d'absorption directe mesuré est décrite par l'équation EQ 4-1. On en déduit un *bowing* de 1.13 ± 0.23 eV similaire au résultat de Suzuki *et al* qui est de 1.1 eV [Suz00].

$$E_g^{AlGaN} = x \cdot E_g^{AlN} + (1 - x) \cdot E_g^{GaN} - 1.13 \cdot x \cdot (1 - x)$$
 EQ 4-1

Par ailleurs, les raies obtenues par cathodoluminescence dans une couche épaisse de semi-conducteur (~500 nm dans nos échantillons) se situent à une énergie inférieure ou égale au gap du matériau, que celui-ci soit direct ou indirect. On constate sur la figure 4-5 que les

énergies des seuils d'absorption en réflectivité et celles des raies de cathodoluminescence (obtenues sous 10 kV) divergent à partir d'une teneur en aluminium d'environ 55%, ce qui est en accord avec les mesures de de Paiva *et al* [Pai02].



Figure 4-5 : Seuil d'absorption directe en réflectivité et énergies des raies de CL à 300 K en fonction de la composition en aluminium. Le substrat est du Si carburé. Le gap indirect d'AlN déterminé par ellipsométrie par Thompson et al [Tho01] a également été indiqué.

D'après cette première étude, on peut conclure que le gap d'Al_xGa_{1-x}N est direct jusqu'à une teneur en aluminium d'environ 50%. Par contre, on ne peut rien conclure pour les teneurs plus élevées car l'écart entre les valeurs de cathodoluminescence et celles de réflectivité peut être dû à la mauvaise qualité de l'Al_xGa_{1-x}N qui entraîne une forte localisation des porteurs sur les défauts, impuretés et fluctuations d'alliage.

La figure 4-6 permet de comparer le seuil d'absorption directe d'Al_xGa_{1-x}N cubique avec l'énergie de *gap* (direct) d'Al_xGa_{1-x}N hexagonal. Les coefficients de *bowing* n'étant pas identiques, la différence d'énergie n'est pas constante en fonction de la composition. Elle est maximale pour une teneur de 55% d'aluminium.



Figure 4-6 : Seuils d'absorption directe d' $Al_xGa_{1-x}N$ hexagonal et cubique

4.4. Etude dynamique en photoluminescence

4.4.1. Principe

La photoluminescence résolue en temps permet d'étudier la dynamique des porteurs photogénérés dans les semi-conducteurs. L'énergie d'excitation qui est transférée au matériau conduit à la création d'électrons et de trous hors équilibre thermodynamique. Ces porteurs subissent une évolution spatiale et temporelle dont les temps caractéristiques dépendent des processus de relaxation mis en jeu. Après diffusion et thermalisation (notamment par l'intermédiaire de phonons optiques), ces porteurs vont se recombiner soit radiativement (avec émission de photons) soit non-radiativement [Oth98]. L'impulsion laser d'excitation est très courte par rapport aux temps de vie des porteurs créés. On peut ainsi étudier l'évolution temporelle de la luminescence due à la recombinaison radiative de ces porteurs et en mesurer les temps de vie caractéristiques.

4.4.2. Dispositif expérimental

Dans ce dispositif de photoluminescence résolue en temps (cf. figure 4-7), la source d'excitation est un laser titane-saphir picoseconde accordable dont la raie (vers 800 nm) est

doublée ou triplée. Puis on sépare l'harmonique obtenue du fondamental grâce à un prisme. Le fondamental est utilisé pour définir la base de temps de la caméra à balayage et l'harmonique est focalisé sur l'échantillon pour l'exciter. La luminescence de l'échantillon est collectée par une lentille puis focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur auquel est reliée la caméra à balayage.



Figure 4-7 : Dispositif de photoluminescence résolue en temps

La lumière dispersée par le monochromateur arrive sur la photocathode où elle est convertie en un nombre d'électrons proportionnel à l'intensité lumineuse. Les électrons sont accélérés et défléchis par des électrodes puis viennent bombarder un écran phosphore qui les reconvertit en photons. Ces photons sont alors détectés par une caméra CCD (cf. figure 4-8).

La détection est déclenchée par l'impulsion laser (le fondamental qui est séparé par le prisme de l'harmonique utilisé). Les électrodes de balayage sont parcourues par un courant

sinusoïdal. La détection n'a lieu que pendant une fenêtre temporelle de longueur réglable sur une branche montante de la sinusoïde. Ainsi les électrons sont défléchis au cours du temps, ce qui permet de construire un diagramme bidimensionnel ayant la longueur d'onde en abscisse et le temps en ordonnée. Il est important de noter que notre système ne permet pas de mesurer les temps supérieurs à 13 ns.



Figure 4-8 : Schéma de principe de la caméra à balayage. Les spectres sur la CCD sont représentés pour trois temps distincts $t_1 < t_2 < t_3$.

4.4.3. Etude des alliages Al_xGa_{1-x}N en photoluminescence résolue en temps

a/ Etude du temps de déclin à 10 K

Le diagramme bidimensionnel (λ, t) de l'émission permet d'extraire le spectre à une durée donnée après l'impulsion laser excitatrice (coupe horizontale du diagramme) ou le profil d'évolution temporelle de l'émission à une longueur d'onde donnée (coupe verticale du diagramme). Ces différents points sont illustrés sur la figure 4-9.


Figure 4-9 : (a) Diagramme de l'émission à 10K d'une couche d'Al_xGa_{1-x}N cubique
(b) Spectres à différents temps (c) Evolution temporelle de l'émission à 367 nm
τ_m (resp. τ_d) est le temps de montée (resp. descente) exponentielle de la luminescence

Dans le cas classique où la capture des porteurs par les centres de recombinaison (radiatifs ou non-radiatifs) est plus rapide que leur recombinaison, le temps de montée de la luminescence est égal au temps de capture. De plus, l'inverse du temps de descente est égal à la somme des inverses des temps de déclin radiatif et non radiatif. Si l'on suppose qu'il n'y a qu'un seul processus de recombinaison radiative (resp. non-radiative) de temps de vie τ_R (resp. τ_{NR}) alors l'évolution de la population de porteurs n après l'impulsion laser excitatrice est gouvernée par l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{t_R} - \frac{n}{t_{NR}} \qquad EQ \ 4-2$$

En appelant n_0 la population initiale de porteurs créés par l'impulsion laser et en considérant que l'intensité de luminescence I_{PL} est proportionnelle à n/τ_R , on obtient :

$$I_{PL}(t) = I_0 \cdot e^{-t \left(\frac{1}{t_R} + \frac{1}{t_{NR}}\right)}$$
 EQ 4-3

A basse température, si la qualité du matériau est bonne on peut considérer que $\tau_R \ll \tau_{NR}$ donc la constante de temps de la partie descendante du graphe d'évolution temporelle de la luminescence donne directement le temps de déclin radiatif τ_R . Or le temps de vie radiatif des porteurs dépend de la nature du *gap*. En effet, dans un matériau à *gap* indirect, la recombinaison fait intervenir un ou plusieurs phonons optiques et le temps de vie radiatif est beaucoup plus long.

Les couches d'Al_xGa_{1-x}N cubique ayant des concentrations de 0% à 53% d'aluminium ont toutes des temps de déclin situés entre 300 et 400 ps à 10 K. Cela confirme le caractère direct du *gap* de ces couches déjà mis en évidence par les mesures de réflectivité et cathodoluminescence. L'échantillon à 60% d'aluminium présente un temps de déclin très court (environ 60 ps). Mais la qualité structurale de cet échantillon est mauvaise et l'intensité de son pic de luminescence est faible, ce qui laisse supposer la présence de nombreux centres non radiatifs. On peut donc supposer que le non-radiatif est prédominant (cas $\tau_{NR} \ll \tau_R$) et on ne peut conclure quant à la nature de son *gap*. Quant aux échantillons ayant des teneurs plus élevées en aluminium, ils ont des énergies de bande interdite supérieures à l'énergie du laser et ne peuvent être étudiés avec ce dispositif.

b/ Comportement en température

Une analyse du temps de déclin et de la photoluminescence intégrée en fonction de la température de l'échantillon à 20% d'aluminium met en évidence trois domaines de température (cf. figure 4-10).



Figure 4-10 : Photoluminescence résolue en temps d'une couche d'Al_{0.2}Ga_{0.8}N cubique
(a) Variation du temps de déclin en fonction de la température
(b) Comparaison du temps de déclin et de l'intensité de PL intégrée

- Domaine A (T < 30 K) : L'intensité intégrée décroît mais le temps de déclin reste constant (~ 300 ps). Le processus de recombinaison radiative n'est donc pas affecté par contre le piégeage des porteurs est moins efficace.

- Domaine B (30 K < T < 200 K) : L'intensité intégrée et le temps de déclin chutent : les recombinaisons non radiatives deviennent dominantes.

- Domaine C (T > 200 K) : Fin du processus précédent et stabilisation des valeurs du taux de capture et du rapport radiatif / non-radiatif. Le temps de déclin (~ 30 ps) correspond au temps de vie non-radiatif et est du même ordre de grandeur que le temps de déclin à 10 K de l'échantillon à 60% d'aluminium.

L'analyse de l'alliage à 53% d'aluminium montre un comportement en température différent de celui à 20% (cf. figure 4-11). Jusqu'à 130 K, on observe que le temps de déclin varie peu avec la température. Une explication probable est que les fluctuations locales de composition de l'alliage dans cette couche tendent à localiser les porteurs. Quand la température augmente, le piégeage des porteurs reste efficace dans l'alliage à 53%

d'aluminium alors qu'il diminue dans celui à 20%. Pour les températures supérieures à 130 K, la luminescence d'Al_{0.53}Ga_{0.47}N est trop faible pour en extraire le temps de déclin.



Figure 4-11 : Variation des temps de déclin en température de deux couches d' $Al_xGa_{1-x}N$ avec 20% et 53% d'aluminium

4.5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier les propriétés optoélectroniques des alliages $Al_xGa_{1-x}N$ cubiques épitaxiés selon la direction [001]. Le problème le plus important concernant l' $Al_xGa_{1-x}N$ cubique est de savoir si le gap devient indirect quand la concentration en aluminium augmente. Les mesures de réflectivité, de cathodoluminescence et de photoluminescence résolue en temps suggèrent que le gap reste direct jusqu'à une concentration d'environ 50%. Ce résultat est en accord avec la plupart de ceux publiés récemment. Par contre, les mesures effectuées n'ont pas permis de conclure pour les alliages à fortes concentrations d'aluminium. La question reste donc ouverte.

Du fait de l'absence de polarisation spontanée, les alliages cubiques présentent un fort potentiel pour l'optoélectronique, notamment dans le domaine de l'ultraviolet lointain. Toutefois, il sera nécessaire de déterminer de façon claire la nature du gap pour les concentrations élevées d'aluminium et en particulier pour AlN. En outre, la qualité des couches épitaxiées est encore assez faible en comparaison de celles des nitrures hexagonaux. Le développement des applications optoélectroniques à partir des nitrures cubiques passera donc par un meilleur contrôle de la croissance, celle-ci étant relativement difficile de par le caractère métastable de la phase cubique et l'absence de substrats SiC cubiques homogènes et de bonne qualité.

Chap. 5 : Théorie classique de la diffusion des porteurs dans les semi-conducteurs

5.1. La problématique de la diffusion en pompage électronique

5.1.1. Pompage électronique

L'interaction d'un faisceau d'électrons très énergétiques (d'énergie supérieure à plusieurs keV) avec une couche semi-conductrice épaisse peut se décrire comme une série de trois processus successifs [Bog79] :

§ Ionisation du cristal

Les électrons incidents, également appelés électrons primaires, subissent des chocs inélastiques avec les électrons de cœur des atomes du cristal. A chaque collision, l'énergie transmise à un électron lié est suffisante pour lui permettre de se libérer du potentiel atomique. Il y a donc formation d'un électron libre secondaire qui laisse derrière lui un atome ionisé. Chaque électron primaire va donc générer une cascade d'électrons secondaires sur son passage. De plus, sa quantité de mouvement prend une direction aléatoire après chaque choc et une partie des électrons primaires finissent par ressortir du cristal du côté de la surface excitée par le faisceau incident (on les qualifie alors d'électrons rétrodiffusés). Les électrons secondaires peuvent ioniser d'autres atomes lorsque l'énergie qui leur a été transmise est suffisante et ils peuvent également finir par sortir du cristal.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés (d'énergies différentes) sont utilisés pour construire une image de la surface d'un échantillon en microscopie électronique à balayage. Par ailleurs, l'ionisation des niveaux de cœur est suivie d'une désexcitation radiative par émission de rayons X (utilisée en microanalyse X) ou d'une désexcitation par émission d'électrons Auger (utilisée en spectroscopie Auger pour analyser la nature chimique locale d'un matériau). Si l'échantillon est conducteur et monté sur un support également conducteur,

les charges s'évacuent par un courant traversant l'échantillon (mais les électrons incidents ne sont généralement pas ceux qui sortent du matériau par ce courant).

§ Génération de paires électron – trou

Quand l'énergie des électrons primaires ou secondaires devient inférieure à une centaine d'eV, l'ionisation cesse. Les collisions se font alors avec les électrons faiblement liés de la bande de valence et transfèrent à ceux-ci une énergie qui leur permet de passer dans la bande de conduction. Il y a création de paires électron-trou. Le bilan énergétique de ce processus est donné par la relation empirique suivante [Kle66], [Kle66a] :

$$< E_{e-t} > \approx 2.2 E_g + 1.2$$
 EQ 5-1

 $\langle E_{e-t} \rangle$ est l'énergie moyenne de création d'une paire électron-trou et E_g est l'énergie de bande interdite du semi-conducteur. Toutefois, cette équation est souvent simplifiée [Her95] :

$$\langle \mathrm{E}_{\mathrm{e-t}} \rangle \approx 3 \mathrm{E}_{\mathrm{g}}$$
 EQ 5-2

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons la relation EQ 5-2. Cela signifie qu'un électron incident doit céder en moyenne au matériau une énergie égale à trois fois l'énergie de bande interdite pour créer une paire électron-trou. La figure 5-1 résume les deux interactions inélastiques de base entre les électrons incidents et le semi-conducteur. Ce processus de formation des paires électron-trou cesse à son tour dès que l'énergie des électrons incidents devient comparable à celle de la bande interdite.



Figure 5-1 : Interaction inélastique entre un électron d'énergie E_0 et un semi-conducteur E_g l'énergie de gap, E_i l'énergie d'ionisation et ΔE l'énergie perdue par l'électron incident

§ Diffusion et recombinaison des porteurs

Les paires électron-trou créées diffusent alors de façon aléatoire dans le matériau. Lorsque cette diffusion concerne des paires électron-trou plutôt que des porteurs seuls, on parle de diffusion ambipolaire.

Les porteurs se recombinent selon divers mécanismes radiatifs ou non radiatifs. La vitesse de recombinaison radiative ($\sim 10^{-9}$ s) est nettement plus faible que la vitesse de génération des paires électron-trou ($\sim 10^{-11}$ s). En régime de forte excitation, cela permet une accumulation des porteurs dans la bande de conduction qui peut éventuellement aboutir à une inversion de population.

5.1.2. Comparaison injection électrique – pompage électronique

Dans une diode laser, il y a des zones dopées n et p dans lesquelles les porteurs majoritaires sont respectivement les électrons (e⁻) et les trous (t⁺). Ainsi lorsque l'on pompe la diode par injection de courant, les porteurs majoritaires de charges opposées se rencontrent et se recombinent principalement dans la zone active (puits ou boîtes quantiques). Par contre, dans le cas d'une structure pompée par faisceau d'électrons, les deux types de porteurs sont générés en même temps et au même endroit dans la structure. Il est donc indispensable d'avoir une longueur moyenne de diffusion des porteurs au moins comparable aux dimensions de la partie excitée pour que le pompage soit réellement efficace (cf. figure 5-2). En outre, dans le processus de création des paires électron–trou, on perd au moins un facteur 3 sur l'énergie injectée en pompage électronique, même en supposant un transfert complet des porteurs vers la zone active.



Figure 5-2 : Comparaison entre injection et pompage électronique

5.1.3. Le cas des hétérostructures nitrures

La cathodoluminescence résolue spatialement permet de réaliser une cartographie de l'émission de cathodoluminescence d'un échantillon à une énergie donnée. Dans le cas de nos structures nitrures, on constate que l'émission est toujours très inhomogène (cf. figure 5-3).



Image MEB de la surface

Energie de la Barrière

Energie du puits quantique

Figure 5-3 : CL résolue spatialement à 300 K sous 20 kV d'un puits quantique de GaN dans une barrière d'Al_{0.18}Ga_{0.82}N sur substrat de GaN (on observe des gouttelettes de gallium en surface) – Le courant de faisceau est ~ 4.4 nA

Les zones brillantes (zones émettrices) d'environ 1 µm de diamètre sont les mêmes pour la barrière et le puits quantique. Elles sont séparées par des zones sombres non radiatives de plusieurs microns. Cela traduit donc l'existence de zones dans lesquelles les porteurs viennent se localiser et se recombiner non radiativement. Cette localisation des porteurs s'oppose à leur diffusion dans la structure, problème crucial qui a déjà été évoqué au chapitre 3. Ainsi, l'objectif de cette partie est de proposer un outil d'étude quantitative de la diffusion ambipolaire dans les semi-conducteurs et de l'appliquer à diverses hétérostructures susceptibles d'être pompées par faisceau d'électrons.

5.2. Théorie classique de la diffusion des porteurs

Supposons que des porteurs sont créés dans une tranche élémentaire de semi-conducteur prise comme origine des coordonnées (nommée par la suite "tranche origine"). Considérons à présent une tranche de semi-conducteur différente de la précédente, d'épaisseur dz et suffisamment éloignée de toute interface (cf. figure 5-4). Nous allons étudier le cas de la diffusion ambipolaire où le nombre d'électrons est égal au nombre de trous et où statistiquement les deux types de porteurs diffusent de la même façon. Cela implique notamment que les paramètres de diffusion sont identiques. On peut ainsi représenter les porteurs comme des paires électron-trou qui vont être générées dans le matériau avec un taux g et qui vont diffuser et se recombiner avec un temps de vie τ . Le nombre algébrique de paires entrant (resp. sortant) dans la tranche en z (resp. z+dz) par unité de temps est j_z (resp. j_{z+dz}). Ces nombres peuvent être positifs ou négatifs.



Figure 5-4 : Flux de paires électron-trou entrant en z (j_z) et sortant en z+dz (j_{z+dz}) d'une tranche de semi-conducteur d'épaisseur dz

Lorsque l'on effectue le bilan de l'évolution dynamique du nombre n de paire électrontrou de la couche dz, on obtient une relation classique appelée équation de continuité [Mat01] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial j_z}{\partial z} + g - \frac{n}{t} \qquad EQ 5-3$$

Si l'on note D le coefficient de diffusion ambipolaire alors le flux de paires électron-trou par unité de temps est de la forme :

$$j_z = D \cdot \frac{\partial n}{\partial z} \qquad EQ \, 5-4$$

On considère uniquement l'évolution des porteurs générés à l'intérieur de la tranche origine. Par conséquent, pour z > 0 on a g = 0. Si en outre l'excitation électronique est permanente, le régime est stationnaire et $\partial n/\partial t = 0$. On aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{n}{Dt} = 0 \qquad EQ 5-5$$

On définit la longueur de diffusion L telle que $L^2 = D\tau$. Il s'agit de la longueur moyenne que parcourt une paire électron-trou avant de se recombiner. Pour z > 0, l'intégration de l'équation EQ 5-5 avec les conditions aux limites $n(z=0) = n_0$ et $n(z \rightarrow \infty) = 0$ donne :

$$n(z) = n_0 \cdot e^{-\frac{z}{L}} \qquad EQ 5-6$$

Par symétrie du problème, on obtiendrait la même formule pour z < 0 (avec la valeur absolue de z sous l'exponentielle). En définitive, après diffusion on obtient une double répartition exponentielle des porteurs générés dans la tranche origine de part et d'autre de celle-ci :

$$n(z) = n_0 \cdot e^{-\frac{|z|}{L}} \qquad EQ 5-7$$

5.3. Méthodes classiques de détermination de la longueur de diffusion

5.3.1. Introduction

Les techniques utilisées pour mesurer la longueur de diffusion consistent à étudier un phénomène donné dans lequel une grandeur physique facilement mesurable (courant électrique ou luminescence en général) est liée à la longueur de diffusion. La relation entre les deux est obtenue par modélisation. Selon les cas (et notamment le dopage), on aura la longueur de diffusion des électrons, des trous ou ambipolaire lorsque les deux types de porteurs ont des concentrations comparables.

5.3.2. Mesure du courant induit par faisceau d'électrons (EBIC)

La méthode la plus utilisée pour déterminer la longueur de diffusion consiste à mesurer le courant induit par un faisceau d'électrons (*electron beam induced current* ou EBIC). Pour ce faire, il est nécessaire de déposer un contact ohmique et un contact Schottky sur l'échantillon. Puis celui-ci est placé dans un microscope électronique à balayage où il est excité par un faisceau d'électrons injecté près du contact Schottky. Les porteurs générés par ces électrons diffusent vers le contact Schottky, ce qui induit un courant qui peut être détecté par un circuit extérieur (cf. figure 5-5). Le courant détecté I_{EBIC} dépend de la distance d entre le faisceau d'électrons incidents et le contact Schottky. La relation liant ces deux grandeurs est généralement simplifiée sous la forme suivante [Ban00] :

$$I_{EBIC} = k \cdot d^a \cdot e^{-\frac{d}{L}} \qquad EQ 5-8$$

Avec k un facteur de proportionnalité, α une constante empirique dont la valeur est comprise entre -0.5 et -1.5 selon le taux de recombinaisons en surface et L la longueur de diffusion. La mesure du courant EBIC permet donc de déterminer L.



Figure 5-5 : Dispositif de mesure du courant induit par faisceau d'électrons (EBIC)

Cette technique très utilisée comporte plusieurs inconvénients. Tout d'abord elle nécessite des contacts ohmiques (et Schottky) de bonne qualité or, comme nous l'avons vu au premier chapitre, ceux-ci sont difficiles à réaliser pour les alliages ternaires contenant de l'aluminium. De plus, il ne semble pas possible de déterminer les différentes longueurs de diffusion des couches empilées dans une hétérostructure. La méthode EBIC s'applique surtout à des couches épaisses homogènes.

Il est également possible d'utiliser un faisceau laser au lieu d'un faisceau d'électrons. On parle alors de mesure du courant induit par faisceau optique (*optical beam-induced current* ou OBIC) [Gal88]. Il existe plusieurs variantes de l'OBIC telle que la méthode de balayage d'une jonction p-n par un faisceau laser (laser beam scan [Ett73]) ou encore la méthode appelée "multi-couleur" (*multi-color method* ou MCM). Dans ce dernier cas, la partie arrière de l'échantillon est plongée dans de l'acide fluorhydrique dilué qui permet d'établir un contact électrique. Le courant mesuré, qui dépend de la longueur de diffusion des porteurs, varie en fonction de la profondeur d'échantillon immergée [Ost97].

5.3.3. Cathodoluminescence / Photoluminescence

Il existe deux méthodes principales de détermination de la longueur de diffusion à partir de mesures de cathodoluminescence ou photoluminescence :

§ Cartographie de la luminescence

La luminescence due à un *spot* d'excitation fixe provient d'une surface plus grande que celle du *spot*. En effet, les porteurs générés diffusent et vont se recombiner en dehors de la zone d'excitation. La luminescence décroît à l'intérieur du *spot* d'excitation quand on s'éloigne du centre puis elle décroît selon une autre échelle spatiale en dehors du *spot* (cf. figure 5-6). Cette seconde décroissance est liée à la distribution des porteurs ayant diffusés [Rom02].



Figure 5-6 : Variation spatiale de la luminescence d'un semi-conducteur à l'intérieur (1) et à l'extérieur (2) de la zone excitée

En notant I l'intensité totale de luminescence, I_{exc} l'intensité dans la zone excitée, I_0 l'intensité à la limite de cette zone et x la distance à son centre, on obtient la relation suivante qui permet de déterminer la longueur de diffusion L :

$$I(x) = I_{exc}(x) + I_0 e^{-\frac{x}{L}}$$
 EQ 5-9

Cette méthode présente également plusieurs inconvénients. Tout d'abord, la tache de luminescence correspond à la zone dans laquelle les porteurs ont diffusé et se sont recombinés radiativement à la longueur d'onde de détection. Si les porteurs atteignent une zone essentiellement non-radiative ou bien une zone inhomogène dans laquelle les recombinaisons radiatives sont à une longueur d'onde différente, la décroissance de la luminescence détectée

ne représente pas la longueur de diffusion. En photoluminescence, il est nécessaire de disposer d'une source laser de longueur d'onde adaptée pour exciter le matériau (par exemple, un laser émettant dans l'ultraviolet lointain pour les nitrures à forte teneur en aluminium). Si la couche que l'on souhaite étudier est enterrée dans un matériau absorbant pour le laser, cette technique n'est pas utilisable. En outre, on ne peut étudier la diffusion que dans un plan parallèle à la surface. La longueur de diffusion dans la direction perpendiculaire n'est pas accessible. Enfin, en cathodoluminescence, la taille du *spot* d'excitation n'est généralement pas connue avec précision ce qui rend le traitement de l'image délicat.

§ Luminescence d'un échantillon avec masque

Cette technique est utilisée sur des échantillons comportant une couche enterrée (couche épaisse ou puits quantiques) située entre deux couches d'énergie de bande interdite plus élevée que l'on peut donc appeler barrières. Un fin masque métallique est déposé sur une partie de la surface de l'échantillon. L'échantillon est excité par un faisceau électronique à travers le masque à une distance d du bord de celui-ci. Les photons ne peuvent traverser le masque et donc on ne détecte que la luminescence issue des recombinaisons radiatives des porteurs ayant diffuser au-delà du masque. La couche étudiée fait donc office de canal de diffusion (cf. figure 5-7).



Figure 5-7 : Mesure de la longueur de diffusion par cathodoluminescence sur échantillon avec masque

On trouve à nouveau une dépendance exponentielle de l'intensité de luminescence avec la distance d. Il est donc possible d'en extraire la longueur de diffusion [Zar89]. Toutefois, cette technique ne permet d'étudier que la diffusion dans le plan et non la diffusion dans la direction perpendiculaire à la surface. En outre, il est nécessaire de réaliser un dépôt métallique sur l'échantillon.

5.3.4. Mesure de la photo-tension de surface (SPV)

Une troisième technique classique de détermination de la longueur de diffusion consiste à mesurer la photo-tension de surface (*surface photovoltage* ou SPV). Un échantillon semiconducteur est éclairé par un faisceau lumineux d'énergie légèrement supérieure à celle de la bande interdite. Les paires électron-trou générées par les photons absorbés diffusent et certaines atteignent la surface illuminée. Elles sont alors séparées par le champ électrique de la zone de charge espace en surface, ce qui crée une différence de potentiel ΔV qui est mesurée (cf. figure 5-8). En changeant la longueur d'onde du faisceau incident, on fait varier la profondeur d'absorption.



Figure 5-8 : Dispositif de mesure de la photo-tension de surface (d'après [Yan87])

On peut maintenir ΔV constant en ajustant l'intensité lumineuse. Cette intensité I_0 dépend de la longueur de diffusion L des porteurs et du coefficient d'absorption α du matériau. Dans le cas d'une couche homogène, on obtient la relation suivante (où C est une constante) [Sar88]:

$$I_0 = C(a^{-1} + L)$$
 EQ 5-10

Il existe plusieurs variantes de la méthode SPV. Une première variante consiste à créer une barrière Schottky en déposant une couche métallique en surface et à effectuer le même type de mesure. On parle alors de la méthode de photo-tension de barrière Schottky (*Schottky barrier photovoltage* ou SBPV). Il est nécessaire dans ce cas de tenir compte de la lumière réfléchie sur le dépôt métallique (avec un coefficient de réflexion R). L'équation EQ 5-10 devient [Kar94] :

$$I_0(1-R) = C(a^{-1} + L)$$
 EQ 5-11

Une autre technique dérivée consiste à utiliser un microscope à sonde de Kelvin (*Kelvin* (*probe*) force microscope ou K(P)FM) pour mesurer la photo-tension de surface [Meo99]. Enfin, une quatrième technique appelée méthode de mesure du déclin de la photoconductivité (*photoconductive decay* ou PCD) est assez similaire à la SPV. L'échantillon est illuminé par un flash et on étudie l'évolution de la différence de potentiel ΔV en fonction du temps [Sar88].

La technique SPV est assez simple à mettre en œuvre et permet de déterminer la longueur de diffusion des porteurs dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Toutefois, elle ne permet pas d'étudier un échantillon composé de plusieurs couches ayant des longueurs de diffusion différentes.

5.3.5. Autres méthodes

Il existe diverses autres méthodes moins courantes pour déterminer la longueur de diffusion des porteurs dans les semi-conducteurs :

- Une méthode similaire au balayage d'une jonction p-n par faisceau laser (*laser beam scan*) qui consiste à remplacer celui-ci par des particules α (*alpha particle scan*) [Ett73].

- La technique de la "goutte d'eau" (water drop ou WD) qui est basée sur la mesure du rendement quantique lors d'une excitation de l'échantillon par une lumière modulée en longueur d'onde [Wig82].

- La méthode du mélange à quatre ondes non colinéaires quasi-dégénérées (noncollinear nearly-degenerate four-wave mixing ou FWM) qui consiste à faire interagir deux faisceaux

laser avec un échantillon [Zhu97a]. L'efficacité de cette interaction dépend de la longueur de diffusion des porteurs ainsi que d'autres paramètres que l'on peut faire varier pendant l'expérience (l'angle d'incidence et le décalage spectral des faisceaux incidents). Le principal inconvénient de cette technique assez complexe est qu'elle ne permet pas de déterminer la longueur de diffusion dans la direction perpendiculaire à la surface. Une variante de cette technique est la méthode du réseau interférentiel des porteurs photogénérés dans l'état stationnaire (*steady state photocarrier grating* ou *SSPG*) [Nic00].

- Les mesures d'effet Hall qui permettent de déterminer la mobilité des porteurs sous injection électrique. Toutefois, la mobilité sous injection électrique ne permet pas de déterminer la longueur de diffusion des porteurs en pompage électronique et il n'est pas possible de mesurer les différentes mobilités dans une structure multicouche.

- Les techniques basées sur l'étude dynamique de la luminescence. On peut ainsi étudier le temps de déclin de l'électroluminescence (*electroluminescent decay* ou ED) [Ett73]. Dans le cas de la photoluminescence résolue en temps, la méthode du réseau interférentiel transitoire (*transient grating* ou TG) permet de déterminer le temps de déclin et le coefficient de diffusion à partir desquels on déduit la longueur de diffusion [Oka01]. Ces techniques ont les mêmes inconvénients que les techniques de photoluminescence citées précédemment, elles ne permettent notamment pas d'étudier la diffusion perpendiculairement à la surface.

- La nanoluminescence excitée par électrons de basse énergie (*low-energy electron-excited nanoscale luminescence* ou LEEN) qui consiste à étudier la variation des spectres de cathodoluminescence d'un puits quantique et de sa barrière en fonction de la tension d'accélération. Une simulation de Monte-Carlo (cf. chap. 6) permet de calculer l'énergie déposée dans la barrière et dans le puits quantique par les électrons incidents, c'est-à-dire la distribution initiale de paires électron-trou. Si l'on considère que tous les porteurs générés dans la barrière à une distance du puits inférieure à la longueur de diffusion L transfèrent dans le puits, on peut en déduire L en comparant la simulation et les spectres mesurés [Lev99]. Cette technique est très intéressante et servira de base à la méthode développée au chapitre suivant. Néanmoins, son inconvénient majeur réside dans le modèle de diffusion simpliste utilisé. Tous les porteurs situés à une distance du puits inférieure à L vont dans le puits et tous les autres restent dans la barrière. La distribution finale des porteurs après diffusion n'est pas très réaliste.

Chap. 6 : Simulation et étude de la diffusion ambipolaire des porteurs dans les hétérostructures

6.1. Introduction

6.1.1. Principe de l'étude de la diffusion ambipolaire

L'objectif de ce chapitre est de présenter une nouvelle méthode d'étude de la diffusion ambipolaire des paires électron-trou dans les hétérostructures semi-conductrices. Cette méthode comporte trois parties dont les deux premières sont communes à la technique LEEN présentée au paragraphe 5.3.5. et détaillée dans l'article de Levin *et al* [Lev99]. Toutes les mesures ont été effectuées à 300 K.

- Première partie : mesures de cathodoluminescence à différentes tensions d'accélération. Quand la tension d'accélération augmente, les électrons primaires sont plus énergétiques et pénètrent plus profondément dans le matériau. Par conséquent, la profondeur du volume de génération des paires électron-trou augmente également. Les intensités intégrées des pics de cathodoluminescence nous donnent les proportions relatives de photons émis par les différentes couches du matériau à une tension d'accélération donnée.

 Deuxième partie : simulation par la méthode de Monte-Carlo de l'interaction des électrons incidents avec le matériau. On obtient ainsi la distribution initiale (c'est-à-dire avant diffusion) des paires électron-trou crées.

- Troisième partie : simulation de la diffusion ambipolaire. Les paires électron-trou diffusent et se recombinent radiativement ou non. On ajuste les paramètres de diffusion dans les différentes couches du matériau de façon à obtenir au final les mêmes proportions relatives de photons que celles obtenues en cathodoluminescence.

6.1.2. Simulation de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo est une méthode probabiliste pouvant être utilisée pour simuler le déplacement d'un électron incident dans un semi-conducteur [Sin93]. L'électron est considéré comme une particule ponctuelle dont les paramètres d'interaction avec le cristal sont donnés par la règle d'or de Fermi (calcul de probabilité des transitions). En général, la simulation implique les processus suivants (cf. figure 6-1) :

- Etape 1 : Injection des électrons dans le matériau avec une distribution d'impulsions donnée.

- Etape 2 : Déplacement balistique. Chaque phénomène d'interaction avec le cristal est considéré comme instantané et entre deux interactions le déplacement des électrons dans le champ cristallin est décrit par l'équation du mouvement d'une particule libre. Le programme génère un nombre aléatoire qui va déterminer la durée de ce déplacement balistique. Un nouveau nombre aléatoire est généré à chaque déplacement balistique.

- Etape 3 : Interaction avec le cristal. A l'issue du processus précédent, un phénomène d'interaction a lieu. Il est choisi de façon aléatoire parmi l'ensemble des phénomènes possibles définis dans le programme.

Etape 4 : Détermination du nouvel état de l'électron après interaction par génération de deux nombres aléatoires. Puis, le programme recommence à l'étape 2 avec les nouvelles valeurs de la vitesse moyenne et de l'énergie moyenne ainsi que la nouvelle distribution des impulsions.



Figure 6-1 : Vols balistiques (V.B.) et interactions (collisions) subis par l'électron

Les simulations de Monte-Carlo utilisées dans ce travail ont été effectuées par D. Jalabert du Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble avec le programme MCNP (*Monte Carlo N-Particle*) version 4B. Ce programme, développé par le Los Alamos National Laboratory, est disponible gratuitement auprès de l'OCDE [OCDE]. Il permet de traiter les interactions entre particules et matière ou rayonnement et matière de façon relativement complète.

Dans le cas des électrons, la simulation MCNP prend en compte la diffusion élastique entre électrons, l'excitation atomique, l'ionisation, la fluorescence et le rayonnement de freinage. Elle tient également compte du parcours des électrons secondaires d'énergie cinétique élevée (> 1 keV) issus de l'ionisation atomique, de l'effet Auger, de l'effet photoélectrique ou de l'effet Compton. Le résultat final est l'énergie déposée par nanomètre (cf. figure 6-2). Cette énergie peut être convertie en nombre de paires électron-trou par l'équation EQ 5-2 et on obtient alors la distribution initiale de porteurs avant diffusion.



Figure 6-2 : Simulation de Monte-Carlo de l'interaction d'un faisceau d'électrons de 8 keV avec une SCH à puits quantiques de GaN dans une barrière d' Al_{0.8}Ga_{0.2}N – Diagramme de l'énergie déposée en fonction de la profondeur

La simulation appliquée à des couches épaisses de GaN et AlN nous permet d'observer la déformation de la "poire" d'interaction quand on augmente la tension d'accélération : le dépôt d'énergie se fait à des profondeurs de plus en plus grandes (cf. figure 6-3). Pour des tensions supérieures à 20 kV, la distribution d'énergie est pratiquement homogène sur plusieurs centaines de nanomètres. En outre, on constate que plus la masse volumique du matériau est faible, plus les électrons incidents pénètrent profondément. Ainsi à 5 kV le dépôt d'énergie se fait sur 300 nm dans AlN mais seulement sur 200 nm dans GaN qui a une masse volumique deux fois plus élevée.



Figure 6-3 : Energie déposée par un faisceau d'électrons en fonction de la Profondeur pour différentes tensions d'accélération (simulation de Monte-Carlo)

6.2. Algorithme de diffusion ambipolaire

6.2.1. Hypothèses de la simulation

L'échantillon est divisé en n tranches d'épaisseur dl. L'énergie déposée par le faisceau d'électrons dans chacune de ces tranches est obtenue par la simulation de Monte-Carlo. Cette énergie est convertie en nombre de paires électron-trou qui vont diffuser dans le matériau. Pour simuler cette diffusion, on pose les hypothèses suivantes :

- § Hypothèse n° 1 : La conversion de l'énergie déposée en nombre de paires électron-trou se fait selon la formule simplifiée EQ 5-2. Dans une tranche donnée, l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou est égale à trois fois l'énergie de bande interdite dans la tranche.
- § Hypothèse n° 2 : Cette hypothèse concerne les échantillons III-nitrures. On suppose que l'expérience est effectuée en régime de forte excitation et les porteurs sont en densité suffisante pour écranter le champ électrique. Cet écrantage tend à redresser les bandes de valence et de conduction [Tha00], [Fio99]. Dans la simulation, nous considérerons que le diagramme de bandes est complètement redressé.
- § Hypothèse n° 3 : La diffusion des paires électron-trou est régie par l'équation EQ 5-5. Par conséquent, les porteurs générés dans chaque tranche vont se répartir selon une double distribution exponentielle de paramètre égale à la longueur de diffusion dans la tranche (cf. EQ 5-7). La figure 6-4 montre la répartition finale pour diverses longueurs de diffusion des porteurs initialement générés dans une tranche du matériau.



Figure 6-4 : Répartition finale des porteurs après diffusion pour différentes longueurs de diffusion L – Les porteurs sont initialement générés dans une tranche située à 1.2 µm de profondeur

§ Hypothèse n° 4 : Il n'y a ni échappement des porteurs d'un puits quantique vers la barrière ni effet tunnel. Ainsi, les porteurs qui diffusent se réfléchissent complètement sur les barrières de potentiel. Sur la figure 6-5, on peut voir la répartition finale des porteurs pour différentes longueurs de diffusion lorsqu'ils sont issus d'une tranche située dans la partie basse énergie d'une marche de potentiel.



Figure 6-5 : Répartition finale des porteurs après diffusion pour différentes longueurs de diffusion L en présence d'une marche de potentiel

§ Hypothèse n° 5 : Lorsque les porteurs atteignent un matériau différent dont l'énergie de création d'une paire électron-trou est inférieure à celle du matériau précédent, la diffusion se poursuit, sans réflexion sur l'interface, avec une longueur de diffusion éventuellement différente. La distribution des porteurs à partir de la première tranche de ce nouveau matériau est également une exponentielle (formule EQ 5-7).

La figure 6-6 montre la répartition finale des porteurs issus d'une tranche située dans la partie haute énergie d'une marche de potentiel. Le matériau de part et d'autre de la marche n'est pas le même, ce qui peut donner lieu à deux longueurs de diffusion différentes.



Figure 6-6 : Répartition finale des porteurs issus d'une tranche située dans la partie haute énergie d'une marche de potentiel (avec deux longueurs de diffusion différentes)

§ Hypothèse n° 6 : Lorsque les porteurs atteignent la surface, une partie est piégée sur les états de surface [Val99]. Ces porteurs sont considérés comme perdus pour la luminescence. Les autres porteurs se réfléchissent et continuent à diffuser dans la direction inverse. Le coefficient de réflexion sur la surface (noté α) est choisi par l'utilisateur lorsqu'il lance la simulation. La figure 6-7 montre la répartition finale des porteurs issus d'une tranche proche de la surface pour différentes valeurs du coefficient de réflexion.



Figure 6-7 : Répartition finale des porteurs issus d'une tranche située près de la surface pour différentes valeurs du coefficients de réflexion α (longueur de diffusion L = 300 nm)

§ Hypothèse n° 7 : Cette hypothèse ne concerne que le cas où la tension d'accélération est élevée. Dans ce cas, les porteurs qui diffusent au-delà de la dernière tranche sont considérés comme perdus pour la luminescence. Par ailleurs, la simulation de Monte-Carlo s'arrête à cette tranche et les porteurs générés au-delà (pour les tensions d'accélération élevées) ne peuvent être pris en compte.

6.2.2. Algorithme

a/ Définition préliminaire

Pour chaque tension d'accélération, l'algorithme donne le pourcentage de photons contribuant à la cathodoluminescence de chaque ensemble de couches de matériaux de nature différente. Par exemple, si dans la structure de l'échantillon il y a trois couches épaisses de GaN, elles forment un ensemble de même nature. Par abus de langage, on parlera d'un "pic" de cathodoluminescence pour désigner les photons issus d'un tel ensemble. Ce terme est abusif car il peut arriver qu'une couche de matériau donne plusieurs pics sur un spectre de cathodoluminescence (par exemple un pic de recombinaison en bord de bande et un pic de

défauts profonds). Dans tous les cas, le pourcentage de photons d'un "pic" correspond au rapport de l'intensité intégrée de tous les photons issus d'un ensemble de couches de même nature (quelle que soit leur origine et leur énergie) sur l'intensité intégrée totale du spectre.

b/ Algorithme

L'algorithme détaillé et le programme implémenté en langage C/C++ sont donnés dans l'annexe A. On commence par définir la longueur de diffusion et le taux de recombinaisons radiatives pour chaque tranche du matériau. L'objectif est d'ajuster ces deux paramètres de façon à ce que les valeurs calculées par la simulation pour chaque pic et celles obtenues par les mesures de cathodoluminescence coïncident à toutes les tensions d'accélération.

Prenons le cas de la diffusion vers les indices de tranche croissants (cf. figure 6-8). Les paires électron-trou partent de la tranche i_0 . Si la tranche i_0+1 est à une énergie inférieure ou égale à celle de la tranche i_0 alors une partie des porteurs (notée dQ) reste dans i_0 et les autres diffusent vers i_0+1 . A nouveau, si l'énergie de la tranche i_0+2 est inférieure ou égale à celle de i_0+1 , une partie des porteurs (nouvelle valeur de dQ) reste dans i_0+1 et les autres diffusent vers i_0+2 . Lorsque les porteurs arrivent dans une tranche i_0+n dont l'énergie est strictement inférieure à celle de la suivante (i_0+n+1) alors ils repartent dans l'autre sens. Cela continue jusqu'à ce qu'il ne reste plus de porteurs qui diffusent (le nombre de porteurs dQ qui reste dans la tranche devient inférieur à une valeur minimale dQ_{min}) ou que les porteurs diffusent au-delà de la dernière tranche. A la fin, le nombre de porteurs contenu dans chaque tranche est multiplié par le rendement radiatif de la tranche puis les populations de toutes les tranches contribuant à un pic de luminescence donné sont additionnées. Le nombre de porteurs se recombinant radiativement. On obtient ainsi le pourcentage de photons de chaque pic.



Figure 6-8 : Diffusion des porteurs à partir d'une tranche initiale i_0

c / Calcul de dQ

On considère que l'on a initialement dans une tranche i_0 un nombre N/2 de paires électron-trou qui vont diffuser. Pour une tranche i donnée, la variable dQ représente le nombre de paires qui vont s'y recombiner parmi les N/2. La valeur de dQ dépend de la distance x parcourue depuis la tranche initiale et de la longueur de diffusion L[i] dans la tranche i selon la relation suivante :

$$dQ = \int_{x}^{x+dl} \frac{N}{2 \cdot L[i]} \cdot e^{-\frac{X}{L[i]}} dX = \frac{N}{2} \left[e^{-\frac{x}{L[i]}} - e^{-\frac{x+dl}{L[i]}} \right]$$
 EQ 6-1

Toutefois il est important de comprendre que ce n'est pas la distance entre la tranche i et la tranche initiale i_0 qui compte mais la distance effectivement parcourue par les porteurs pour atteindre i (cf. figure 6-9). Même si i est proche de i_0 , les porteurs ont pu parcourir une distance assez longue puis se réfléchir sur une barrière de potentiel pour enfin revenir vers i.



Figure 6-9 : Valeur de dQ en fonction de la distance parcourue depuis la tranche initiale – L'aire de la partie hachurée représente dQ pour la tranche atteinte après diffusion sur une distance de 6.dl (la longueur de diffusion étant égale à 4.dl)

En outre, la conservation du nombre total de paires électron-trou est vérifiée car :

$$\int_0^\infty \frac{N}{2 \cdot L[i]} \cdot e^{-\frac{X}{L[i]}} dX = \frac{N}{2} \qquad EQ \ 6-2$$

Pour diminuer le temps de calcul, il est possible de distinguer plusieurs cas selon la valeur du rapport dl/L[i]. En particulier, lorsque L[i] << dl il n'y a pas de diffusion hors de la tranche. Par conséquent dQ est égal au nombre total de paires électron-trou qui ont atteint la tranche i. De plus, si l'on souhaite utiliser un autre modèle de diffusion avec une répartition finale qui n'est pas une exponentielle mais une fonction f dont le calcul analytique d'une primitive n'est pas simple, il peut être intéressant de distinguer deux autres cas :

- Si L[i] >> dl tel que la fonction f varie peu entre x et x+dl alors on peut utiliser l'approximation suivante de l'intégrale au sens de Riemann :

$$\int_{x}^{x+dl} f(X) dX \approx f\left(x + \frac{dl}{2}\right) dl \qquad EQ \ 6-3$$

- Sinon il est nécessaire de faire le calcul numérique de l'intégrale par exemple en subdivisant dl pour se ramener au cas précédent.

d/ Renormalisation

Lorsque $L[i+1] \neq L[i]$, la tranche i+1 devient une nouvelle tranche initiale pour les porteurs qui continuent à diffuser (cf. hypothèse n° 5). Ceux-ci se répartissent donc à partir de la tranche i+1 suivant une exponentielle dont l'intégrale entre 0 et l'infini n'est plus N/2 mais N/2-N_{rec} avec N_{rec} la somme des porteurs qui se sont déjà déposés dans les tranches parcourues précédemment.

6.3. Etude de la diffusion dans les hétérostructures

La méthode présentée au paragraphe 6.2. a été utilisée sur plusieurs hétérostructures afin d'étudier de façon quantitative les facteurs influençant la longueur de diffusion.

6.3.1. Les hétérostructures III-nitrures

a/ Doubles hétérostructures

Cette étude a porté sur deux échantillons constitués d'une double hétérostructure $Al_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ (cf. figure 6-10). Le substrat est du carbure de silicium de polarité Si pour l'échantillon E256 et C pour l'échantillon E261. L'étude optique de ces échantillons a été présentée au paragraphe 2 du chapitre 3.



Figure 6-10 : Double hétérostructures E256 et E261



Figure 6-11 : Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon E261 (double hétérostructure Al_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N sur substrat SiC polarité C)

La figure 6-11 montre les spectres obtenus en cathodoluminescence sur le E261 pour des tensions d'accélération comprises entre 2 kV et 15 kV. L'émission du GaN comprend un pic à 3.44 eV ainsi qu'une bande très large centrée autour de 2.2 eV due aux défauts profonds ("bande jaune"). Les deux couches d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N émettent quant à elles vers 3.69 eV.

La couche de GaN constitue un puits de potentiel pour les porteurs. En effet, dans le modèle de simulation utilisé, les porteurs ne peuvent pas franchir une barrière de potentiel donc les porteurs contenus dans la couche de GaN ne peuvent en sortir. Ainsi seules les longueurs de diffusion des deux couches d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N sont à prendre en compte. On a supposé que la longueur de diffusion dans la fine couche de surface pouvait être différente de celle dans la couche en profondeur. En outre, on a supposé que le rendement radiatif était comparable dans toutes les couches.

La simulation de Monte-Carlo montre que les électrons primaires ne pénètrent de façon significative dans la couche tampon d'AlN (puis le substrat) qu'à partir de 17 kV (cf. figure 6-12). De plus, la couche d'AlN est une barrière pour les porteurs venant de la couche d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N précédente et ceux-ci n'y diffusent pas. Jusqu'à 15kV, il n'est donc pas utile de prendre en compte les longueurs de diffusion de l'AlN et du substrat.



Figure 6-12 : Energie déposée par le faisceau d'électrons incidents dans les doubles hétérostructures E256 et E261 (Simulation de Monte Carlo)

Sur la figure 6-13, on peut comparer l'intensité relative du GaN et de l'Al_{0.15}Ga_{0.85}N en fonction de la tension d'accélération pour l'échantillon E261. Sur le graphe de gauche, on a reporté les résultats de la simulation de Monte-Carlo c'est-à-dire ce à quoi on pourrait s'attendre s'il n'y avait pas de diffusion. On constate que ces résultats ne concordent pas avec les données expérimentales. Sur le graphe de droite, on a reporté le résultat final après diffusion en choisissant une longueur de 60 nm dans la couche d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N de surface et une longueur de 120 nm dans la couche enterrée. Ces résultats concordent avec les données de cathodoluminescence.



Figure 6-13 : Evolution de l'intensité relative des pics de cathodoluminescence en fonction de la tension d'accélération pour l'échantillon E261 – Les points représentent les données expérimentales et les courbes représentent le résultat de la simulation, la couche d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N en surface est notée AlGaN1 et la couche enterrée est notée AlGaN2

Pour déterminer le jeu de paramètres qui permet de simuler les valeurs expérimentales de façon optimale, il est nécessaire d'effectuer plusieurs essais à partir des données brutes de la simulation de Monte-Carlo. Pour tenir compte des effets dus aux états de surface, on a choisi un coefficient de réflexion $\alpha = 0.5$. La valeur de la longueur de diffusion dans la couche de surface affecte essentiellement le résultat pour les faibles tensions d'accélération car dans ce cas les électrons incidents ne pénètrent pas au-delà de la couche de GaN (cf. figure 6-14). Cela permet donc d'ajuster ce paramètre de façon indépendante. La longueur de diffusion

dans la couche d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N enterrée permet ensuite d'ajuster les valeurs simulées pour les tensions d'accélération plus élevées.



Figure 6-14 : Evolution de l'intensité relative des pics de cathodoluminescence en fonction de la tension d'accélération pour l'échantillon E261 – La longueur de diffusion de l'Al_{0.15}Ga_{0.85}N en surface varie de 10 à 90 nm dans la simulation, celle de l'Al_{0.15}Ga_{0.85}N enterré est de 120 nm

Les résultats obtenus sur les deux échantillons sont regroupés dans le tableau 6.1. Comme attendu, la longueur de diffusion dans l'échantillon sur SiC à polarité carbone est supérieure à celle dans l'échantillon sur SiC à polarité silicium. La longueur de diffusion dans la couche de surface est inférieure à celle dans la couche enterrée. Cela suggère que la couche en surface est généralement de moins bonne qualité structurale (et se dégrade plus rapidement sous pompage optique et électronique) qu'une couche épaisse en profondeur.

Tableau 6.1 : Longueurs de diffusion des couches d'Al_{0.15}Ga_{0.85}N en surface et enterrées dans les doubles hétérostructures

	Polarité du substrat	L _{AlGaN - surface} (nm)	$L_{AlGaN-enterré}$ (nm)
E256	Silicium	10 ± 5	70 ± 40
E261	Carbone	60 ± 10	120 ± 30

b/ Hétérostructures à confinement séparé

Cette étude a porté sur sept échantillons constitués d'une hétérostructure à confinement séparé sur différents substrats (cf. figure 6-15). Il y a eu incorporation d'indium en très faible quantité (< 1%) dans la barrière des échantillons de la série E277. Ce n'est pas le cas pour ceux de la série E271. L'étude optique de ces deux séries d'échantillons a été présentée au paragraphe 3 du chapitre 3.



Figure 6-15 : Hétérostructures à confinement séparé (séries E271 et E277)

La figure 6-16 montre les spectres obtenus en cathodoluminescence sur le E271a (substrat GaN) pour des tensions d'accélération comprises entre 2 kV et 15 kV.



Figure 6-16 : Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon E271a (substrat GaN)

Le puits quantique de GaN émet en cathodoluminescence vers 3.44 eV. Cette émission est similaire à celle de la couche épaisse de GaN dans les doubles hétérostructures précédentes, ce qui peut indiquer que le champ interne n'est pas complètement écranté dans le puits quantique. Les barrières d'Al_{0.1}Ga_{0.9}N émettent vers 3.63 eV et les couches d'Al_{0.2}Ga_{0.8}N émettent vers 3.73 eV.

De même que pour les doubles hétérostructures, on a choisi un coefficient de réflexion en surface $\alpha = 0.5$. On a par ailleurs supposé que la longueur de diffusion était la même dans les deux couches d'Al_{0.1}Ga_{0.9}N de la barrière. Il y a donc trois longueurs de diffusion à prendre en compte : celle de la couche d'Al_{0.2}Ga_{0.8}N en surface dont le rôle est important surtout pour les faibles tensions d'accélération (2-4 kV), celle des deux couches d'Al_{0.1}Ga_{0.9}N de la barrière, qui affecte la répartition des porteurs principalement entre 4 et 7 kV et enfin celle de la couche de 1.2 µm d'Al_{0.2}Ga_{0.8}N qui joue un rôle prépondérant pour les tensions supérieures à 10 kV. Enfin, on suppose que le rendement radiatif du puits quantique peut être plus élevé que celui des autres couches dans lesquelles il n'y a pas d'effet de confinement des porteurs. La figure 6-17 montre les résultats obtenus pour l'échantillon E271a avec et sans diffusion (resp. à droite et à gauche).



Figure 6-17 : Evolution de l'intensité relative des pics de cathodoluminescence en fonction de la tension d'accélération pour l'échantillon E271a – Les points représentent les données expérimentales et les courbes représentent le résultat de la simulation
On observe que les valeurs issues de la simulation sans diffusion (données brutes de Monte-Carlo) sont très proches des données expérimentales pour le puits quantique. Cela signifie que la longueur de diffusion est très faible dans la barrière d'Al_{0.1}Ga_{0.9}N. Par conte, la diffusion semble importante dans les couches d'Al_{0.2}Ga_{0.8}N. Les résultats sont similaires pour les autres échantillons à l'exception de ceux sur substrats SiC face carbone. Dans ce cas, les valeurs de la simulation sans diffusion sont également nettement différentes des données expérimentales pour le puits quantique (cf. figure 6-18).



Figure 6-18 : Evolution de l'intensité relative des pics de cathodoluminescence en fonction de la tension d'accélération pour l'échantillon E271d (substrat SiC face C) – Les points représentent les données expérimentales et les courbes représentent la simulation

Les résultats obtenus sur les différents échantillons sont regroupés dans le tableau 6.2. La valeur du rendement radiatif dans le puits quantique a été prise comme référence égale à 1. On a supposé que le rendement radiatif était le même dans toutes les couches d'Al_xGa_{1-x}N. La valeur de ce rendement permettant d'ajuster au mieux la simulation aux données de cathodoluminescence est 0.8. On a utilisé cette valeur pour tous les échantillons. Comme cela été prévisible, on constate que les longueurs de diffusion des différentes couches sont très différentes : de quelques nanomètres dans la barrière d'Al_{0.1}Ga_{0.9}N à quelques microns dans la couche d'Al_{0.2}Ga_{0.8}N enterrée. La longueur de diffusion de la couche en surface a une valeur intermédiaire : de l'ordre de la centaine de nanomètres. Il semble que les conditions de

croissance soient optimisées pour $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ mais pas pour $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$. La reprise de croissance d' $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ sur $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ donne un matériau de moins bonne qualité en surface. Par ailleurs, les échantillons sur substrat SiC face carbone sont de nouveaux les meilleurs mais la longueur de diffusion dans la barrière reste faible (une dizaine de nanomètres). Il n'y a pas d'effet net dû à la présence d'indium dans la barrière (série E277).

Tableau 6.2 : Longueurs de diffusion des couches d'Al_xGa_{1-x}N dans les hétérostructures à confinement séparé (le rendement radiatif est de 1 dans le puits quantique et de 0.8 dans les couches d'Al_{0.1}Ga_{0.9}N et Al_{0.1}Ga_{0.8}N)

Echantillon	Substrat	Indium	LA10.2Ga0.8N	LA10.2Ga0.8N	LAI0.1Ga0.9N
		incorporé	surface	enterré	(nm)
			(nm)	(nm)	
E271a	GaN	Non	150 ± 50	1700 ± 200	1 ± 0.5
E271b	AlN	Non	150 ± 50	1500 ± 200	1 ± 0.5
E271c	SiC – Si	Non	100 ± 50	2000 ± 500	1 ± 0.5
E271d	SiC – C	Non	300 ± 50	3500 ± 500	15 ± 5
E277a	GaN	Oui	80 ± 20	800 ± 100	1 ± 0.5
E277b	SiC – Si	Oui	150 ± 50	2000 ± 1000	1 ± 0.5
E277c	SiC – C	Oui	150 ± 50	2500 ± 1000	10 ± 5

6.3.2. Les hétérostructures à boîtes quantique de CdSe dans ZnSe

Afin d'avoir un élément de comparaison pour les longueurs de diffusion mesurées dans les structures III-nitrures, il est intéressant d'utiliser la méthode précédente sur un autre type de matériau. Pour ce faire, on a choisi des SCH à base de semi-conducteurs II-VI épitaxiées par le groupe de S. Ivanov au Ioffe Institute de Moscou (cf. figure 6-19). Ces échantillons comportent un plan de boîtes quantiques de CdSe dans une barrière de ZnSe (30 nm de part et d'autre). Le *cladding* est formé d'une couche de 100 nm de ZnSSe enterrée mais ne comporte aucune couche en surface. Les échantillons, au nombre de trois, diffèrent uniquement par la quantité de matériau déposé dans le plan de boîtes quantiques : respectivement 2.1, 2.7 et 3.0 monocouches de CdSe. Une monocouche représente environ 3 Å.



Figure 6-19 : Hétérostructures II-VI à confinement séparé avec plan de boîtes quantiques (BQ)

La teneur en soufre de ZnSSe est très faible et il n'est pas possible de séparer les pics de cathodoluminescence de ZnSe et ZnSSe (cf. figure 6-20). Par conséquent, les photons issus de ces deux matériaux seront regroupés sous un pic unique.



Figure 6-20 : Spectres de cathodoluminescence des SCH II-VI à 10 kV – Le plan de boîtes quantiques de CdSe des échantillons numérotés 1-120, 1-123 et 1-137 comporte respectivement 2.1, 2.7 et 3 monocouches – Plus il y a de monocouches, plus l'énergie d'émission des boîtes est décalée vers le rouge (les boîtes sont plus grosses)

On constate que ce qui différencie nettement les échantillons est l'intensité relative de l'émission des boîtes quantiques. Nous allons alors supposer que leur rendement radiatif varie en fonction de l'épaisseur de CdSe déposé. Nous prendrons comme référence l'échantillon 1-120 dont les boîtes émettent de façon beaucoup plus intense que celles des autres échantillons. L'émission du substrat de GaAs est peu intense par rapport à celle des boîtes alors que le substrat est également un puits de potentiel. Ainsi toutes les paires électron-trou qui y sont générés ou qui l'atteignent après diffusion vont s'y recombiner. Or d'après la simulation de Monte-Carlo, la majeure partie des paires électron-trou générées à 10 kV le sont dans le substrat (cf. figure 6-21). Cette faible intensité relative signifie donc que le rendement radiatif du substrat est beaucoup plus faible que celui des boîtes quantiques.



Figure 6-21 : Energie déposée par le faisceau d'électrons incidents dans les SCH II-VI

Par contre, il est difficile à partir de ces données de déterminer si la faible luminescence relative de ZnSe et ZnSSe est due également à un faible rendement radiatif ou à une grande longueur de diffusion. Toutefois le fait que l'intensité du pic issu de ces matériaux soit comparable à celle de GaAs alors que beaucoup moins de porteurs y sont générés suggère que le rendement radiatif des couches de ZnSe et ZnSSe est nettement supérieur à celui du substrat. De plus, la forte intensité absolue des boîtes quantiques malgré le faible nombre de

porteurs qui y sont créés tend à confirmer que la plupart de ces porteurs viennent de la barrière. On fera donc l'hypothèse que le rendement radiatif des couches de la barrière et du *cladding* est comparable à celui des boîtes quantiques et que la longueur de diffusion est grande. Le coefficient de réflexion à la surface est à nouveau pris égal à 0.5. Les résultats de la simulation pour les échantillons 1-120 et 1-123 sont représentés sur la figure 6-22.



Figure 6-22 : Evolution de l'intensité relative des pics de CL en fonction de la tension d'accélération pour les échantillons 1-120 et 1-123 (resp. 2.1 et 3 monocouches) – Les points représentent les données expérimentales et les courbes représentent la simulation

Les paramètres permettant de faire correspondre la simulation aux données expérimentales sont regroupés dans le tableau 6.3. La valeur du rendement radiatif du substrat de GaAs obtenue par la simulation est 0.02 pour tous les échantillons (on a supposé que le substrat ne variait pas d'un échantillon à l'autre). Les longueurs de diffusion de ZnSe et ZnSSe sont considérées comme identiques dans les trois couches. De plus, le rendement radiatif de ces couches est pris égal à 1. On constate que plus l'épaisseur de CdSe déposé croît, plus le rendement radiatif est faible. L'épaisseur critique dans le système CdSe/ZnSe se situe aux environ de 2.5 - 3 monocouches. Par conséquent, une relaxation partielle avec création de dislocations a probablement eu lieu dans les échantillons 1-123 et 1-137 avant la transition 2D - 3D.

Tableau 6.3 : Longueurs de diffusion dans les couches de ZnSe-ZnSSe et rendement radiatif des boîtes quantiques (BQ) dans les SCH II-VI

Echantillon	Epaisseur BQ	L _{ZnSe-ZnSSe}	Rendement
	(monocouches)	(nm)	radiatif BQ
1-120	2.1	4000 ± 1000	1
1-123	2.7	3500 ± 1000	0.15
1-137	3	3500 ± 1000	0.03

Les valeurs de la longueur de diffusion obtenues sur les échantillons II-VI sont du même ordre de grandeur (quelques microns) que celles obtenues pour les couches épaisses IIInitrures enterrées dans les hétérostructures à confinement séparé. Cependant, l'incertitude sur les rôles respectifs de la longueur de diffusion et du rendement radiatif impose une certaine prudence dans cette comparaison.

6.3.3. Comparaison avec les données de la littérature

On trouvera en annexe B les valeurs de la longueur de diffusion publiées dans la littérature pour divers semi-conducteurs. Toutefois il convient d'être prudent dans les comparaisons que l'on peut faire car les valeurs obtenues dépendent du type de porteurs, du dopage, du confinement éventuel (par exemple dans un puits quantique), de la direction dans laquelle la diffusion est mesurée et de la méthode de mesure. Les problèmes de relaxation et d'homogénéité dans une couche peuvent également donner des valeurs assez différentes entre

deux échantillons similaires [Hak93] voire entre deux endroits d'un même échantillon [Che00a].

On peut remarquer que les valeurs de la longueur de diffusion données dans la littérature couvrent un intervalle très large pour tous les matériaux (en général d'une dizaine de nanomètres à plusieurs microns). C'est également le cas pour les matériaux III-nitrures ainsi que le ZnSe. Les valeurs moyennes pour GaN et les alliages Al_xGa_{1-x}N sont de quelques centaines de nanomètres, quelle que soit la méthode de croissance.

La longueur de diffusion la plus grande est obtenue pour le silicium (jusqu'à 1 millimètre). Cela n'est pas surprenant étant donné qu'il est possible de fabriquer des monocristaux macroscopiques parfaits de silicium et que de plus le gap de ce matériau est indirect.

6.4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté une nouvelle méthode de détermination de la longueur de diffusion dans les hétérostructures semi-conductrices. Cette méthode repose sur le traitement des données expérimentales de cathodoluminescence par un double programme de simulation (Monte-Carlo et diffusion ambipolaire). Elle permet d'étudier la diffusion dans la direction perpendiculaire à la surface, ce qui n'est pas le cas de la plupart des techniques classiques de détermination de la longueur de diffusion. Le principal inconvénient de cette méthode est le nombre élevé de paramètres à savoir deux par couche (la longueur de diffusion et le rendement radiatif). Ainsi, lorsque le pic de cathodoluminescence issu d'une couche donnée a une faible intensité, deux scénarios sont *a priori* possibles : soit la longueur de diffusion est grande et la plupart des porteurs diffusent vers les autres couches soit le rendement radiatif est faible et il n'y a pas ou peu de diffusion. Une analyse de la structure et notamment de son diagramme de bandes permet toutefois de limiter le nombre de paramètres indépendants ainsi que leur intervalle de variation.

La diffusion ambipolaire a été étudiée grâce à cette méthode dans trois types d'hétérostructures. La longueur de diffusion moyenne dans les couches d'Al_xGa_{1-x}N varie sur trois ordres de grandeur : de quelques nanomètres à quelques microns. Ces études ont

confirmés l'amélioration notable de la diffusion dans les couches épitaxiées sur substrat SiC face carbone. Toutefois le problème essentiel des hétérostructures à confinement séparé IIInitrures étudiées réside dans la très faible longueur de diffusion des porteurs dans la couche d'Al_{0.1}Ga_{0.9}N (quelques nanomètres seulement). Très peu de porteurs transfèrent dans le puits, ce qui a pour conséquence un seuil d'inversion de population très élevé. L'étude des structures II-VI suggère une diminution importante du rendement radiatif dans le plan de boîtes quantiques de CdSe quand l'épaisseur déposée augmente. Le rendement radiatif est divisé par plus d'un facteur 30 quand l'épaisseur passe de 2.1 à 3 monocouches. La longueur de diffusion dans les couches de ZnSe et ZnSSe a été évaluée à environ 4 μ m.

Le développement ultérieur de la technique présentée dans ce chapitre pourrait nécessiter de constituer une base de données des longueurs de diffusion typiques dans les matériaux constituants nos hétérostructures lorsqu'ils sont en couche épaisse. Cette base de données pourrait être obtenue par détermination directe en cathodoluminescence sur des échantillons comportant un unique puits quantique enterré profondément dans la couche que l'on souhaite étudier. En comparant la profondeur à laquelle se situe le puits et la profondeur maximale du dépôt d'énergie (simulation de Monte-Carlo) à la tension d'accélération à laquelle le pic de luminescence du puits apparaît, on peut en déduire l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion. En outre, le programme de simulation de la diffusion ambipolaire pourrait être amélioré en tenant compte de certains phénomènes tel que l'effet tunnel, l'échappement de certains porteurs du puits vers la barrière et les recombinaisons interfaciales. L'influence du champ électrique, notamment sur le diagramme de bandes, et la durée de vie des porteurs dans les puits pourrait également être pris en compte.

Chap. 7 : Cathodes à micropointes

7.1. Introduction

Un laser compact à semi-conducteurs pompé par faisceau d'électrons nécessite la convergence de deux aspects technologiques : une cavité laser à bas seuil et une source compacte d'électrons à forte émissivité. Nous avons vu que les structures laser à base de IIInitrures ont des seuils très élevés par rapport aux autres matériaux. Il est donc nécessaire de disposer d'une source d'électrons dont la densité de puissance émise est suffisante pour atteindre ces seuils élevés. L'objectif de ce chapitre est de présenter l'état de l'art des sources compactes d'électrons et en particulier des micropointes qui sont actuellement la source la plus intéressante en terme de courant émis. Après avoir montré les limites actuelles des cathodes à micropointes, on proposera une technique permettant d'améliorer leur émissivité en abaissant le travail de sortie des électrons par dépôt de césium.

7.2. Emission par effet de champ

7.2.1. Principe

Le travail de sortie d'un matériau conducteur est l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron. En l'absence de champ électrique, c'est donc l'énergie qu'il faut effectivement fournir à un électron pour le faire passer dans le vide avec une énergie cinétique nulle (cf. figure 7-1a). On peut par exemple chauffer le métal (effet thermoélectrique) ou l'éclairer (effet photoélectrique). Lorsque l'on applique une différence de potentiel élevée entre deux électrodes métalliques proches, on crée un champ électrique intense près de la surface des électrodes. Sous l'effet de ce champ, la barrière de potentiel entre le métal et le vide s'abaisse et s'amincit (cf. figure 7-1b). Pour une valeur du champ de l'ordre de 10⁹ V.m⁻¹, des électrons peuvent être extraits d'une des électrodes par effet tunnel à travers la barrière de potentiel (effet Schottky). Cette émission par effet de champ est une émission "à froid" car il n'est pas nécessaire d'apporter de l'énergie thermique pour extraire des électrons.



Figure 7-1 : Emission électronique – a) En l'absence de champ électrique il faut fournir aux électrons une énergie au moins égale au travail de sortie Φ du métal – b) En présence d'un champ électrique intense, certains électrons peuvent être extraits par effet tunnel

La densité J de courant émis par effet de champ obéit à la loi de Fowler-Nordheim [Fow28]. En notant Φ le travail de sortie du métal, E le module du champ, k_1 et k_2 des constantes, on peut écrire cette loi sous la forme suivante :

$$J = k_1 \cdot \frac{E^2}{\Phi} \cdot e^{-k_2 \cdot \frac{\Phi^3}{E}} \qquad EQ 7-1$$

7.2.2. Cathodes froides

Il existe une recherche importante depuis plus d'une dizaine d'années sur les dispositifs compacts à émission de champ en particulier pour développer des écrans plats performants, de longue durée de vie et à faible coût. Les densités de courants nécessaires dans ces dispositifs sont faibles (de l'ordre de quelques dizaines de mA/cm²). Les cathodes froides à forte émission électronique présentent également des applications intéressantes (notamment le remplacement des filaments dans les tubes cathodiques [Cha96]) mais elles font l'objet d'un effort de recherche moindre. On peut regrouper les cathodes froides en trois catégories principales : les micropointes, les nano-émetteurs et les films émetteurs.

a/ Micropointes

D'après la formule de Fowler-Nordheim (cf. EQ 7-1), pour augmenter le courant émis, on peut soit diminuer le travail de sortie (déterminé par la nature du matériau) soit augmenter le champ électrique. Dans ce deuxième cas, on peut augmenter la tension appliquée, réduire la distance entre électrodes ou encore augmenter la courbure des surfaces. Ce sont ces deux dernières solutions qui sont mises en œuvre dans les cathodes à micropointes.

Divers matériaux ont été étudiés pour fabriquer les micropointes notamment Si, GaAs, ZrC, Mo, W, Nb, C, Ir, Pd, Ti et Pt. Les deux matériaux permettant d'obtenir les meilleurs résultats en terme de courant émis sont le tungstène et le molybdène, éventuellement recouverts d'une couche de ZrC [Cha00]. Spindt *et al* ont obtenu la densité de courant la plus élevée à ce jour $(10^3-10^4 \text{ A/cm}^2 \text{ pour une tension grille – cathode d'environ 150 V en fonctionnement pulsé) en utilisant des pointes en molybdène [Sch02]. Enfin, les micropointes sont déjà incorporées dans des écrans plats fabriqués par l'entreprise nippone Futaba [Tan04].$

b/ Nano-émetteurs

Les nano-émetteurs tels que les nanotubes, nano-aiguilles, nano-tiges, nano-fleurs, nanohélices ou nanofils sont des concurrents sérieux des micropointes pour les applications à faible densité de courant (par exemple comme source d'électrons dans les écrans plats). Ces nano-émetteurs ont été fabriqués dans de nombreux matériaux. On citera en particulier les oxydes (ZnO, IrO₂, Mo_xO_y, W_xO_y, Al₂O₃), les sulfures (MoS₂, CdS, LaS), les nitrures (GaN, AlN), le carbone et le carbure de silicium. Les nanotubes de carbone ont notamment permis d'atteindre et de maintenir pendant plusieurs heures en fonctionnement continu des densités de courant de l'ordre de 1-3 A/cm² pour un champ électrique de 8V/µm [Rao00].

c/ Films émetteurs

Il est également possible d'utiliser de simples films comme cathodes froides. Toutefois il semble difficile d'intégrer un film dans un dispositif compact. De plus, les densités de courant obtenues sont faibles car il n'y plus "d'effet de pointe" augmentant localement le champ électrique. Ainsi des films de diamants ont permis d'atteindre une dizaine de mA/cm² pour un champ électrique de 3V/µm [Wan91].

7.2.3. Micropointes de type Spindt en molybdène

a/ Structure des cathodes à micropointes

Les cathodes étudiées dans ce travail sont de type Spindt et ont été mises au point au LETI à Grenoble [Spi76]. Elles sont constituées de pointes de forme conique en molybdène d'environ 1 μ m de hauteur et dont le diamètre au sommet est de l'ordre de 50 nm. Elles sont disposées dans des cavités gravées dans une couche de silice SiO₂ sur la surface de laquelle est déposée une grille de niobium percée de trous dont le diamètre est environ 1 μ m (cf. figure 7-2).



Figure 7-2 : Image en microscopie électronique à balayage (en haut) et schéma en coupe (en bas) d'une cathode à doubles rangées de micropointes

L'adressage électrique des pointes se fait grâce à des fils conducteurs en niobium qui sont séparés des pointes par une couche de silicium [Lev95]. Celle-ci permet de réguler et d'homogénéiser de façon passive le courant entre le conducteur de cathode et les micropointes. En effet, le courant émis est très variable d'une pointe à l'autre. Lorsqu'une pointe émet un courant trop élevé, cela provoque une chute de tension aux bornes de la couche résistive de silicium. Par conséquent, le champ électrique au sommet de la pointe diminue, ce qui entraîne également la diminution du courant émis.

Pour accroître la densité de courant émis, les micropointes subissent en dernière étape de leur réalisation une attaque chimique visant à créer à leur surface des nanopointes dont le rayon de courbure est encore beaucoup plus faible. Cela donne aux pointes l'aspect irrégulier que l'on peut observer sur la figure 7-2.

b/Auto-focalisation

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.3 du chapitre 1, l'angle d'émission des micropointes est un paramètre fondamental car plus il est élevé, plus la surface sur laquelle se répartissent les électrons est grande et donc plus la densité de courant est faible. Dans la conception initiale des cathodes Spindt fabriquées au LETI, la grille et le conducteur de cathode étaient sous forme de couches couvrant l'essentiel de la superficie de la cathode. Le cône d'émission des électrons avait alors un demi-angle d'ouverture de l'ordre de 30° [Con95] (cf. figure 7-3a). La divergence importante du faisceau est due au fait que les électrons sont émis avec une vitesse pratiquement nulle et qu'ils sont accélérés par le champ électrique rayonnant dans toutes les directions à partir du sommet de la pointe.

Pour diminuer cet angle un nouveau type de cathodes a été mis au point. Le conducteur de cathode n'est plus un plan mais un ensemble de lignes disposées entre des rangées (simples, doubles ou triples) de pointes qui sont entourées d'une grille elle-même linéaire. Le champ électrique entre la grille et le conducteur cathodique forme alors une sorte de lentille électrostatique qui modifie les lignes de champ près des pointes et "pince" le faisceau d'électrons (cf. figure 7-3b). Le nouveau demi-angle d'émission n'est plus que de 18° environ. Ces nouvelles cathodes sont qualifiées d'auto-focalisantes.



Figure 7-3 : Lignes du champ électrique E et angle d'émission pour une cathode à rangées simples de micropointes en configuration classique (a) et auto-focalisante (b)

c/ Caractéristique I-V

En toute rigueur, la formule de Fowler-Nordheim n'est valable que pour des surfaces planes. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit correctement le courant total I émis par une pointe à condition de poser I = J.S avec S la surface émissive de la pointe. De plus, si l'on note V_{GC} la tension entre la grille et le conducteur de cathode, on obtient la formule suivante (où a et b sont des constantes) [Bap91] :

$$I \approx a \cdot S \cdot \frac{V_{GC}^2}{\Phi} \cdot e^{-b \cdot \frac{\Phi^2}{V_{GC}}} \qquad EQ 7-2$$

Pour supprimer la couche d'oxydation qui se forme dès que les pointes sont exposées à l'air, celles-ci subissent systématiquement un nettoyage chimique et un étuvage avant leur première utilisation. Il est également possible de supprimer la couche d'oxydation avant la mise en fonctionnement par illumination sous faisceau laser [Seo03] ou bombardement ionique [Sos01].

Lorsque les pointes sont utilisées pour la première fois, les molécules qui y sont adsorbées se désorbent. Il convient donc dans un premier temps d'augmenter progressivement la tension (par paliers) pour éviter de désorber massivement ces molécules. En effet, en s'ionisant sous l'impact des électrons, celles-ci formeraient un plasma susceptible d'entraîner un claquage électrique destructif entre la pointe et la grille. Les molécules qui sont adsorbées sur la grille se désorbent directement sous l'impact des électrons de fuite. De plus, sous l'action conjointe du champ électrique et de l'augmentation locale de la température par effet Joule, les molécules adsorbées sur la base de la pointe tendent à migrer vers le sommet puis se désorbent à leur tour. Ces molécules ont un travail de sortie élevé donc leur désorption permet d'augmenter le courant émis à une tension donnée [Pur97]. Ces processus sont très importants lors de la première phase de fonctionnement appelée "formage des micropointes" car il y a de nombreuses molécules adsorbées.

A la fin de cette étape de formage, les micropointes présentent leur caractéristique finale qui est décrite par l'équation EQ 7-2 (cf. figure 7-4). Les sites d'émission de chaque pointe sont des nano-protubérances constituées de quelques atomes [Py94]. L'accroissement du courant émis quand on augmente la tension entre la grille et la cathode est dû à la fois à l'activation de nouveaux sites d'émission sur des pointes qui émettaient déjà et à la création de sites sur des pointes qui n'émettaient pas encore. Après la phase de formage, les adsorptions et désorptions de molécules contaminantes à la surface de la grille vont entraîner des fluctuations aléatoires de faible amplitude de l'émission électronique [Miy03].



Figure 7-4 : Caractéristique courant – tension d'une cathode à micropointes

La densité de micropointes des cathodes étudiées est de l'ordre de quelques 10^6 cm⁻². Il est difficile de dépasser cette densité en conservant la même technologie. On ne peut donc pas espérer augmenter la densité de courant émis simplement en augmentant la densité de pointes.

d/ Destruction par claquage entre la grille et la cathode

L'étincelle due au claquage grille – cathode porte localement le matériau à des températures de quelques milliers de kelvins, ce qui entraîne sa destruction (cf. figure 7-6). Lorsque la tension augmente, les risques de claquage augmentent pour plusieurs raisons :

- La tension se rapproche du champ disruptif du vide pour la distance grille – cathode. On notera à ce propos que les pointes doivent fonctionner en ultra-vide (pression inférieure à 10^{-7} mbar) car les molécules gazeuses ionisées par le faisceau électronique peuvent amorcer un claquage entre la grille et la cathode.

- Les pointes chauffent par effet Joule et peuvent atteindre une température élevée (plusieurs centaines de kelvins [Mis93]) qui va faire croître la désorption de façon significative, voire entraîner une destruction thermique des pointes. Toutefois les effets thermoélectriques ne se limitent pas à l'effet Joule. Il y a également l'effet Nottingham qui peut soit contribuer à augmenter la température soit au contraire s'opposer à l'effet Joule. Cet effet apparaît dans les métaux lors d'une émission électronique [Not41]. Les électrons extraits doivent être remplacés par d'autres électrons dont l'énergie moyenne peut être différente. Si l'énergie moyenne des électrons remplaçants est inférieure à celle des électrons émis alors il y a refroidissement des pointes. Dans le cas contraire, il y a un échauffement qui renforce celui dû à l'effet Joule.

La technologie auto-focalisante entraîne également un échauffement important de la grille dû au courant de fuite (électrons émis par la pointe qui vont sur la grille). En effet, la largeur de grille est très diminuée, en particulier de part et d'autre des trous dans lesquels se trouvent les micropointes (cf. figure 7-5). Lorsque le courant de fuite est important, la grille peut fondre.



Figure 7-5 : Courant de fuite (I_{fuite}) et échauffement de la grille par effet Joule – L'échauffement est le plus important au niveau des trous

- L'augmentation du courant émis augmente le bombardement électronique des atomes adsorbés sur la grille. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, ceux-ci se désorbent et s'ionisent, ce qui peut amorcer un claquage.



Figure 7-6 : Destruction des micropointes par claquage grille – cathode

Si le formage initial des micropointes a été effectué correctement, le problème de la désorption est négligeable dans l'ultravide. De plus, il est possible de limiter l'échauffement des pointes et de la grille en faisant fonctionner les cathodes en régime pulsé. Dans ce cas, l'intensité crête peut être élevée mais l'intensité moyenne reste relativement faible et l'effet Joule est réduit. Le facteur limitant n'est donc généralement pas l'intensité émise mais la tension entre la grille et la cathode.

7.3. Banc de caractérisation des micropointes

7.3.1. Dispositif

Les micropointes sont testées dans un bâti permettant de les utiliser dans des conditions similaires à celles prévues pour le laser à semi-conducteurs à micropointes présenté au chapitre 1. Ce banc de caractérisation est décrit en détail dans la thèse de J. Barjon [Bar02]. Il comprend une enceinte ultravide, un sas d'introduction des échantillons et un banc d'analyse optique de la luminescence émise par l'échantillon excité par le faisceau d'électrons.

L'enceinte ultra-vide est reliée à une pompe ionique permettant d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-9} mbar. Le sas d'introduction quant à lui est relié à une pompe turbomoléculaire qui permet de descendre rapidement en pression de 1 bar à quelques 10^{-7} mbar. Les cathodes à micropointes sont montées sur un canon à aimants permanents (cf. figure 7-7) situé dans l'enceinte ultra-vide. Elles sont étuvées après leur introduction dans l'enceinte grâce à un thermocoax. Les aimants permanents permettent de "focaliser" des électrons émis sur l'échantillon (cf. paragraphe 7.3.2). Ce dernier est porté à un potentiel électrique d'environ 10 kV par rapport à la masse. Un hublot sur l'enceinte ultravide permet à la luminescence de l'échantillon d'être collectée et analysée grâce au banc optique extérieur (lentilles, monochromateur et photomultiplicateur).



Figure 7-7 : Canon à micropointes avec focalisation à aimants permanents dans une enceinte ultravide – L'échantillon est porté à la tension d'anode Va et les micropointes sont polarisées par la différence de potentiel entre la grille (Vg) et la cathode (Vc) – Le thermocoax permet un étuvage du canon et des micropointes à environ 100°C

7.3.2. Focalisation des électrons

a/ Focalisation cyclotron

Le système très simple utilisé dans ce dispositif pour focaliser les électrons repose sur le mouvement cyclotron dans un champ magnétique uniforme d'intensité B. Ce champ est créé entre deux aimants permanents en alliage NdFeB dont le diamètre (22 mm) est suffisamment grand pour pouvoir négliger les effets de bord sur des électrons émis sur l'axe central commun aux aimants et aux micropointes (cf. figure 7-7). Les électrons sont émis avec une vitesse initiale ayant une composante \vec{v}_0^{\perp} perpendiculaire à l'axe central. Ils vont donc subir une force de Lorentz $e \cdot \vec{v}_0^{\perp} \wedge \vec{B}$ (e étant la charge de l'électron) qui les ramène sur l'axe à chaque fois qu'une période cyclotron T s'écoule. Si l'on note m la masse de l'électron alors cette période est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{2p \cdot m}{e \cdot B} \qquad EQ \ 7-3$$

La période cyclotron est indépendante de la vitesse initiale. Donc tous les électrons se retrouvent ensemble sur l'axe à chaque fois qu'une période s'est écoulée. Les électrons subissent par ailleurs l'influence du champ électrique (colinéaire au champ magnétique) créé entre la cathode et l'anode. Ils sont donc accélérés dans la direction parallèle à l'axe central et recoupent cet axe en plusieurs points dont les positions dépendent du champ électrique c'està-dire à la fois de la tension d'anode et de la distance entre la cathode et l'anode. Ainsi le faisceau d'électrons ressemble à une série de fuseaux où se succèdent des ventres et des nœuds correspondant respectivement aux dimensions latérales maximales et minimales du faisceau (cf. figure 7-8).



Figure 7-8 : Succession des ventres et des nœuds du faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon par mouvement cyclotron

En réalité, le terme "focalisation" est abusif car le grandissement théorique minimum que l'on peut espérer obtenir avec ce système est de 1. Donc en partant d'une matrice de micropointes donnée on obtiendra au mieux une image électronique de même forme et de même taille sur la cavité laser. En réalité, il y a des aberrations géométriques et chromatiques qui ne permettent pas d'atteindre le grandissement théorique. La taille de l'image électronique du ruban sur l'anode a été mesurée en plaçant un écran phosphore à la place de l'échantillon et en l'observant avec une caméra CCD. Le meilleur résultat que nous ayons obtenu est une image de 70µm x 2100µm à partir d'un ruban de micropointes de 50µm x 2000µm soit une augmentation relative de la surface de 47% seulement, pour une distance cathode – cavité de 13mm. Il paraît difficile d'optimiser d'avantage la focalisation avec ce dispositif et de toute façon, le gain en densité de courant serait assez faible même si l'on atteignait la limite théorique (grandissement égal à 1).

b/*Claquage cathode – anode*

Les aimants étant fixés, il est possible d'ajuster la position des nœuds pour focaliser les électrons sur l'échantillon en faisant varier soit la haute tension de l'anode soit la distance cathode – anode. Dans les deux cas, on est limité par le champ disruptif du vide : lorsque le champ électrique est trop élevé, il peut y avoir claquage entre la cathode à micropointes et l'anode (cf. figure 7-9). Ce type de claquage peut également se produire lorsque les électrons émis par les pointes retombent sur la couche de silice isolante en surface. Dans ce cas les charges s'accumulent jusqu'à ce qu'une étincelle se produise, en général, entre la cathode et l'anode. Des tentatives de gravure de la silice pour laisser le silicium résistif en surface n'ont pas permis d'améliorer les cathodes à micropointes car un nouveau type de claquage se produit : entre la grille et le conducteur de cathode enterré.



Figure 7-9 : Destruction des micropointes par claquage cathode – anode

7.3.3. Pompage électronique de la structure laser UNI605

La cavité laser UNI605 (cf. figure 3-12) est la meilleure structure laser III-nitrures dont nous disposons actuellement. Elle a été pompée par ce dispositif mais il n'a pas été possible d'atteindre le régime d'inversion de population. Il est toutefois important de noter que cette structure n'est pas adaptée à ce type de pompage à 10 kV. En effet, la simulation de Monte-Carlo montre que la zone active est trop profondément enterrée ainsi la plupart des porteurs sont générés dans le *cladding* d'Al_{0.09}Ga_{0.91}N près de la surface. La figure 7-10 montre la simulation de Monte-Carlo à 10 kV ainsi que les spectres obtenus pour différentes tensions de polarisation de la cathode à micropointes utilisée. Celle-ci fonctionnait en régime pulsé avec une période de 50 µs et un cycle de travail (*duty-cycle*) de 1%, ce qui signifie que l'émission électronique ne se fait à chaque période que pendant un centième du temps. Un claquage grille - cathode destructif s'est produit après une dizaine de secondes de fonctionnement à une tension de polarisation de 170V pour un courant émis de 25 mA, ce qui correspond à une densité de courant crête sur l'échantillon d'environ 12.5 kW/cm². Par conséquent, pour pomper cette structure à 10 kV, il serait nécessaire de multiplier le courant émis par au moins un facteur 5 tout en diminuant la tension de polarisation pour éviter la destruction de la cathode par claquage.



Figure 7-10 : Simulation de Monte-Carlo du dépôt d'énergie sous faisceau d'électrons à
10 kV de la structure laser UNI605 – Spectres de luminescence obtenus sous pompage par
faisceau électronique émis par une cathode à micropointes (à température ambiante)

7.4. Dépôt de césium sur les micropointes

7.4.1. Objectif : abaissement du travail de sortie

a/ Introduction

Les cathodes à micropointes actuelles ne permettent pas d'obtenir des densités de courant suffisantes pour pomper des structures laser à base de III-nitrures. Il semble difficile de pousser plus loin la technologie actuelle pour permettre un fonctionnement des pointes avec des tensions de polarisation plus élevées. Par conséquent, il est nécessaire d'augmenter le courant émis à une tension donnée suffisamment basse pour limiter les risques de claquage. D'après l'équation EQ 7-2, si la tension grille – cathode est fixe, la seule façon d'augmenter le courant émis est d'abaisser le travail de sortie. Deux solutions relativement simples permettent de faire décroître le travail de sortie à la surface des micropointes en molybdène : l'adsorption de certaines molécules gazeuses ou le dépôt d'un matériau dont le travail de sortie est inférieur à celui du molybdène (environ 4.6 eV [Eas70], [Sto99]).

b/ Influence des gaz sur le travail de sortie

L'influence des gaz sur l'émission de micropointes en molybdène a fait l'objet de plusieurs études publiées dans la littérature. La présence de dioxygène à quelque pression que ce soit résulte systématiquement en une dégradation de l'émission à cause de la formation d'oxydes (MoO, MoO₂ et MoO₃) dont les travaux de sortie sont supérieurs à celui du molybdène [Rou00], [Cha98]. Le dioxyde de carbone tend aussi à accroître le travail de sortie en s'adsorbant en surface. Par contre, le dihydrogène, le monoxyde de carbone et le méthane permettent de diminuer le travail de sortie. Cette diminution est particulièrement nette dans le cas du méthane où le courant émis est multiplié par plus d'un facteur 2 [Ito93], [Cha98b]. Cet effet est probablement dû à la formation de carbures de molybdène Mo₂C et MoC en surface [Cha98a], [Cha98b]. Les travaux de sortie de ces carbures (3.8 - 3.9 eV [Cha98c]) sont effectivement plus faibles que celui du molybdène. En définitive, la diminution du travail de sortie par cette méthode reste assez faible et ne permet pas un gain en courant émis suffisant pour pomper les structures laser III-nitrures.

c/ Dépôt de métaux alcalins

Les métaux alcalins et alcalino-terreux ont un travail de sortie faible qui les rend attrayants pour l'émission par effet de champ. Lorsque le dépôt dépasse quelques monocouches, le travail de sortie tend vers celui de l'alcalin. Toutefois, lorsque le dépôt est compris entre 0.5 et 1 monocouche, un phénomène très intéressant se produit : le travail de sortie effectif est inférieur à celui de l'alcalin. En effet, un phénomène de transfert de charges entre la bande de conduction du molybdène et l'atome adsorbé (par liaison ionique) crée un dipôle qui joue le rôle de pompe à électrons [Mac92], [Auc99]. La réduction $\Delta \Phi$ du travail de sortie s'écrit alors :

$$\Delta \Phi = 4 pm N_0 q \qquad EQ 7-4$$

avec N_0 la densité des atomes de molybdène en surface, θ le nombre de monocouches du métal déposé et μ le moment dipolaire par adatome. Si l'on note q le degré d'ionisation du dipôle de surface (0 ou 1), e la charge élémentaire et a la longueur de la liaison entre l'atome de molybdène et l'atome adsorbé, alors on peut écrire μ sous la forme suivante :

m = 2qea EQ 7-5

Les alcalins généralement utilisés sont le lithium ($\Delta \Phi \approx -1 \text{ eV}$) [Auc99], [Tal95], le potassium ($\Delta \Phi \approx -2 \text{ eV}$) [Tal95] et le césium [Mac92]. Le travail de sortie minimal du molybdène recouvert de césium est de 1.54 eV alors qu'il est de 1.8 - 2.14 eV pour le césium en couche épaisse [Mac92], [Sto99]. Par rapport au molybdène, cela permet donc une diminution $\Delta \Phi \approx -3 \text{ eV}$. Les métaux alcalins sont instables chimiquement et thermiquement. Il est donc difficile de conserver une surface exempte de contamination. Les couches fines adsorbées sont sujettes à une désorption induite par les électrons émis. Dans le cas du lithium, celui-ci peut être stabilisé sous forme d'alliage avec du cuivre [Auc01].

7.4.2. Dispositif de dépôt du césium

La méthode retenue pour tenter d'améliorer la caractéristique courant – tension des micropointes fabriquées au LETI est le dépôt de césium. L'objectif est d'augmenter de façon significative le courant émis pour une tension de polarisation faible (≤ 100 V) permettant une stabilité et une durée de vie accrues.

Dans un premier temps, un dispositif de dépôt de césium est ajouté sur une ouverture préexistante du sas d'introduction des échantillons du banc de tests des micropointes. On ne cherche qu'à tester le courant émis par les micropointes et le dispositif n'est pas prévu pour étudier la luminescence d'un échantillon placé sur l'anode. Ce dispositif est représenté sur la figure 7-11. Il est constitué d'une enceinte cubique dont les six faces se prolongent par des tubes terminés par des brides CF35. La bride n° 1 permet de connecter le dispositif au banc de test et donc de faire le vide à l'intérieur grâce à la pompe turbomoléculaire du sas d'introduction des échantillons (cf. paragraphe 7.3.1). La bride n° 2 comporte quatre contacts électriques permettant la polarisation des micropointes et de l'anode. La cathode à micropointes est maintenue grâce aux pattes de connexion sur une plaque reliée à la bride par des tiges métalliques. L'anode est une simple plaque de métal également reliée à la bride par des tiges métalliques. La bride n° 3 comporte également quatre contacts électriques dont deux seulement sont utilisés pour alimenter la source de césium. Celle-ci est une barrette de césium encapsulée dans un émetteur (alkali metal dispenser) commercialisé par la société SAES Getters. Lorsqu'un courant de plusieurs ampères circule dans la barrette de césium, elle s'échauffe par effet Joule. Le césium s'évapore et peut alors se déposer sur les surfaces les plus proches. Les autres brides comportent des hublots qui permettent d'observer l'intérieur du dispositif en fonctionnement et notamment le rougeoiement de la barrette de césium lorsqu'elle est chaude.

L'avantage de ce dispositif réside dans le fait qu'il est simple de changer soit les micropointes soit la source de césium, ce qui n'aurait pas été le cas s'il avait été monté directement sur l'enceinte ultravide.



Figure 7-11 : Dispositif de dépôt de césium

7.4.3. Résultats

Le dépôt de césium se fait en deux temps. Dans un premier temps, on fait circuler un courant de 2 A dans la barrette de césium en laissant les micropointes éteintes. Cela permet de la faire dégazer c'est-à-dire de désorber les molécules gazeuses sur la barrette. On constate que la pression dans la chambre augmente d'une décade pendant plusieurs minutes puis redescend. Le dégazage est alors terminé et le césium commence à s'évaporer. En effet, contrairement aux molécules gazeuses, les atomes métalliques ne rebondissent pas sur les parois mais s'adsorbent immédiatement. Ils ne sont donc pas détectés par la jauge de pression utilisée. Dans un second temps, on met en fonctionnement les micropointes à une tension

inférieure à 100 V et on augmente le courant de la barrette de césium jusqu'à 6 - 7 A. On peut alors observer une augmentation d'abord faible puis brutale du courant émis par les micropointes.

L'intensité maximale atteinte et la durée pendant laquelle on peut la maintenir varie de façon importante d'une cathode à une autre. Le meilleur résultat obtenu est représenté sur la figure 7-12. La tension de polarisation est de 70 V. Après 14 minutes de dépôt de césium, le courant a été multiplié par un facteur 50, ce qui a permis d'obtenir 2.8 A/cm². Le courant a été maintenu à ce niveau pendant 5 minutes. Sans césium, un tel niveau de courant n'est obtenu qu'avec les meilleures cathodes, à une tension de polarisation supérieure à 150V. Le claquage se produit alors en quelques dizaines de secondes.



Figure 7-12 : Courant émis en fonction du temps de dépôt du césium pour une tension de polarisation des pointes de 70 V

La figure 7-13 représente la nouvelle caractéristique courant – tension. On constate que le gain en courant diminue légèrement quand on augmente la tension de polarisation.



Figure 7-13 : Caractéristique courant – tension avant et après dépôt de césium

Après une période très variable (de quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes), le courant diminue puis les micropointes cessent de fonctionner. L'imagerie en microscopie électronique à balayage montre que certaines pointes ont littéralement explosé (cf. figure 7-14). On peut observer des résidus de molybdène et niobium fondus autour des zones détruites.



Figure 7-14 : Image en microscopie électronique à balayage des micropointes après destruction consécutive au dépôt de césium

Cette destruction est due à une augmentation brutale de la température locale. On peut imaginer plusieurs scénarios menant à cette destruction :

Certaines pointes reçoivent plusieurs atomes de césium et s'emballent (le courant émis devient nettement plus important que celui des pointes adjacentes). Elles chauffent par effet Joule et leurs extrémités se vaporisent, formant un plasma qui favorise un claquage grille – cathode.

- Les atomes de césium ionisés par le faisceau d'électrons forment eux-mêmes un plasma favorisant le claquage grille – cathode.

- Un atome de césium s'adsorbe sur le côté d'une pointe et diminue localement de façon importante le travail de sortie. Il en résulte la formation d'un nouveau site d'émission latéral dont les électrons sont émis directement sur la grille, ce qui entraîne à nouveau un claquage.

Lorsque l'on arrête le dépôt de césium avant destruction des pointes, celui-ci se désorbe rapidement (de quelques heures à quelques jours). Les pointes émettent alors un courant moindre par rapport à celui qu'elles émettaient avant le dépôt.

7.5. Conclusion

Les micropointes, qui sont déjà intégrées dans divers dispositifs commerciaux tels que les écrans plats, restent à ce jour le type de cathode froide permettant d'atteindre la densité de courant la plus élevée. Cependant, dans l'état de l'art actuel, elles ne permettent pas de pomper des structures laser III-nitrures dont le seuil est encore élevé. Un dépôt de césium sur les micropointes a permis un gain important sur le courant émis (jusqu'à un facteur 50). Cette méthode semble donc très prometteuse à condition de réussir à uniformiser le dépôt et à le stabiliser, par exemple, grâce à une oxydation partielle contrôlée. Il sera alors nécessaire d'utiliser un dispositif de dépôt plus perfectionné que celui présenté dans ce travail.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier la faisabilité d'un laser à semi-conducteur à micropointes à base de semi-conducteurs III-nitrures. Ce dispositif devait être constitué de deux parties : la structure laser proprement dite (hétérostructure à confinement séparé comprenant un empilement de couches semi-conductrices III-nitrures) et le canon à électrons constitué d'une cathode à micropointes et d'un système de focalisation cyclotron des électrons par des aimants permanents.

L'étude des matériaux en phase hexagonale a permis de montrer que leurs propriétés optiques étaient nettement améliorées pour les échantillons épitaxiés sur substrat SiC face carbone. Cet effet a été observé de façon systématique tant sur les couches épaisses que sur les hétérostructures. L'origine de cette amélioration est encore en discussion mais elle pourrait être liée à une modification du mode de croissance notamment lors de la phase initiale qui suit la nucléation sur le substrat. De plus, l'effet surfactant de l'indium sans incorporation lors de la croissance, déjà connu pour le GaN, a été confirmé pour les alliages ternaires Al_xGa_{1-x}N et quaternaires (Al,Ga,In)N hexagonaux. En modifiant la cinétique des éléments Al et Ga en surface, l'indium permet d'obtenir un front de croissance plus lisse et plus homogène, donnant un matériau de meilleure qualité structurale.

L'un des problèmes fondamentaux des alliages nitrures ternaires hexagonaux est la présence d'un champ électrique interne qui tend à réduire le taux de recombinaisons radiatives dans les puits quantiques en séparant spatialement les électrons et les trous. Pour s'affranchir des effets du champ interne, deux alternatives aux ternaires en phase hexagonale ont été étudiées : les quaternaires hexagonaux et les ternaires cubiques. Ces matériaux présentent un potentiel intéressant pour de futures applications optoélectroniques mais ils sont encore mal connus. L'une des données de base concernant un alliage est la variation de son énergie de bande interdite en fonction de sa composition. Ce travail a permis d'étudier cette variation pour ces deux types d'alliage. Dans le cas des ternaires cubiques, on a également mis en évidence le caractère direct du *gap* pour des concentrations en aluminium inférieures à 50%. Par contre, il n'a pas été possible de déterminer la nature de ce gap pour les alliages plus

riches en aluminium. Dans le cas des quaternaires hexagonaux, cette étude a permis de confirmer l'accroissement de la localisation des porteurs quand la teneur en indium augmente.

L'étude des doubles hétérostructures et des hétérostructures à confinement séparé IIInitrures dont le guide d'onde est de l'Al_xGa_{1-x}N a montré que leur seuil d'émission stimulée reste très élevé (plusieurs MW/cm²), ce qui va de pair avec une durée de vie très courte de cette émission stimulée (de quelques minutes à quelques dizaines de minutes). Ces structures sont donc actuellement incompatibles avec un pompage par faisceau d'électrons générés par une cathode à micropointes dont le courant émis est de l'ordre de quelques A/cm². On a mis en évidence que le problème principal dans ces structures est le faible transfert des porteurs générés (que ce soit par pompage optique ou électronique) de la barrière vers les puits quantiques. Ainsi, seule une faible proportion de l'énergie injectée dans le matériau est effectivement utilisée pour le pomper, ce qui a pour conséquence directe un seuil très élevé. L'origine de ce problème est la faible diffusion des porteurs dans la barrière.

Contrairement au pompage par injection de courant où les porteurs majoritaires sont séparés spatialement dans les zones dopées n et p, dans le pompage électronique, les électrons et les trous sont générés ensemble dans toute la zone excitée. Ainsi, les deux types de porteurs doivent diffuser ensemble (diffusion ambipolaire) sur une distance suffisante pour qu'ils soient collectés dans la zone active. L'étude de cette diffusion est donc cruciale pour le pompage électronique. Pour ce faire, nous avons mis au point un outil permettant de déterminer la longueur de diffusion ambipolaire à partir de mesures de cathodoluminescence et d'un calcul de simulation. Le principal avantage de cette méthode par rapport aux techniques existantes est de pouvoir étudier la diffusion dans la direction perpendiculaire à la surface pour un échantillon comportant plusieurs couches de longueur de diffusion et de rendement radiatif différents. Toutefois, le nombre important de paramètres dans la simulation implique de formuler un certain nombre d'hypothèses physiques qui sont parfois difficiles à vérifier. Les résultats obtenus montrent une grande variation (sur trois ordres de grandeurs) de la longueur de diffusion d'une couche à une autre : de quelques nanomètres dans la barrière des SCH (Al_{0.1}Ga_{0.9}N) à quelques micromètres dans la couche épaisse enterrée du *cladding* (Al_{0.2}Ga_{0.8}N). La différence importante entre ces couches d'alliages reste encore une question ouverte.

Dans une dernière partie, nous avons également étudié le canon à électrons devant servir à pomper nos structures laser nitrures à haut seuil. On a pu constater une diminution assez faible de la densité de courant due à la focalisation du faisceau par les aimants permanents. Cette technique de focalisation des électrons en leur imprimant un mouvement cyclotron présente le double avantage de la simplicité et de la compacité. Toutefois, le courant émis reste assez faible au regard du seuil d'émission stimulée des structures nitrures. Pour augmenter ce courant, on a mis au point un dispositif de dépôt de césium visant à abaisser le travail de sortie des électrons émis par les micropointes. Les résultats obtenus sont encourageants puisqu'il a été possible d'augmenter le courant émis d'un facteur 50. On a ainsi pu maintenir une émission en mode pulsée d'environ 3A/cm² pendant plus de 5 minutes pour une tension de polarisation grille-cathode de seulement 70V. Cette faible tension de polarisation permet de réduire considérablement les risques de claquage grille-cathode. Cependant, le dépôt de césium est très instable et inhomogène. Cela se traduit par un emballement puis un échauffement de certaines pointes aboutissant à leur destruction. Cela entraîne la section des conducteurs de grille au niveau des pointes détruites et la cathode finit par ne plus fonctionner.

De manière générale, les perspectives pour le laser UV à semi-conducteur pompé par micropointes dépendent de l'amélioration de la qualité des matériaux et de l'émission des micropointes. Mais elles dépendent également de l'état d'avancement des recherches en matière de dopage et de dépôt de contacts ohmiques sur les structures laser III-nitrures pour réaliser des diodes. Dans ce dernier cas, le laser à micropointes à base de nitrures perdrait son atout principal. L'amélioration notable de la qualité des couches nitrures est étroitement liée à la qualité des substrats disponibles. Des substrats de GaN massif de grande taille et produits en série permettraient des progrès substantiels dans la croissance de ces matériaux. Par ailleurs, l'étude des ternaires cubiques et des quaternaires hexagonaux se poursuit et ces matériaux pourraient à moyen terme déboucher sur des applications optoélectroniques. De plus, une troisième alternative pour réduire les effets liés au champ interne est en cours d'étude. Il s'agit d'échantillons dont la surface est le plan (1120). Dans ce cas, la polarisation est contenue dans le plan et ne contribue pas à l'apparition d'un champ électrique perpendiculaire.

En ce qui concerne les deux verrous technologiques mis en évidence (faible diffusion dans les couches barrières de nos structures et faible émissivité des micropointes), plusieurs

perspectives sont envisageables. Premièrement, pour poursuivre l'étude du problème crucial de la diffusion ambipolaire, il serait utile de disposer d'une base de données des longueurs de diffusion standard dans les couches épaisses de nitrures. Cela faciliterait le paramétrage dans le calcul de simulation. Ces longueurs de diffusion pourraient être déterminées directement par des mesures de cathodoluminescence sur des couches épaisses avec un puits quantique unique enterré profondément. En outre, la simulation peut être améliorée pour tenir compte de divers phénomènes physiques (effet tunnel, échappement de certains porteurs du puits vers la barrière ou encore courbure des bandes due au champ électrique interne). Deuxièmement, la stabilisation du dépôt de césium sur les micropointes, par exemple grâce à une oxydation partielle, permettrait d'envisager les nombreuses applications des cathodes froides à forte émissivité qui ne se limitent pas, loin s'en faut, au laser pompé par micropointes.

Liste des publications

§ Optical Characterization of MBE Grown Zinc-Blende AlGaN

E. Martinez-Guerrero, F. Enjalbert, J. Barjon, E. Bellet-Almaric, B. Daudin, G. Ferro, D. Jalabert, Le Si Dang, H. Mariette, Y. Monteil, G. Mula *phys. stat. sol. (a) 188, 695 (2001)*

§ Characteristics of AlN growth on vicinal SiC(0001) substrates by molecular beam epitaxy

J. Brault, E. Bellet-Amalric, S. Tanaka1, F. Enjalbert, D. Le Si Dang, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouviere, G. Feuillet, B. Daudin *phys. stat. sol. (b) 240, 314 (2003)*

§ Smart CutTM SiCOI wafers for MBE GaN epitaxy

F. Letertre, J. Brault, I. Matko, F. Enjalbert, E. Bellet-Amalric, G. Feuillet, C. Richtarch, B. Faure, L. DiCioccio, R. Madar, B. Daudin, E. Monroy *phys. stat. sol. (c) 0, 2103 (2003)*

§ Visible red light emission from Eu-doped GaN quantum dots grown by plasmaassisted MBE

Y. Hori, F. Enjalbert, D. Jalabert, E. Monroy, Le Si Dang, X. Biquard, M. Tanaka1, O. Oda, B. Daudin

phys. stat. sol. (c) 0, 2695 (2003)

§ In incorporation during the growth of quaternary III-nitride compounds by plasmaassisted molecular beam epitaxy

E. Monroy, N. Gogneau, D. Jalabert, E. Bellet-Amalric, Y. Hori, F. Enjalbert, Le Si Dang, B. Daudin

Appl. Phys. Lett. 82, 2242 (2003)

§ Surfactant effect of In for AlGaN growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy

E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, J. Brault, J. Barjon, Le Si Dang

J. Appl. Phys. 93, 1550 (2003)

§ Molecular-beam epitaxial growth and characterization of quaternary III–nitride compounds

E. Monroy, N. Gogneau, F. Enjalbert, F. Fossard, D. Jalabert, E. Bellet-Amalric, Le Si Dang, B. Daudin

J. Appl. Phys. 94, 3121 (2003)

§ Growth of Quaternary AlInGaN/GaN Heterostructures by Plasma Assisted MBE

E. Monroy, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, E. Bellet-Amalric, Y. Hori, Le Si Dang, B. Daudin

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 743, L4.5 (2003)

§ In as a Surfactant for the Growh of AlGaN/GaN Heterostructures by Plasma Assisted MBE

E. Monroy, N. Gogneau, E. Bellet-Amalric, F. Enjalbert, J. Barjon, D. Jalabert, J. Brault, Le Si Dang, B. Daudin *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 743, L6.1 (2003)

§ Structural and Optical Properties of GaN Quantum Dots

B. Daudin, N. Gogneau, C. Adelmann, , E. Sarigiannidou, T. Andreev, F. Enjalbert, E. Monroy, F. Fossard, J.L. Rouvière, Y. Hori, X. Biquard, D. Jalabert, Le Si Dang, M. Tanaka, O. Oda *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 798, Y4.7 (2003)

Mai. Res. Soc. Symp. Proc. 798, 14.7 (2003)

§ Recent progress in growth and physics of GaN/AlN quantum dots

N. Gogneau, F. Enjalbert, F. Fossard, Y. Hori, C. Adelmann, J. Brault, E. Martinez-Guerrero, J. Simon, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, N. Pelekanos, J.-L. Rouvière, B. Daudin, Le Si Dang, H. Mariette, E. Monroy *phys. stat. sol.* (*c*) 1, 1445 (2004)

§ GaN quantum dots doped with Eu

Y. Hori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, F. Enjalbert, Le Si Dang, M. Tanaka, O. Oda, B. Daudin

Appl. Phys. Lett. 84, 206 (2004)

§ Growth of N-Face Polarity III-Nitride Heterostructures on C-Face 4H-SiC by Plasma-Assisted MBE

E. Monroy, E. Sarigiannidou, F. Fossard, F. Enjalbert, N. Gogneau, E. Bellet-Amalric, J. Brault, J.-L. Rouvière, Le Si Dang, S. Monnoye, H. Mank, B. Daudin *Mat. Sci. Forum 457-460, 1573 (2004)*

§ Direct Growth of High Quality GaN by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy on 4H-SiC Substrates

F. Fossard, J. Brault, N. Gogneau, E. Monroy, F. Enjalbert, Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, S. Monnoye, H. Mank, B. Daudin *Mat. Sci. Forum 457-460, 1577 (2004)*

§ Study of isolated GaN quantum dots by low temperature cathodoluminescence

J.P. Garayt, J.M. Gérard, E. Guerrero, F. Enjalbert, F.Rol, S. Founta, R. Cox, B. Gayral, H. Mariette, Le Si Dang, L. Ferlazzo

Physica E: Low-Dimensional Systems & Nano-Structures (accepted)

Bibliographie

A

[Ade99] C. Adelmann, R. Langer, E. Martinez-Guerrero, H. Mariette, G. Feuillet, B. Daudin "Indium-modified growth kinetics of cubic and hexagonal GaN in molecular beam epitaxy" *J. Appl. Phys.* 86, 4322 (2003).

[Ade01] C. Adelmann, J. Brault, E. Martinez-Guerrero, G. Mula, H. Mariette, Le Si Dang, B. Daudin "Molecular-Beam Epitaxy of GaN: A Phase Diagram" *phys. stat. sol. (a)* 188, 575 (2001)

[Ade02] H. C. Adelmann "Growth and Strain Relaxation mechanisms of Group III Nitride Heterostructures" *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (2002).*

[Adi04] V. Adivarahan, W. H. Sun, A. Chitnis, M. Shatalov, S. Wu, H. P. Maruska, M. Asif Khan "250 nm AlGaN light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.*, *85*, 2175 (2004).

[Alb93] E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht, B. Segall "Electronic structure and equilibrium properties of Ga_xAl_{1-x}N alloys" *Phys. Rev. B* 48, 17841 (1993).

[Ale03] R. Aleksiejūnas, M. Sūdžius, T. Malinauskas, J. Vaitkus, K. Jarašiūnas, S. Sakai "Determination of free carrier bipolar diffusion coefficient and surface recombination velocity of undoped GaN epilayers" *Appl. Phys. Lett.*,83, 1157 (2003).

[Ant03] N. Antoine-Vincent, F. Natali, M. Mihailovic, A. Vasson, J. Leymarie, P. Disseix, D. Byrne, F. Semond, J. Massies

"Determination of the refractive indices of AlN, GaN, and Al_xGa_{1-x}N grown on (111) Si substrates" *J. Appl. Phys. 93, 5222 (2003).*

[Auc99] O. Auciello, A. R. Krauss, D. M. Gruen, P. Shah, T. Corrigan, M. E. Kordesch, R. P. H. Chang, T. L. Barr
"Demonstration of Li-based alloy coatings as low-voltage stable electron-emission surfaces for field-emission devices"
J. Appl. Phys. 85, 8405 (1999).

[Auc01] O. Auciello, J. C. Tucek, A. R. Krauss, D. M. Gruen, N. Moldovan, D. C. Mancini "Review of synthesis of low-work function Cu–Li alloy coatings and characterization of the field emission properties for application to field emission devices" *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 877 (2001).

[Aum99] M. E. Aumer, S. F. LeBoeuf, F. G. McIntosh, S. M. Bedair "High optical quality AlInGaN by metalorganic chemical vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.*, *75*, *3315 (1999)*.

B

[**Ban98**] Z. Z. Bandić, P. M. Bridger, E. C. Piquette, T. C. McGill "Minority carrier diffusion length and lifetime in GaN" *Appl. Phys. Lett.*, *72*, *3166 (1998)*.
[**Ban98a**] Z. Z. Bandić, P. M. Bridger, E. C. Piquette, T. C. McGill "Electron diffusion length and lifetime in p-type GaN" *Appl. Phys. Lett.*, *73*, *3276* (1998).

[**Ban00**] Z. Z. Bandić, P. M. Bridger, E. C. Piquette, T. C. McGill "The values of minority carrier diffusion lengths and lifetimes in GaN and their implications for bipolar devices" *Solid-State Electron.* 44, 221 (2000).

[**Bap91**] R. Baptist "Ecrans fluorescents à micropointes" *L'onde électronique, 71, 36 (1991).*

[Bar02] J. Barjon "Etude d'un laser UV compact à semiconducteurs (Al,Ga)N pompé par micropointes" *Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2002).*

[**Bar03**] J. Barjon, J. Brault, B. Daudin, D. Jalabert, B. Sieber "Cathodoluminescence study of carrier diffusion in AlGaN" *J. Appl. Phys.* 94, 2755 (2003).

[**Bea01**] B. Beaumont, P. Vennéguès, P. Gibart "Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN" *phys. stat. sol. (b) 227, 1 (2001)*

[**Ber99**] M. J. Bergmann, Ü. Özgür, H. C. Casey Jr., J. F. Muth, Y. C. Chang, R. M. Kolbas, R. A. Rao, C. B. Eom, M. Schurman "Linear optical properties of a heavily Mg-doped Al_{0.09}Ga_{0.91}N epitaxial layer" *Appl. Phys. Lett.* 74, 3188 (1999).

[Bir58] J. L. Birman "Electronic Energy Bands in ZnS : Potential in Zincblende and Wurtzite" *Phys. Rev. 109*, 810 (1958).

[Bla01] T. V. Blank, Y. A. Goldberg, E. V. Kalinina, O. V. Konstantinov, A. E. Nikolaev, A. V. Fomin, and A. E. Cherenkov "Mechanism of the Current Flow in Pd–(Heavily Doped p-Al_xGa_{1-x}N) Ohmic Contact"

Semiconductors 35, 529 (2001).

[**Bog94**] O. V. Bogdankevich "Electron-beam-pumped semiconductor lasers" *Quantum Electron.*, 24, 1031 (1994).

[**Bra02**] J. Brault "Développement des substrats SiC pour l'épitaxie et les applications des nitrurez d'éléments III" *Rapport de stage post-doctoral, CEA Grenoble/DRFMC/SP2M/NPSC (2002).*

С

[Cam97] J. Campo, M. Julier, D. Coquillat, J. P. Lascaray, D. Scalbert, O. Briot "Zeeman splittings of excitonic transitions at the Γ point in wurtzite GaN: A magnetoreflectance investigation" *Phys. Rev. B 56, R7108 (1997).*

[Cha96] F. Charbonnier "Developing and using the field emitter as a high intensity electron source" *Appl. Surf. Sci.* 94-95, 26 (1996).

[Cha98] B. R. Chalamala, R. M. Wallace, B. E. Gnade "Effect of O₂ on the electron emission characteristics of active molybdenum field emission cathode arrays" *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 2859 (1998). [**Cha98a**] B. R. Chalamala, R. M. Wallace, B. E. Gnade "Surface conditioning of active molybdenum field emission cathode arrays with H₂ and helium" *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 2855 (1998).

[Cha98b] B. R. Chalamala, R. M. Wallace, B. E. Gnade "Effect of CH₄ on the electron emission characteristics of active molybdenum field emitter arrays" *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 3073 (1998).

[Cha98c] B. R. Chalamala, R. M. Wallace, B. E. Gnade "Poisoning of Spindt-type molybdenum field emitter arrays by CO₂" *J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2866 (1998).*

[Cha99] L.-L. Chao, G. S. Cargill III, E. Snoeks, T. Marshall, J. Petruzzello, M. Pashley "Diffusion lengths of excited carriers in Cd_xZn_{1-x}Se quantum wells" *Appl. Phys. Lett.*, *74*, *741* (1999).

[Cha00] F. M. Charbonnier, W. A. Mackie, R. L. Hartman, T. Xie "Robust high current field emitter tips and arrays for vacuum microelectronics devices" *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 1064 (2000).

[Cha01] L. Chang, S. K. Lai, F. R. Chen, J. J. Kai "Observations of Al segregation around dislocations in AlGaN" *Appl. Phys. Lett.*, 79, 928 (2001).

[Che96] L. Chernyak, A. Osinsky, H. Temkin, J. W. Yang, Q. Chen, M. Asif Khan "Electron beam induced current measurements of minority carrier diffusion length in gallium nitride" *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2531 (1996).

[Che00] L. Chernyak, A. Osinsky, V. Fuflyigin, E. F. Schubert "Electron beam-induced increase of electron diffusion length in p-type GaN and AlGaN/GaN superlattices" *Appl. Phys. Lett.*, 77, 875 (2000).

[Che00a] L. Chernyak, A. Osinsky, G. Nootz, A. Schulte, J. Jasinski, M. Benamara, Z. Liliental-Weber, D. C. Look, R. J. Molnar "Electron beam and optical depth profiling of quasibulk GaN" *Appl. Phys. Lett.*, *77*, 2695 (2000).

[Che01] D. Cherns, S. J. Henley, F. A. Ponce "Edge and screw dislocations as nonradiative centers in InGaN/GaN quantum well luminescence" *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2691 (2001).

[Che01a] L. Chernyak, A. Osinsky, A. Schulte "Minority carrier transport in GaN and related materials" *Solid-State Electron.* 45, 1687 (2001).

[Che02] C. H. Chen, L. Y. Huang, Y. F. Chen, H. X. Jiang, J. Y. Lin "Mechanism of enhanced luminescence in In _xAl _yGa_{1-x-y}N quaternary alloys" *Appl. Phys. Lett.*, *80*, *1397* (2002).

[Cho00] Y. H. Cho, G. H. Gainer, J. B. Lam, J. J. Song, W. Yang, W. Jhe "Dynamics of anomalous optical transitions in $Al_xGa_{1-x}N$ alloys" *Phys. Rev. B* 61, 7203 (2000).

[Col01] G. Coli, K. K. Bajaj, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang "Linewidths of excitonic luminescence transitions in AlGaN alloys" *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1829 (2001).

[Col02] G. Coli, K. K. Bajaj, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang "Excitonic luminescence linewidths in AlGaN alloys with high aluminum concentrations" *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2907 (2002). [Con95] C. Constancias, D. Hervé, R. Accomo, E. Molva "Investigation of an electron-beam microgun using a microtips array" *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 611 (1995).

[**Cre00**] A. Cremades, M. Albrecht, J. Krinke, R. Dimitrov, M. Stutzmann, H. P. Strunk "Effects of phase separation and decomposition on the minority carrier diffusion length in A_xGa_{1-x}N films" *J. Appl. Phys.* 87, 2357 (2000).

D

[**Dau78**] T. Daud, K. M. Koliwad, F. G. Allen "Effect of grain boundaries in silicon on minority-carrier diffusion length and solar-cell efficiency" *Appl. Phys. Lett.*, *33*, 1009 (1978).

[Dau98] B. Daudin, G. Feuillet, J. Hübner, Y. Samson, F. Widmann, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, E. Bustarret, G. Bentoumi, A. Deneuville "How to grow cubic GaN with low hexagonal phase content on (001) SiC by molecular beam epitaxy" *J. Appl. Phys.* 84, 2295 (1998).

[**Dre81**] J. Dresner, D. J. Szostak, B. Goldstein "Diffusion length of holes in a-Si:H by the surface photovoltage method" *Appl. Phys. Lett.*, *38*, *998* (1981).

[**Dug81**] G. Duggan, G. B. Scott, C. T. Foxon, J. J. Harris "Photoluminescence technique for the determination of minority-carrier diffusion length GaAs grown by molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, *38*, *246* (1981).

Е

[Eas70] D. E. Eastman "Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals" *Phys. Rev. B 2, 1 (1970).*

[Ett73] M. Ettenberg, H. Kressel, S. L. Gilbert "Minority carrier diffusion length and recombination lifetime in GaAs:Ge prepared by liquid-phase epitaxy" *J. Appl. Phys.*44, 827 (1973).

[Evo99] S. Evoy, H. G. Craighead, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars "Scanning tunneling microscope-induced luminescence of GaN at threading dislocations" *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 29 (1999).

F

[**Fan96**] W. J. Fan, M. F. Li, T. C. Chong, J. B. Xia "Electronic properties of zinc-blende GaN, AlN, and their alloys Ga_{1-x}Al_xN" *J. Appl. Phys.*79, 188 (1996).

[Fau84] B. Faughnan, A. Moore, R. Crandall "Relationship between collection length and diffusion length in amorphous silicon" *Appl. Phys. Lett.*, 44, 613 (1984).

[Fio99] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo, P. Lugli "Effects of macroscopic polarization in III-V nitride multiple quantum wells" *Phys. Rev. B* 60, 8849 (1999).

[For93] J. S. Foresi, T. D. Moustakas "Metal contacts to gallium nitride" *Appl. Phys. Lett.* 62, 2859 (1993). [Fow28] R. H. Fowler, L. W. Nordheim *Proc. R. Soc. London A1119, 173 (1928).*

G

[Gal88] M. Gallant, A. Zemel "Long minority hole diffusion length and evidence for bulk radiative recombination limited lifetime in InP/GaAs/InP double heterostructures" *Appl. Phys. Lett.*, *52*,*1686* (1988).

[Gau82] J. Gautron, P. Lemasson "Photoelectrochemical determination of minority carrier diffusion length in II-VI compounds" *J. Cryst. Growth 59, 332 (1982).*

[Gon01] J. C. Gonzalez, K. L. Bunker, P. E. Russell "Minority-carrier diffusion length in a GaN-based light-emitting diode" *Appl. Phys. Lett.*, *79*, *1567* (2001).

[Gra99] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmasso, M. Leroux, M. Laügt, J. Massies "Built-in electric-field effects in wurtzite AlGaN/GaN quantum wells" *J. Appl. Phys. 86, 3714 (1999).*

[Gua00] Z. P. Guan, A. L. Cai, J. S. Cabalu, H. L. Porter, S. Huang "Molecular beam epitaxy growth of GaN on C-terminated 6H–SiC (0001) surface" *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2491 (2000).

[Gue02] E. M. Guerrero "Elaboration en Epitaxie par Jets Moléculaires des Nitrures d'éléments III en Phase Cubique" *Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).*

H

[Hac71] W. H. Hackett Jr. "Direct measurement of very short minority carrier diffusion lengths in semiconductors" *J. Appl. Phys.* 42, 3249 (1971).

[Hak93] R. Hakimzadeh, S. G. Bailey "Minority carrier diffusion 'length and edge surface-recombination velocity in InP" *J. Appl. Phys.* 74, 1118 (1993).

[Hal62] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, R. O. Carlson "Coherent light emission from GaAs junctions" *Phys. Rev. Lett.*, *9*, *366* (*1962*).

[Han02] M. Hansen, J. Piprek, P. M. Pattison, J. S. Speck, S. Nakamura, S. P. DenBaars "Higher efficiency InGaN laser diodes with an improved quantum well capping configuration" *Appl. Phys. Lett.*, *81*, 4275 (2002).

[Han02a] J. Han, A. V. Nurmikko "Advances in AlGaInN Blue and Ultraviolet Light Emitters" *IEEE J. Selec. Topics Quantum Electron.*, 8, 289 (2002)

[Hat03] M. Hatcher "Sandia UV LEDs emit record power" http://optics.org/articles/news/9/11/14/1

[Hep01] S. Heppel, A. Hangleiter, S. Bader, G. Brüderl, A. Weimar, V. Kümmler, A. Lell, V. Härle, J. Off, B. Kuhn, F. Scholz "Systematics of Optical Gain in GaInN/GaN Laser Structures" *phys. stat. sol. (a)* 188, 59 (2001) [Her95] D. Hervé

"Etude et réalisation d'un laser à semiconducteur compact de type à pompage électronique (par micropointes) émettant dans le visible (bleu)" *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (1995).*

[Her95a] D. Hervé, R. Accomo, E. Molva, L. Vanzetti, J. J. Paggel, L. Sorba, A. Franciosi "Microgun-pumped blue lasers" *Appl. Phys. Lett.*, *67*, 2144 (1995).

[Hir04] H. Hirayama, Y. Aoyagi "Quaternary InAlGaN-based deep-UV LED with high-Al-content p-type AlGaN" *Proc. of SPIE*, *5359*, *422* (2004).

[Hua02] D. Huang, M. A. Reshchikov, F. Yun, T. King, A. A. Baski, H. Morkoc "Defect reduction with quantum dots in GaN grown on sapphire substrates by molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, *80*, *216* (2002).

I

[**Iid04**] K. Iida, T. Kawashima, A. Miyazaki, H. Kasugai, S. Mishima, A. Honshio, Y. Miyake, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki "350.9nm UV Laser Diode Grown on Low-Dislocation-Density AlGaN" *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, L499 (2004).

[IIi01] E. Iliopoulos, K. F. Ludwig Jr., T. D. Moustakas, S. N. G. Chu "Chemical ordering in AlGaN alloys grown by molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, *78*, *463* (2001).

[Im98] J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, A. Hangleiter "Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells" *Phys. Rev. B 57, R9435 (1998).*

[Iva02] V. Y. Ivanov, M. Godlewski, H. Teisseyre, P. Perlin, R. Czernecki, P. Prystawko, M. Leszczynski, I. Grzegory, T. Suski, S. Porowski "Ultralow threshold powers for optical pumping of homoepitaxial InGaN/GaN/AlGaN lasers" *Appl. Phys. Lett.*, *81*, 3735 (2002).

[Ito93] S. Itoh, T. Niiyama, M. Yokoyama "Influences of gases on the field emission" *J. Vac. Sci. Technol. B* 11, 647 (1993).

J

[**Jai00**] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten "III–nitrides: Growth, characterization, and properties" *J. Appl. Phys.* 87, 965 (2000).

[Jia02] H.X. Jiang, J.Y. Lin "AlGaN and InAlGaN alloys – Epitaxial growth, optical and electrical properties, and applications" *Opto-electron. Rev. 10, 271(2002).*

[**Jun02**] B. H. Jun, H. Hirayama, Y. Aoyagi "Effect of Thermal Annealing on the Pd/Au Contact to P-Type Al_{0.15}Ga_{0.85}N" *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 581 (2002).

K

[Kar94] H. Kariyazono, T. Ido "Diffusion length of holes in n-ZnSe measured by Schottky Barrier photovoltage method" *Jpn. J. Appl. Phys.33, 1835 (1994).*

[Kim00] H. S. Kim, R. A. Mair, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang "Time-resolved photoluminescence studies of Al_xGa_{1-x}N alloys" *Appl. Phys. Lett. 76*, *1252* (2000).

[Kim00a] H. S. Kim, R. A. Mair, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang "Time-resolved photoluminescence studies of Al_xGa_{1-x}N alloys" *Appl. Phys. Lett.* 76, 1252 (2000).

[Kim04] H. K. Kim, T. Y. Seong, I. Adesida, C. W. Tang, K. M. Lau "Low-resistance Pt/Pd/Au ohmic contacts to p-type AlGaN" *Appl. Phys. Lett.* 84, 1710 (2004).

[Kip02] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, Yu. Kudryavtsev, R. Asomoza, S. Nikishin, H. Temkin "Mg and O codoping in p-type GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ (0<x<0.08)" *Appl. Phys. Lett.* 80, 2910 (2002).

[**Kip03**] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, K. Zhu, B. Borisov, M. Holtz, S. Nikishin, H. Temkin "AlN/AlGaInN superlattice light-emitting diodes at 280 nm" *J. Appl. Phys.* 93,1363 (2003).

[Kle66] C. A. Klein "Further remarks on electron beam pumping of laser materials" *Appl. Optics 5, 1922 (1966).*

[Kle66a] C. A. Klein "The excitation mechanism in electron-beam pumped lasers" in "Physics of Quantum Electronics", P. L. Kelly, B. Lax, P. E. Tannenwald, Eds Mc Graw-Hill Book Company, New York (1966).

[Kor01] R. Y. Korotkov, J. M. Gregie, B. W. Wessels "Electrical properties of p-type GaN:Mg codoped with oxygen" *Appl. Phys. Lett.* 78, 222 (2001).

[Koz99] P. Kozodoy, M. Hansen, S. P. DenBaars, U. K. Mishra "Enhanced Mg doping efficiency in Al_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN superlattices" *Appl. Phys. Lett.* 74, 3681 (1999).

[Kur00] S. R. Kurtz, A. A. Allerman, C. H. Seager, R. M. Sieg, and E. D. Jones "Minority carrier diffusion, defects, and localization in InGaAsN, with 2% nitrogen" *Appl. Phys. Lett.*, *77*, *400* (2000).

L

[Lee01] C. D. Lee, Ashutosh Sagar, R. M. Feenstra, C. K. Inoki, T. S. Kuan, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba "Role of Ga flux in dislocation reduction in GaN films grown on SiC(0001)" *Appl. Phys. Lett.* 79, 3428 (2001).

[Ler98] M. Leroux, N. Grandjean, M. Lau["]gt, and J. Massies, B. Gil and P. Lefebvre, P. Bigenwald "Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells" *Phys. Rev. B 58, R13371 (1998).*

[Ler99] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, P. Gibart "Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN" *J. Appl. Phys.* 86, 3721 (1999).

[Lev95] J. D. Levine, R. Meyer, R. Baptist, T. E. Felter, A. A. Talin
"Field emission from microtip test arrays using resistor stabilization"
J. Vac. Sci. Technol. B 13, 474 (1995).
[Lev99] T. M. Levin, G. H. Jessen, F. A. Ponce and L. J. Brillson
"Depth-resolved electron-excited nanoscale-luminescence spectroscopy studies of defects near GaN/InGaN/GaN quantum wells"
J. Vac. Sci. Technol. B 17, 2545 (1999).

[Li01] J. Li, K. B. Nam, K. H. Kim, J. Y. Lin, H. X. Jiang "Growth and optical properties of In _xAl _yGa_{1-x-y}N quaternary alloys" *Appl. Phys. Lett.* 78, 61 (2001).

[Li02] J. Li, T. N. Oder, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang "Optical and electrical properties of Mg-doped p-type Al_xGa_{1-x}N" *Appl. Phys. Lett.* 80, 1210 (2002).

[Liu98] Q. Z. Liu, S. S. Lau "A review of the metal-GaN contact technology" *Solid-State Electron.* 42, 677 (1998).

[Log97] F. P. Logue, D. T. Fewer, S. J. Hewlett, J. F. Heffernan, C. Jordan, P. Rees, J. F. Donegan, E. M. McCabe, and J. Hegarty, S. Taniguchi, T. Hino, K. Nakano, A. Ishibashi
"Optical measurement of the ambipolar diffusion length in a ZnCdSe–ZnSe single quantum well" *J. Appl. Phys.* 81, 536 (1997).

\mathbf{M}

[Mac92] J. M. Macaulay, I. Brodie, C. A. Spindt, C. E. Holland "Cesiated thin-film field-emission microcathode arrays" *Appl. Phys. Lett.*, *61*, *997* (1992).

[Mai60] T. H. Maiman "Optical and microwave-optical experiments in ruby" *Phys. Rev. Lett.*, 4, 564 (1960).

[Mal02] V. Malyarchuk, J. W. Tomm, V. Talalaev, Ch. Lienau, F. Rinner, M. Baeumler "Nanoscopic measurements of surface recombination velocity and diffusion length in a semiconductor quantum well" *Appl. Phys. Lett.*, *81*, *346* (2002).

[Mar99] E. Martinez-Guerrero, F. Chabuel, D. Jalabert, B. Daudin, G. Feuillet, H. Mariette, P. Aboughé-Nzé, Y. Monteil

"Growth Control of Cubic GaN and GaAlN (GaInN) Alloys by RHEED Oscillations" phys. stat. sol. (a) 176, 497 (1999).

[Mar02] E. Martinez-Guerrero

"Elaboration en Epitaxie par Jets Moléculaires des Nitrures d'éléments III en Phase Cubique" *Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).*

[Mas03] S. Masui, Y. Matsuyama, T. Yanamoto, T. Kozaki, S. Nagahama, T. Mukai "365nm Ultraviolet Laser Diodes Composed of Quaternary AlInGaN Alloy" *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L1318 (2003).

[Mat01] H. Mathieu

"Physique des semiconducteurs et des composants électroniques" 5^{eme} édition, Dunod (2001).

[Mat03] A. Matoussi, T. Boufaden, S. Guermazi, B. Eljani, Y. Mlik, A. Toureille "Minority carrier diffusion lengths and optical self-absorption coefficient in undoped GaN" *phys. stat. sol. (b) 240, 160 (2003)* [Meo99] T. Meoded, R. Shikler, N. Fried, Y. Rosenwaks "Direct measurement of minority carriers diffusion length using Kelvin probe force microscopy" *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2435 (1999).

[Mis93] N. M. Miskovsky, S. H. Park, J. He, P. H. Cutler
"Energy exchange processes in field emission from atomically sharp metallic emitters" *J. Vac. Sci. Technol. B* 11, 366 (1993).
[Miy03] N. Miyamoto, H. Adachi, H. Nakane, K. Yamane
"Emission stability of a field emitter array observed by an emission microscope" *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 436 (2003).

[**Mol93**] E. Molva, R. Accomo, E. Molva, G. Labrunie, J. Cibert, C. Bodin, Le Si Dang, G. Feuillet "Microgun-pumped semiconductor laser" *Appl. Phys. Lett.*, *62*, *796 (1993)*.

[Mon03] E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, J. Brault, J. Barjon, Le Si Dang "Surfactant effect of In for AlGaN growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy" *J. Appl. Phys.93, 1550 (2003).*

[Mon03a] E. Monroy, N. Gogneau, D. Jalabert, E. Bellet-Amalric, Y. Hori, F. Enjalbert, Le Si Dang, B. Daudin "In incorporation during the growth of quaternary III-nitride compounds by plasma-assisted molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, *82*, *2242* (2003).

[Mon03b] E. Monroy, N. Gogneau, F. Enjalbert, F. Fossard, D. Jalabert, E. Bellet-Amalric, Le Si Dang, B. Daudin "Molecular-beam epitaxial growth and characterization of quaternary III–nitride compounds" *J. Appl. Phys.*94, 3121 (2003).

[Moo83] A. R. Moore

"Theory and experiment on the surface-photovoltage diffusion length-measurement as applied to amorphous silicon" *J. Appl. Phys.*54, 222 (1983).

[Moo87] A. R. Moore, H. S. Lin

"The determination of diffusion length and surface barrier width from surface photovoltage measurements in CdSe and amorphous Si films" *J. Appl. Phys.*61, 5366 (1987).

[Mor94] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns "Large-band-gap SIC, Ill-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies" *J. Appl. Phys.*76, 1363 (1994).

[Mut97] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey Jr., B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars

"Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements" *Appl. Phys. Lett.* 71, 2572 (1997).

Ν

[Nag00] S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho, T. Mukai

"High-Power and Long-Lifetime InGaN Multi-Quantum-Well Laser diodes grown on Low-Dislocation-Density GaN Substrates"

Jpn. J. Appl. Phys. 39, L647 (2000).

[Nag01] S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, T. Mukai "Ultraviolet GaN single quantum well laser diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L785 (2001).

[Nak96] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto "InGaN-Based Multi-Quantum-Well Structure Laser Diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L74 (1996).

[Nak98] A. Nakadaira, H. Tanaka "Metalorganic Vapor-Phase Epitaxial Growth and Characterization of Cubic Al_xGa_{1-x}N Alloy" *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 1449 (1998).

[Nak99] S. Nakamura "InGaN-based violet laser diodes" Semicond. Sci. Technol. 14, R27 (1999).

[Nak03] M. L. Nakarmi, K. H. Kim, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang "Enhanced p-type conduction in GaN and AlGaN by Mg-δ-doping" *Appl. Phys. Lett.* 82, 3041 (2003).

[Nam04] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, H. Jiang "Time-resolved photoluminescence studies of Si- and Mg-doped AlN epilayers" *Proc. of SPIE*, *5352*, *188* (2004).

[Nic00] J. P. Nicholson "Fresnel corrections to measurements of ambipolar diffusion length" *J. Appl. Phys.*88, 4693 (2000).

[Nog02] E. Nogales, I. Joachimsthaler, R. Heiderhoff, J. Piqueras, L. J. Balk "Near-field cathodoluminescence studies on n-doped gallium nitride films" *J. Appl. Phys.*92, 976 (2002).

[Not41] W.B. Nottingham "Remarks on Energy Losses Attending Thermoionic Emission of Electrons from Metals" *Phys. Rev.* 59, 906 (1941).

0

[OCDE] Organisation de Coopération et Développement Economique / Nuclear Energy Agency Data Bank Le Seine St Germain, 12 bd. des Iles, 92130, Issy-les-Moulinaux, France.

[Oka01] K. Okamoto, A. Kaneta, K. Inoue, Y. Kawakami, M. Terazima, G. Shinomiya, T. Mukai, S. Fujita "Carrier Dynamics in InGaN/GaN SQW Structure Probed by the Transient Grating Method with Subpicosecond Pulsed Laser" *phys.stat.sol.*(*b*) 228, 81 (2001)

[Ost97] H. C. Ostendorf, A. L. Endrös "Simultaneous mapping of bulk and surface recombination in silicon" *Appl. Phys. Lett.*, *71*, 3275 (1997).

[**Oth98**] A. Othonos "Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors" *J. Appl. Phys.*83, 1789 (1998).

Р

[Pai02] R. de Paiva , J.L.A. Alves, R.A. Nogueira, C. de Oliveira, H.W.L. Alves, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite "Theoretical study of the Al_xGa_{1-x}N alloys" *Mater. Sci. Eng.*, *B93*, *2* (2002).

[**Par83**] L. D. Partain, P. S. McLeod, J. A. Duisman, T. M. Peterson, D. E. Sawyer, C. S. Dean "Degradation of a Cu_x/CdS solar cell in hot, moist air and recovery in hydrogen and air" *J. Appl. Phys.54, 6708 (1983).*

[Par85] L. D. Partain, M. J. Cohen, J. A. Cape, L. M. Fraas, P. S. McLeod, C. S. Dean, R.A. Ransom "Measurement of a long diffusion length in a GaAs film improved by metalorganic-chemical-vapor-deposition source purifications" *J. Appl. Phys.58, 3784 (1985).*[Par00] S. H. Park, S. L. Chuang "Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects" *J. Appl. Phys.87, 353 (2000).*

[Pas99] R. Pässler "Parameter Sets Due to Fittings of the Temperature Dependencies of Fundamental Bandgaps in Semiconductors" *phys. stat. sol. (b) 216, 975 (1999)*

[Paz83] O. Paz, J. M. Borrego "Determination of diffusion length of electron beam induced minority carriers in polycrystalline GaAs" *Appl. Phys. Lett.*, 42, 958 (1983).

[Pea87] R. Peat, L. M. Peter "Determination of the electron diffusion length in p-GaP by intensity modulated photocurrent measurements with an electrolyte contact" *Appl. Phys. Lett.*, *51*, *328* (1987).

[Plo98] K. H. Ploog, O. Brandt "Doping of group III nitrides" J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1609 (1998).

[**Por98**] S. Porowski "Bulk and homoepitaxial GaN-growth and characterisation" *J. Cryst. Growth 189-190, 153 (1998).*

[Pta01] A. J. Ptak, T. H. Myers, L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. E. Northrup "Magnesium incorporation in GaN grown by molecular-beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.* 78, 285 (2001).

[Pug99] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, R. A. Abram "Electronic structure calculations on nitride semiconductors" *Semicond. Sci. Technol. 14, 23 (1999).*

[Pug99a] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, R. A. Abram "Band-gap and k.p. parameters for GaAlN and GaInN alloys" *J. Appl. Phys.*86, 3768 (1999).

[**Pur97**] S. T. Purcell, Vu Thien Binh, R. Baptist "Nanoprotrusion model for field emission from integrated microtips" *J. Vac. Sci. Technol. B* 15, 1666 (1997).

[**Py94**] C. Py, R. Baptist "Stability of the emission of a microtip" *J. Vac. Sci. Technol. B* 12, 685 (1994).

R

[Rao00] A. M. Rao, D. Jacques, R. C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, S. Jin *"In situ*-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics" *Appl. Phys. Lett.* 76, 3813, (2000) [Rom86] A. Romanowski, D. B. Wittry

"Measurement of carrier lifetime, effective recombination velocity, and diffusion length near the grain boundary using the time-dependent electron-beam-induced current" *J. Appl. Phys.60, 2910 (1986).*

[Rom02] M. J. Romero, T. A. Gessert, M. M. Al-Jassim
"Carrier diffusion and radiative recombination in CdTe thin films" *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3161 (2002).
[Ros97] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson
"Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.*, 70, 420, (1997)

[**Ros99**] S. J. Rosner, G. Girolami, H. Marchand, P. T. Fini, J. P. Ibbetson, L. Zhao, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck "Cathodoluminescence mapping of epitaxial lateral overgrowth in gallium nitride" *Appl. Phys. Lett.* 74, 2035, (1999)

[**Rou00**] A. A. Rouse, J. B. Bernhard, E. D. Sosa, D. E. Golden "Field emission from molybdenum carbide" *Appl. Phys. Lett.* 76, 2583, (2000)

S

[Sar88] M. Saritas, H. D. McKell "Comparison of minority-carrier diffusion length in silicon by the photoconductive decay and surface photovoltage methods" *J. Appl. Phys.*63, 4561 (1988).

[Sch02] P. R. Schwoebel, C. A. Spindt, C. E. Holland "High current processing of microfabricated field emitters for enhanced emission uniformity and high-currentdensity operation" *Vac. Electron. Conf., 2002 IVEC, third IEEE, 2, 65 (2002)*

[Seo03] D. S. Seo, C. O. Kim, J. P. Hong, J. S. Shin, B. K. Song, S. N. Cha, J. W. Chung, J. M. Kim, H. S. Baik "Laser-induced surface cleaning of molybdenum field emitter arrays for enhanced electron emission" *Appl. Phys. Lett.* 82, 3299 (2003).

[Sha73] K.L. Shaklee, R. E. Nahory, R. F. Leheny "Optical gain in semiconductors" *J. Lumin.* 7, 284 (1973)

[Sha86] S. K. Sharma, S. N. Singh, B. C. Chakravarty, B. K. Das "Determination of minority-carrier diffusion length in a p-silicon wafer by photocurrent generation method" *J. Appl. Phys.*60, 3550 (1986).

[Sha03] M. Shatalov, A. Chitnis, V. Mandavilli, R. Pachipulusu, J. P. Zhang, V. Adivarahan, S. Wu, G. Simin, M. Asif Khan, G. Tamulaitis, A. Sereika, I. Yilmaz, M. S. Shur, R. Gaska "Time-resolved electroluminescence of AlGaN-based light-emitting diodes with emission at 285 nm" *Appl. Phys. Lett.* 82, 167(2003).

[She02] J. K. Sheu, G. C. Chi "The doping process and dopant characteristics of GaN" J. Phys.: Condens. Matter 14, R657 (2002).

[Sim01] J. Simon "Etude des propriétés optiques de nanostructures quantiques à base de nitrures d'éléments III" *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (2001).* [Sim04] B. S. Simpkins, E. T. Yu, U. Chowdhury, M. M. Wong, T. G. Zhu, D. W. Yoo, R. D. Dupuis "Local conductivity and surface photovoltage variations due to magnesium segregation in p-type GaN" *J. Appl. Phys.* 95, 6225 (2004).

[Sin93] J. Singh "Physics of semiconductors and their heterostructures" *McGraw-Hill, Inc. (1993)*

[Sno98] E. Snoeks, T. Marshall, J. Petruzzello, M. D. Pashley, L.-L. Chao, G. S. Cargill III "Diffusion lengths of carriers in n- and p-type ZnMgSSe cladding layers of green laser diodes" *J. Appl. Phys.*84, 3611 (1998).

[Sos01] E. D. Sosa, P. Abbott, D.E. Golden "Dynamic stability of field emission from molybdenum microtips exposed to oxygen" *Appl. Phys. Lett.* 78, 3899 (2001).

[**Spi76**] C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, E. R. Westerberg "Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones" *J. Appl. Phys.*47, 5248 (1976).

[**Sta99**] C. Stampfl, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle "Doping of Al_xGa_{1-x}N alloys" *Mater. Sci. Eng.*, *B59*, *253 (1999)*.

[Sto99] H. Stöker, F. Jundt, G. Guillaume "Toute la physique" (traduit de l'allemand "Taschenbuch der Physik"), 3^{ème} édition Dunod, Paris (1999)

[**Str97**] T. A. Strand, B. J. Thibeault, L. A. Coldren "Reduced lateral carrier diffusion for improved miniature semiconductor lasers" *J. Appl. Phys.*81, 3377 (1997).

[Sug98] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, S. Sakai

"Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaN" *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L398 (1998).

[Suz00] T. Suzuki, H. Yaguchi, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida "Optical Constants of Cubic GaN, AlN, and AlGaN Alloys" *Jpn. J. Appl. Phys.39, L497 (2000).*

Т

[**Tak04**] T. Takano, Y. Narita, A. Horiuchi, H. Kawanishi "Room-temperature deep-ultraviolet lasing at 241.5 nm of AlGaN multiple-quantum-well laser" *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3567 (2004).

[Tal95] A. A. Talin, T. E. Felter, D. J. Devine "Effects of potassium and lithium metal deposition on the emission characteristics of Spindt-type thin-film field emission microcathode arrays" *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 448 (1995).

[Tal02] D. N. Talwar "Phonon excitations and thermodynamic properties of cubic III nitrides" *Appl. Phys. Lett.* 80, 1553 (2002).

[Tan02] Y. Taniyasu, M. Kasu, N. Kobayashi "Intentional control of n-type conduction for Si-doped AlN and Al _xGa_{1-x}N (0.42<x<1)" *Appl. Phys. Lett.* 81, 1255 (2002). [Tan04] M. Tanaka, Y. Obara, Y. Naito, H. Kobayashi, M. Toriumi, T. Niiyama, Y. Sato, S. Itoh, H. Kawasaki "Development of a 11.3-inch VGA Full-Color FED *S.I.D. 2004 International Symposium, Digest of Technical papers 35, II, 832 (2004)*

[**Tak83**] H. Takenoshita, T. Nakau "Electrical and optical properties of p.ZnSAs₂/n.ZnS heterodiode" *Jpn. J. Appl. Phys.*22, 1570 (1983).

[Tha00] A. Thamm, O. Brandt, J. Ringling, A. Trampert, K. H. Ploog, O. Mayrock, H.-J. Wünsche, F. Henneberger "Optical properties of heavily doped GaN/(Al,Ga)N multiple quantum wells grown on 6*H*-SiC(0001) by reactive molecular-beam epitaxy" *Phys. Rev. B* 61, 16025 (2000).

[Tho01] M. P. Thompson, G. W. Auner, T. S. Zheleva, K. A. Jones, S. J. Simko, J. N. Hilfiker "Deposition factors and band gap of zinc-blende AlN" *J. Appl. Phys.*89, 3331 (2001).

V

[Val99] T. Valla, P. D. Johnson, S. S. Dhesi, K. E. Smith, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, E. L. Shirley "Unoccupied band structure of wurtzite GaN(0001)" *Phys. Rev. B 59, 5003 (1999).*

[Ver99] A. Vertikov, I. Ozden, A. V. Nurmikko "Investigation of excess carrier diffusion in nitride semiconductors with near-field optical microscopy" *Appl. Phys. Lett.* 74, 850, (1999).

[**Vog03**] H. Vogt and E. Krätzig "Determination of the diffusion length of charge carriers in nonstoichiometric sillenite-type crystals by the technique of nonsteady-state photocurrents" *J. Appl. Phys.94*, 2507 (2003).

[**Vur03**] I. Vurgaftman, J. R. Meyer "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors" *J. Appl. Phys.*94, 3675 (2003).

W

[Wan91] C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. Lake, M.E. Kordesch "Cold field emission from CVD diamond films observed in emission electron microscopy" *Electron. Lett.* 27, 1459 (1991).

[Wan00] C. Wang, D. J. As, B. Buda, M. Lübbers, D. Schikora, J. Mimkes, K. Lischka "Cathodoluminescence analysis of cleaved facets of a ZnSe p– n junction" *J. Appl. Phys.*87, 3823 (2000).

[Wid98] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos, J. L. Rouvière "Improved quality GaN grown by molecular beam epitaxy using In as a surfactant" *Appl. Phys. Lett.* 73, 2642 (1998).

[Wig82] D. R. Wight, D. Bradley, G. Williams, M. Astles, S. J. C. Irvine, C. A. Jones "Minority carrier diffusion length in CdTe" *J. Cryst. Growth 59, 323 (1994).*

[Wil83] J. O. Williams, E. S. Crawford, B. Miller, A. M. Patterson, M. D. Scott "Photo-electrochemical characterisation of n-ZnSe epitaxial layers grown on n-GaAs substrates" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *16*, 2297 (1983).

Y

[Yam03] N. Yamamoto, H. Itoh, V. Grillo, S. F. Chichibu, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, S. Nakamura, G. Salviati
"Cathodoluminescence characterization of dislocations in gallium nitride using a transmission electron microscope"
J. Appl. Phys.94, 4315 (2003).

[Yan87] R. Yan, F. F. Y. Wang, R. R. Corderman, C. P. Khattak, M. H. Leipold Jr. "Refinements in the determination of minority-carrier diffusion length measurements of polycrystalline silicon materials by the surface photovoltage method" *J. Appl. Phys.*62, *3249* (1987).

[Yan96] J. W. Yang, C. J. Sun, Q. Chen, M. Z. Anwar, M. Asif Khan, S. A. Nikishin, G. A. Seryogin, A. V. Osinsky, L. Chernyak, H. Temkin, Chimin Hu, S. Mahajan "High quality GaN–InGaN heterostructures grown on (111) silicon substrates" *Appl. Phys. Lett.* 69, 3566, (1996).

[Yas03] A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, D. H. Kim, P. Kung, M. Razeghi "Photoluminescence study of AlGaN-based 280 nm ultraviolet light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.*, *83*, 4083 (2003).

[Yas04] A. Yasan, R. McClintock, K. A. Mayes, D. J. Shiell, S. R. Darvish, P. Kung, M. Razeghi "Growth of deep-UV light-emitting diodes by metalorganic chemical vapor deposition" *Proc. of SPIE*, *5359*, 400 (2004).

[Yeh92] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger "Zinc-blende – wutzite polytypism in semiconductors" *Phys. Rev. B* 46, 10086 (1992).

Z

[Zar89] H. A. Zarem, P. C. Sercel, J. A. Lebens, L. E. Eng, A. Yariv, K. J. Vahala "Direct determination of the ambipolar diffusion length in GaAs/AlGaAs heterostructures by cathodoluminescence" *Appl. Phys. Lett.* 55, 1647, (1989).

[Zha95] X. Zhang, P. Kung, D. Walker, J. Piotrowski, A. Rogalski, A. Saxler, M. Razeghi "Photovoltaic effects in GaN structures with p-n junctions" *Appl. Phys. Lett.* 67, 2028, (1995).

[Zha99] G. Y. Zhao, H. Ishikawa, H. Jiang, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno "Optical absorption and photoluminescence studies of n-type GaN" *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L993 (1999).

[Zhu97] D. X. Zhu, S. Dubovitsky, W. H. Steier, J. Burger, D. Tishinin, K. Uppal, P. D. Dapkus "Ambipolar diffusion coefficient and carrier lifetime in a compressively strained InGaAsP multiple quantum well device" *Appl. Phys. Lett.* 71, 647, (1997).

[**Zhu97a**] D. X. Zhu, S. Dubovitsky, W. H. Steier, K. Uppal, D. Tishinin, J. Burger, P. D. Dapkus "Noncollinear four-wave mixing in a broad area semiconductor optical amplifier" *Appl. Phys. Lett.* 70, 2082, (1997).

Annexe A : Programme de simulation de la diffusion ambipolaire classique dans les semi-conducteurs

I. Algorithme

1. Notations

Les notations suivantes seront utilisées :

- L'échantillon est divisé en n tranches d'épaisseur dl et le nombre initial de paires électrontrou dans la tranche i est N[i]. La première tranche, d'indice 1, correspond à la tranche de surface.

- L[i] (resp. r[i]) est la longueur de diffusion (resp. le pourcentage de porteurs qui se recombinent radiativement) dans la tranche i.

- L'énergie d'un photon issu de la recombinaison bande à bande d'une paire dans la tranche i est E[i].

Q[i] est le nombre final de paires électron-trou qui ont diffusé jusque dans la tranche i et qui vont s'y recombiner. Pic[j] est le nombre final de paires électron-trou qui vont se recombiner radiativement pour former un photon appartenant au j^{ème} pic de cathodoluminescence.

- Les porteurs issus d'une tranche initiale i_0 parcourent de proche en proche les tranches voisines. A chaque fois qu'ils atteignent une nouvelle tranche, une partie d'entre eux, notée dQ, y reste pour s'y recombiner. Si dQ est inférieur à une valeur notée dQ_{min}, on considère qu'il ne reste plus de porteurs donc la diffusion s'arrête. La distance parcourue par les paires électron-trou depuis la tranche initiale i_0 est notée x.

- Le sens du déplacement des porteurs est indiqué par une variable notée "pas" qui peut prendre deux valeurs : 1 quand le déplacement est vers les tranches d'indices plus élevés (éloignement par rapport à la surface) et -1 dans le sens opposé (rapprochement vers la surface). - On note c_{surf} une variable qui peut être égale à 1 ou à un multiple entier du coefficient de réflexion sur la surface α . Le nombre de porteurs qui diffusent est multiplié par ce coefficient.

- Nrec représente la somme des porteurs qui se sont déjà déposés dans les tranches parcourues précédemment.

2. Algorithme principal

/* Début */

```
Définir la structure de l'échantillon et les paramètres de diffusion (L[i], r[i], E[i], α, dQ<sub>min</sub>)
Pour chaque tension d'accélération
       Initialisation des tableaux N[i], Q[i] et Pic[j] à 0
       Pour chaque tranche i de 1 à n
               Convertir l'énergie déposée en nombre de paires électron-trou N[i]
       Pour chaque tranche i de 1 à n
               Pas = 1
               Diffusion de N[i]/ 2 porteurs (cf. paragraphe 3.)
               Pas = -1
               Diffusion de N[i]/ 2 porteurs (cf. paragraphe 3.)
       Pour chaque tranche i de 1 à n
               Q[i] = Q[i] * r[i]
                                     (seuls r[i] % des porteurs se recombinent radiativement)
       Pour chaque pic de cathodoluminescence j
               Pic[j] = Somme des Q[i] tels que la tranche i contribue au pic j
       Somme = somme des Pic[j]
       Pour chaque pic de cathodoluminescence j
               Pic[j] = Pic[j]/Somme
               Ecrire Pic[j] dans un fichier résultat
```



3. Algorithme de diffusion à partir de la tranche i_0

```
/* Début */

i = i<sub>0</sub>

c<sub>surf</sub> = 1

Nrec = 0
```

Tant qu'une condition de sortie de la boucle n'est pas réalisée

Calcul de dQ Si dQ < dQmin alors condition de sortie réalisée Q[i] = Q[i] + dQNrec = Nrec + dQ x = x + dlSi $E[i] \ge E[i+pas]$ i = i + pasSi $i \ge n$ alors condition de sortie réalisée Si $L[i] \ne L[i-pas]$ alors renormalisation (cf. paragraphe 4.) Si i < 0 (réflexion sur la surface) $c_{surf} = c_{surf} * \alpha$ pas = - pas i = i + pasSinon pas = -pas

/* Fin */

4. Renormalisation

/* Début */ N = N - 2*Nrec x = 0 Nrec = 0 /* Fin */

II. Programme en langage C/C++

1. Introduction

Le programme qui suit est la traduction en langage C/C++ de l'algorithme précédent. Son exécutable (*diffusion.exe*) doit être placé dans le même dossier que les fichiers résultats de la simulation de Monte-Carlo. Ces fichiers doivent être nommés sous la forme *nomXXX.enr* où *nom* est une suite quelconque de caractères et XXX est la tension d'accélération en kilovolts multipliée par 10 (forcément écrite avec trois caractères numériques). Par exemple le fichier *E271025.enr* contient le résultat de la simulation de Monte-Carlo pour l'échantillon E271 à 2.5 kV. Ces fichiers doivent comporter deux colonnes : la première correspond à la profondeur en nanomètres et la seconde correspond à l'énergie déposée dans la tranche située à cette profondeur.

Le programme *diffusion.exe* peut être lancé sous DOS par la commande *diffusion *.enr*. Il détecte les fichiers *.enr* présents dans le même dossier que lui et demande de décrire la structure et les paramètres à utiliser dans l'algorithme de diffusion ambipolaire. A l'issue de la simulation, il génère un unique fichier nommé *resultat.dat* dont la première colonne contient les tensions d'accélération et les colonnes suivantes contiennent les pourcentages de photons pour chaque pic de cathodoluminescence à chaque tension.

NOM	DESCRIPTION
accu	Nombre de paires électron-trou ayant déjà diffusé depuis la tranche itran ou
	depuis la tranche dans laquelle a eu lieu le dernier changement de matériau
accutot	Nombre de paires électron-trou ayant déjà diffusé depuis la tranche itran
aexp	Similaire à la variable accu mais renormalisée dans le cas L[iseek] ~ dl
alpha	Coefficient de réflexion à la surface
crefl	Variable locale de normalisation après réflexion sur la surface
dl	Epaisseur d'une tranche
dQ	Variation de Q[i] dans une tranche lors d'une étape de calcul
dQmin	Valeur à partir de laquelle dQ devient négligeable
gap[i]	Tableau donnant l'énergie de bande interdite de la tranche i
iomax	Indice de la dernière tranche

Liste des principales constantes et variables utilisées dans le programme :

NOM	DESCRIPTION
ipic[i]	Indice du pic de cathodoluminescence auquel contribue la tranche i
iseek	Indice de la tranche courante dans laquelle a lieu la diffusion
itran	Indice de la tranche de départ des paires électron-trou
L[i]	Longueur de diffusion dans la tranche i
longueur	Longueur parcourue par les porteurs depuis leur départ de la tranche itran
nbpics	Nombre de pics de cathodoluminescence
norma	Nombre total de paires électron-trou diffusant à partir de itran dans une
	couche d'énergie de bande interdite homogène
NP[i]	Nombre de paires électron-trou initialement dans la tranche i
pas	Variable locale valant $+1$ ou -1 selon la direction de diffusion
pic[i]	Nombre final de paires électron-trou contribuant au pic i
Q[i]	Nombre de paires électron-trou dans la tranche i lors d'une étape de calcul
r[i]	Pourcentage de porteurs se recombinant radiativement dans la tranche i
szFname[i]	Nom du i ^{ème} fichier . <i>enr</i>
vnbmax	Nombre de tensions d'accélération différentes

2. Programme général de diffusion ambipolaire

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <iostream.h>

#define N_IOMAX 1024 #define N_VNBMAX 32 #define N_NBPICS 16

void genepmmg (int nbpics,int iomax, int *ipic, double *gap, double *r, double *L)

```
{
int i,j,k;
double gp[N_NBPICS];
int it1,it2,ip,icnt,volo;
double rcouche, lcouche;
for (i=0;i<nbpics;i++)
        {
        printf ("Valeur du gap pour le pic %d : ",i+1);
        cin >> gp[i];
        }
```

```
cout \ll "* Indice de la derniere tranche de chaque couche :\n\n";
cout << " 001 ------ \n";
\operatorname{cout} \ll  | PIC 1 |\n";
cout << " 0xx ------ \n";
cout \ll " | PIC 2 |\n";
cout << " 0xx ------ \n":
cout << "
cout << " | |\n'
cout << " 0xx ------\n";
                          |\n":
cout \ll " | PIC n |\n";
printf (" %03d -----\n\n",iomax);
printf("Voulez-vous tenir compte du non-radiatif : oui (1) ou non (0)\n");
cin >> volo;
it1=0;
icnt=1;
while(1)
       {
       while(1)
              {
              printf ("Couche %d (%03d -- ?) : ",icnt,it1+1);
              cin >> it2;
              if(it2 > it1+1) break;
              cout << " erreur" << endl;
              }
       if (it2 \geq= iomax) it2=iomax;
       while(1)
              ł
              printf ("Indice du pic relatif a cette couche (1 -- %d) : ",nbpics);
              cin >> ip;
              if(volo)
                      {
                      printf("Valeur de R/(R+NR) pour cette couche : ");
                      cin >> rcouche;
                      }
              else rcouche=1.0;
              printf("Valeur de la longueur de diffusion dans cette couche : ");
              cin >> lcouche;
              ip--;
              if (ip >-1 && ip<nbpics) break;
              cout << " erreur" << endl;
              }
       for (i=it1;i<it2;i++)
              {
              gap[i]=gp[ip];
              ipic[i]=ip;
              r[i]=rcouche;
              L[i]=lcouche;
              }
       it1=it2;
```

```
if (it2 >= iomax) break;
       icnt++;
       }
   }
// Obtention de la tension d'accélération à partir du nom du fichier
double genevnb (char *fname)
   unsigned i,iLen;
   char buf[128];
   iLen=0;
   for(i=0;i<strlen(fname);i++)
       if(fname[i]=='.')
          sprintf (buf, "%c%c%c", fname[i-3], fname[i-2], fname[i-1]);
          cout << buf << endl:
          break:
          }
       }
   return (atof(buf)/10.0);
   }
// Message d'erreur signalant l'oubli du paramètre *.enr lors du lancement du programme
void usage()
   {
   cout << " ***************/n":
   cout << " Erreur fatale NOM*.ENR \n":
   }
// Conversion de l'énergie déposée en nombre de paires électron-trou
```

int conversion(char *fname, int iomax, double *NP, double *gap)

fILE *fp; int i; double lfm;

fp = fopen (fname, "r");
if(fp==NULL) exit(0);

double expnorm(double norm, double cr, double longp, double ldiff, double dl)

```
{

double area;

area = cr*norm/2.0*(1.0-exp(-longp/ldiff));

return area;

}
```

// Diffusion des porteurs dans la structure à partir d'une tranche donnée

int parcours(int itran, int pas, double *NP, double *L, double *Q, double dl, double *gap, int iomax, double dQmin, double alpha)

```
double dQ, longueur, crefl, accu, norma, accutot, aexp, temp;
int iseek;
double Qp[N_IOMAX];
longueur=0.0;
accutot=0.0;
accu=0.0:
crefl=1.0;
temp=0.0:
iseek=itran;
norma=NP[itran]*dl;
if ((pas == -1)\&\&(L[itran] >= 10*dl))
       Q[itran] -= crefl*norma/(2*L[itran]); // Ne pas compter 2 fois la tranche initiale
while(1)
       if (L[iseek]<dl/5.0) // Cas L << dl : pas de diffusion
              Q[iseek]+= NP[itran]/2-accutot; // Tous les porteurs restent dans cette
              return 2:
                                               // tranche
       if (L[iseek] < 10*dl)
                            // Cas L ~ dl : renormalisation nécessaire
              aexp=expnorm(norma/dl, crefl, longueur+dl, L[iseek], dl);
```

```
dQ=aexp-temp;
                  temp=aexp;
            else dQ=crefl*norma/(2*L[iseek])*exp(-longueur/L[iseek]); // Cas général :
            if (dQ<dQmin) return 0;
                                                               //L >> dl
            accu += dO*dl;
            accutot += dO:
            Q[iseek] += dQ;
                              // Certains porteurs se recombinent
            longueur += dl;
                              // dans la tranche courante
            if (gap[iseek] \ge gap[iseek+pas])
                                           // Le gap de la tranche suivante est
                                           // inférieur ou égal au gap de la tranche
                  iseek += pas;
                                           // courante : la diffusion se poursuit
                  if (iseek>=iomax) return 1;
                  if ((iseek>=0)&&(L[iseek]!=L[iseek-pas])) // Le gap change :
                                                       // renormalisation nécessaire
                         ł
                        norma=norma-2*accu;
                        longueur=0.0;
                        accu=0.0;
                  if (iseek<0)
                                    // Les porteurs atteignent la surface :
                                     // seule une partie est réfléchie
                        crefl *= alpha;
                        pas = -pas;
                        iseek += pas;
                         }
                  }
            else
                              // Le gap de la tranche suivante est supérieur à celui de la
                              // tranche courante : les porteurs sont réfléchis
                  pas = -pas;
            }
      }
// Normalisation de la somme finale du nombre de porteurs de chaque pic
```

void normalisation(int nbpics,double *pic)

```
{
int i;
double sum;
sum=0;
for(i=0;i<nbpics;i++)
        {
        sum =sum+pic[i];
        }
for(i=0;i<nbpics;i++)
        {
        pic[i] /= sum;
        }
}</pre>
```

```
int main(int argc, char **argv)
      int i,j,k,l;
      int nval.volo:
      int iomax, vnbmax;
      double dOmin. dl:
      double alpha;
      int nbpics;
      double Q[N IOMAX];
      double vnb;
      double NP[N_IOMAX];
      double gap[N_IOMAX+1];
      int ipic[N_IOMAX+1];
      double pic[N_NBPICS];
      double L[N_IOMAX];
      double r[N_IOMAX];
      FILE *fp;
      char buf[256],szFname[N_VNBMAX][256];
      if (argc == 1)
             {
             usage();
             return 0;
              }
       *argv++;
      vnbmax=argc-1;
      for (i=0; i<vnbmax; i++)
             strcpy (szFname[i],*argv++);
      for (i=0; i<vnbmax-1; i++) // Tri des fichiers par ordre alphabétique
```

```
for (j=i+1; j<vnbmax; j++)
{
    if (strcmp(szFname[j],szFname[i])<0)
    {
        strcpy (buf,szFname[j]);
        strcpy (szFname[j],szFname[i]);
        strcpy (szFname[i],buf);
        }
    }
    fp=fopen(szFname[0],"r"); // Comptage du nombre de tranches
    if(fp==NULL)
    {
        cout << "File open error [ "<< szFname[0]<< " ]"<< endl;
    }
}</pre>
```

```
exit(0);
       ł
iomax=0:
while(fgets(buf, 256, fp)) iomax++;
cout << "Nombre de tranches : " << iomax << endl;
fclose(fp);
cout << "Nombre de pics : ";</pre>
cin >> nbpics;
genepmmg(nbpics, iomax, ipic, gap, r, L); // Définition de la structure de l'échantillon
cout << "Valeur de dQmin : ";</pre>
cin >> dQmin;
cout << "Epaisseur d'une tranche : ";</pre>
cin >> dl;
cout << "Coefficient de reflexion de la surface : ";
cin >> alpha;
fp = fopen ("resultat.dat","w");
for (j=0; j<vnbmax; j++) // Traitement indépendant de chaque tension d'accélération
       for (k=0;k<iomax;k++) Q[k]=0.0;
       for (k=0;k<nbpics;k++) pic[k]=0.0;
       cout << " ... Traitement du fichier : " << szFname[j] << endl;</pre>
       vnb = genevnb (szFname[j]); // Extraction de la tension d'accélération
       conversion (szFname[j], iomax, NP, gap); // Distribution initiale des porteurs
       for (k=0; k<iomax; k++)
                                            // Diffusion
               {
               parcours(k, 1, NP, L, Q, dl, gap, iomax, dQmin, alpha);
              parcours(k,-1, NP, L, Q, dl, gap, iomax, dQmin, alpha);
               }
       for (k=0; k<iomax; k++)
                                  // Renormalisation radiatif / non-radiatif
               Q[k] *= r[k];
               pic[ipic[k]] +=Q[k];
               }
       normalisation(nbpics, pic);
                                            // Normalisation finale
       fprintf (fp,"%lf ",vnb);
       for (k=0; k<nbpics; k++)
                                          // Pour chaque pic de CL, écriture du
               fprintf (fp,"%lf ",pic[k]); // pourcentage de porteurs contribuant
       fprintf (fp,"\n");
                                          // à sa luminescence à cette tension
                                          // d'accélération
fclose (fp);
return 1;
}
```

3. Modifications permettant de visualiser la distribution finale de porteurs

En effectuant ces modifications, on obtient un programme qui reçoit en entrée <u>un</u> fichier de format *.enr* contenant la distribution initiale de paires électron-trou et qui renvoie en sortie un fichier *resultat.dat* contenant la distribution finale après diffusion en fonction de la profondeur.

int conversion(char *fname, int iomax, double *NP, double *gap)

```
ł
     .
     for (i=0;i<iomax;i++)
          fscanf(fp, "%lf %lf",&lfm,&NP[i]); // On ne divise plus par 3*gap[i]
     fclose(fp);
     return 0;
     }
// Modifications de la fonction "main"
int main(int argc, char **argv)
     {
          normalisation(nbpics, pic);
                               // Normalisation finale
          for (k=0; k<iomax; k++)
               fprintf (fp,"% lf ",dl*k+dl/2.0);
                                        // Profondeur d'une tranche en nm
               fprintf (fp, "% If ",Q[k]); // Nombre de porteurs final dans cette tranche
               fprintf (fp,"\n");
                }
     fclose (fp);
     return 1;
     }
```

4. Programme spécifique aux structures laser de type E271

Le programme général comporte un inconvénient : il est nécessaire d'entrer à nouveau la description de la structure ainsi que tous les paramètres de la diffusion à chaque fois que l'on lance la simulation. Lorsque l'on souhaite essayer plusieurs jeux de longueurs d'ondes (ou taux de recombinaisons radiatives) pour une structure donnée et conserver les mêmes paramètres dQmin, dl et alpha, le programme général est fastidieux. Dans ce cas, il est intéressant de modifier le programme pour qu'il soit spécifique à une structure donnée. Dans ce qui suit, on montre un exemple de modifications utilisées pour les structures E271c et E271d (substrat SiC). Les tranches ont une épaisseur de 2.5 nm (choisie lors de la simulation de Monte-Carlo). De plus, on a utilisé dQmin = 10^{-20} et le coefficient de réflexion sur la surface alpha = 0.5.

void description (**int** volo, **int** ip, **int** nbpics, **int** it1, **int** it2, **double** *gap, **double** *gp, **int** *ipic, **double** *r, **double** *L, **int** iomax)

```
ł
int i:
double rcouche:
double lcouche:
if(volo)
       printf("Valeur de R/(R+NR) pour cette couche : ");
       cin >> rcouche;
        }
else rcouche=1.0;
printf("Valeur de la longueur de diffusion dans cette couche : ");
cin >> lcouche;
ip--;
for (i=it_1;i<it_2;i++)
       {
       gap[i]=gp[ip];
       ipic[i]=ip;
       r[i]=rcouche;
       L[i]=lcouche;
        }
}
```

void genepmmg (int nbpics,int iomax, int *ipic, double *gap, double *r, double *L)

{
int i,j,k;
double gp[N_NBPICS];
int it1,it2,ip,icnt,volo;
double rcouche, lcouche;

gp[0]=3.8; // Energies des pics de cathodoluminescence des différentes couches
gp[1]=3.66;
gp[2]=3.45;
gp[3]=6.0;
gp[4]=3.03;

printf("Voulez-vous tenir compte du non-radiatif : oui (1) ou non (0)\n"); cin >> volo;icnt=1: printf ("couche 1 : $\n"$); description (volo, 1, nbpics, 0, 10, gap, gp, ipic, r, L, iomax); printf ("couche $2 : \langle n \rangle$); description (volo, 2, nbpics, 10, 28, gap, gp, ipic, r, L, iomax); printf ("couche $3 : \langle n'' \rangle$; description (volo, 3, nbpics, 28, 32, gap, gp, ipic, r, L, iomax); printf ("couche 4 : $\n"$); description (volo, 2, nbpics, 32, 50, gap, gp, ipic, r, L, iomax); printf ("couche $5 : \langle n'' \rangle$; description (volo, 1, nbpics, 50, 530, gap, gp, ipic, r, L, iomax); printf ("couche 6 : \n"); description (volo, 4, nbpics, 530, 570, gap, gp, ipic, r, L, iomax); printf ("couche 7 : n"); description (volo, 5, nbpics, 570, 960, gap, gp, ipic, r, L, iomax); }

int main(int argc, char **argv)

{ • . while(fgets(buf, 256, fp)) iomax++; cout << "Nombre de tranches : " << iomax << endl;</pre> fclose(fp); nbpics=5; cout << "Nombre de pics : " << nbpics << endl;</pre> genepmmg(nbpics, iomax, ipic, gap, r, L); // Définition de la structure de l'échantillon dQmin=1e-20; cout << "Valeur de dQmin : " << dQmin << endl;</pre> dl=2.5: cout << "Epaisseur d'une tranche : " << dl << endl; alpha=0.5; cout << "Coefficient de reflexion de la surface : " << alpha << endl; fp = fopen ("resultat.dat","w"); • • •

}

Annexe B : Longueurs de diffusion dans les matériaux

Abréviations utilisées dans les tableaux :

α-scan : alpha particle scan amb. : ambipolaire bar. : barrière **BT** : basse température c. épaisse : couche épaisse **c. mince :** couche mince cellule photo. : cellule photovoltaïque CL (r. spat.) : cathodoluminescence (résolue spatialement) e : électrons **EBIC** : electron beam-induced current **EBIC*** : EBIC modifié **ED** : *electroluminescent decay* **ELOG** : *epitaxial lateral overgrowth* FWM : noncollinear nearly-degenerate four-wave mixing Hall: mesures d'effet Hall **HVPE** : hydride vapor phase epitaxy jonct. : jonction **KFM :** Kelvin Force Microscopy L_{diff} : longueur de diffusion **LEEN**: low-energy electron-excited nanoscale luminescence lscan : laser beam scan **MBE** : molecular beam epitaxy MCM: multi-color-method Mes. opt. élec. : mesures optiques et électriques Mes. r. q. : mesures du rendement quantique **MOCVD** : metal-organic vapor phase deposition monocr.: monocristallin MPQ : multi-puits quantiques Nat. : nature n.i.d : non intentionnellement dopé **NSOM :** *near-field scanning optical microscopy* **OBIC** : optical beam-induced current **PCD** : photoconductive decay Photoc. : photoconductivité PL r. spat. : photoluminescence résolue spatialement polycr. : polycristallin Port. : porteurs **PQ**: puits quantique **SBPV**: Schottky barrier photovoltage **SPV** : *surface photovoltage* **SSPG** : *steady state photocarrier grating* **STM-lum :** *STM-induced luminescence* Sub. : substrat **T**: température t: trous **TG**: transient grating WD : water drop **X**: exciton

1.1. Matériaux II-VI

Matériau	Nature	Туре	Porteurs	Т	L _{diff}	Méthode	Réf.
				(K)	(nm)		
CdSe			?	300	320-430	SPV	[Moo87]
CdTe			?	300	1000	WD	[Wig82]
ZnSe			?	300	17-1200	?	[Gau82]
ZnSe		n	t	300	11-17	Photoc.	[Wil83]
ZnSe	monocr.		t	300	1000	SBPV	[Kar94]
	c. mince		t		150		
ZnSe	jonct. p-n	n	t	300	≥ 210	EBIC	[Wan00]
ZnSe		n	t	300	800	EBIC	[Tak83]
CdTe	films fins		amb.	77	1500-5500	CL r. spat.	[Rom02]
CdZnSe	PQ		X, e ⁻ , t	300	240	CL	[Cha99]
(24-43%Cd)							
Cd ₀₂₅ Zn ₀₇₅ Se	PQ		amb.	300	498	PL r. spat.	[Log97]
ZnMgSSe		р	e	300	70-90	CL r. spat.	[Sno98]
		n	t		36-210		

1.2. Matériaux III-V

Matériau	Nature	Туре	Porteurs	Т	$\mathbf{L}_{\mathbf{diff}}$	Méthode	Réf.
				(K)	(nm)		
GaAs		р	e	300	760	PL	[Dug81]
		n	t		280		
GaAs	polycr.		t	300	200	EBIC*	[Paz83]
	c. épaisse				7500		
GaAs			amb.	300	690	CL	[Zar89]
GaAs		р	e	300	10000	Mes. r. q.	[Par85]
		n	t		40		
GaAs		dopé Ge	e	300	6000-	ED, lscan,	[Ett73]
					20000	α-scan	
GaAs	PQ		amb.	300	680	EBIC	[Zar89]
GaAs	PQ		amb.	300	270-1430	EBIC	[Str97]
Al _{0.21} Ga _{0.78} As			amb.	300	480	EBIC	[Zar89]
Al _{0.37} Ga _{0.63} As			amb.	300	1850	EBIC	[Zar89]
InGaAs			t	300	$1.4 \mathrm{x} 10^5$	OBIC	[Gal88]
In _{0.16} Ga _{0.84} As	PQ		amb.	300	2000	NSOM+PL	[Mal02]
InGaAsN		р	e	300	10-200	Photoc.	[Kur00]
(2% N)		n	t		1000	+ Hall	
GaP			e	300	900-2100	KFM	[Meo99]
GaP		р	e	300	1130	EBIC *	[Hac71]
		n	t		175		
GaP		р	e	300	80	Photoc.	[Pea87]
InP		р	e	300	260-1360	EBIC	[Hak93]
InGaAsP			amb.	300	1030	FWM	[Zhu97]

1.3. Matériaux divers

Matériau	Nature	Туре	Porteurs	Τ	L _{diff}	Méthode	Réf.
				(K)	(nm)		
Si	amorphe		amb.	300	100-1000	SPV	[Fau84]
Si	amorphe		amb.	300	10-170	SSPG	[Nic00]
Si	amorphe	dopé H	t	300	330-450	SPV	[Dre81]
Si	amorphe	dopé H	t, amb.	300	100-1661	SPV	[Moo83]
Si	polycr.		amb.	300	10000- 32000	EBIC	[Rom86]
Si	polycr.		amb.	300	14800- 67500	SPV	[Yan87]
Si		р	e	300	84000- 86000	Photoc.	[Sha86]
Si			?	300	2100- 11500	EBIC	[Dau78]
Si			?	300	1.21×10^{5} - 5×10^{5}	MCM	[Ost97]
Si	monocr.	р	e	300	$10^{5} - 10^{6}$	PCD, SPV	[Sar88]
		n	t		$5x10^{4}$ - 1.2x10 ⁶		
ZnSnAs ₂		р	e	300	900	EBIC	[Tak83]
BGO			amb.	300	1400-6500	Photoc.	[Vog03]
BSO			amb.	300	1300-3400	Photoc.	[Vog03]
Cu _x S		р	e	300	20-230	EBIC	[Par83]
		n	t		400		

1.4. <u>GaN</u>

Matériau	Sub.	Nat.	Туре	Port.	Т	$\mathbf{L}_{\mathbf{diff}}$	Méthode	Réf.
					(K)	(nm)		
GaN	Si	ZCE		t	300	720	EBIC	[Mat03]
MOCVD	poreux	massif		t		1780		
GaN	Al ₂ O ₃	films		t	300	≤ 250	CL r. spat.	[Ros97]
MOCVD							_	
GaN			n	t	300	250-300	EBIC	[Ban98]
MOCVD								
GaN		cellule	n	t	300	100	Mes. opt.	[Zha95]
MOCVD		photo.					élec.	
GaN			р	e	300	200	EBIC	[Ban98a]
MOCVD								
GaN	Si			t	300	1700-2500	EBIC	[Yan96]
MOCVD								
GaN	SiC		р	e	300	80-114	EBIC	[Gon01]
MOCVD			n	t		70-250		
GaN				t	300	340	FWM	[Ale03]
MOCVD								
GaN			n	t	300	50	CL r. spat	[Sug98]
MOCVD								
GaN			n	t	300	1200-3400	EBIC	[Che96]
MOCVD						20.77		
GaN				t	ВТ	30-55	STM-lum	[Evo99]
MOCVD					• • • •			
GaN			р	e	300	500	EBIC	[Che01a]
MOCVD		1	n	t	200	1000-3400		FF 0.03
GaN		bar.PQ		amb.	300	25-28	LEEN	[Lev99]
MOCVD		InGaN			200		EDIC	L C1 0.01
GaN			р	e	300	550-2000	EBIC	[Che00]
MOCVD			n	t	200	350	EDIC	[D 00]
GaN			р	e	300	200	EBIC	[Ban00]
MOCVD	41.0		n	t	200	280	CT.	[D 00]
GaN ELOG	Al_2O_3			t	300	~ 200	CL r. spat	[Ros99]
GaN ELOG	Al_2O_3	011		?	30	158	CL r. spat	[Yam03]
GaN HVPE	Al_2O_3	films	n	t	300	400-4000	CL r. spat.	[Nog02]
GaN HVPE			n	t	300	250-630	EBIC	[Che00a]
GaN HVPE			n	t	300	1000-2000	EBIC	[Ban00]
GaN MBE			n	t	300	220	EBIC	[Ban00]
GaN MBE			р	e	300	250-1500	EBIC	[Che00]
GaN MBE			р	e	300	270	EBIC	[Che01a]
GaN MBE	Al_2O_3		n.i.d.	t	300	1900	EBIC	[Cre00]
			n	t		400		

1.5. <u>Alliages nitrures</u>

Matériau	Sub.	Nat.	Туре	Port.	Т	L _{diff}	Méthode	Réf.
					(K)	(nm)		
Al _{0.1} Ga _{0.9} N			р	e	300	55-120	EBIC	[Gon01]
MOCVD								
Al _{0.25} Ga _{0.75} N MBE	Al ₂ O ₃		n	t	300	500	EBIC	[Cre00]
Al _{0.27} Ga _{0.73} N MBE	Al ₂ O ₃		n.i.d.	t	300	300	EBIC	[Cre00]
Al _{0.27} Ga _{0.73} N MBE	SiC	SCH		amb.	300	7.5	CL + PL	[Bar03]
Al _{0.5} Ga _{0.5} N	Al ₂ O ₃		n.i.d.	t	300	10500	EBIC	[Cre00]
MBE			n	t		6900		
Al _{0.79} Ga _{0.21} N	Al_2O_3		n.i.d.	t	300	5600	EBIC	[Cre00]
MBE			n	t		15900		
Al _{0.1} Ga _{0.9} N		SR	р	e	300	250-2500	EBIC	[Che00]
/GaN								
Al _{0.1} Ga _{0.9} N		SR	р	e	300	260 ()	EBIC	[Che01a]
/GaN						80 (1)		
Al _{0.2} Ga _{0.8} N		SR	р	e	300	100-900	EBIC	[Che00]
/GaN								
Al _{0.2} Ga _{0.8} N		SR	р	e	300	300-470 ()	EBIC	[Che01a]
/GaN						80-100 (1)		
InGaN		MPQ		amb.	300	150-240	NSOM +	[Ver99]
(≥20% In)							PL r. spat.	
In _{0.15} Ga _{0.85} N		PQ		t	300	~ 200	CL r. spat.	[Ros99]
MOCVD								
In _{0.28} Ga _{0.72} N		PQ		t	300	200	CL r. spat.	[Che01]
MOCVD								
InGaN		PQ		amb.	300	50	TG	[Oka01]
MOCVD								
